

С. Н. АНДРЕЕВ и Т. Г. БАЛИЧЕВА

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ В ОБЛАСТИ 3200—3600 см⁻¹

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 III 1953)

Работы, связанные со спектральным изучением междумолекулярного взаимодействия в водных растворах и в кристаллогидратах, а также теоретическая интерпретация колебательных спектров ассоциированных жидкостей требуют точных сведений о вибрационном спектре жидкой воды.

Исследования, проведенные в инфракрасной области спектра Горди и др. (1-3), показывают, что валентные колебания в ассоциированных молекулах воды характеризуются сплошной полосой поглощения, расположенной на участке 3200—3600 см⁻¹. Сплошной характер абсорбционного спектра воды приводился как один из доводов, обосновывающих предиссоциационную теорию водородной связи Б. И. Степанова (4).

Дискуссия по вопросу о спектральном проявлении водородной связи (5-7) делает рациональной тщательную проверку данных, приводимых по колебательным спектрам ассоциированных жидкостей. Так, В. М. Чулановским (8) на примере муравьиной, уксусной и трихлоруксусной кислот показано, что высокая контрастность абсорбционной инфракрасной спектроскопии дает возможность выявить тонкую структуру в считавшихся ранее сплошными полосами поглощения, отвечающих валентным колебаниям групп О—Н в ассоциированных молекулах перечисленных кислот.

Проведенная нами работа преследовала цель детального изучения абсорбционной, расположенной в спектральной области 3200—3600 см⁻¹, полосы жидкой воды. Измерения оптической плотности воды мы вели на нерегистрирующем инфракрасном спектрометре «Хильгер», используя кварцевую призму и радиационный термоэлемент чувствительностью в 28 в/вт, ширина щелей в наших измерениях не превышала 0,02—0,07 мм, что при значительной линейной дисперсии прибора, обеспеченной применением кварцевой призмы в области 2,7—3,4 м, сводило до минимума спектральную ширину щели. Промеры оптической плотности проводились через 1,5—3 см⁻¹. Окна кювет изготавливались из кристаллического кварца, толщина слоя воды варьировала от 45 до 3¼, температура воды — 18—22°.

Результаты многократных измерений сведены на рис. 1, 1. На рис. 1, 2 представлен ход абсорбционной кривой, полученной в опытах Горди и др. (1-3).

Как следует из рисунка, полученные нами данные указывают на существование в абсорбционном спектре жидкой воды резко выраженной структуры.

Полоса поглощения жидкой воды, трактовавшаяся ранее как сплошная полоса, имеет резкий провал в интенсивности при 3390 см⁻¹, не об-

наруженный Горди. Представляет интерес тот факт, что обертоны в инфракрасном спектре поглощения жидкой воды, по данным Дрейша и Троммера (9), также имеют по два максимума.

Значительное расхождение наших данных с данными Горди и др. (1-3) можно объяснить большим значением спектральной ширины щелей в опытах последнего, связанным с неудачным выбором призмы (флуорит) и, возможно, с малой чувствительностью применявшегося им термоэлемента.

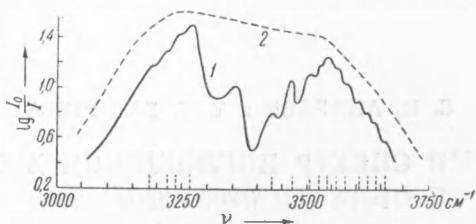


Рис. 1. Кривая $\lg \frac{I_0}{I}$ для жидкой воды. Толщина слоя 0,04 мм

На приведенной кривой поглощения жидкой воды наиболее интенсивными являются максимумы, расположенные при 3270; 3540; 3220; 3356; 3430; 3470; 3506; 3578 см^{-1} . Максимумы при 3220; 3430; 3470; 3506; 3540 и 3578 см^{-1} совпадают с максимумами, наблюдавшимися в спектрах комбинационного рассеяния света жидкой воды Г. С. Ландсбергом (10), С. А. Ухолиным (11), Кроссом (12).

Помимо перечисленных интенсивных максимумов удается обнаружить тонкую структуру, наблюдаемую в области крыльев абсорбционных полос. Подобная структура полос поглощения наблюдалась нами в нескольких десятках опытов и не может быть отнесена за счет разброса в результатах измерений.

Разность в волновых числах смежных слабых максимумов составляет величину порядка 35 и 17 см^{-1} , что видно из табл. 1.

Таблица 1

$\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ см}^{-1}$
3430	40	3622	17
3470		3640	18
3505	35	3660	20
3522	17		
3540	18	3270	34
3560	20	3236	
3578	18	3220	16
3605	27	3185	35

Подобные боковые частоты наблюдались В. М. Чулановским (8) в абсорбционных спектрах муравьиной, уксусной и трихлоруксусной кислот.

Наблюдавшийся в наших опытах ход полосы поглощения жидкой воды находится в противоречии с преддиссоциационной теорией водородной связи, предлагаемой Б. И. Степановым (4), и в большей степени соответствует частотно-модуляционным представлениям М. И. Батуева (5-7). Вместе с тем не лишено справедливости и предположение Ш. Ш. Раскина (13) о том, что подобный колебательный спектр ассоциированных молекул может быть объяснен и на основе квантово-механической схемы Степанова при исключении из нее преддиссоциации как обязательного момента,

сопровождающего возбуждение колебательного состояния групп O—H в комплексах типа O—H \cdots O.

Наблюдавшиеся нами в абсорбционном спектре жидкой воды частоты 35 см⁻¹ следует, очевидно, рассматривать как удвоенные частоты 17 см⁻¹.

Предположение М. И. Батуева (6) о появлении подобных частот в колебательном спектре вследствие модуляции междумолекулярных колебаний в комплексах вида HO—H \cdots OH₂ колебаниями между комплексными, протекающими на основе сил Ван-дер-Ваальса, нам кажется наиболее правдоподобным.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
9 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Gordy, J. Am. Chem. Soc., 60, 605 (1938). ² W. Gordy, D. Williams, J. Chem. Phys., 3, 664 (1935). ³ W. Gordy, *ibid.*, 4, 769 (1936). ⁴ Б. И. Степанов, М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Колебания молекул, 2, 1949. ⁵ М. И. Батуев, ЖФХ, 23, № 12, 1399 (1949). ⁶ М. И. Батуев, ЖФХ, 24, № 3, 381 (1950). ⁷ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 429 (1950). ⁸ В. М. Чулановский, П. Д. Симова, ДАН, 68, № 6, 1033 (1949). ⁹ T. Dreisch, W. Trommler, Z. phys. Chem., (B) 37, 37 (1937). ¹⁰ Г. С. Ландсберг, В. И. Малышев, ДАН, 18, № 8, 549 (1938). ¹¹ С. А. Ухолин, ДАН, 16, № 8, 403 (1937). ¹² P. Cross, J. Burnham, P. Leighton, J. Am. Chem. Soc., 59, 1134 (1937). ¹³ И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 419 (1950).