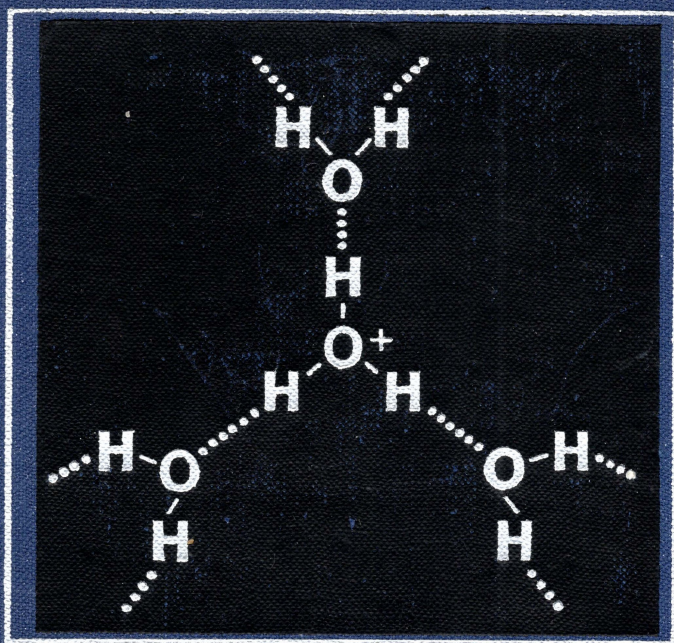


Г. ЦУНДЕЛЬ



ГИДРАТАЦИЯ
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



HYDRATION
AND INTERMOLECULAR
INTERACTION

Infrared Investigations
with Polyelectrolyte Membranes

GEORG ZUNDEL

Physikalisch-chemisches
Institut der Universität
München, DBR

Academic Press, New York and London, 1969

Г. ЦУНДЕЛЬ

ГИДРАТАЦИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Перевод с английского
ШЕ МИДОНА

Под редакцией
канд. физ.-мат. наук Ю. Н. ЧИРГАДЗЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1972

В книге рассмотрена зависимость структурных, электрохимических и различных физико-химических свойств гидрофильных полимеров и особенно полиэлектролитов от характера взаимодействий отдельных групп этих молекул с молекулами гидратной воды. Автор книги — ведущий специалист в данной области — дает детальную картину таких взаимодействий, полученную по результатам оригинальных исследований методом ИК-спектроскопии.

Книга предназначена для специалистов многих профилей: физико-химиков, спектроскопистов, химиков-органиков, работающих в области исследования полимеров, электрохимиков, биофизиков — как научных работников, так и инженеров.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из основных вопросов физической химии является вопрос о конкретных механизмах взаимодействия молекул друг с другом. Для гидрофильных полимеров, и в особенности полиэлектролитов, разнообразные физико-химические, электрохимические, а также структурные свойства существенным образом зависят от характера взаимодействия отдельных групп молекул этих полимеров с молекулами гидратной воды.

В предлагаемой советскому читателю оригинальной монографии Г. Цунделя впервые проведено детальное исследование указанных взаимодействий методом инфракрасной спектроскопии. В качестве модельных систем были использованы ионообменники на основе полистирола, кислотные или анионные группы которых находятся в ячейках жесткой пространственной полимерной сетки. При гидратации вокруг кислотных групп, а в случае солей — вокруг анионов и находящихся в непосредственной близости от них катионов возникает особая для каждого конкретного случая сетка гидратных структур. Существенные молекулярные силы между отдельными контактирующими группами должны приводить к перестройкам структуры вещества и изменению характера гидратации при присоединении последующих порций воды. В случае же исследуемых моделей полимерный каркас сохраняется (изменение объема не превышает нескольких процентов), что позволяет проводить изучение процесса гидратации без указанных затруднений. Пожалуй, в правильном выборе моделей и заключается основная удача Г. Цунделя и руководимого им коллектива сотрудников. Полученные результаты в последующем сравнительно просто перенести на гидратацию других соединений и в иных условиях, например сильных кислот и щелочей в концентрированных водных растворах.

Несмотря на то что исследования в основном были проведены на полиэлектролитных системах (что отражено в названии книги), читатель может найти в монографии ответ на многие вопросы, связанные с гидратацией различных гидратируемых групп. В этом смысле название монографии точно отражает ее предмет и содержание, хотя при беглом знакомстве может показаться, что она посвящена изучению инфракрасных спектров ионообменных систем. При желании монографию можно также

использовать для детального изучения и этого вопроса, представляющего самостоятельный интерес.

Книга состоит из семи глав. В первой и второй главах дано краткое введение и необходимое отнесение ИК-полос в спектрах поглощения, результаты обсуждения по отнесению полос сведены в таблицы приложения. В третьей главе уделено внимание спектру воды — обычной, тяжелой и со смешанным изотопным составом.

Процедура синтеза тонких пленок на полистирольной основе с заданными степенью поперечного сшивания и числом ионогенных групп, а также методика и техника получения ИК-спектров пленок при различных условиях гидратации подробно описаны в шестой и седьмой главах. Интересна техника закалки пленок для съемки спектров при низких температурах.

Основная часть книги, содержащая большой фактический материал, посвящена гидратации солей и кислот (четвертая и пятая главы). В молекулах любых типов именно анионы, катионы и кислотные группы являются основными группировками, которые непосредственно взаимодействуют с гидратной водой. Исследуя гидратацию солей, Г. Цундель рассматривает влияние электростатического поля катионов, их размеров и формы электронных облаков на свойства анионов и процесс гидратации. По числу и типам изученных катионов эта часть работы содержит исчерпывающие данные. Даже краткий обзор новых результатов, полученных при изучении гидратации солей, сделать довольно трудно. Достаточно, однако, перечислить круг вопросов, при рассмотрении которых были получены новые интересные данные: гидратная сетка вокруг анионов и катионов, характер присоединения молекул воды и положение их около анионов, механизм взаимодействия вода — ион, процесс диссоциации, протонноакцепторные свойства воды при образовании водородных связей и др.

Аналогичный круг вопросов рассмотрен также для ряда кислот с разной степенью диссоциации. Возможность прямого наблюдения полос анионов в спектре позволяет дать метод определения истинной диссоциации кислотных групп. Существенным отличием гидратной сетки кислот от гидратной сетки солей является наличие в ней избыточных кислотных протонов H^+ и образование специфических гидратных протонных структур $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$. Соответственно в щелочных средах образуются дефект-протонные гидратные структуры $H_3O_2^-$. Изучение ИК-спектров этих структур привело к обнаружению интенсивного непрерывного поглощения, начинающегося там, где поглощают группы OH с водородной связью, и простирающегося в область меньших волновых чисел более чем на $1000\text{—}1500\text{ см}^{-1}$. Анализ по-

тенциальной функции водородного мостика показал, что этот эффект связан с исключительно сильной поляризуемостью симметричной водородной связи, содержащей избыточный протон (или дефект протона). Протон, находящийся в симметричной потенциальной яме, разделенной низким барьером, совершает туннельный переход. Такие водородные связи сильно поляризуются под влиянием полей окружающих ионов. При туннельном переходе происходит перемещение заряда на расстояние около $1,5 \text{ \AA}$, что приводит к возмущению электромагнитного поля на достаточно большом удалении. При наличии нескольких избыточных протонов между ними возникают сильные протонные дисперсионные силы, сопоставимые по величине с силами Ван-дер-Ваальса в металлах. Кроме того, имеется взаимодействие между колебательным движением туннельного протона и межмолекулярными колебаниями. Все эти взаимодействия приводят к размыванию энергетических уровней в полосу и проявлению непрерывного поглощения в инфракрасных спектрах. Не исключено, что подобные сильно поляризуемые водородные связи, существующие в биологических системах, играют важную роль в некоторых регуляторных процессах.

Сказанного вполне достаточно, чтобы оценить возможности исследования межмолекулярного взаимодействия путем гидратации с использованием метода ИК-спектроскопии. Несомненная заслуга Г. Цунделя состоит в том, что он, использовав широко распространенный спектральный метод, сумел по-новому взглянуть на изменения полос ИК-поглощения воды и гидратируемых групп при гидратации. И если раньше во многих случаях необходимость исследования спектров при разной влажности часто воспринималась лишь как дополнительная трудность, то теперь подобного рода исследования могут составить основу нового подхода к изучению универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий при гидратации. Возможности этого подхода показаны в монографии Г. Цунделя ярко и убедительно.

Как отмечает и сам автор, только после проведенной работы можно приступить к изучению межмолекулярных взаимодействий при гидратации важных биологических полимеров. В связи с этим необходимо сделать несколько замечаний о некоторых принципиальных отличиях общей структуры исследованных модельных систем от структуры полимеров, и особенно биополимеров. Эти отличия существенно изменяют и осложняют процесс гидратации полимеров.

В отличие от модельной системы в полимере гидратируемые группы не фиксированы в пространстве и могут перемещаться относительно друг друга и остальных частей молекулы, скелет которой может принимать различную конформацию. Поэтому

«молекулярная среда», непосредственно окружающая гидратируемую группу в полимере, будет различной для твердого состояния и раствора и может отличаться в обоих этих случаях от «среды» вокруг гидратируемой группы в модельной системе.

Кроме прямого действия гидратации, исследованного в «чистом» виде на модельных системах, имеется еще и косвенное действие гидратации. В водной среде часть групп сложной полиэлектролитной молекулы может иметь гидрофобные свойства. Стремление этих групп уменьшить число возможных контактов с водной средой приводит, с одной стороны, к изменению конформации полимерной молекулы и, с другой стороны, к изменению структурных свойств воды в непосредственной близости. Это гидрофобное взаимодействие играет важную роль в образовании нативной структуры молекул глобулярных белков.

Наконец, последнее, очень важное свойство полимеров, и в частности биополимеров, заключается в конформационной подвижности. Этот вопрос в настоящее время наименее изучен, хотя важность его становится все более очевидной. Конформационная подвижность молекулы, неодинаковая для различных участков молекулы, зависит как от физико-химических свойств молекулы, так и от наличия гидратной воды вблизи этих участков. При отсутствии воды структурная подвижность прекращается полностью и структура «замерзает». На этом явлении, в частности, основан широко применяемый в промышленной и лабораторной практике способ сохранения биологических препаратов путем быстрого охлаждения до низких температур и последующего удаления воды (лиофильная сушка). Механизм подвижности в присутствии воды (назовем ее «гидратационной подвижностью») не ясен даже в общих чертах.

Безусловно, все сказанное об отличиях гидратации модельных ионообменных систем и реальных полиэлектролитов, и особенно биополимеров, имеет отношение к непрямому, косвенному, действию гидратации, накладывающемуся на непосредственную гидратацию анионных, кислотных или щелочных групп, достаточно хорошо и полно исследованную в монографии Г. Цунделя. При гидратации полиэлектролита результирующий эффект будет определяться совокупностью указанных свойств системы в целом. Для иллюстрации сказанного достаточно, наверное, привести два простых примера. При гидратации солей дезоксирибонуклеиновой кислоты частота полосы симметричных

валентных колебаний групп >PO_2^- имеет несколько плато на

кривой зависимости от относительной влажности, что связано со структурными перестройками. Аналогичное явление обнаружено и при изучении спектров полипептидов поли-L-глутаминовой кис-

лоты (группы —COO^-) и поли-*l*-лизина (группы —NH_3^+). Последовательное уменьшение влажности среды вызывает изменения в ИК-спектрах в связи со структурными перестройками, которые происходят при определенных значениях относительной влажности и, кроме того, зависят от условий гидратации.

Несколько слов хотелось бы сказать о недостатках книги Г. Цунделя и главным образом о стиле изложения. Несмотря на четкий план, изложение в некоторых местах не всегда последовательно, что вызывает определенные трудности при чтении. Это обусловлено тем, что автор стремился с исчерпывающей полнотой и аргументацией представить большой экспериментальный материал. Ему хотелось изложить весь фактический материал и одновременно вести его обсуждение. По-видимому, это в принципе очень трудно сделать. Главы перегружены разделами и подразделами, что затрудняет восприятие; к тому же важные экспериментальные факты или соображения выделены в дополнительные подразделы, которые при переводе были озаглавлены словом «Результат»; их общее число составляет около 170. Текст изобилует частыми шрифтовыми выделениями и примечаниями. Правда, следует отметить, что протокольный характер изложения становится достоинством книги, если использовать ее в качестве руководства при изучении межмолекулярных взаимодействий методом гидратации.

Следует указать на недостаточное использование работ советских ученых; в некоторых случаях при редактировании соответствующие ссылки были приведены.

Идя навстречу пожеланиям автора, издательство согласилось включить в монографию ряд новых разделов и дополнений, подготовленных автором. Наиболее существенное дополнение сделано в гл. V «Кислоты». В нем детально рассмотрено очень важное свойство водородной связи с переносом протона — ее исключительно высокая поляризуемость, которая почти на 2 порядка выше обычной электронной поляризуемости. Соответствующие данные были получены автором уже после выхода в свет издания на английском языке (1969 г.).

Оценивая монографию Г. Цунделя, можно сказать, что она восполняет существенный пробел, имевший место в изучении взаимодействий на молекулярном уровне при гидратации. Предлагаая новый метод, она безусловно послужит дальнейшему успеху в исследовании процессов и природы взаимодействий молекул с наиболее распространенной в природе водной средой.

Ю. Чиргадзе

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне приятно представить данную монографию. Мой скромный вклад в лучшем случае заключается в том, что я в свое время обратил внимание д-ра Цунделя на весьма интересные свойства ионообменных смол. При этом я первоначально интересовался главным образом изучением процессов катализа. Только благодаря исключительной проницательности автора, который сумел увидеть в гидратированных ионообменных смолах уникальную модель растворов электролитов, стало возможным исследовать свойства воды в сольватной оболочке ионов независимо от остальной массы растворителя.

Сначала один, а затем совместно с группой молодых талантливых сотрудников д-р Цундель провел обширное исследование в этом направлении с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Этот метод, обычно используемый при изучении внутримолекулярных структур, был успешно применен им при исследовании межмолекулярных взаимодействий. Изменяя катионы, фиксированные анионы, изотопный состав воды и степень гидратации, впервые удалось получить ясное представление о механизме взаимодействия воды с катионами и анионами, с группами противоионов, а также исследовать взаимодействие молекул воды между собой. Непредвиденным и имеющим далеко идущие последствия результатом этих исследований является открытие эффекта туннельного перехода протонов через водородные мостики внутри оксониевых структур, что хорошо согласуется с современными данными, полученными другими методами.

Вне всякого сомнения, эта книга представляет большую ценность для специалистов, работающих в области химии, электрохимии и спектроскопии, а также в других областях знаний. Мне хотелось бы выразить свое удовлетворение тем, что эти успешные исследования были проведены в стенах нашего института. Я надеюсь, что эта работа обогатит наши знания о природе ионообменников и растворов электролитов.

*Георг-Мария Шваб,
Институт физической химии,
Мюнхен, ФРГ*

ВВЕДЕНИЕ

Более сорока лет назад Дебаю и Хюккелю [1] на основе молекулярных представлений впервые удалось объяснить термодинамические свойства сильно разбавленных растворов полностью диссоциированных электролитов. Несколько лет спустя Бьеррум [2] ввел представление об ионных парах в растворах, а Бернал и Фулер [3] в своей известной работе положили начало изучению структуры воды и растворов электролитов. В тот период, однако, было очень мало экспериментальных данных о специфическом взаимодействии между ионами, между ионами и молекулами растворителя, а также между молекулами самого растворителя, поэтому предложенные модели были основаны только на самых общих идеях. В последнее время наши знания о физических свойствах жидкостей, и особенно растворов электролитов, значительно расширились. Классические экспериментальные методы молекулярной физики были дополнены современными методами, позволившими глубже понять молекулярные процессы. Наибольшую ценность представляют такие методы, при использовании которых исследуемая система подвергается слабым внешним воздействиям. К таким методам относится, например, инфракрасная спектроскопия.

Однако в гомогенных жидких растворах электролитов, кроме гидратной воды, присутствует также свободная вода, которая практически не подвержена влиянию ионов, и ее полосы поглощения перекрывают полосы поглощения гидратной воды. Следовательно, метод инфракрасной спектроскопии наиболее целесообразно использовать для изучения весьма концентрированных растворов электролитов, и в частности полиэлектролитов.

Исследования, описываемые в настоящей монографии, были проведены преимущественно на полиэлектролитах — органических ионообменниках. Последние представляют собой макромолекулярные сетки* [4—14], в которых ионы одного вида химически связаны с полимерной сеткой, тогда как ионы другого вида — противоионы остаются более или менее подвижными.

* В конце главы указаны некоторые монографии и руководства [4—14], содержащие детальную информацию о природе ионообменников.

При высушивании такой системы число молекул воды, приходящихся на один ион, можно уменьшить до любой требуемой величины без последующей кристаллизации, так как один из противоионов жестко связан с полимерной сеткой. Глюкауф [15] указал на это еще более 10 лет назад.

В работах, рассматриваемых в этой монографии, ионообменники приготавливались в виде пленок толщиной около 5 мкм, как это описано в гл. VI. Изучено большое количество пленок* с различными анионами и катионами, в том числе более 30 солей полистиролсульфоновой кислоты. Изучение полиэлектролитов проведено в зависимости от степени гидратации как обычной, так и тяжелой водой. Методика исследования приведена в гл. VII. Полученные результаты дали подробную информацию о взаимодействии между катионами и анионами, а также между ионами и молекулами гидратной воды, что в свою очередь позволило построить точную модель структуры гидратной воды в полиэлектролитах.

В гл. IV рассматривается гидратация солей. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей в анионах, позволяют судить о взаимодействии между катионом и анионом, а следовательно, и о расположении катионов относительно анионов, о связывании анионов с многовалентными катионами и процессе их диссоциации, а также о влиянии сольватации на силу связи в ионных парах. При малой степени гидратации частота валентных колебаний молекул гидратной воды зависит от природы и катиона и аниона. В этих условиях водородные связи между молекулами воды и анионами тем сильнее, чем больше поляризуются водородные атомы молекулы воды под влиянием катионов и чем больше акцепторная способность атомов кислорода анионов. При малой степени гидратации взаимодействия катион—вода и анион—вода связаны друг с другом. Очевидно, при этом образуется сетка из ионов, слабо разделенных молекулами гидратной воды. Степень разобщенности ионов в конкретных случаях можно оценить по полосе поглощения свободных ОН-групп. С увеличением степени гидратации водородные связи с атомами кислорода анионов становятся слабее, и между катионом и окружающими его анионами внедряется второй слой молекул воды.

В гл. V рассмотрены кислоты. Полосы поглощения ОН-групп кислоты, образующих водородные связи, говорят о степени ассоциации этих групп. Кроме того, по полосам ОН-валентных

* Г. Цундель называет полиэлектролитные пленки «мембранами». Будет, однако, правильнее сохранить этот термин для образований со слоевой гетерогенностью, наблюдаемой в природных или искусственных мембранах. — *Прим. ред.*

колебаний таких связей в анионе можно судить об истинной степени диссоциации кислот, так как сближение протона кислоты с анионом приводит к перераспределению электронной плотности в последнем, при этом в спектре появляются дополнительные полосы поглощения. Исследованные кислоты сильно различаются по степени диссоциации; в гл. V рассмотрены причины такого различия. Для всех кислот спектроскопические данные позволяют воссоздать гидратные структуры в зависимости от степени гидратации. Особый интерес представляют результаты, относящиеся к гидратации избыточного диссоции-

рованного протона. Группы H_5O_2^+ и H_9O_4^+ занимают особое положение среди гидратных структур. Избыточный протон совершает туннельный переход через мостик водородной связи групп H_5O_2^+ . Такие симметричные водородные связи, функция потенциальной энергии которых имеет два минимума, поляризуются исключительно легко. Эта поляризуемость обусловлена индуцированным дипольным взаимодействием между водородными связями и ионами, взаимодействием между этими водородными связями за счет протонных дисперсионных сил, а также взаимодействием переходов протона в водородных мостиках с низкочастотными колебаниями, и в особенности с межмолекулярными колебаниями. Эти взаимодействия приводят к тому, что энергетические уровни протона размываются в непрерывную полосу, если такие водородные связи существуют в некристаллической среде. В результате для целого ряда систем в ИК-спектрах наблюдается непрерывное поглощение, свидетельствующее о наличии указанных взаимодействий. Высокая поляризуемость таких водородных связей позволяет объяснить механизм аномально большой проводимости, индуцируемой полем.

Изложенный выше краткий обзор в достаточной мере показывает, сколь исчерпывающий и детальный вклад вносит ИК-спектроскопия в решение проблемы гидратации полиэлектролитов.

Результаты исследования структуры и взаимодействия в полиэлектролитах мало чем отличаются от данных для концентрированных растворов электролитов. Сходство этих данных показано в главе V; особенно ярко оно проявляется при сопоставлении спектра насыщенного водного раствора *n*-толуолсульфоновой кислоты со спектром полистиролсульфоновой кислоты (рис. 96). Таким образом, если ограничиться ближайшим окружением ионов, полученные результаты можно распространить на гомогенные жидкие растворы электролитов.

Наконец, настоящая монография может служить отправной точкой для соответствующих исследований биополимеров, так

как, хотя ионообменные смолы и более просты по своей структуре, все же во многом они очень сходны с биополимерами.

Прежде чем приступить к детальному обсуждению результатов, необходимо отметить следующую особенность исследований растворов электролитов методом ИК-спектроскопии. Как известно, упорядоченность гидратных структур частично нарушается в результате теплового движения молекул гидратной воды [16—19]. Вследствие этого спектроскопические исследования растворов электролитов дают информацию о структурах, находящихся в динамическом равновесии, отражая, по существу, природу равновесных конфигурационных состояний. Следует всегда помнить, что гидратные структуры и их свойства немислимы вне динамического равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Debye P., Hueckel E.*, Z. Physik, **24**, 185 (1923).
2. *Bjerrum N.*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd., **7**, (9), 1 (1926).
3. *Bernal J. D., Fowler R. H.*, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
4. *Nachod F. C.*, Ion Exchange, Theory and Application, Academic Press, New York, 1949.
5. *Nachod F. C., Schubert J.*, Ion Exchange Technology, Academic Press, New York, 1956.
6. *Griessbach R.*, Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie Verlag, Berlin, 1957.
7. *Calmon C., Kressman T. R. E.*, Ion Exchangers in Organic and Biochemistry, Wiley (Interscience), New York, 1957.
8. *Helfferich F.*, Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York, 1962.
9. Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen, Isslieb K. (ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1962.
10. *Dorfer K.*, Ionenaustauscher, Eigenschaften und Anwendungen, De Gruyter, Berlin, 1963.
11. *Kitchener J. A.*, Ion Exchange Resins, Methuen, London, 1957.
12. *Inczédy J.*, Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964.
13. *Ласкорий Б. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н.*, Ионообменные смолы и их применение, Госатомиздат, М., 1961.
14. *Hering R.*, Chelatbildende Ionenaustauscher, Akademie Verlag, Berlin, 1967.
15. *Glueckauf E.*, Proc. Roy. Soc (London), **A 214**, 207 (1952).
16. *Swift T. J., Connick R. E.*, J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
17. *Hertz H. G., Zeidler M. D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 774 (1963).
18. *Hertz H. G., Zeidler M. D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68**, 821 (1964).
19. *Eigen M.*, Pure Appl. Chem., **6**, 97 (1963).

ОТНЕСЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектральные полосы поглощения исследуемых соединений можно, как правило, отнести, сравнивая их со спектрами аналогичных веществ, полученных другими авторами. При интерпретации спектров мы использовали в качестве справочного материала монографии [1—4] и таблицы [5]. Для полистирола и полистиролсульфоновой кислоты достаточную информацию дает сравнение с соответствующими дейтерированными соединениями [6]. Принятое нами отнесение полос обобщено в виде таблиц в приложении. Читатели, интересующиеся только проблемами гидратации, могут опустить данную главу и в последующем использовать приведенное в таблицах отнесение полос. В литературе можно найти дополнительные данные по исследованию синтетических ионообменных смол методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [7—12].

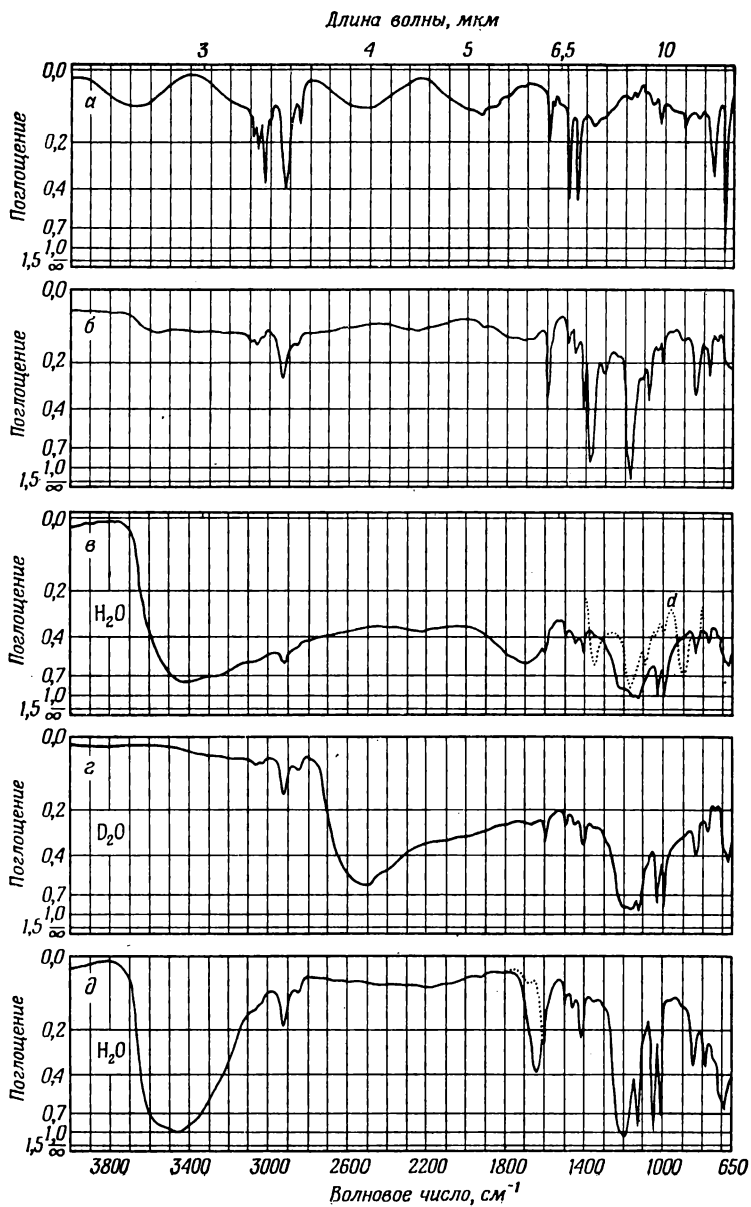
II. 1. ПОЛИСТИРОЛ

Спектры полистирола и дейтерированного полистирола представлены соответственно на рис. 1, а и ж. Отнесение полос этих соединений дано в табл. I приложения.

Наличие широких периодических полос в этих спектрах вызвано интерференцией (см. разд. VI. 1).

Полосы валентных колебаний групп >CH (>CD) в бензольном кольце наблюдаются в области $3100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ ($2300\text{—}2250\text{ см}^{-1}$) [13]. Однако, по Шмиду и Лангенбухеру [14], их нельзя отнести к собственным колебаниям этих групп главным образом вследствие взаимодействия с комбинационными колебаниями.

Полосы 2924 (2193) и 2851 см^{-1} (2100 см^{-1}) вызваны соответственно антисимметричными и симметричными валентными колебаниями групп $\text{—CH}_2\text{—}$ ($\text{—CD}_2\text{—}$) согласно отнесению Виберлея и сотр. [15]. Джонс и Сандорфи [1] считают, что валентное колебание третичной CH -группы, как правило, не наблюдается. Действительно, в спектре не обнаружено полос, которые можно было бы отнести к этому колебанию. Однако



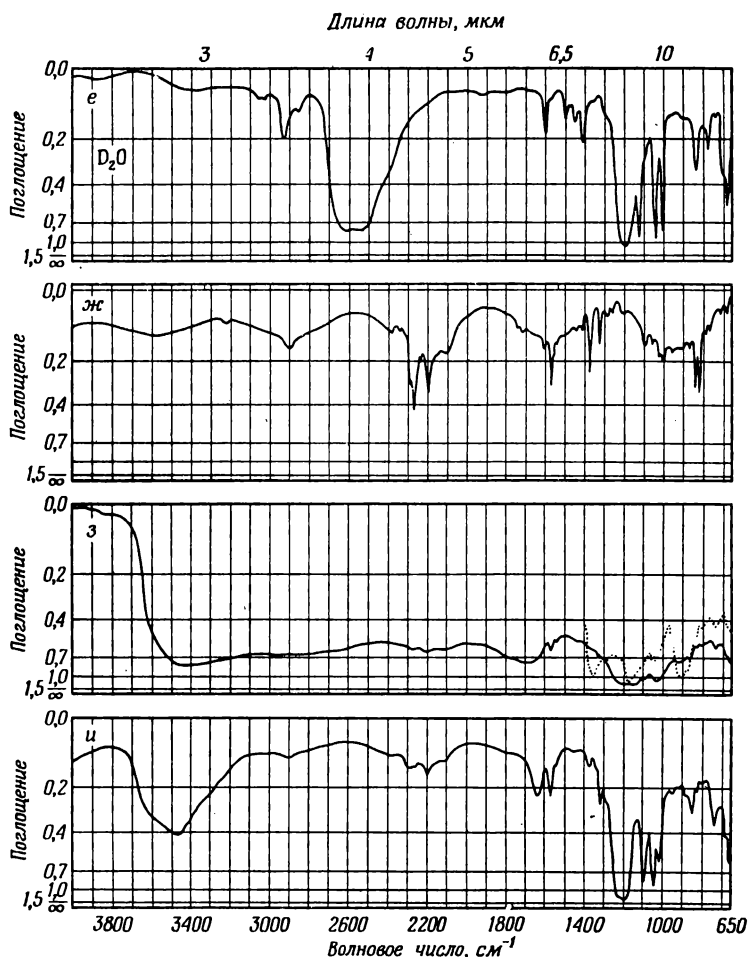


Рис. 1. ИК-спектры поглощения.

а — полистирол (степень сшивания 5%, см. стр. 335); *б* — полистиролсульфохлорид (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); *в* — полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности (указана относительная влажность среды, с которой образец находился в равновесии во время снятия спектра); полностью высушенная пленка; *д* — полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированная D_2O в атмосфере паров над насыщенным раствором $BaCl_2$ в тяжелой воде; *д* — натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности; полностью высушенная пленка; *е* — натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированная D_2O в атмосфере над насыщенным раствором $BaCl_2$ в тяжелой воде; *ж* — полностью дейтерированный полистирол (степень сшивания 2%, см. стр. 343); *з* — полностью дейтерированная полистиролсульфоновая кислота [степень сшивания 2%, сульфирование в соответствии с данными, приведенными в разд. VI. 2.А (2)], гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности; полностью высушенная пленка; *и* — натриевая соль полностью дейтерированной полистиролсульфоновой кислоты [степень сшивания 2%, сульфирование в соответствии с данными, приведенными в разд. VI. 2.А (2)], гидратированная H_2O приблизительно при 40% относительной влажности.

если провести дейтерозамещение в α -положении или, наоборот, заместить водород на дейтерий во всех положениях, кроме α , то тогда в спектре неожиданно появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям третичной CH -группы [16—20].

В области $2000\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются четыре слабые полосы. По мнению Уиффена [21], они вызваны комбинационными колебаниями и обертонами внеплоскостных деформационных колебаний >CH- групп бензольного кольца.

Скелетные валентные колебания бензольного кольца порождают два дублета [13]: при 1601 и 1583 см^{-1} и при 1494 и 1453 см^{-1} . В полностью дейтерированном соединении им соответствуют полосы 1568 и 1540 см^{-1} и полосы 1376 и 1323 см^{-1} . Пятое скелетное колебание не наблюдается.

Полоса ножничных колебаний группы $\text{—CH}_2\text{—}$ перекрыта полосой скелетных колебаний при 1453 см^{-1} . В изотактическом полистироле эта полоса выступает в виде плеча при 1444 см^{-1} [15]. Соответствующее колебание группы $\text{—CD}_2\text{—}$ проявляется при 1051 см^{-1} .

Полосы плоских деформационных колебаний кольца также проявляются в форме дублетов [13], они находятся при 1181 и 1154 см^{-1} и при 1069 и 1028 см^{-1} , а соответствующие им полосы полностью дейтерированного соединения обнаруживаются при 866 и 839 см^{-1} и при 820 и 786 см^{-1} .

Слабые полосы 907 и 841 см^{-1} (759 и 655 см^{-1}), согласно Рэндлу и Уиффену [13], вызваны внеплоскостными деформационными колебаниями групп $\text{>CH} \left(\text{>CD} \right)$ бензольного кольца.

Для однозамещенного бензольного кольца характерны две интенсивные полосы при 760 см^{-1} (675 см^{-1} , значительно слабее по сравнению с водородным аналогом) и 698 см^{-1} (549 см^{-1}). Полосу 760 см^{-1} следует отнести к неплоским деформационным колебаниям пяти >CH- групп бензольного кольца. В соответ-

ствии с исследованиями, проведенными Мак-Мурри и Торнтоном [22] (см. также [1]), в соединениях типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHR}_2$ эта полоса иногда наблюдается не в интервале $747\text{—}737\text{ см}^{-1}$, а на участке $763\text{—}758\text{ см}^{-1}$, т. е. именно там, где мы их наблюдаем. Полоса 698 см^{-1} относится к неплоскому скелетному деформационному колебанию бензольного кольца.

Отнесение полос поглощения полистирола различной степени дейтерирования можно найти в литературе [16—19]. Шмид и сотр. [23, 24] провели расчеты частот колебаний для моно- и n -дизамещенного бензола, которые полностью подтверждают

принятое отнесение полос. С формами колебаний бензольного кольца можно ознакомиться в работах [23] и [24] для моно- и дизамещенного кольца.

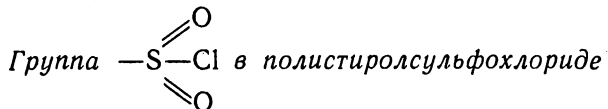
Отнесение большого числа полос кислот и солей на основе полистирола не обсуждается в разд. II. 2—II. 4, поскольку оно непосредственно вытекает из сравнения с отнесением соответствующих полос полистирола, изложенным выше.

II. 2. ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОХЛОРИД, ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВАЯ * КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Спектры полистиролсульфохлорида, полистиролсульфоновой кислоты и ее солей представлены на рис. 1. Отнесение полос поглощения этих соединений дано в табл. I приложения [25].

Интенсивность полос валентных колебаний групп >C=CH бензольного кольца в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ значительно уменьшается по мере присоединения групп $\text{—SO}_2\text{Cl}$ и становится совсем слабой, если последние превращаются в ионы —SO_3^- . То же самое можно наблюдать и при присоединении других анионов, как это видно из рис. 4—7. Более того, было обнаружено, что положение и относительная интенсивность полос этих трех групп изменяются в зависимости от аниона (табл. I—V приложения). Все это можно понять, если исходить из имеющихся в литературе данных. Шмид и сотр. [14, 26—31] показали, что интенсивность и частота этих полос поглощения зависят от того, в какой мере заместители оттягивают на себя электроны бензольного кольца. Штааб (см. [32], стр. 575) пишет по поводу этих заместителей: «...сульфонил, сульфоновая кислота и сульфамидные группы — все это заместители типа —M^{**} , точно так же, как и другие, в которых двойная связь S=O находится по соседству с системой двойных связей C=C » [33].

По поводу отнесения полос валентных колебаний связей SO можно обратиться к литературе [34—53].



Полосы 1374 и 1172 см^{-1} вызваны соответственно антисимметричными и симметричными валентными колебаниями двух двойных связей SO [38].

* Химические структурные формулы кислотных групп этой и других исследованных в данной монографии кислот приведены в начале гл. V. — *Прим. ред.*

** Имеются в виду электроноакцепторные заместители. — *Прим. ред.*

Ион $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$. В спектре Na^+ соли полистиролсульфоновой

кислоты (рис. 1, *д* и *е*) наблюдается дублет около 1200 см^{-1} и полоса при 1040 см^{-1} . Соответствующие полосы поглощения в гидратированной полистиролсульфоновой кислоте находятся при 1200 и 1034 см^{-1} (рис. 1, *в* и *з*).

Симон и Шмидт [49] показали, что ион HSO_3^- в кристаллах солей рубидия и цезия имеет пирамидальную структуру, т. е. его симметрия C_{3v} и все связи SO одинаковы. Они отнесли полосу 1200 см^{-1} к антисимметричному, а полосу 1034 см^{-1} — к симметричному валентным колебаниям иона —SO_3^- . Если сравнить полученные нами данные с результатами, полученными Симон и Шмидтом, то можно обнаружить следующее различие. В нашем случае на месте полосы антисимметричных валентных колебаний при 1200 см^{-1} наблюдается дублет. Антисимметричное валентное колебание группы с симметрией C_{3v} дважды вырождено. Это означает, что существуют два типа колебаний с одинаковой частотой, и, следовательно, в случае вырождения имеется только одна полоса поглощения. Как будет показано в разд. IV. 2, полоса антисимметричных валентных колебаний указанных соединений расщепляется при снятии вырождения. Полоса 1040 см^{-1} должна быть отнесена к симметричному валентному колебанию иона —SO_3^- . Это подтверждается следующим: при высушивании пленки кислоты (ср. разд. V. 1) ион —SO_3^- перестраивается таким образом, что полностью симметричное колебание уже не может происходить. Поэтому следует ожидать, что соответствующая полоса поглощения кислоты должна исчезнуть после высушивания образца. Как видно из рис. 2, этот эффект действительно имеет место.

Группа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$. При полном высушивании полистирол-

сульфоновой кислоты в ее ИК-спектре наблюдаются три другие полосы при 1350 (в спектре дейтероаналога этой группы данная полоса имеет частоту 1340 см^{-1}), 1172 и 907 см^{-1} (рис. 1, *в*, пунктирная кривая) *.

Симон и Крисман [43] дали интерпретацию полос в спектре

$\text{CH}_3\text{—}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$. Из сравнения спектра этого соединения со спек-

* Все частоты полос даны для 25°C . См. результат 72 в гл. V.

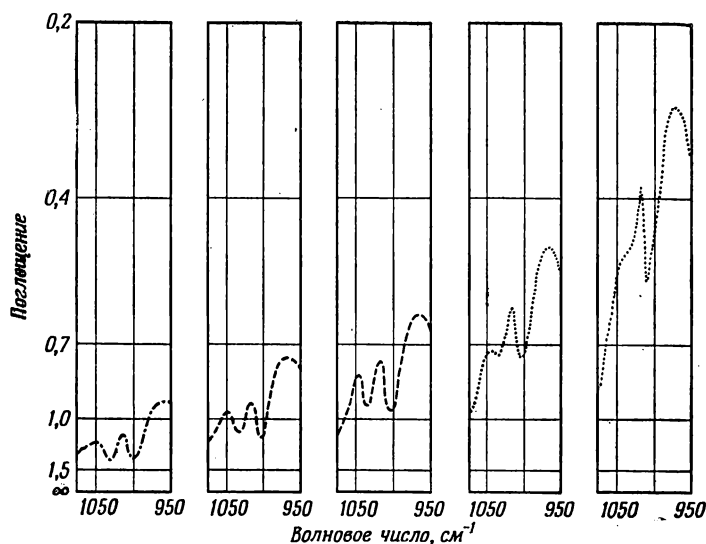


Рис. 2. ИК-спектры полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 1%, 4 сут сульфирования) в процессе быстрого высушивания (полоса симметричного валентного колебания иона $-\text{SO}_3^-$).

Перед снятием спектров пленку поместили на 6 ч в камеру с определенной влажностью атмосферы, затем образец подвергали постепенному высушиванию. На рисунке спектры даны слева направо в порядке убывания атмосферной влажности, причем крайний справа соответствует полностью высушенной пленке.

трон полистиролсульфоновой кислоты полосе 1350 см^{-1} следует отнести к антисимметричным, а полосе 1172 см^{-1} к симметричным валентным колебаниям двойных связей SO . Полоса же 907 см^{-1} должна быть приписана к валентному колебанию одинарной связи SO .

Полосы поглощения, характерные для дизамещенных бензольных колец

Отнесение полос 1128 и 1097 см^{-1} легко осуществить путем сравнения со спектром дейтерированных соединений, так как в процессе дейтерозамещения они лишь немного смещаются к 1090 и 1056 см^{-1} соответственно. Это указывает на плоскостные скелетные валентные колебания. Согласно Креже и сотр. [34], в эти колебания вносят также свой вклад заместители (см. разд. V. 1. В).

Полосы 838 и 777 см^{-1} были отнесены путем сравнения со спектрами *n*- и *o*-толуолсульфоновой кислот (рис. 3) в соответствии с данными Рэндла и Уиффена [13]. В дейтерированных соединениях эти полосы лежат около 732 и 684 см^{-1} .

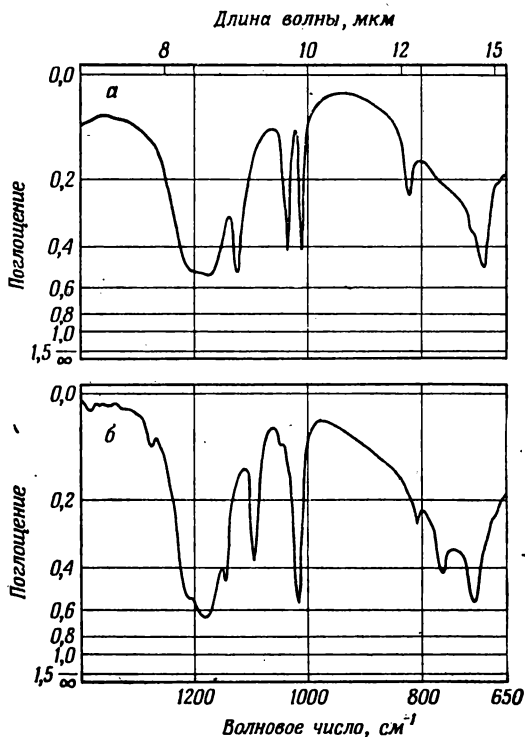


Рис. 3. ИК-спектры насыщенных водных растворов *n*- и *o*-толуолсульфоновой кислот. (Для снятия этих спектров каплю раствора раздавливали между германиевыми пластинками, сильное поглощение воды компенсировали путем ослабления пучка сравнения.)

a — *n*-толуолсульфоновая кислота; *b* — *o*-толуолсульфоновая кислота.

Полосу 817 см^{-1} *n*-толуолсульфоновой кислоты надо приписать внеплоскостным деформационным колебаниям двух пар групп =CH в бензольном кольце. Отсюда следует, что полосу 838 см^{-1} как для кислоты, так и для соли также надо приписать внеплоскостным деформационным колебаниям двух пар групп =CH бензольного кольца, т. е. групп =CH бензольного кольца, замещенного в *пара*-положении (см. также разд. VI.2.A.1).

Полоса *o*-толуолсульфоновой кислоты при 765 см^{-1} вызвана внеплоскостными деформационными колебаниями четырех групп =CH бензольного кольца. В силу этого полосу поглощения

при 777 см^{-1} как у кислоты, так и у соли также следует отнести к внеплоскостным деформационным колебаниям четырех групп

>CH бензольного кольца, т. е. четырех групп >CH бензольного кольца, замещенного в *орто*-положении.

В спектре гидратированной полистиролсульфоновой кислоты обнаруживается полоса около 671 см^{-1} (649 см^{-1} для дейтерированного соединения), которая смещается приблизительно на 10 см^{-1} в направлении меньших волновых чисел при полном высушивании образца. Эта полоса имеется только в спектре полистиролсульфоновой кислоты и ее солей и отсутствует у соединений, содержащих другие анионы (рис. 4—7). В спектре гидратированной натриевой соли она наблюдается при 676 см^{-1} , а в спектре полностью дейтерированной натриевой соли при 649 см^{-1} . Согласно Креже и сотр. [34], эта полоса отнесена к «валентному колебанию кольца с участием заместителя». Это означает, что определенный вклад вносит валентное колебание CS связи (ср. также [2]).

II.3. ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНОВАЯ И ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНИНОВАЯ КИСЛОТЫ И ИХ НАТРИЕВЫЕ СОЛИ

Спектры полистиролселеноновой и полистиролселениновой кислот и их натриевых солей представлены на рис. 4, а—г и 5, а—г. Отнесение полос поглощения этих соединений сведено в табл. II и III приложения [54].

Наиболее важные полосы поглощения, отнесение которых до настоящего времени еще не выяснено, связаны с SeO-валентными колебаниями. Наше отнесение сделано на основе результатов многочисленных исследований [55—72].

Полистиролселеноновая кислота и ее натриевая соль

Ион $\text{—Se} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$. В спектре полностью высушенной натри-

евой соли полистиролселеноновой кислоты наблюдаются две полосы при 909 и 860 см^{-1} (рис. 4, в, г). Наряду с ионами —SeO_3^- в пленке присутствует небольшое число ионов —SeO_2^- . Плечо или слабая полоса, которые имеются в длинноволновой стороне рассматриваемых полос, относятся к SeO-валентным колебаниям ионов —SeO_2^- .

Петцольд и Амулонг [63] при интерпретации результатов, полученных ими для иона HSeO_3^- , сделали предположение,

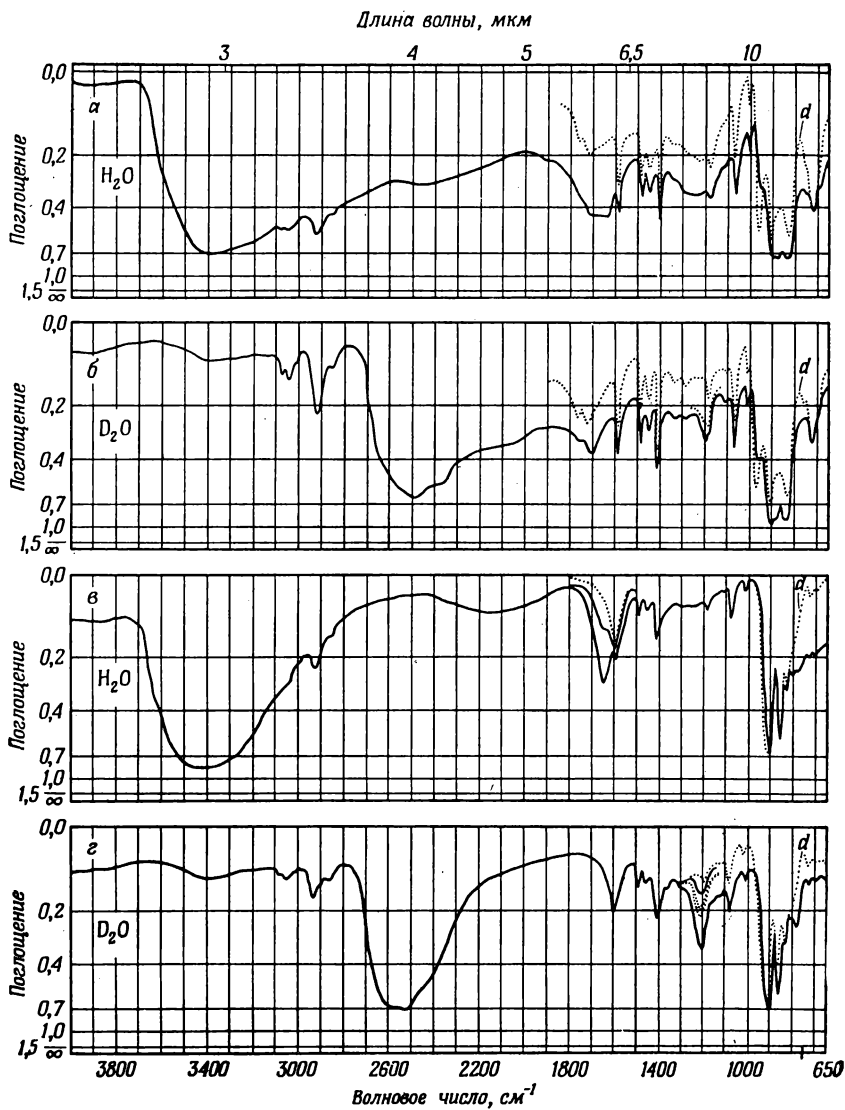


Рис. 4. ИК-спектры поглощения.

а — полистиролселеноновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; см. разд. VI, 2.Б), гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности окружающей атмосферы; полностью высушенная пленка (*д*); *б* — полистиролселеноновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования), гидратированная D_2O : — пленка при 100% относительной влажности окружающей атмосферы; полностью высушенная пленка (*д*); *в* — натриевая соль полистиролселеноновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; очень тонкая пленка), гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности окружающей атмосферы; полностью высушенная пленка (*д*); *г* — натриевая соль полистиролселеноновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; очень тонкая пленка), гидратированная D_2O : — при 100% относительной влажности окружающей атмосферы; полностью высушенная пленка (*д*).

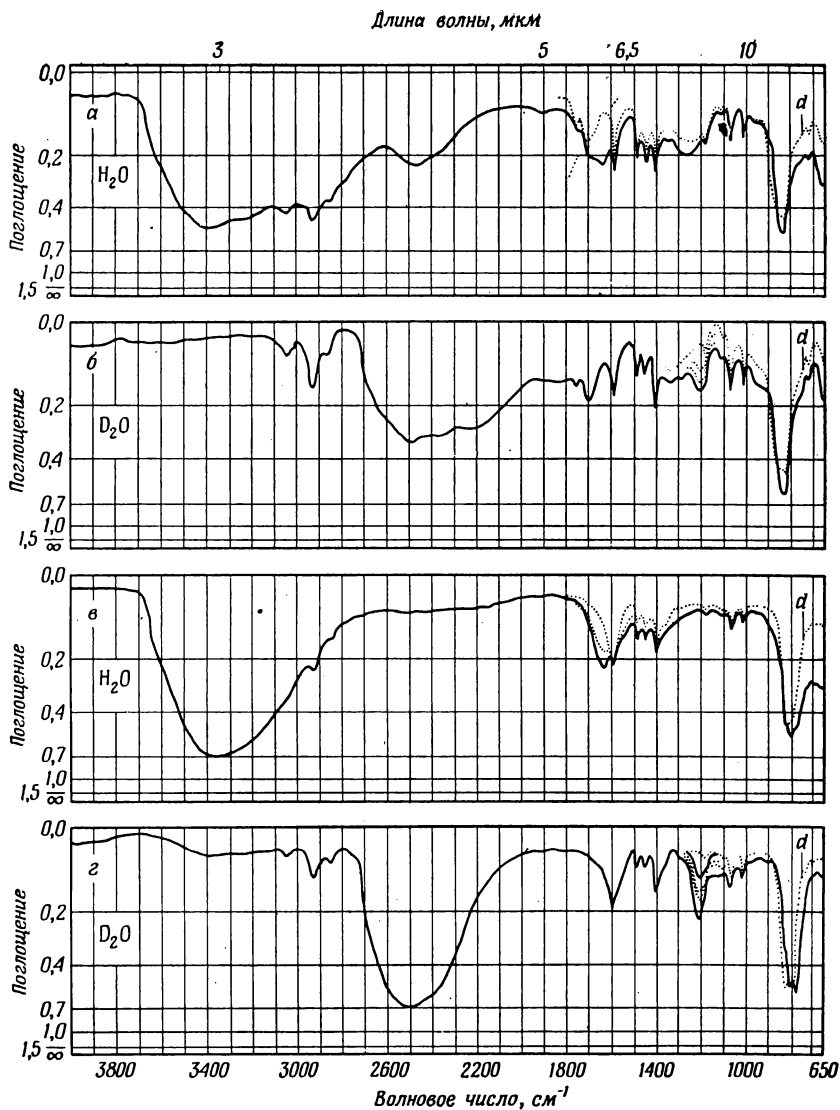


Рис. 5. ИК-спектры поглощения.

а — полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; см. разд. VI. 2.Б и VI. 2.В) гидратированная H_2O : — пленка при 98% относительной влажности; полностью высушенная пленка (д); б — полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования), гидратированная D_2O : — пленка в атмосфере паров над насыщенным раствором $NaCl$ в D_2O ; в — натриевая соль полистиролселениновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; очень тонкая пленка), гидратированная H_2O : — при 98% относительной влажности; полностью высушенная пленка (д); г — натриевая соль полистиролселениновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; очень тонкая пленка), гидратированная D_2O : — при 100% относительной влажности; полностью высушенная пленка (д).

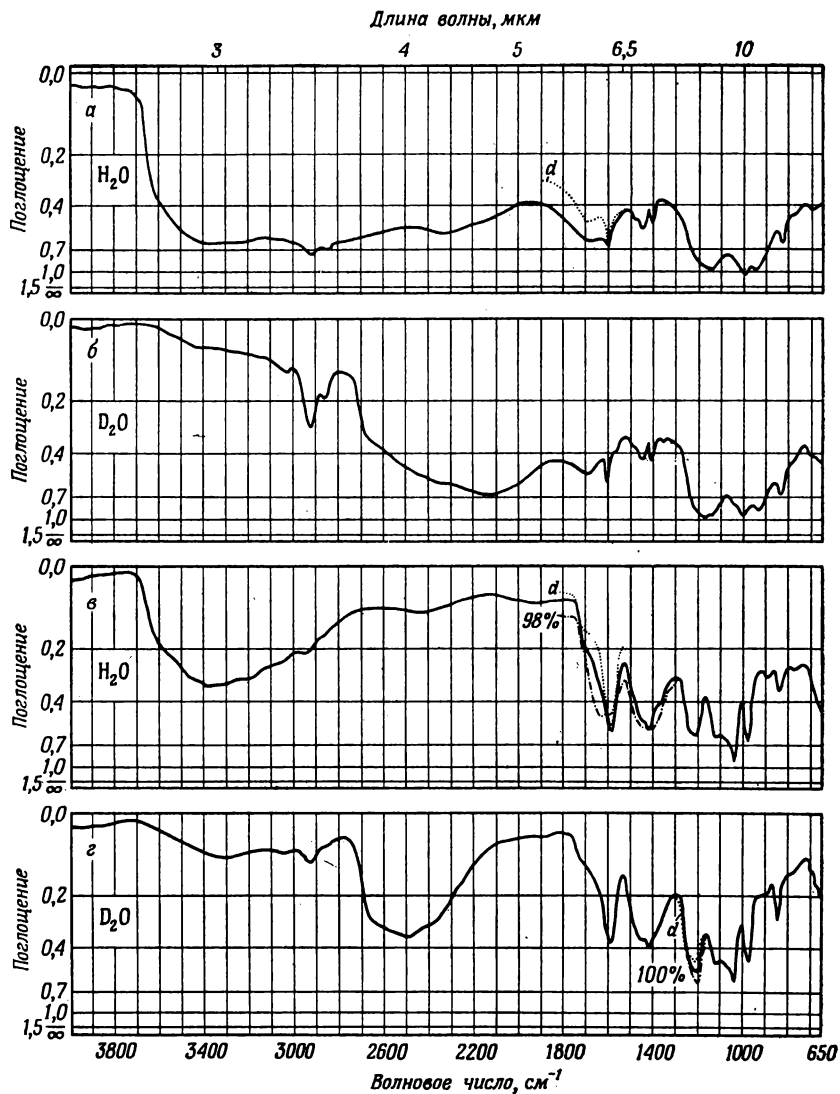


Рис. 7. ИК-спектры поглощения.

а — полистиролтиофосфоновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфорирования, очень тонкая пленка; см. разд. IV. 2.Д), гидратированная H_2O : — при 98% относительной влажности; ···· полностью высушенная пленка (d); б — полистиролтиофосфоновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфорирования; очень тонкая пленка), гидратированная D_2O при 100% относительной влажности; в — натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфорирования), гидратированная H_2O : —····· пленка при 98% относительной влажности; — при 11% относительной влажности; ···· полностью высушенная пленка (d); г — натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфорирования), гидратированная D_2O : —····· пленка при 100% относительной влажности; — при умеренной относительной влажности; ···· полностью высушенная пленка (d).

что группа $-\text{SeO}_3^-$ имеет локальную симметрию типа C_{3v} . На основании их отнесения [63, 65, 67] полосу 909 см^{-1} следует приписать дважды вырожденному антисимметричному валентному колебанию иона $-\text{SeO}_3^-$, а полосу 860 см^{-1} — симметричному валентному колебанию. Это подтверждается характером спектра Sc^{3+} -соли данного соединения, в котором полоса антисимметричного валентного колебания при 909 см^{-1} расщепляется из-за снятия вырождения под влиянием поля катиона (более детально см. разд. IV. 2 и рис. 16, б).

В спектре гидратированной полистиролселеноновой кислоты наблюдаются две полосы: одна при 879 см^{-1} и одна при 847 см^{-1} (рис. 4, а, б), отнесение которых аналогично вышеизложенному.

Группа $-\text{Se} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$). При полном высушивании пленки кис-

лоты в спектре (пунктирная кривая на рис. 4, а, б) выявляются три полосы 965 , 911 и 725 см^{-1} . Путем сравнения поведения этих полос и полос SO -групп полистиролсульфоновой кислоты в зависимости от степени гидратации (разд. V. 1. Б, рис. 57, 58), а также на основании указанных выше работ мы получили следующее отнесение: полосы 965 и 911 см^{-1} следует приписать антисимметричному и симметричному валентным колебаниям двух двойных связей SeO , а полосу 725 см^{-1} — валентному колебанию одинарной связи SeO .

Полистиролселениновая кислота и ее натриевая соль

Ион $-\text{Se} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \right)^-$. Спектр натриевой соли полистиролселе-

ниновой кислоты представлен на рис. 5, а, г. В области 800 см^{-1} наблюдается широкая полоса с четко выраженной структурой (803 и 776 см^{-1}), которая сильно зависит от того, гидратирована пленка обычной или тяжелой водой и в какой мере (см. также рис. 19 в разд. IV. 4).

Из сопоставления с литературными данными [55, 60] следует, что полоса 803 см^{-1} относится к симметричному, а полоса 776 см^{-1} — к антисимметричному валентному колебанию иона $-\text{SeO}_2^-$. В этом случае обе связи SeO являются равноценными, так как не наблюдается полос валентного колебания одинарной связи SeO .

Группа $-\text{Se} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$. Спектры полистиролселениновой кислоты

приведены на рис. 5, а, б и рис. 59. Наряду с широкой полосой 839 см^{-1} в спектре имеется полоса 658 см^{-1} .

Сравнение полученных нами данных с результатами Детони и Хадзи [55] позволяет отнести полосу 839 см^{-1} к валентному колебанию двойной связи SeO , а полосу 658 см^{-1} — к валентному колебанию одинарной связи SeO (более детально см. разд. V. 1. Б).

Другие полосы этих соединений

При полном высушивании пленки полистиролселеноновой кислоты в спектре выявляются две полосы при 1766 и 1712 см^{-1} , а в спектре полистиролселениновой кислоты соответственно около 1765 и 1705 см^{-1} . По мере роста степени гидратации в случае полистиролселеноновой кислоты первая полоса смещается приблизительно на 5 см^{-1} , а вторая на 10 см^{-1} в сторону меньших волновых чисел. Аналогичным образом ведут себя полосы поглощения полистиролселениновой кислоты. Эти полосы появляются независимо от того, гидратированы пленки легкой или тяжелой водой. Интенсивность их в случае селеноновой кислоты несколько зависит от скорости высушивания.

Независимость вышеуказанных полос от гидратации легкой или тяжелой водой указывает на то, что эти полосы не имеют отношения к колебанию OH -групп, участвующих в водородной связи. Природа их до сих пор не выяснена. Вероятно, они вызваны обертонами внеплоскостных деформационных колебаний CN -групп бензольного кольца или обертонами валентных колебаний SeO .

В области $625\text{—}425\text{ см}^{-1}$ в спектре этих соединений обнаруживается только по одной полосе: 547 см^{-1} для полистиролселеноновой кислоты и 551 см^{-1} для полистиролселениновой кислоты. На основе сравнения с данными для полистиролсульфоновой кислоты (671 см^{-1}) и результатами работы Креже и др. [34] эти полосы следует отнести к колебаниям кольца типа валентных колебаний связи кольцо — заместитель.

II.4. ПОЛИСТИРОЛФОСФИНОВАЯ И ПОЛИСТИРОЛТИОФОСФОНОВАЯ КИСЛОТЫ И ИХ НАТРИЕВЫЕ СОЛИ

Спектры полистиролфосфиновой кислоты и ее натриевой соли даны на рис. 6, а полистиролтиофосфоновой кислоты и ее натриевой соли — на рис. 7*. Отнесение полос этих соединений све-

* Возможно, что в пленках натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты присутствуют не подвергшиеся нейтрализации OH - или OD -группы кислоты (см. разд. VI. 3), однако число таких групп очень мало.

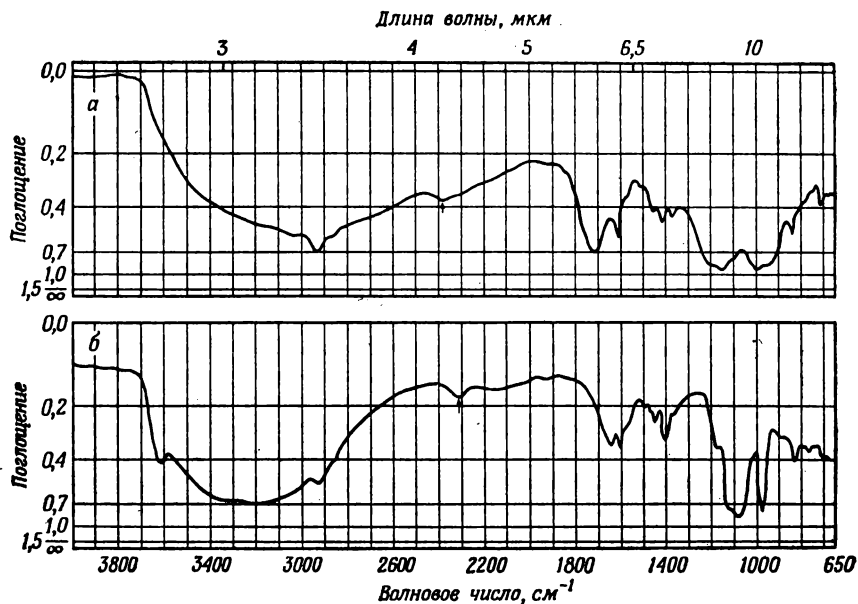


Рис. 8. ИК-спектры поглощения.

a — полистиролфосфоновая кислота (с некоторой примесью групп $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—P=O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$; степень сшивания 7%, 3 сут фосфирования); пленка, гидратированная H_2O при $\sim 40\%$ относительной влажности; *b* — натриевая соль полистиролфосфоновой кислоты (с примесью некоторого количества ионов $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—P=O} \\ | \\ \text{O}^- \end{array}$); степень сшивания 7%, 3 сут фосфирования); пленка, гидратированная H_2O при 40% относительной влажности.

дено в табл. IV и V приложения, [73]. На рис. 8 можно видеть спектры полистиролфосфоновой кислоты и ее натриевой соли. Для сравнения на рис. 9 изображены спектры водных растворов *n*-бензолфосфиновой и *n*-бензолфосфоновой кислот. Необходимо провести отнесение ряда полос: во-первых, полос колебаний РН-группы в случае полистиролфосфиновой кислоты и ее натриевой соли; во-вторых, полос поглощения групп, содержащих связи РО и PS; в-третьих, полос, возникающих за счет связи атома фосфора с бензольным кольцом.

Полосы РН-группы

Полосу поглощения при 2365 см^{-1} в полистиролфосфиновой кислоте (рис. 6, *a*) и 2304 см^{-1} в натриевой соли следует приписать валентному колебанию РН-группы. Это подтверждается

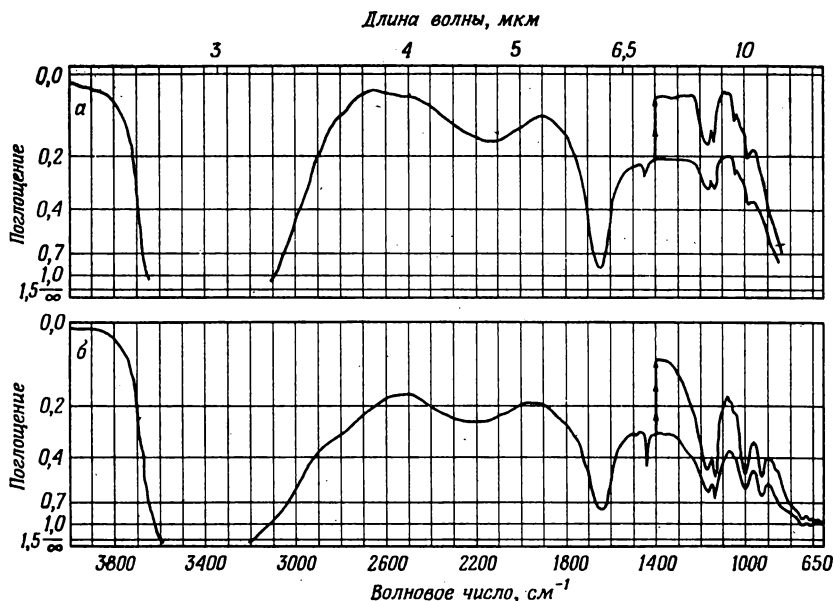


Рис. 9. ИК-спектры поглощения.

a — *p*-бензофосфиновая кислота, насыщенный водный раствор; *b* — *p*-бензофосфоновая кислота, насыщенный водный раствор.

следующими наблюдениями. Во-первых, полоса исчезает при

окислении групп $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ до состояния $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ (ср.

рис. 6, *a*, *в* с рис. 8*). Во-вторых, она отсутствует в спектре полистиролфосфоновой кислоты и ее натриевой соли (ср. рис. 6, *a*, *в* и рис. 7, *a*, *в*). Наконец, в-третьих, при дейтерозамещении указанная полоса в спектре кислоты исчезает, одновременно возникает полоса при 1722 см^{-1} , которую следует отнести к PD -валентному колебанию (ср. спектр 12 на рис. 140, *a*, *б*). В натриевой соли при комнатной температуре дейтерозамещения не происходит (ср. рис. 6, *в* и 6, *г*). Сопоставление с ранее опубликованными данными [74—84] подтверждает данную интерпретацию этих полос.

* При проведении такого сравнения необходимо помнить, что в пленке все же могут присутствовать неокисленные группы (разд. VI.2.Г), т. е. PH -полоса (отмечена в спектре стрелкой) не исчезает полностью, а лишь значительно ослабевает.

Деформационное колебание РН-группы в кислоте характеризуется волновым числом 977 см^{-1} . Соответствующая полоса деформационного колебания РD-группы дейтерированной кислоты обнаруживается при 716 см^{-1} * (ср. рис. 6, а и 6, б). В случае натриевой соли интерпретация соответствующих полос затруднена (см. разд. IV.4).

Полосы валентных колебаний связей РО и PS

Валентные колебания РО- и PS-связей были исследованы многими авторами [74—102].

Натриевые соли

В спектре натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты (рис. 6, в, з) наблюдаются полосы 1183 и 1056 см^{-1} , а в спектре высушенных пленок натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты (рис. 7, в, з) обнаруживается дублет ** при 1218 см^{-1} и полоса 1037 см^{-1} . По мере гидратации расщепление полосы 1218 см^{-1} исчезает, а сами полосы 1218 и 1037 см^{-1} сдвигаются на 5 см^{-1} в сторону меньших волновых чисел.

Тзубои [81], Ферраро и Зиомек [82], а также Лавджой и Вагнер [83] исследовали ион H_2PO_2^- . В различных солях этой кислоты они всегда находили полосы при 1190 и 1060 см^{-1} . Предполагая, что группа PO_2^- имеет локальную симметрию C_{2v} , они отнесли эти две полосы к антисимметричному и симметричному валентным колебаниям РО-связей. Расчет нормальных колебаний был проведен Шиманоучи и сотр. [102].

Сопоставляя наши результаты с этими выводами, мы приписали полосы 1183 и 1056 см^{-1} натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты антисимметричному и симметричному валентным

колебаниям эквивалентных РО-связей иона $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P} \cdots \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^-$. Полосы

1218 и 1037 см^{-1} натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты должны быть отнесены к антисимметричному и симметрич-

* В дейтерированной кислоте наблюдается другая, очень слабая полоса около 775 см^{-1} с плечом при 740 см^{-1} . В кислоте, гидратированной легкой водой, эти полосы либо очень слабы, либо совсем не проявляются.

** Аналогичный дублет также имеется в спектрах полистиролфосфиновой (рис. 6, а, б) и бензолфосфиновой (рис. 9, а) кислот. Соответствующая полоса рассматривалась Корбриджем [79], который отмечает ее появление «иногда в виде дублета». Возможные причины такого расщепления обсуждаются в работах Томаса и Читтендена [96, 103].

ному валентным колебаниям РО-связей иона $\left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{2-}$, в кото-
ром также имеются две равнозначные РО-связи.

В спектре натриевой соли полистиролфосфоновой кислоты (рис. 8, б) имеются интенсивные полосы около 1075 и 970 см^{-1} .

Тзубои [81] исследовал спектры водных растворов K_2HPO_3 и обнаружил полосы 1085 и 979 см^{-1} . Предполагая, что ион HPO_3 имеет симметрию C_{3v} , он отнес эти полосы к вырожденному антисимметричному и симметричному РО-валентным колебаниям этой группы. Шиманоучи и сотр. [102] провели соответствующие расчеты нормальных колебаний этой группы.

На основе этих данных мы приписали в спектре натриевой соли полистиролфосфоновой кислоты полосы 1075 и 970 см^{-1} вырожденному антисимметричному и симметричному валентным

колебаниям РО-связей иона $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{P} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{2-}$, обладающего «локаль-
ной» симметрией C_{3v} .

Кислоты

В спектре полистиролфосфиновой кислоты (рис. 6, а, б) обнаружен интенсивный дублет около 1170 см^{-1} и полоса при 965 см^{-1} . Последняя наблюдается для дейтерированной пленки, так как в этом случае она не перекрыта полосой деформационных колебаний РН-группы.

В полистиролтиофосфоновой кислоте (рис. 7, а, б) имеется широкая и очень интенсивная полоса около 1170 см^{-1} , а также полоса около 995 см^{-1} с плечом при 940 см^{-1} . (Если перед сушкой пленку гидратировать тяжелой водой, то вместо полосы 995 см^{-1} появляется полоса 1005 см^{-1} .) На первый взгляд удивительно, что спектр полистиролтиофосфоновой кислоты в этой области не отличается от спектра полистиролфосфоновой кислоты (ср. рис. 7, а и 8, а).

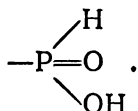
Лавджой и Вагнер [83], исследуя H_2POOH , нашли очень интенсивную полосу при 1184 см^{-1} , а также полосу 950 см^{-1} , которая при дейтерировании смещается в сторону больших волновых чисел, к 977 см^{-1} . Первую они приписали валентному колебанию двойной РО-связи, вторую — валентному колебанию одинарной РО-связи. Томас и Читтенден [96, 97] на основе исследо-

вания тридцати соединений типа $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2$ сделали следующее

отнесение: полоса в области $1220-1150\text{ см}^{-1}$ вызвана валентным колебанием двойной РО-связи, тогда как две другие полосы в диапазонах $1030-972$ и $950-917\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентны-

ми колебаниями одинарных Р—О(Н)-связей группы $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Сопоставляя наши результаты с приведенными данными, мы можем отнести полосу полистиролфосфиновой кислоты при 1170 см^{-1} к валентному колебанию РО-двойной связи, а полосу 965 см^{-1} к валентному колебанию РО-одинарной связи группы



Для полистиролтиофосфоновой кислоты спектр значительно сложнее. Очень интенсивная полоса по-прежнему может быть приписана валентному колебанию двойной РО-связи. Наличие такой полосы говорит о том, что рассматриваемые группы боль-

шей частью присутствуют в виде $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Сравнение со спек-

тром полистиролфосфиновой кислоты показывает, что полосу валентных колебаний одинарной связи РО этой группы следует ожидать около 965 см^{-1} . В действительности, однако, наблюдаются две полосы; одна около 995 см^{-1} и вторая в виде плеча при 940 см^{-1} . Спектр полистиролтиофосфоновой кислоты в этой области существенно не отличается от спектра полистиролфосфоновой кислоты, этот факт свидетельствует о том, что часть

групп $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ находится в таутомерном равновесии. В этом

случае указанные две полосы относятся к антисимметричному

и симметричному РО-валентным колебаниям $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$ -части

этой группы, причем они перекрыты полосой валентных колеба-

ний одинарной РО-связи группы $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. В разд. V. 14 будут

представлены результаты, дополнительно подтверждающие на-

личие таутомерного равновесия групп $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Такое же таутомерное равновесие в аналогичных системах было найдено Землянским и Климовской [104].

Полосы поглощения Р-фенильной группы

Для Р-фенильной группы в литературе [2, 79, 103] указываются две характеристические полосы — одна в области 1450—1435 см⁻¹, другая в области 1005—995 см⁻¹, однако форма соответствующих колебаний неизвестна.

Область 1000—900 см⁻¹

В спектре натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты имеется полоса 985 см⁻¹. После тщательной сушки образца обнаруживается аналогичная полоса при 979 см⁻¹, по мере гидратации она смещается до 970 см⁻¹. Поскольку ни Тзубои [81], ни Лавджой и Вагнер [83] не находили похожей полосы в спектрах гипофосфитного или фосфитного иона, очевидно, что эта полоса является характерной для Р-фенильной группы.

В спектре соответствующих кислот в этой области лежат полосы валентных колебаний одинарных РО-связей. В случае солей полоса, характерная для Р-фенильной группы, по-видимому, маскируется полосой валентных колебаний одинарной РО-связи. В спектре полистиролфосфиновой кислоты эти две полосы действительно перекрыты, что проявляется в неправильной форме контура полосы 965 см⁻¹ (рис. 6, б).

Область 1450—1435 см⁻¹

Полосу поглощения при 1435 см⁻¹ натриевой соли полистиролтиофосфиновой кислоты (рис. 7, в, г) можно также отнести к колебанию Р-фенильной группы. Однако ее интенсивность изменяется от образца к образцу и несколько зависит от гидратации. Причина такого поведения этой полосы не выяснена (см. также разд. VI. 2. Д).

Полосы поглощения в области 1700—1650 см⁻¹

В случае пленки, гидратированной обычной водой, полистиролфосфиновая кислота имеет хорошо выделяющуюся полосу при 1655 см⁻¹ (рис. 140) даже при сильном высушивании образца. К сожалению, невозможно до конца выяснить, имеется ли

аналогичная полоса в дейтерированной пленке, так как этот участок спектра перекрывает полоса валентных колебаний РD. Натриевая соль полистиролфосфиновой кислоты не имеет такой полосы поглощения (рис. 26).

Спектр полистиролтиофосфоновой кислоты (рис. 144) независимо от того, гидратирована пленка H_2O или D_2O , обнаруживает ясно выделяющуюся полосу 1690 см^{-1} , которая для натриевой соли этой кислоты (рис. 7, в, г) выступает лишь в виде слабого плеча.

Браунхольц и сотр. [105], составившие обзор полос поглощения, характерных для группы $\text{X}=\text{C}(\text{OH})$, среди прочих указывают

полосу 1650 см^{-1} . Некоторые авторы предположительно приписывают эту полосу деформационным колебаниям ОН-групп, участвующих в водородных связях. Если это так, то данная полоса должна исчезнуть в спектре полистиролтиофосфоновой кислоты при дейтерозамещении. Поскольку в действительности этого не происходит, такое отнесение является ошибочным. Наблюдаемый эффект согласуется с данными Рыскина и Ставицкой [106], которые показали, что обсуждаемое деформационное колебание имеет частоту порядка 1250 см^{-1} , а не 1650 см^{-1} . Аналогичный результат получен в работах [64, 93, 107] (см. также результат 76 в разд. V. 2. Б). В связи с этим Томас и сотр. [93, 97] предварительно отнесли полосу при 1650 см^{-1} к составному колебанию, возникающему при комбинации валентного колебания двойной РО-связи с некоторым колебанием, имеющим волновое число в области $400\text{—}500\text{ см}^{-1}$. Хотя такое же отнесение можно сделать и в нашем случае*, тем не менее необходимо помнить о том, что соответствующая полоса обнаруживается в различных соединениях, как это следует из обзора Браунхольца с сотр. [105]. Окончательное отнесение полос в этой области в настоящее время нельзя сделать ни на основе опубликованных данных, ни исходя из приведенных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонс Н., Сандорфи К., в книге «Применение спектроскопии в химии», под. ред. В. Веста, ИЛ, М., 1959.
2. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
3. Bruegel W., Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3rd Ed., Steinkopff, Darmstadt, 1962.

* В этом случае присутствие слабого плеча в спектре натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты может быть объяснено наличием некоторого количества ОН-групп кислоты (см. разд. VI. 3).

4. *Накамото К.*, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», М., 1966.
5. *Otting W.*, *Spektrale Zuordnungstabelle der Infrarotabsorptionsbanden*, Springer, Berlin, 1963.
6. *Mross W. D., Zundel G.*, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1113 (1970).
7. *Strasheim A., Buijs K.*, *Spectrochim. Acta*, **17**, 388 (1961).
8. *Buijs K.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 229 (1962).
9. *Марчевская Ю. М., Куруленко О. Д., Герей С. В.*, *Укр. хим. журн.*, **31**, 717 (1965).
10. *Gordon J. E.*, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1150 (1962).
11. *Lapanje O., Rice St. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 496 (1961).
12. *Strasheim A., Buijs K.*, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1010 (1960).
13. *Randle R. R., Whiffen D. H.*, in «*Mol. Spectroscopy*», G. Sell (ed.), Inst. Petrol, London, 1955, p. 111.
14. *Schmid F. D., Langenbucher F.*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1621 (1966).
15. *Wiberley S. E., Bunce S. C., Bauer W. H.*, *Analyt. Chem.*, **32**, 217 (1960).
16. *Kobayashi M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1416 (1960).
17. *Kobayashi M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 560 (1961).
18. *Kobayashi M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1045 (1961).
19. *Tadokoro H., Nishijama Y., Nozakura S., Murahashi S.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 381 (1961).
20. *Onishi T., Krimm S.*, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2320 (1961).
21. *Whiffen D. H.*, *Spectrochim. Acta*, **7**, 253 (1955).
22. *McMurry H. L., Thornton V.*, *Anal. Chem.*, **24**, 318 (1952).
23. *Schmid E. W., Brandmueller J., Nonnenmacher G.*, *Z. Elektrochem.*, **64**, 726 (1960).
24. *Schmid E. W., Brandmueller J., Nonnenmacher G.*, *Z. Elektrochem.*, **64**, 940 (1960).
25. *Zundel G., Noller H., Schwab G.-M.*, *Z. Naturforsch.*, **16b**, 716 (1961).
26. *Schmid E. D., Bellanato J.*, *Z. Elektrochem.*, **65**, 362 (1961).
27. *Schmid E. D.*, *Z. Elektrochem.*, **66**, 53 (1962).
28. *Schmid E. D., Hoffmann V., Joeckle R., Langenbucher F.*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1615 (1966).
29. *Schmid E. D., Hoffmann V.*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1633 (1966).
30. *Schmid E. D., Joeckle R.*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1645 (1966).
31. *Schmid E. D.*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1659 (1966).
32. *Staab H. A.*, *Einfuehrung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
33. *Kloosterziel H., Backer H. J.*, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 295 (1952).
34. *Kresze G., Ropte E., Schrader B.*, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1633 (1965).
35. *Schreiber K. C.*, *Anal. Chem.*, **21**, 1168 (1949).
36. *Ham N. S., Hambly A. N.*, *Australian J. Chem.*, **6**, 33 (1953).
37. *Haszeldine R. N., Kidd J. M.*, *J. Chem. Soc. (London)*, 1954, p. 4228.
38. *Simon A., Kriegsmann H.*, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **204**, 369 (1955).
39. *Simon A., Kriegsmann H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 1718 (1956).
40. *Simon A., Kriegsmann H., Dutz H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 1883 (1956).
41. *Simon A., Kriegsmann H., Dutz H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 1990 (1956).
42. *Simon A., Kriegsmann H., Dutz H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 2378 (1956).
43. *Simon A., Kriegsmann H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 2384 (1956).
44. *Siebert H.*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **289**, 15 (1957).
45. *Bellamy L. J., Williams R. L.*, *J. Chem. Soc. (London)*, 1957, p. 861.
46. *Gerding H., Maarsen J. W.*, *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 374 (1958).
47. *Nortia T.*, *Suomen Kemistilehti*, **B32**, 83 (1959).
48. *Хачкуров Г. А.*, *Оптика и спектр.*, **8**, 40 (1960).
49. *Simon A., Schmidt W.*, *Z. Elektrochem.*, **64**, 737 (1960).
50. *Lippincott E. R., Welsh F. E.*, *Spectrochim. Acta*, **17**, 123 (1961).
51. *Stopperka K.*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **344**, 263 (1966).

52. Stopperka K., Z. Anorg. Allgem. Chem., **345**, 264 (1966).
53. Clarke J. H. R., Woodward L. A., Trans. Faraday Soc., **62**, 2226 (1966).
54. Zundel G., Z. Naturforsch., **23b**, 119 (1968).
55. Detoni S., Hadži D., J. Chim. Phys., **53**, 760 (1956).
56. Falk M., Giguere P. A., Can. J. Chem., **36**, 1680 (1958).
57. Giguere P. A., Falk M., Spectrochim. Acta, **16**, 1 (1960).
58. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **301**, 246 (1959).
59. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **303**, 39 (1960).
60. Simon A., Paetzold R., Z. Elektrochem., **64**, 209 (1960).
61. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **303**, 46 (1960).
62. Paetzold R., Roensch E., Z. Anorg. Allgem. Chem., **315**, 64 (1962).
63. Paetzold R., Amoulong H., Z. Anorg. Allgem. Chem., **317**, 166 (1962).
64. Paetzold R., Amoulong H., Z. Anorg. Allgem. Chem., **317**, 288 (1962).
65. Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **325**, 47 (1963).
66. Paetzold R., Aurich K., Z. Anorg. Allgem. Chem., **335**, 281 (1965).
67. Paetzold R., Friedrich Schiller University, Jena, частное сообщение по исследованию и интерпретации спектров селенонатов, 1964.
68. Paetzold R., Amoulong H., Ruzicka A., Z. Anorg. Allgem. Chem., **336**, 278 (1965).
69. Walrafen G. E., J. Chem. Phys., **36**, 90 (1962).
70. Walrafen G. E., J. Chem. Phys., **37**, 1468 (1962).
71. Sathianandan K., McCorry L. D., Margrave J. L., Spectrochim. Acta, **20**, 957 (1964).
72. Lorenzelli V., Gesmundo F., Lecomte J., J. Chim. Phys., **62**, 320 (1965).
73. Zundel G., Kunststoff-Rundschau, **15**, 166 (1968).
74. Daasch L. W., Smith D. C., Anal. Chem., **23**, 853 (1951).
75. Bellamy L. J., Beecher L., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 1701.
76. Bellamy L. J., Beecher L., J. Chem. Soc. (London), **1953**, 728.
77. Corbridge D. E. C., Lowe E. J., J. Chem. Soc. (London), **1954**, 493.
78. Corbridge D. E. C., Lowe E. J., J. Chem. Soc. (London), **1954**, 4555.
79. Corbridge D. E. C., J. Appl. Chem., **6**, 456 (1956).
80. Thomas L. C., Chem. Ind. (London), 198 (1957).
81. Tsuboi M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1351 (1957).
82. Ferraro J. R., Ziomek J. S., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1397 (1964).
83. Lovejoy R. W., Wagner E. L., J. Phys. Chem., **68**, 544 (1964).
84. Chittenden R. A., Thomas L. C., Spectrochim. Acta, **21**, 861 (1965).
85. Bergmann E. D., Littauer U. Z., Pinchas S., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 847.
86. Emeleus H. J., Haszeldine R. N., Paul R. C., J. Chem. Soc. (London), **1955**, 563.
87. Duval C., Lecomte J., Compt. Rend., **240**, 66 (1955).
88. Miller F. A., Wilkins C. H., Anal. Chem., **24**, 1253 (1952).
89. Duval C., Lecomte J., Mikrochim. Acta, 454 (1956).
90. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 231 (1958).
91. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 60 (1959).
92. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 246 (1961).
93. Thomas L. C., Chittenden R. A., Hartley H. E. R., Nature, **192**, 1283 (1961).
94. Steger E., Herzog K., Z. Anorg. Allgem. Chem., **331**, 169 (1964).
95. Chapman A. C., Thirlwell L. E., Spectrochim. Acta, **20**, 937 (1964).
96. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta, **20**, 467 (1964).
97. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta, **20**, 489 (1964).
98. Chittenden R. A., Thomas L. C., Spectrochim. Acta, **20**, 1679 (1964).
99. Кабачник М. И., Матрюкова Т. А., Матросов Е. И., Фишер Б., **6**, 691 (1965).

-
100. *Tsuboi M.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1351 (1957).
 101. *Ziomek J. S., Ferraro J. R., Peppard D. F.*, J. Mol. Spectr., **8**, 212 (1962).
 102. *Shimanouchi T., Tsuboi M., Kyogoku Y.*, in «The Structure and Properties of Biomolecules and Biological Systems», J. Dunchesne (ed.), Wiley, New York, 1964. p. 467.
 103. *Thomas L. C., Chittenden R. A.*, Spectrochim. Acta, **21**, 1905 (1965).
 104. *Землянский Н. И., Климовская Л. К.*, ЖОХ, **30**, 4056 (1960).
 105. *Braunholtz J. T., Hall G. E., Mann F. G., Sheppard N.*, J. Chem. Soc. (London), **1959**, 868.
 106. *Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.*, Опт. и спектр., **7**, 834 (1959).
 107. *Detoni S., Hadži D.*, Spectrochim. Acta, **20**, 949 (1964).

ВОДА

III. 1. СВОБОДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Молекула воды имеет нормальные колебания трех типов: симметричное валентное $\bar{\nu}_1$ и деформационное (ножничное) $\bar{\nu}_2$ колебания и антисимметричное валентное колебание $\bar{\nu}_3$. Формы нормальных колебаний молекулы воды изображены на рис. 10,

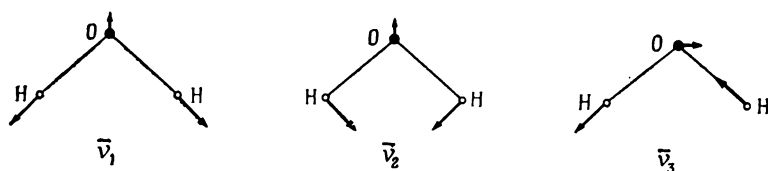


Рис. 10. Форма нормальных колебаний молекулы воды.

стрелками указаны направления смещения атомов в этих колебаниях, длины стрелок пропорциональны амплитудам колебаний. Так как молекула воды имеет симметрию типа C_{2v} , то ни одно из колебаний не является вырожденным. Каждое колебание сопровождается изменением дипольного момента молекулы, поэтому все они активны в ИК-спектре. В табл. 1 представлены

Таблица 1

ПОЛОСЫ КОЛЕБАНИЙ СВОБОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Молекула	$\bar{\nu}_1$, см^{-1}	$\bar{\nu}_2$, см^{-1}	$\bar{\nu}_3$, см^{-1}	Литература
H_2^{16}O	3657	1595	3756	[1, стр. 1164, табл. XI]
H_2^{18}O	3647	1586	3744	Расчетные данные [2]
D_2^{16}O	2671	1178	2788	[1, стр. 1164, табл. XI]
D_2^{18}O	$2657^a \pm 2$	1169 ± 2	2764 ± 5	[3]
HD^{16}O	$\bar{\nu}_{\text{OD'}}$ см^{-1}	$\bar{\nu}_{2\text{HDO'}}$ см^{-1}	$\bar{\nu}_{\text{OH'}}$ см^{-1}	—
	2727	1402	3707	[1, стр. 1164, табл. XI]; [4]

^a Данные получены из спектров комбинационного рассеяния.

частоты всех трех нормальных колебаний свободной молекулы воды. Более подробную информацию о нормальных колебаниях молекулы воды можно найти в литературе [5—7, 45, 46]*.

Таблица 2

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОБОДНОЙ
МОЛЕКУЛЫ H_2O

Свойство	Величина	Литература
Длина связи r_{OH}	0,965 Å	[8, стр. 96]
Валентный угол $2\gamma^a$	104,5°	[8, стр. 96]
Силовая постоянная в направлении связи	$8,256 \times 10^5$ дин/см ($8,256 \cdot 10^2$ Н/м)	[9] ^б
Дипольный момент μ	$1,84 \times 10^{-18}$ ед. (ГСЭ) ($6,13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)	[11, стр. 86]
Поляризуемость α_w	$1,48 \times 10^{-24}$ см ³	[6, стр. 295]
Ионизационный потенциал I_w	12,56 эВ ($20,11 \cdot 10^{-19}$ Дж)	[12, стр. 2649]

^а Здесь и в последующем величина валентного угла обозначена через 2γ , чтобы не создавать путаницы с обозначением поляризуемости.

^б Эта величина почти точно совпадает с силовой постоянной $8,23 \times 10^5$ дин/см ($8,23 \cdot 10^2$ Н/м), данной ранее Боннером [10].

Табл. 2 содержит основные физико-химические характеристики свободной молекулы воды.

III. 2. СВЯЗАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

III. 2. А. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ТИПЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Водородные связи, которые образует молекула воды с окружающими молекулами, приводят к уменьшению волновых чисел $\bar{\nu}_1$ и $\bar{\nu}_3$ валентных колебаний и увеличению волнового числа $\bar{\nu}_2$ ножничных колебаний этой молекулы по сравнению со свободной молекулой воды (ср. табл. 1 и 3).

Рассмотрим подробнее поведение двух полос валентных колебаний воды. Грэйнахер и сотр. [13] исследовали смесь воды с органическими растворителями, по-разному взаимодействующими с молекулами воды, а Аккерман [14] изучал поведение полос валентных колебаний молекулы воды в тех же условиях

* Ссылки на [45, 46] добавлены при переводе. — Прим. ред.

ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Молекула	Валентные колебания, см^{-1}		Обертонные ножничные колебания $2\bar{\nu}_2$, см^{-1}	Ножничное колебание + крутильное колебание, или $3\bar{\nu}_\beta$ (см. разд. III.2.Б), см^{-1}
	Свободные OH- или OD-группы	OH- или OD-группы с водородной связью		
1	2	3	4	5
H_2O	3650 КР [23]	3382 (3° C)	3290 [21]	2146 (3° C)
	3610 КР ^в [24]	3395 (19° C)	3225 (25° C) [23]	2128 (21° C)
	3613 КР [25]	3426 (60° C)		2092 (70° C)
			3225 { [27] [28]	
	3615 Рис. 11	3428 [13]		2128 [19]
	(всегда	3425 [21]		2110 [13]
	в виде слабого плеча)	3400 [22]		2120 [22]
	3590 (200° C)	3450 (25° C) [23]		2115 (25° C) [23]
		3450 [27, 28]		
	3625 (300° C) } [18] ^г	3420 (30° C)		
D_2O	3650 (374° C)	3450 (100° C)		
		3480 (200° C)		
		3520 (300° C)		
		3545 (374° C)		
HDO	2680 КР ^в [24]	2500 [15]	2435 [21]	1620 [22]
	2617 КР [25]	2550 [21]		
	(всегда	2500 [22]		
	в виде слабого плеча)			
HDO	Около	$\bar{\nu}_{\text{OH}}$		
	3615 Рис. 11	3405 [4]		
	(только	3420 [21]		
	в виде слабого плеча)	$\bar{\nu}_{\text{OD}}$		
		2520 [4]		
		2510 [21]		

^а Волновые числа полос в ИК-спектре в ранних работах приведены в статье Гигуэре и Соответствующие обзоры полос поглощения воды, наблюдаемых в спектрах комбинации Уолла и Хорнига [30].

^б В работах других авторов наблюдается только в спектрах комбинационного рассеяния.

^в Подробности об исследовании этого плеча в спектрах комбинационного рассеяния

^г В статье [18] эти полосы отнесены предположительно к $\bar{\nu}_1$ и $\bar{\nu}_2$. Это справедливо при разд. IV. 5.А).

Таблица 3

ЖИДКОЙ ВОДЫ ^a

Ножничное коле- бание $\bar{\nu}_2$, см^{-1}	Крутильное колебание $\bar{\nu}_\beta$, см^{-1}		Трансля- ционное колебание $\bar{\nu}_\sigma$, см^{-1}	$\bar{\nu}$ (см. разд. III.2.Б), см^{-1}
6	7	8	9	10
1649 (3° C) } 1646 (20° C) } [17] 1642 (70° C) } 1637 [13] 1640 [22] 1645 (25° C) [23] 1640 { [27] [28]	710 (10° C) [20] 710 [22] 705 [26] ~ 780 КР [27]	500 ^б [16] 450 ± 5 КР [27] (См. разд. III. 2.Б)	160 [16]	60 КР { [26] [27]
1220 [15] 1205 [22]	530 (10° C) [20] 530 [21] 525 [26] 550 КР [26]	360 ^б [16]	160 [16] 167 ± 5 [27]	60 КР { [26] [27]
1455 [4]				

Харвея [20, табл. II и III].

онного рассеяния (КР), можно найти у Гигуэре и Харвея [20], Вестона [24], Валрафена [26].

приведены в работе [24, табл. 3].

высоких температурах, когда водородные связи ослаблены, но не имеет места при 25° C (см.

в зависимости от температуры и концентрации раствора. Оба автора показали, что по мере усиления взаимодействия молекул воды с их окружением полоса антисимметричных валентных колебаний значительно сильнее смещается в сторону меньших волновых чисел, чем полоса симметричных колебаний. Поэтому такое взаимодействие ведет к сближению обеих полос воды вплоть до их полного слияния. Это явление будет в дальнейшем рассмотрено с других позиций в разд. IV.5.A.

Жидкая вода

Положение полос жидкой воды в ИК-спектре приведено в табл. 3. В отдельных случаях, за отсутствием полос в ИК-спектрах, приведены данные, полученные из спектров комбинационного рассеяния, которые в таблице помечены сокращенно КР. Все приведенные полосы весьма широкие, поэтому частоты и данные об их положении в спектре у различных авторов часто сильно различаются. Положение этих полос несколько зависит от температуры, как это показали раньше Фокс и Мартин [17] и совсем недавно Фишман и Сомагне [18]. К аналогичному выводу пришли Кросс и сотр. [31] и Вестон [24] в исследованиях спектров комбинационного рассеяния. В тех случаях, когда известна температура, при которой снимали спектры воды, ее значения приведены в табл. 3 в скобках.

Исследование полос поглощения молекулы HDO проводили в смеси H_2O и D_2O , при этом происходит быстрый обмен атомов H и D. Вследствие этого полосы OH-колебаний наблюдаются при добавлении небольшого количества H_2O в D_2O , а полосы OD-колебаний — при добавлении малого количества D_2O в H_2O *.

В спектре HDO, приведенном на рис. 11, в области между 3700 и 3000 см^{-1} обнаруживается полоса около 3410 см^{-1} с очень слабым плечом при 3615 см^{-1} . В спектре H_2O наблюдается широкая полоса с максимумом около 3420 см^{-1} ; также со слабым плечом около 3615 см^{-1} . Дополнительно в отличие от спектра HDO здесь обнаруживается четко выраженное плечо около 3250 см^{-1} . Наконец, полоса H_2O значительно больше уширяется с коротковолновой стороны по сравнению с соответствующей полосой HDO.

Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, полученными другими авторами (см. табл. 3). Сопоставление спектров H_2O и HDO позволило ряду авторов [21, 23, 24, 34] прийти к следующему заключению.

* Об анализе смеси H_2O и D_2O методом ИК-спектроскопии см. [32, 33].

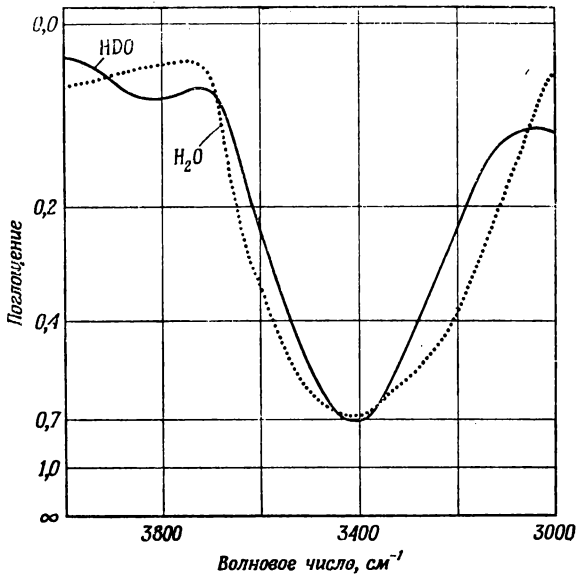


Рис. 11 Полосы поглощения воды при 25° С.
 H_2O ; — HDO (смесь 10 мол. % H_2O и 90 мол. % D_2O).

Если, как это предполагалось в прежних работах, две полосы поглощения молекулы H_2O (3420 и 3250 см^{-1}) относятся к колебаниям молекул воды, связанных в гидратной структуре двумя различными способами, то полоса 3250 см^{-1} должна также наблюдаться в спектре HDO . Так как этого не происходит, то эта полоса должна быть отнесена к обертому ножничного колебания $2\bar{\nu}_2$ молекулы H_2O ; при этом, как указывал Хорниг [34], возможен ферми-резонанс между колебаниями $2\bar{\nu}_2$ и $\bar{\nu}_1$.

Для жидкой воды полоса валентных колебаний OH , участвующих в водородной связи, расположена около 3420 см^{-1} . Это вызвано почти полным слиянием полос антисимметричных $\bar{\nu}_3$ и симметричных $\bar{\nu}_1$ колебаний молекулы воды вследствие их взаимодействия с окружающими молекулами, в данном случае с молекулами воды.

Наблюдающееся около 3615 см^{-1} слабое плечо нельзя приписать антисимметричному колебанию молекул H_2O , как это утверждается в отдельных работах, поскольку оно встречается в спектре как H_2O , так и HDO . Исходя из частоты этой полосы, ее можно отнести к колебанию свободных, т. е. не участвующих в водородных связях, OH -групп. Более детально этот вопрос обсуждается в разд. IV. 12 и IV. 5.

Таким образом, за исключением слабого плеча около 3615 см^{-1} , наблюдаемый контур полосы поглощения жидкой воды вызван различными колебаниями молекул воды, одинаковым образом связанных в гидратной структуре. Следует, однако, отметить, что в случае растворов электролитов, как мы увидим в разд. IV. 18, это не всегда будет иметь место.

Описанные выше свойства колебательного спектра воды позволяют построить следующую относительно простую схему исследования гидратной воды. При обнаружении ряда полос поглощения воды в области $3800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ необходимо прежде всего выяснить, вызваны ли они одним типом колебаний различным образом связанных молекул гидратной воды или разными типами колебаний одинаковым образом связанных молекул воды. В спорных случаях сомнения могут быть разрешены путем исследования образцов, гидратированных НДО.

III. 2. Б. ОГРАНИЧЕННЫЕ КРУТИЛЬНЫЕ И ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Ограниченные крутильные* и трансляционные колебания молекул воды возникают, когда молекулы воды образуют водородные связи. В соответствии с номенклатурой Пиментела и Мак-Клеллана [35] первое колебание обозначают $\tilde{\nu}_\beta$, второе — $\tilde{\nu}_\alpha$. Хотя полосы поглощения этих колебаний наблюдали многие авторы при исследовании как жидкой воды [16, 20**, 22, 26, 27**, 31], так и льда [20**, 31, 36, 37, 38**, 39**, 40—42], однако отнесение некоторых полос все же неоднозначно.

В связанном состоянии молекула воды имеет три типа крутильных колебаний. В спектре жидкой воды обнаруживаются две полосы, около 710 и 500 см^{-1} (табл. 3, столбцы 7 и 8), которые могут быть обусловлены колебаниями $\tilde{\nu}_\beta$ *** [26, 27]. В интерпретации второй из этих полос среди исследователей нет единого мнения. Так, Хорниг и др. [38] относят ее к комбинационному колебанию $\tilde{\nu}_\beta - \tilde{\nu}_\alpha$. Однако такое отнесение, по-видимому, неверно, так как в КР-спектрах при неупругом рассеянии нейтронов водой обе полосы проявляются с выигрышем в энергии [43, 44]. Другое объяснение полосы 500 см^{-1} дает Вестон [24].

* Автор имеет в виду повороты молекул воды относительно водородных связей; соответствующие колебательные движения называются либрационными. — *Прим. ред.*

** Эти работы содержат многочисленные ссылки на работы по рассматриваемому вопросу.

*** Уоллей и сотр. [40—42] исследовали тонкую структуру этих полос в спектре различных кристаллических модификаций льда и приписали ее появление межмолекулярному взаимодействию в кристалле.

Полоса поглощения около 170 см^{-1} в спектре жидкой H_2O (табл. 3, столбец 9) была отнесена Кроссом и сотр. [31]* к ограниченным трансляционным колебаниям молекул воды, т. е. колебаниям водородных связей $\bar{\nu}_\sigma$. Это отнесение было принято и всеми другими авторами. Валрафен [27], изучавший зависимость от температуры интенсивности этих полос, обнаружил, что интенсивность убывает с ростом температуры, как и следовало ожидать из сделанного отнесения рассматриваемых полос. Аналогичный результат был получен им для полосы при 60 см^{-1} .

По поводу отнесения полосы около 60 см^{-1} , обнаруженной в спектре комбинационного рассеяния жидкой H_2O и D_2O (табл. 3, столбец 10), многими авторами были выдвинуты различные предположения (ср. с [39] и в особенности с [26, 27]).

При изучении спектров поглощения жидкой H_2O многие исследователи обнаруживали полосу около 2110 см^{-1} (см. табл. 3, столбец 4 и рис. 90), которую почти всегда приписывали комбинационному колебанию $\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_\beta$ (ножничное колебание плюс крутильное колебание). Тем не менее Хорниг и сотр. [38] предположили, что эта полоса должна быть отнесена ко второму обертому крутильного колебания, т. е. $3\bar{\nu}_\beta$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Benedict W. S., Gailar N., Plyler K.*, J. Chem. Phys., **24**, 1139 (1956).
2. *Gompertz G., Orville-Thomas W. J.*, J. Phys. Chem., **63**, 1331 (1959).
3. *Pinchas S., Halmann M.*, J. Chem. Phys., **31**, 1692 (1959).
4. *Waldron R. D.*, J. Chem. Phys., **26**, 809 (1957).
5. *Herzberg H.*, Molekular Spectra and Molekular Structure, Vol. 2, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1962. Есть перевод 1-го издания. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
6. *Волькенштейн М. В.*, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955.
7. *Накамото К.*, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», М., 1966.
8. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. Есть перевод 1-го издания. Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
9. *Strey G.*, Ph. D. Thesis, Munich University (under Prof. J. Brandmueller), 1964.
10. *Bonner L. G.*, Phys. Rev., **45**, 458 (1934).
11. *Smith J. W.*, Electric Dipole Moments, Butterworths, London and Washington, D. C., 1955.

* Несмотря на то что из исследования [31] спектров комбинационного рассеяния следует, что жидкая H_2O при 40°C обладает полосой около 200 см^{-1} , а жидкая D_2O при 50°C — полосой около 190 см^{-1} , эти авторы все же отмечают: «...отсутствует четкий максимум полосы, частота указана приближенно».

12. *Hodgman C. D.* (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th Ed., Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1961.
13. *Greinacher E., Luettke W., Mecke R.*, *Z. Elektrochem.*, **59**, 23 (1955).
14. *Ackermann T.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **42**, 119 (1964).
15. *Plyler E. K., Williams D.*, *J. Chem. Phys.*, **4**, 157 (1936).
16. *Cartwright C. H.*, *Phys. Rev.*, **49**, 470 (1936).
17. *Fox J. J., Martin A. E.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A174**, 234 (1940).
18. *Fishman E., Saumagne P.*, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3671 (1965).
19. *Lecomte J.*, *J. Chim. Phys.*, **50**, C53 (1953).
20. *Giguere P. A., Harvey K. B.*, *Can. J. Chem.*, **34**, 798 (1956).
21. *Булакин М. О.*, *Оптика и спектроскопия*, **2**, 557 (1957).
22. *Falk M., Giguere P. A.*, *Can. J. Chem.*, **35**, 1195 (1957).
23. *Walrafen G. E.*, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1035 (1962).
24. *Weston R. E., Jr.*, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1257 (1962).
25. *Schultz J. W., Hornig D. F.*, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2131 (1961).
26. *Walrafen G. E.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3249 (1964).
27. *Walrafen G. E.*, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1546 (1966).
28. *Senior W. A., Thompson W. K.*, *Nature*, **205**, 170 (1965).
29. *Thompson W. K.*, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2635 (1965).
30. *Wall T. T., Hornig D. F.*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2079 (1965).
31. *Cross P. C., Burnham J., Leighton R. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1134 (1937).
32. *Oostens J., Fripiat J. J.*, Beckman Rept., ed. Beckman Instruments, GmbH München, Heft **4**, 8 (1959).
33. *Mahadevan E. G.*, *Analyst*, **92**, 717 (1967).
34. *Hornig D. F.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3119 (1964).
35. *Пиментел Д., Мак-Клеллан А. Л.*, *Водородная связь*, изд-во «Мир», М., 1967.
36. *Гросс Е. Ф., Вальков В. И.*, *ДАН СССР*, **74**, 453 (1950).
37. *Гросс Е. Ф., Вальков В. И.*, *ДАН СССР*, **81**, 761 (1951).
38. *Hornig D. F., White H. F., Reding F. P.*, *Spectrochim. Acta*, **12**, 338 (1958).
39. *Ockmann N.*, *Advan. Phys.*, **7**, 199 (1958).
40. *Bertie J. E., Whalley E.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1637 (1964).
41. *Bertie J. E., Whalley E.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1646 (1964).
42. *Taylor M. J., Whalley E.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1660 (1964).
43. *Larsson K. E., Dahlborg U.*, *Reactor Sci. Tech.*, **16**, 81 (1962).
44. *Hughes D. J., Palevsky H., Kley W., Tunkelo E.*, *Phys. Rev.*, **119**, 872 (1960).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

45. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.*, *Колебательные спектры многоатомных молекул*, «Наука», М., 1970.
46. *Габричадзе З. А.*, *Оптика и спектроскопия*, **19**, 575 (1965).

ГИДРАТАЦИЯ СОЛЕЙ

Прежде чем обратиться к полосам поглощения гидратной воды, мы рассмотрим полосы колебаний анионов [1—3]. В дальнейшем термином «анион» будем обозначать отрицательно заряженную функциональную группу, находящуюся в полимерной сетке, например ион $-\text{SO}_3^-$.

IV.1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АНИОНОВ В СОЛЯХ

Отнесение полос валентных колебаний анионов (см. гл. V, табл. 11, столбец 6) приводит к следующим результатам.

Результат 1. В анионах $-\text{S}(\text{O})_3^-$, $-\text{Se}(\text{O})_3^-$ и $-\text{P}(\text{O})_3^{2-}$ присутствуют три, а в анионах $-\text{Se}(\text{O})_2\text{S}^-$, $-\text{P}(\text{O})_2\text{S}^{2-}$ и $-\text{P}(\text{O})(\text{NH})^-$ — две почти равноценные кислородные связи.

В соответствии с этим заряд равномерно распределен по связям XO [3]. Однако эти связи идентичны только в том случае, когда анионы находятся в изолированном состоянии. Как будет показано в следующем разделе, при присоединении катионов к этим анионам последние несколько поляризуются. В некоторой степени связи PH и PS тоже принимают участие в общем сопряжении связей в анионах (см. разд. V.1. А).

IV.2. СНЯТИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ АНТИСИММЕТРИЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ

КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ $-\text{S}(\text{O})_3^-$ и $-\text{Se}(\text{O})_3^-$

ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КАТИОНАМИ

Экспериментальные данные

Положение полос валентных колебаний иона $-\text{S}(\text{O})_3^-$ различных солей полистиролсульфоновой кислоты дано в табл. 4

Таблица 4

ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОС ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ИОНА $-\text{SO}_3^-$
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ КАТИОНА

Катион	Валентные колебания иона $-\text{SO}_3^-$, см^{-1}		Расщепление полосы из-за снятия выро- ждения колебаний, см^{-1}	Ионный радиус по данным работы [4], \AA	E_K , ^б ед. СГСЭ заряда \times $\times \text{см}^{-2} \times 10^6$
	симме- тричное	антисимме- тричное ^а			
1	2	3	4	5	6
Li^+	1030	1134 1203	69	0,68	3,18
Na^+	1042	1188 1226	38	0,97	2,08
K^+	1037	1191 1223	32	1,33	1,36
Rb^+	1036	1194 1219	25	1,47	1,18
Cs^+	1031	1194 1219	25	1,67	0,98
Be^{2+}	1044	1160 1269	109	0,35	11,9
Mg^{2+}	1052	1170 1229	59	0,66	6,58
Ca^{2+}	1040	1169 1223	54	0,99	4,05
Sr^{2+}	1044	1179 1227	48	1,12	3,45
Ba^{2+}	1039	1169 1204	35	1,34	2,70
Al^{3+}	1039	1151 1269	118	0,51	12,8
Ga^{3+}	1032	1148 1261	113	0,62	10,6
In^{3+}	1035	1141 1251	110	0,81	7,78
Tl^{3+} ^в	(1035)	(1145) (1216)	(71)	0,95	6,40
Sc^{3+}	1040	1137 1268	131	0,81	7,78
Y^{3+}	1041	1138 1257	119	0,92	6,60
La^{3+}	1039	1145 1228	83	1,14	5,04
Ce^{3+}	1040	1143 1228	85	1,07	5,50
Gd^{3+}	1041	1143 1242	99	0,94 ^г	6,48
Zr^{4+}	1032	1138 1287	149	0,79	10,7
Hf^{4+}	1031	1150 1285	135	0,78	10,8
Mn^{2+}	1042	1149 1223	74	0,80	5,27
Co^{2+}	1039	1150 1227	77	0,72	5,96
Ni^{2+}	1039	1150 1222	72	0,69	6,23
Cu^{2+}	1038	1148 1239	91	0,72	5,96
Zn^{2+}	1037	1140 1262	122	0,74	5,78
Fe^{3+}	1036	1143 1273	130	0,64	10,2

^а Две полосы антисимметричных валентных колебаний обусловлены снятием вырождения за счет изменения симметрии группы.

^б 1 ед. СГСЭ заряда $= 3,33566 \cdot 10^{-10}$ Кл (в единицах СИ).

^в В образце имеется примесь $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ (см. разд. IV. 20), поэтому значения указанных величин приведены в скобках.

^г Частное сообщение Уиста (Weast), главного редактора издания «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio.

(спектры на рис. 12—15). Максимальная экспериментальная ошибка в определении положения полос поглощения составляет $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ в случае симметричных валентных колебаний $\bar{\nu}_s$ и $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ для компонент в случае дублетного расщепления полосы. С целью дальнейшего обсуждения положения этих полос была рассчитана для каждого катиона относительная напряженность кулоновского поля, воздействующего на ион $-\text{SO}_3^-$. Расчетные величины напряженности поля E_K представлены в последнем столбце табл. 4. Величина $(1-A)E_K$ выражает напряженность электрического поля катиона в точке располо-

жения ядра атома кислорода в ионе $-\text{S} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$, к которому

присоединен катион (рис. 17, а). В разд. IV.3 будет показано, что катион всегда присоединен к одному вполне определенному атому кислорода этого аниона. Коэффициент $1-A$, который является постоянным для каждого определенного иона, учитывает эффект экранирования заряда иона электронами. Величины E_K рассчитывали по формуле Кулона, причем за расстояние между катионом и ядром кислорода была принята сумма радиуса катиона и ковалентного радиуса атома кислорода.

На основе данных, приведенных на рис. 12—15 и в табл. 4, можно сделать следующие выводы.

Результат 2. Волновое число симметричных валентных колебаний $\bar{\nu}_s$ иона $-\text{SO}_3^-$ (около 1040 см^{-1}) мало зависит от катиона (табл. 4, столбец 2).

Результат 3. В области 1200 см^{-1} вместо полосы антисимметричных валентных колебаний $\bar{\nu}_{as}$ иона $-\text{SO}_3^-$ всегда наблюдается дублет*, величина расщепления которого значительно возрастает по мере высушивания пленок.

Результат 4. Сравнение столбцов 4 и 6 (табл. 4) показывает, что величина расщепления полосы при 1200 см^{-1} тем больше, чем сильнее действие поля катиона на анион, что наблюдается для всех групп катионов. Более того, ионы переходных элементов вызывают дополнительный эффект.

Результат 5. Хотя электростатическое воздействие ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на анион слабее, чем иона Mg^{2+} (столбец 6), расщепление полос около 1200 см^{-1} значительно больше в случае первых ионов (ср. рис. 12, а и рис. 14).

Результат 6. Катион со слабым полем, например Rb^+ (рис. 12, а), вызывает лишь незначительное расщепление ука-

* Полоса плоскостного скелетного колебания бензольного кольца при 1128 см^{-1} (табл. I приложения) всегда перекрыта полосой с меньшим волновым числом максимума.

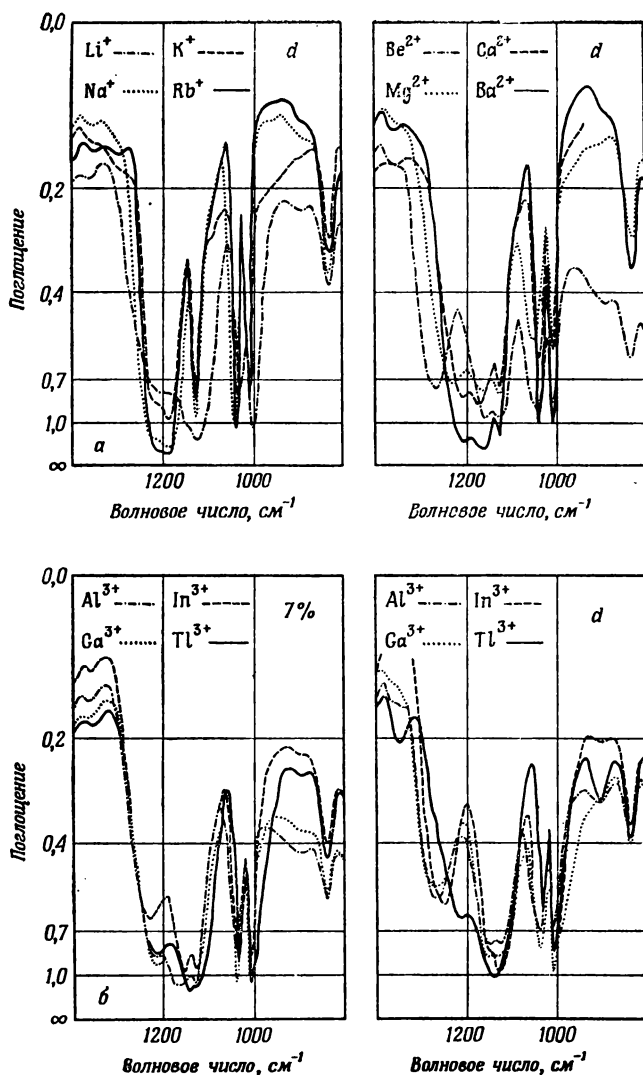


Рис. 12. ИК-спектры поглощения солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

а — полностью высушенные пленки солей Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} ;
 б — пленки солей Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} (с примесью $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$ -групп; см. разд. IV.20)
 при 7% относительной влажности и после полного высушивания образцов (d).

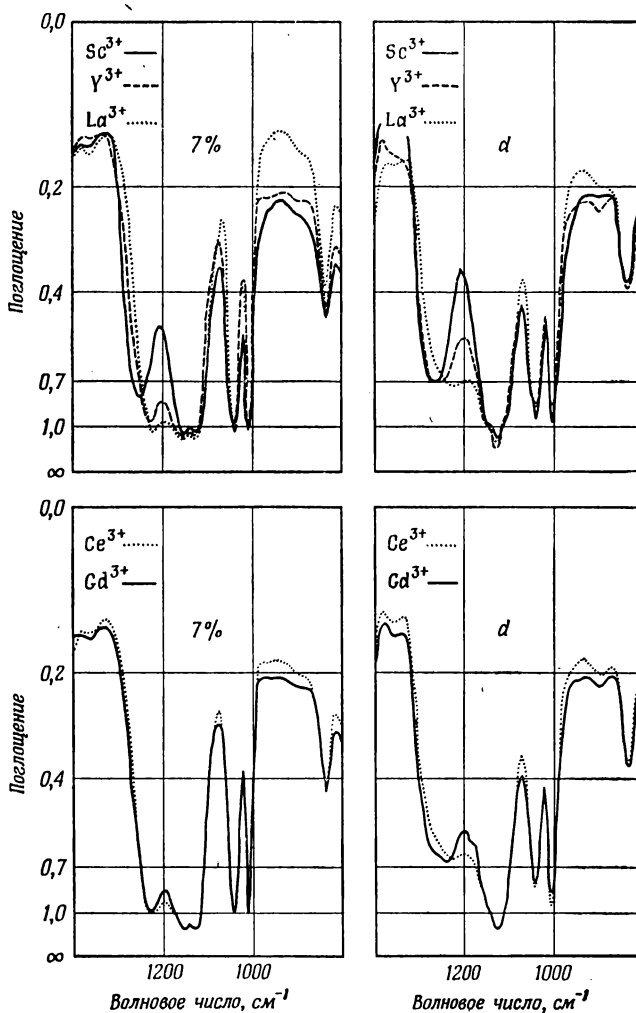


Рис. 13. ИК-спектры поглощения солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Полностью высушенные пленки (*d*) и гидратированные при 7% относительной влажности.

занной полосы. Это особенно заметно при сильной гидратации соли Na⁺ на рис. 1, *d*, *e*, где эта полоса лежит около 1200 см⁻¹. При расщеплении высокочастотная компонента расположена всегда выше 1200 см⁻¹, тогда как низкочастотная компонента находится ниже этой частоты.

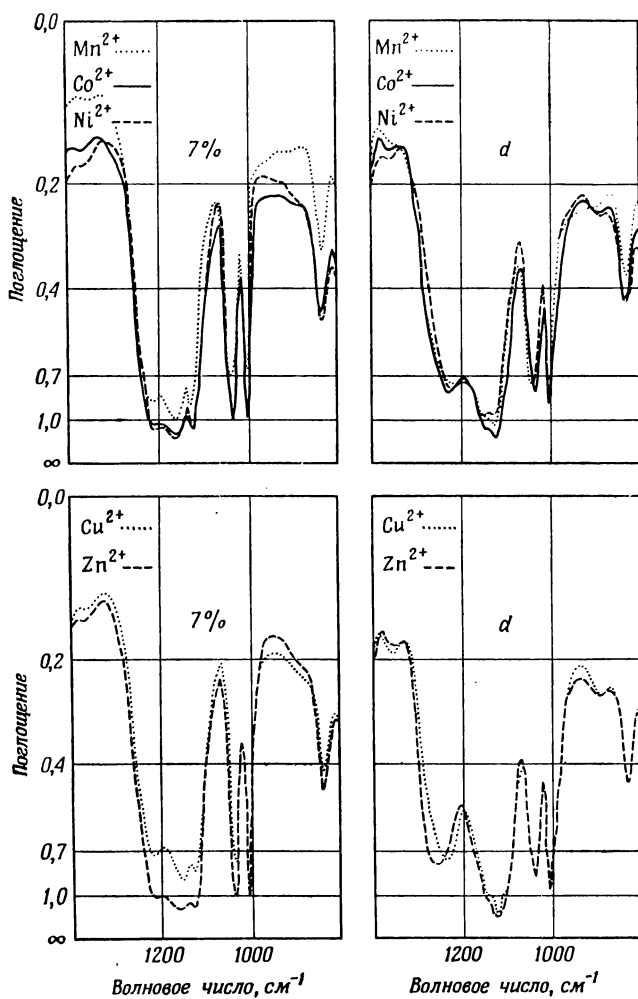


Рис. 14. ИК-спектры поглощения солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Полностью высушенные пленки (*d*) и гидратированные при 7% относительной влажности.

Данные, представленные на рис. 16, приводят к следующему выводу.

Результат 7. Полоса антисимметричного валентного колебания $\bar{\nu}_{as}$ иона $-\text{SeO}_3^-$ при 909 см^{-1} в случае соли Na^+ расщепляется слабо. Значительное расщепление этой полосы наблюдается для полностью высушенной соли Sc^{3+} .

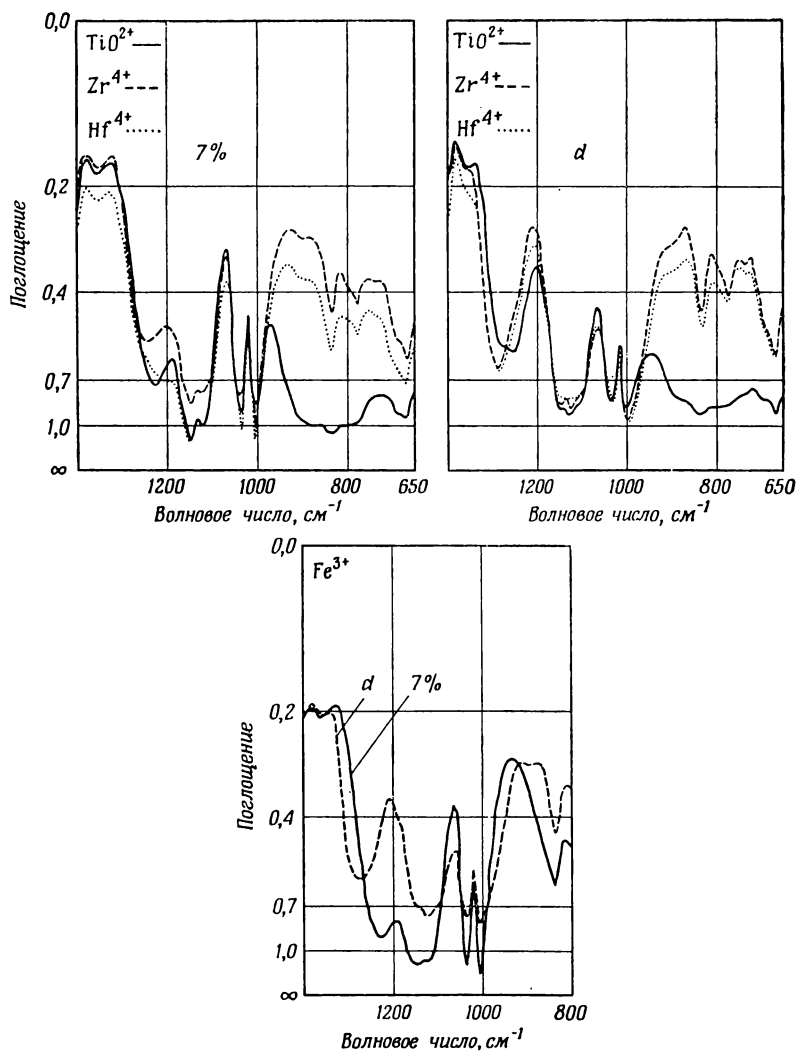


Рис. 15. ИК-спектры поглощения солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Полностью высушенные пленки (*d*) и гидратированные при 7% относительной влажности.

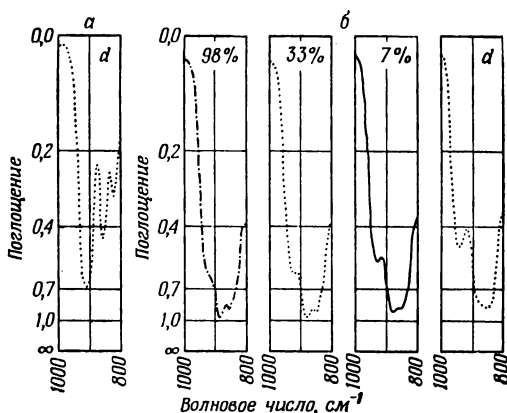


Рис. 16. Соли полистиролселеноновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

а — пленка полностью высушенной натриевой соли; *б* — пленка соли Se^{3+} при различной относительной влажности.

Интерпретация расщепления полосы

Структура ионов $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^-$ и $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{Se}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^-$. Симон и Кригс-

ман [5] исследовали ион CH_3SO_3^- , Зиберт [6] изучал ионы HOSO_3^- и FSO_3^- , а Симон и Шмидт [7] — ион HSO_3^- . Зиберт, Симон и Шмидт нашли, что в большинстве случаев присутствуют ионы с тремя идентичными SO -связями, т. е. ионы $-\text{SO}_3^-$ имеют пирамидальную структуру с локальной симметрией C_{3v} .

Такой же тип симметрии имеет группа $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{Se}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^-$ в ионе

$\text{CH}_3\text{OSeO}_3^-$ [8].

Антисимметричное валентное колебание группы с локальной симметрией C_{3v} является дважды вырожденным. В случае нарушения симметрии вырождение антисимметричных валентных колебаний снимается и вместо одной обнаруживаются две полосы (см. также [9]).

Снятие вырождения такого рода может быть вызвано также присоединением иона $-\text{SO}_3^-$ к другой группе. В качестве примера можно привести работу Зиберта [6] по исследованию ионов NH_2SO_3^- и $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, для которых он обнаружил расщепление полосы антисимметричных валентных колебаний $-\text{SO}_3^-$ группы.

В нашем случае расщепление полос лишь в незначительной степени обусловлено нарушением симметрии вследствие присоединения анионов к бензольному кольцу, что следует из результатов 3, 4 и в особенности 6. Если бы причиной снятия вырождения было присоединение аниона к бензольному кольцу, то расщепление полосы не зависело бы от степени гидратации или природы катиона. Более того, это расщепление оставалось бы таким же по величине даже в случае катионов со слабым электростатическим воздействием.

Таким образом, все указывает на то, что именно присутствие катиона снимает вырождение. С одной стороны, это может быть вызвано участием массы катиона в колебании $-\text{SO}_3^-$ -иона. С другой стороны, взаимодействие между катионом и анионом, и в особенности влияние электростатического поля катиона на анион, может нарушить локальную симметрию и тем самым снять вырождение.

В столбцах 4 и 6 табл. 4 приведены данные для Zr^{4+} - и Hf^{4+} -солей*. По силе электростатического воздействия эти два катиона почти не отличаются друг от друга. Различие в величине расщепления полосы колебаний аниона для этих катионов составляет лишь 10%, тогда как масса иона Hf^{4+} почти вдвое больше, чем масса иона Zr^{4+} . Отсюда следует, что масса иона играет лишь второстепенную роль в снятии вырождения.

Итак, вырождение антисимметричного валентного колебания ионов $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{SeO}_3^-$ снимается в результате взаимодействия катиона и аниона, причем основной причиной этого является эффект воздействия электростатического поля катиона на анион. Это подтверждается результатом 4, согласно которому величина расщепления полосы колебаний зависит от напряженности электростатического поля катиона.

Сравнение рис. 12, а и 13 с рис. 16 дает

Результат 8. Величина расщепления полосы антисимметричных колебаний для натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты составляет 38 см^{-1} , в то время как в случае натриевой соли полистиролселеноновой кислоты эта полоса вообще не расщепляется. В спектре Sc^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты

* При растворении TiCl_4 в воде образуются ионы титанила, которые обнаруживаются в спектре пленок, обработанных таким раствором. В спектре этих пленок наблюдается широкая, очень интенсивная полоса около 700 см^{-1} (рис. 15), которая в соответствии с работами Барраклоу и сотр. [10], а также Денике и Вейдлейна [11] должна быть отнесена к валентному колебанию группы $\text{Ti}=\text{O}^{2+}$. Чтобы выяснить, возникает ли аналогичная ситуация в случае растворов солей Zr^{4+} и Hf^{4+} , мы исследовали спектры соответствующих пленок в области вплоть до 400 см^{-1} . Так как в спектрах не было обнаружено никаких полос, которые могли быть отнесены к колебанию ионов окислов названных металлов, можно с уверенностью сказать, что мы имели дело только с чистыми катионами Zr^{4+} и Hf^{4+} .

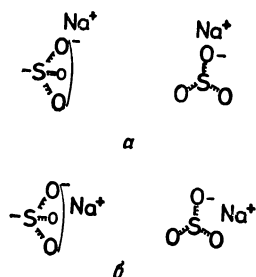


Рис. 17. Возможные варианты расположения катиона относительно атомов кислорода иона $-\text{SO}_3^-$.

расщепление данной полосы равно 131 см^{-1} , тогда как в спектре той же соли полистиролселеноновой кислоты при аналогичных условиях величина расщепления составляет лишь 80 см^{-1} . Другими словами, величина расщепления полосы значительно больше для солей полистиролсульфоновой кислоты, чем для солей полистиролселеноновой кислоты.

Это станет понятным при детальном рассмотрении процесса снятия вырождения. Как известно, например, из экспериментов по рефракции Фаянса и Жюса [12], анионы поляризуются под воздействием поля катионов. Если катион связывается с ионом $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$ несимметрично (см. разд. IV.3 и рис. 17), то поле катиона нарушает характер сопряжения связей в этих анионах таким образом, что тип «локальной» симметрии изменяется с C_{3v} на C_s и соответственно снимается вырождение колебательных уровней.

Это объясняет зависимость величины расщепления полосы от напряженности электростатического поля катиона, поскольку, чем сильнее поле, тем более поляризованным оказывается анион. Однако если имеет место такой механизм взаимодействия противоионов, то величина расщепления должна быть тем больше, чем больше поляризуемость аниона. Результат 8 станет понятным, если предположить, что ион $-\text{SO}_3^-$ имеет большую поляризуемость, чем ион $-\text{SeO}_3^-$.

С этой точки зрения снятие вырождения непосредственно зависит от взаимодействия типа ион—индуцированный диполь между катионом и анионом, в частности от взаимодействия между катионом и индуцированным им диполем в анионе (см. разд. IV.3). В то же время наблюдаемые особенности поведения в спектре солей Cu^{2+} и Zn^{2+} (результат 5) говорят о том, что и другие типы взаимодействия противоионов также вносят существенный вклад в механизм снятия вырождения. Что касается

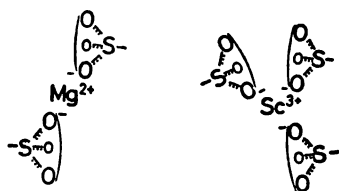


Рис. 18. Перекрестное связывание анионов катионами.

ион-ионного взаимодействия, то оно не играет заметной роли, так как не изменяет структуры аниона.

Ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} являются ионами переходных элементов. Наличие d -электронов в этих ионах вызывает сильное взаимодействие ковалентного характера между ними и ионами $-\text{SO}_3^-$. Природа такого взаимодействия будет обсуждаться ниже при рассмотрении взаимодействия ионов с молекулами гидратной воды в разд. IV. 10. Влияние ковалентного взаимодействия между катионом и анионом на структуру последнего очевидным образом приводит к расщеплению полос антисимметричных колебаний, что объясняет результат 5.

На первый взгляд, если не принимать во внимание некоторые исключения, кажется возможным установить количественную зависимость между величиной расщепления полосы, с одной стороны, и электростатическим полем катиона и поляризуемостью аниона, с другой стороны. В свое время Дешиус [13] разработал теорию такого типа расщепления полос сульфатных ионов.

Однако при рассмотрении взаимодействия противоионов следует иметь в виду, что многовалентные катионы перекрестно связывают анионы (рис. 18). В результате этого электростатическое поле одного аниона ослабляет воздействие поля катиона на другой анион, что известно из работ по ионным кристаллам (коэффициент Маделунга). К этому же выводу можно прийти, сравнивая величины расщепления полос соответствующих солей и электростатического поля катиона E_K . Если, например, сделать такое сопоставление для одно- и двухвалентных катионов (табл. 4), то можно заметить, что для одновалентных катионов отношение величины расщепления к E_K оказывается больше. Это вполне объяснимо, если учесть, что на взаимодействие двух противоионов в случае двухвалентного катиона влияет присутствие еще одного аниона. Если мы далее сравним, например, величины расщепления и E_K для Be^{2+} и Al^{3+} с соответствующими величинами для In^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} , то увидим, что отношение этих величин меньше в случае ионов Be^{2+} и Al^{3+} . Это также можно объяснить тем, что из-за малости радиусов последних катионов ослабление электростатического воздей-

ствия катиона на один из его анионов в присутствии других его анионов для Be^{2+} и Al^{3+} наиболее велико. Таким образом, в случае многовалентных катионов значительную роль играет взаимное влияние анионов.

Следует отметить еще одну трудность, возникающую при теоретическом рассмотрении вопроса: несмотря на интенсивное высушивание, зачастую остается некоторое количество связанной с катионом воды, присутствие которой заметно влияет на расщепление полосы (см. разд. IV.15). Поэтому в настоящее время мы не можем вывести количественное выражение наблюдаемого эффекта расщепления полосы в результате снятия вырождения, однако сам факт его существования приведет нас в дальнейшем к весьма интересным выводам.

Подводя итог, мы заключаем, что вырождение антисимметричных валентных колебаний ионов $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{SeO}_3^-$ снимается благодаря воздействию электростатического поля катиона; при этом наблюдаемое расщепление полосы тем больше, чем больше электростатическое поле катиона и поляризуемость аниона. Причиной снятия вырождения является несимметричная поляризация анионов и, как следствие этого, нарушение характера сопряжения химических связей, что обусловлено взаимодействием типа ион — индуцированный диполь между катионом и анионом.

Другие типы взаимодействия противоионов приводят к увеличению расщепления полосы лишь в той мере, в какой они изменяют структуру аниона, как это происходит, например, в случае взаимодействия ковалентного типа.

IV. 3. МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ КАТИОНА ОТНОСИТЕЛЬНО АТОМОВ КИСЛОРОДА В ИОНАХ $-\text{SO}_3^-$ И $-\text{SeO}_3^-$

Как уже неоднократно упоминалось в предыдущем разделе, поле катионов снимает вырождение антисимметричных валентных колебаний путем асимметричной поляризации анионов, в результате чего происходит замена локальной симметрии структуры аниона типа C_{3v} на симметрию типа C_s . Такой механизм снятия вырождения наводит на мысль об асимметричном связывании катиона с анионом.

На рис. 17, а, б представлены два возможных варианта связывания катиона с анионом. Катион может быть расположен у одного из атомов кислорода иона $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$ либо между двумя такими атомами. Путем логических рассуждений можно сделать правильный выбор между двумя этими возможностями. Если катион расположен не около одного атома кислорода иона $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$, то он должен находиться между двумя атомами кислорода на равном расстоянии от них.

Однако в силу того, что катион может находиться с равной вероятностью между любой парой из трех атомов кислорода аниона, необходимо предположить, что он расположен на одинаковом удалении от всех атомов кислорода, что соответствует симметричному положению относительно аниона. Известно, однако, что последнее не имеет места, поэтому катион должен располагаться около одного из атомов кислорода, как это показано на рис. 17, а.

Присоединение двух катионов к одному иону $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$ также привело бы к нарушению локальной симметрии C_{3v} . Однако такое присоединение двух катионов к одному иону $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$ исключается требованием электрической нейтральности комплекса противоионов, так как анионы одновалентны. Тем не менее следует предположить, что группы $-\text{SO}_3\text{M}^+$ обращены друг к другу одновалентными катионами, в особенности если они не гидратированы. Это невозможно показать на основе экспериментальных данных для солей одновалентных катионов, однако данные, приведенные ниже, доказывают наличие перекрестного связывания ионов $-\text{SO}_3^-$ многовалентными ионами.

На первый взгляд, исходя из рассмотрения энергии взаимодействия противоионов, кажется весьма странным асимметричное связывание катиона с ионами $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$. Однако оно становится понятным с учетом поляризации аниона катионом. Взаимодействие катиона с индуцированным им дипольным моментом аниона приводит наряду с ион-ионным взаимодействием к дополнительному выигрышу энергии при присоединении катиона. Если принять во внимание, что поляризуемость связи максимальна в направлении этой связи, энергия взаимодействия катиона и аниона с учетом воздействия поля катиона на отдельную связь SO или SeO оказывается наибольшей тогда, когда катион присоединен к атому кислорода в направлении связи ХО . В этих условиях энергия взаимодействия противоионов значительно больше, чем в случае слабого воздействия катиона на каждую из трех связей аниона без значительной поляризации их. Таким образом, рассмотренное энергетическое преимущество взаимодействия также является аргументом в пользу наблюдаемого асимметричного присоединения катиона к аниону.

Во всех случаях, где наблюдалось значительное расщепление полос антисимметричных валентных колебаний (рис. 12—15), мы приходим к следующему выводу.

Результат 9. При малой степени гидратации в области 1200 см^{-1} не существует нерасщепленных полос, что особенно ярко проявляется в случае четырехвалентных ионов Zr^{4+} и Hf^{4+}

(рис. 15). Это означает, что нет полос антисимметричных валентных колебаний анионов, вырождение которых не было бы снято присутствием катионов.

Следовательно, при низкой степени гидратации катион оказывается непосредственно вблизи каждого аниона $-\text{SO}_3^-$. Если это оказывается возможным для четырехвалентных катионов, несмотря на возможные стерические препятствия, то же должно происходить и в случае катионов более низкой валентности, как это показано на рис. 18, где анионы перекрестно связаны многовалентными катионами.

Перекрестное связывание анионов многовалентными катионами может играть существенную роль в некоторых биологических системах. Известно, например, уменьшение проницаемости биологических мембран [14—17] под действием ионов Ca^{2+} , что, возможно, вызвано перекрестным связыванием функциональных групп этих мембран. Таким образом можно объяснить образование в присутствии ионов Ca^{2+} гигантских макромолекул [18]*.

Подводя итог, мы видим, что катион присоединяется к иону $-\text{SO}_3^-$ или $-\text{SeO}_3^-$ асимметрично и располагается у одного из трех атомов кислорода. Каждый анион оказывается связанным с определенным катионом, в результате чего многовалентные катионы перекрестно связывают анионы между собой. Такое перекрестное связывание функциональных групп многовалентными катионами, в особенности Ca^{2+} , может играть существенную роль в биологических системах.

IV. 4. ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛОС ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ АНИОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

В разд. IV. 1—IV. 3 было показано, какую богатую информацию дает изучение поведения полос анионов. Разд. IV. 2 и IV. 3 касались главным образом снятия вырождения антисимметричных колебаний ионов $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{SeO}_3^-$. Все эти данные обобщены в табл. 5.

а) Снятие вырождения колебаний.

Изучение вырождения колебаний в зависимости от степени гидратации дает нам важную информацию. Известно, что дважды вырожденными колебаниями обладает ион с осью симмет-

* Возможно, что двухвалентные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и другие играют существенную роль в связывании анионов фосфатных групп и стабилизируют структуру нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов; к последним относятся такие важные биологические объекты, как, например, вирусные или рибосомные частицы. Однако нужно иметь в виду, что сохранение нативной структуры биологических объектов определяется не только этими, но и целым рядом других факторов. — *Прим. ред.*

Таблица 5

ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИОНООБМЕННИКОВ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

Анион	Рис.	Раздел	Полосы поглощения пленок, гидратированных при относительной влажности больше 90%	Полосы поглощения полностью высушенных пленок
1	2	3	4	5
$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{S}-\text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$	12—15	IV. 1—3 IV. 15 IV. 4, а	Около 1140 см ⁻¹ симметричное SO-валентное колебание	Около 1140 см ⁻¹
	15 Zr ⁴⁺ - и Hf ⁴⁺ -соли	IV. 4, д	Дублет около 1200 см ⁻¹ антисимметричное валентное колебание (вырождение снято)	Усиление расщепления ^а
$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{Se}-\text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$	4, в, г 16	IV. 4, б IV. 1—3 IV. 4, а	855 см ⁻¹ симметричное SeO-валентное колебание	860 см ^{-1а}
			Около 899 см ⁻¹ Дублет в Sc ³⁺ -соли	909 см ⁻¹ Увеличение расщепления
$\left(\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ -\text{P}-\text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{2-}$	21	IV. 4, б	1212 см ⁻¹ антисимметричное PO-валентное колебание	1218 см ⁻¹ дублет
	21	IV. 4, д	1032 см ⁻¹ симметричное PO-валентное колебание	1037 см ⁻¹
$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{Se}-\text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$	19	IV. 4, в	Гидратация D ₂ O 803 см ⁻¹	Гидратация H ₂ O 803 см ⁻¹
			776 см ⁻¹	Только широкая полоса около 803 см ⁻¹
			776 см ⁻¹ в виде слабого плеча	антисимметричное SeO-валентное колебание

Продолжение

Анион	Рис.	Раздел	Полосы поглощения пленок, гидратированных при относительной влажности больше 90%	Полосы поглощения полностью высушенных пленок
1	2	3	4	5
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—P—O—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}^-$	6, г	IV. 4, б	$1045 \text{ см}^{-1} \leftarrow 1056 \text{ см}^{-1}$ симметричное РО-валентное колебание $1162 \text{ см}^{-1} \leftarrow 1183 \text{ см}^{-1}$ антисимметричное РО-валентное колебание	
	26 20	— IV.4, г	$2313 \text{ см}^{-1} \leftarrow 2304 \text{ см}^{-1}$ РН-валентное колебание Гидратация D_2O 969 см^{-1} Гидратация H_2O 969 см^{-1} Полоса исчезает по мере высушивания образца Возможно, РН-деформационное колебание	

^а Стрелка \rightarrow указывает, что наблюдаемые изменения вызваны присоединением катиона непосредственно к аниону.

Стрелка \leftarrow указывает, что наблюдаемые изменения связаны с возникновением водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода аниона.

рии, порядок которой выше C_2 , а трижды вырожденными колебаниями — ион с более чем одной осью симметрии. C_3 [9].

б) Из табл. 5 (и из рисунков, указанных в столбце 2) следует

Результат 10. Полосы валентных колебаний SeO-связей в ионе $\text{—Se}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}^-$ и РО-связей в ионах $\text{—P}\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}^{2-}$ и $\text{—P}\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}^-$

постепенно сдвигаются в сторону меньших волновых чисел с увеличением степени гидратации. Шиманский и Повинелли [19] сообщали об аналогичных сдвигах полос колебаний карбонат-ионов в зависимости от степени гидратации.

Объяснение. Известно, что образование водородных связей приводит к уширению и сдвигу в сторону меньших волновых чисел полос валентных колебаний групп — акцепторов атомов водорода. Следовательно, полосы валентных колебаний SeO- и РО-групп должны сдвигаться в сторону меньших волновых чисел при гидратации соответствующих анионов. Исследование полос поглощения этих анионов с различными катионами должно

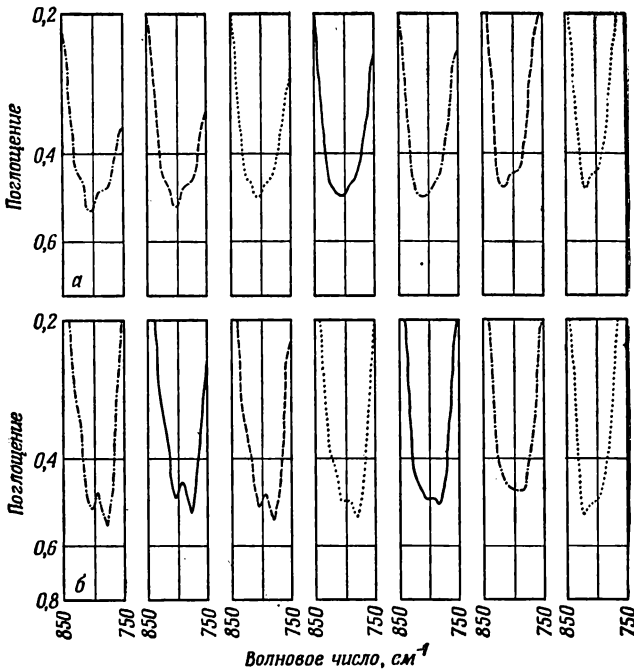


Рис. 19. Натриевая соль полистиролселениновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

а — гидратация H_2O : при 98, 53, 33, 22, 11% (слева направо) относительной влажности и полное высушивание; *б* — гидратация D_2O : степень гидратации уменьшается слева направо от 100% относительной влажности вплоть до полного высушивания образца.

показать, в какой мере освобождение катиона от взаимодействия с анионом влияет на положение этих полос.

в) На рис. 19 представлены полосы SeO -валентных колебаний иона $\text{—Se} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$ в зависимости от степени гидратации. При

рассмотрении кривых необходимо иметь в виду, что эти полосы перекрываются полосой внеплоскостных деформационных колебаний =CH- групп бензольного кольца около 819 см^{-1} , однако при больших значениях относительной влажности последняя выступает лишь в виде плеча. Из рис. 19 следует

Результат 11. При гидратации пленки в парах D_2O умеренной влажности путем помещения ее над насыщенным раствором BaCl_2 в тяжелой воде обнаруживаются две сильные полосы при 803 и 776 см^{-1} . В случае гидратации в парах H_2O при 98%

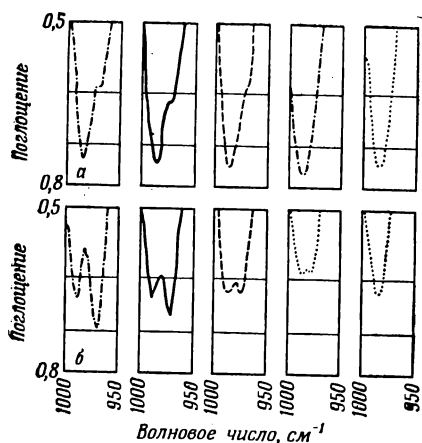
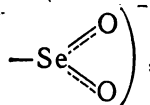


Рис. 20. Натриевая соль полистирол-фосфиновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут фосфирования).

a — гидратация H_2O : уменьшение относительной влажности от 98, 71, 53 и 11% до состояния полностью высушенного образца (слева направо); *b* — гидратация D_2O : уменьшение относительной влажности от 100% до состояния полностью высушенного образца (слева направо).

относительной влажности полоса 776 см^{-1} выступает лишь в виде плеча. Высушивание образца после его гидратации как H_2O , так и D_2O приводит к образованию одной широкой размытой полосы. Таким образом, при высокой степени гидратации наблюдаются две полосы валентных колебаний иона



тогда как после полного высушивания остается

лишь одна полоса. Кроме того, расщепление является более выраженным при высокой степени гидратации тяжелой водой.

Объяснение этих данных станет возможным после того, как мы рассмотрим зависимость полос колебаний аниона от степени гидратации в присутствии других катионов.

г) Спектры, представленные на рис. 20, приводят к следующему выводу.

Результат 12. При гидратации натриевой соли полистирол-фосфиновой кислоты тяжелой водой наблюдается сильная полоса около 969 см^{-1} , которая исчезает после продолжительного высушивания образца. При гидратации обычной водой эта полоса выступает лишь в виде небольшого плеча, которое также исчезает после высушивания.

В спектре кислоты в этой области имеется полоса деформационных РН-колебаний при 977 см^{-1} . В спектре натриевой соли полоса деформационного РН-колебания обнаруживается независимо от того, гидратирована соль тяжелой или обычной водой. Наличие полос валентных РН-колебаний в спектре на рис. 26 указывает на то, что атом Н в натриевой соли не замещается на дейтерий. На этом основании можно постулировать, что активность деформационного РН-колебания в ИК-спектре

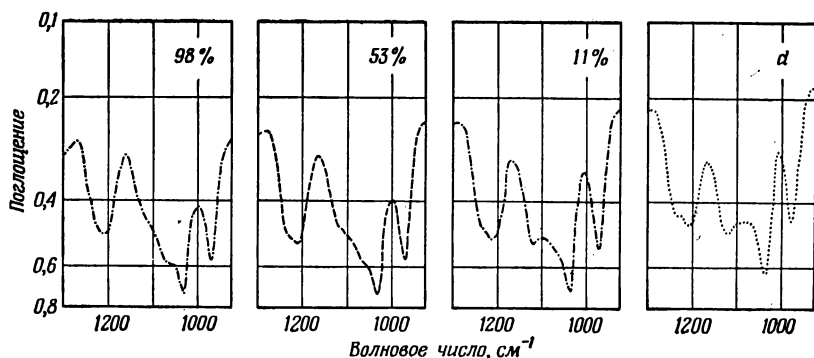


Рис. 21. Натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфирования).

Гидратация H_2O : уменьшение относительной влажности от 98, 53, 11% (слева направо) до состояния полностью высушенного образца (d).

изменяется в зависимости от степени гидратации, однако четкое объяснение этого, и в особенности различия при гидратации H_2O и D_2O , может быть дано лишь после дальнейших исследований.

д) Изменения в полосах поглощения бензольного кольца в зависимости от степени гидратации.

Рэндл и Уиффен [20], так же как и Креже с сотр. [21], указывают на то, что в некоторых колебаниях бензольного кольца принимают участие заместители. Следует ожидать, что полосы этих колебаний также зависят от степени гидратации.

Из данных, представленных на рис. 15, мы можем прийти к следующему заключению.

Результат 13. При тщательном высушивании Zr^{4+} - и Hf^{4+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (см. прим. на стр. 57) возникает полоса при 1097 см^{-1} .

В разд. V.1. В будет показано, что для кислоты плоскостное скелетное колебание бензольного кольца при 1097 см^{-1} наблюдается лишь в том случае, если анионы вместе с протонами

присоединены к бензольным кольцам в виде групп $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$

(см. результат 61). Такое объяснение вполне разумно, поскольку ионы Hf^{4+} и Zr^{4+} могут вызвать в анионе заметное изменение характера сопряжения (разд. IV.2).

На основании спектров, изображенных на рис. 21, можно сделать следующий вывод.

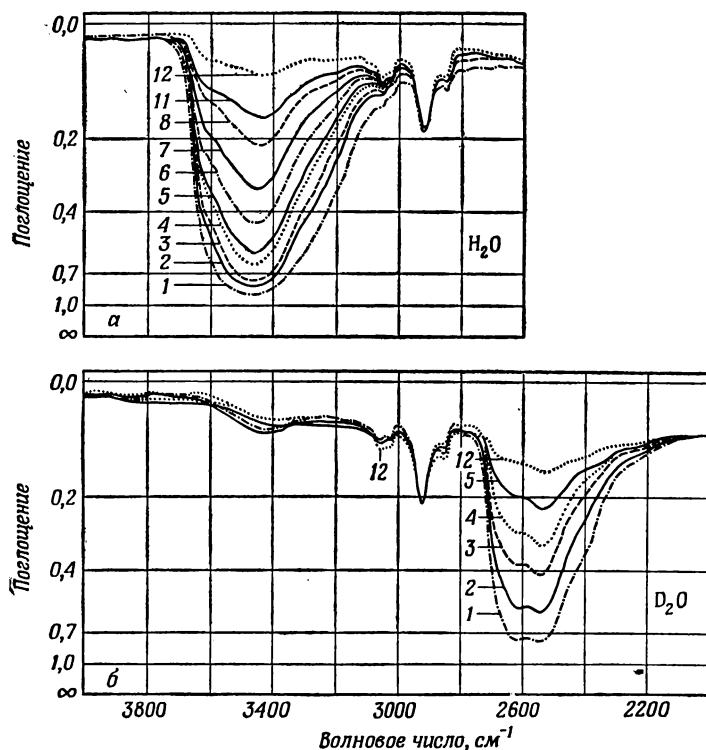


Рис. 22. Натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут сульфирования).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 11 — образец после неполного высушивания; 12 — полностью высушенный образец; *б* — гидратация D_2O : 1 — в атмосфере над насыщенным раствором $BaCl_2$ в тяжелой воде; 2–5 — уменьшение относительной влажности; 12 — тщательно высушенный образец.

Результат 14. В спектре натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты, гидратированной при 98% относительной влажности, обнаруживается плечо при 1070 см^{-1} , которое постепенно исчезает с высушиванием образца и замещается полосой около 1123 см^{-1} .

Полосы бензольного кольца также могут изменяться характеристическим образом в зависимости от степени гидратации, что, вероятно, обусловлено изменениями в структуре аниона.

Подводя итог, мы видим, что в зависимости от степени гидратации происходят изменения полос колебаний анионов и некоторых полос бензольного кольца.

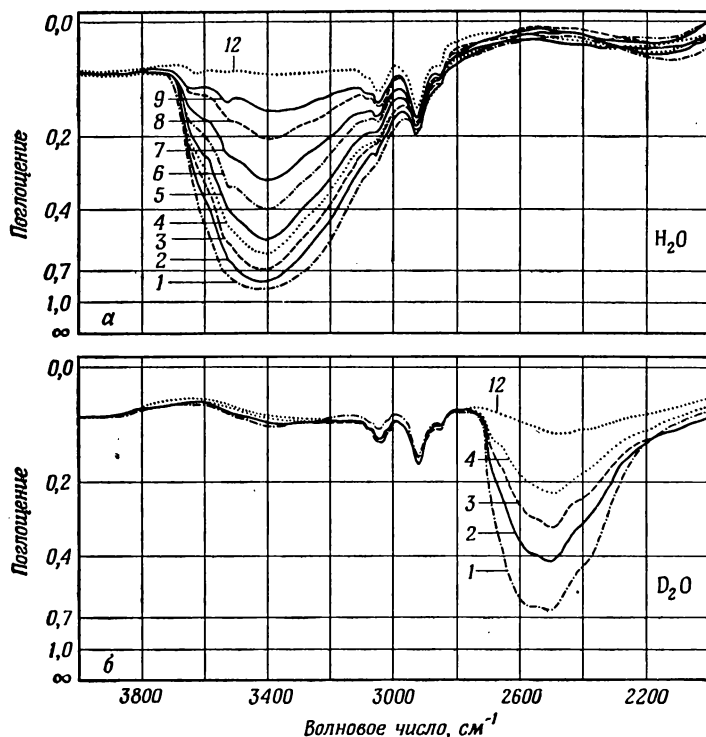


Рис. 23. Натриевая соль полистиролселеноновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования; очень тонкая пленка).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 9 — образец после неполного высушивания; 12 — полностью высушенная пленка; б — гидратация D_2O : 1 — 100% относительной влажности; 2—4 — уменьшение относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

IV. 5. ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ В ОБЛАСТИ 4000—2000 см^{-1} ПРИ МАЛОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

На рис. 22—26 представлены спектры различных натриевых солей*. В качестве меры гидратации образцов указаны относительные влажности окружающей атмосферы, в равновесии с которой находились пленки во время съемки спектров (см. разд. VII.1). Спектры каждой серии были получены на одной и той же пленке.

Спектры пленок, гидратированных H_2O , следует сопоставить со спектрами тех же образцов, гидратированных D_2O . Далее мы

* Здесь и в последующих рисунках номера кривых мы оставляем такими, как в оригинале, поскольку один и тот же номер во всех рисунках отвечает примерно одной и той же влажности. — *Прим. ред.*

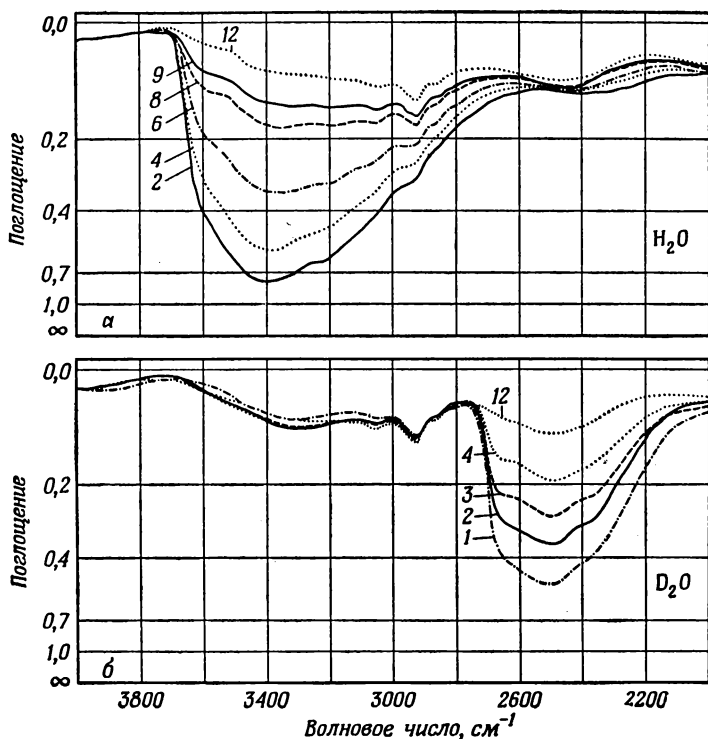


Рис. 24. Натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (степень сшива-ния 7%, 3 сут тиофосфирования, снятие спектра производилось через три месяца после получения пленки).

а — гидратация H_2O : 2 — 71%; 4 — 33%; 6 — 11%; 8 — 1% относительной влажности; 9 — образец после неполного высушивания; 12 — полностью высушенная пленка; *б* — гидратация D_2O : 1 — 100% относительной влажности; 2—4 — уменьшение относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

рассмотрим зависимость полос от относительной влажности и, наконец, от природы ионов. Все это нам дает

Результат 15. Ряд полос в области $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям гидратных молекул H_2O , а полосы в области $2750\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ соответственно — D_2O . Кроме полос гидратной воды, в указанных областях находятся лишь слабые полосы

валентных колебаний >CH- групп бензольного кольца около

3050 см^{-1} и в спектре натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты полосы валентных PH- колебаний около 2310 см^{-1} .

Рассмотрим спектры поглощения пленок различных солей полистиролсульфоновой кислоты при малой степени гидратации

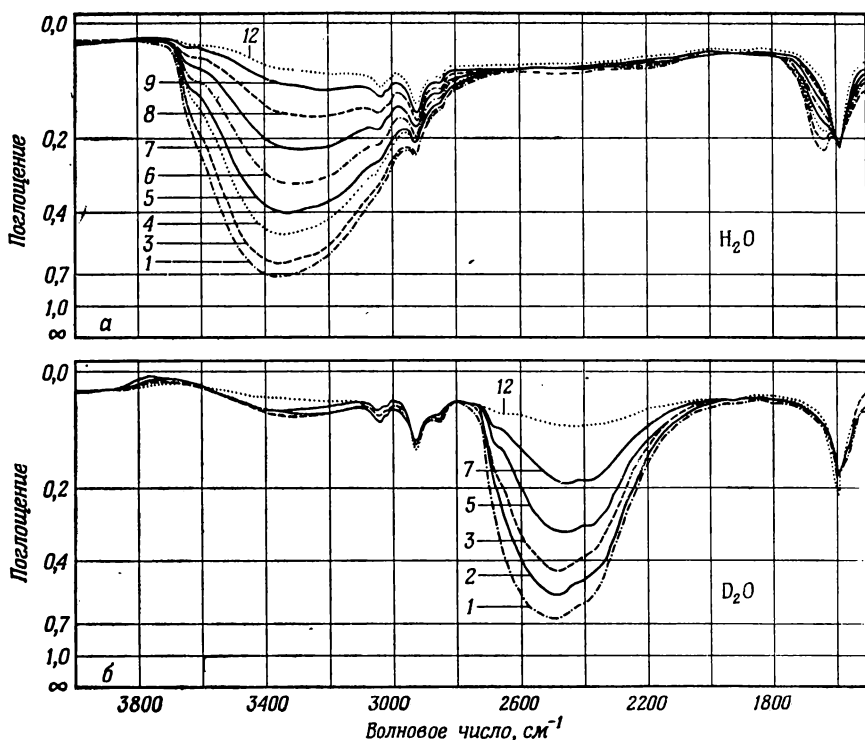


Рис. 25. Натриевая соль полистиролселениновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования, очень тонкая пленка).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 9 — образец после неполного высушивания; 12 — полностью высушенная пленка; *б* — гидратация D_2O : 1 — в атмосфере над насыщенным раствором $BaCl_2$ в D_2O ; 2–7 — уменьшение относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

(см. рис. 22—26, а также рис. 29—33 и 37—39). При этих условиях мы обнаружим следующие полосы гидратной воды.

Результат 16. Полосы гидратной H_2O при малой степени гидратации

В указанных спектрах была обнаружена широкая размытая полоса с максимумом в области $3470\text{--}3190\text{ см}^{-1}$ и более или менее ярко выраженным плечом на длинноволновом крае полосы около 3250 см^{-1} . Иногда наблюдается, как это, например, видно на рис. 26, дополнительная, хорошо выраженная полоса при 3615 см^{-1} , которая, однако, чаще всего проявляется лишь в виде плеча. В очень редких случаях (рис. 23) около 3530 см^{-1} обнаруживается очень слабая, но отчетливая полоса.

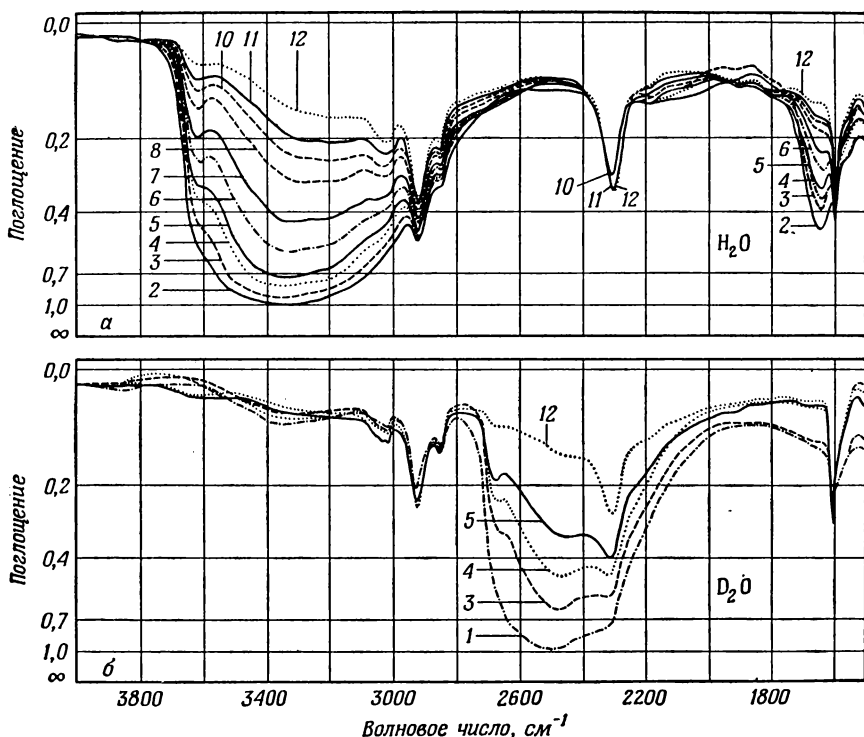


Рис. 26. Натриевая соль полистиролфосфиновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут фосфирования).

а — гидратация H_2O : 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 10, 11 — образец после неполного высушивания; 12 — полностью высушенная пленка; б — гидратация D_2O : 1 — в атмосфере над насыщенным раствором BaCl_2 в D_2O ; 3 — 5 — уменьшение относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

Полосы гидратной D_2O при малой степени гидратации

При гидратации тяжелой водой интенсивная широкая полоса гидратной воды иногда проявляется в виде дублета, например в случае некоторых солей полистиролсульфоновой кислоты (рис. 22 и 28), а также натриевой соли полистиролселеноновой кислоты (рис. 23). У длинноволнового края этой полосы выступает более или менее ярко выраженное плечо около 2375 см^{-1} (рис. 22—25 и 28). Иногда у коротковолнового края данной полосы (рис. 26) наблюдается отчетливая полоса при 2670 см^{-1} , которая, однако, в большинстве случаев проявляется лишь в виде плеча.

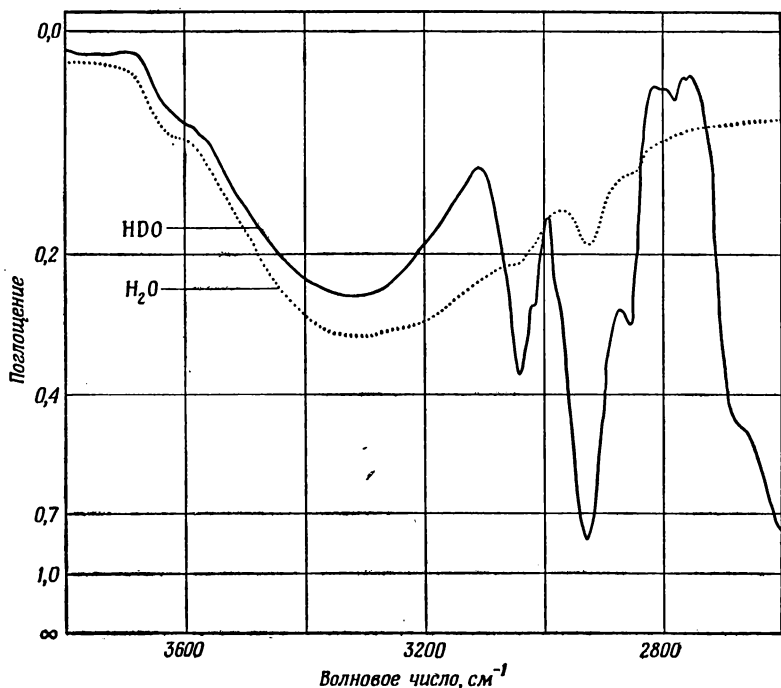


Рис. 27. Натриевая соль полистиролселениновой кислоты (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

— гидратация HDO: в атмосфере над насыщенным раствором LiCl в смеси H₂O—D₂O (около 7 мол. % H₂O и 93 мол. % D₂O); ···· гидратация H₂O: 11% относительной влажности.

Отнесение наблюдаемых полос

Плечо при 3250 см⁻¹ (H₂O) или при 2375 см⁻¹ (D₂O).

В разд. III.2. А было показано, что имеющаяся в этой области полоса в спектре воды может быть отнесена к $2\bar{\nu}_2$, обертому ножничного колебания молекулы H₂O или D₂O, причем подтвердить это можно путем исследования образцов, гидратированных HDO.

При рассмотрении рис. 27 можно заключить следующее.

Результат 17. Плечо при 3250 см⁻¹ наблюдается только при гидратации образца H₂O, а не HDO, откуда следует, что данная полоса относится к обертому $2\bar{\nu}_2$ ножничного колебания молекулы воды. Следует, однако, отметить, что при высокой степени гидратации это плечо может возникнуть и по другой причине, которая будет рассмотрена в разд. IV.17 и IV.18.

Результат 18. Широкая интенсивная полоса гидратной воды и слабая полоса при 3615 см⁻¹ наблюдаются в спектре пленки при гидратации как H₂O, так и HDO.

Если бы эти две полосы ($3470\text{--}3190\text{ см}^{-1}$ и 3615 см^{-1}) относились к симметричному ($\bar{\nu}_1$) и антисимметричному ($\bar{\nu}_3$) валентному колебаниям H_2O , то в случае гидратации НДО наблюдалась бы лишь одна полоса ОН-валентных колебаний. Присутствие обеих полос при гидратации НДО показывает, что, во-первых, симметричные ($\bar{\nu}_1$) и антисимметричные ($\bar{\nu}_3$) валентные колебания молекул H_2O в жидкой воде совпадают и, во-вторых, обе полосы связаны с валентным колебанием ОН- или OD-групп молекул гидратной воды, находящихся в гидратной структуре в различных состояниях. Принимая во внимание положение этих полос, следует предположить, что широкая полоса относится к валентному колебанию ОН- или OD-групп, участвующих в водородных связях, а полосы 3615 см^{-1} (ОН) или 2670 см^{-1} (OD) принадлежат валентным колебаниям свободных ОН- или OD-групп.

IV. 5. А. ОБЪЯСНЕНИЕ ДУБЛЕТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ D_2O

Широкая интенсивная полоса гидратной тяжелой воды имеет в отличие от полосы обычной воды дублетную структуру. В разд. III. 2. А говорилось о том [22, 23], что полосы симметричных $\bar{\nu}_1$ и антисимметричных $\bar{\nu}_3$ валентных колебаний молекул воды сближаются по мере возрастания их взаимодействия с окружением, что подтверждается также работами Мора и сотр. [48].

Для лучшего понимания этого явления обратимся к данным, которые обсуждаются в последующих разделах. Известно, что полосы валентных колебаний молекул сближаются до тех пор, пока не сливаются в одну полосу. Можно ожидать, что с дальнейшим ростом взаимодействия смещение полосы станет таким, что будет снова наблюдаться расщепление полосы, как это могло бы быть в результате сильного взаимодействия между катионом и водой в гидратированных солях. Однако, несмотря на значительное взаимодействие катионов с водой, в спектрах Be^{2+} -, Al^{3+} -, Ga^{3+} -, In^{3+} -, Zr^{4+} - и Hf^{4+} - солей полистиролсульфоновой кислоты при высокой степени гидратации (рис. 30, а, 33 и 35) широкая полоса ОН-валентных колебаний не имеет дублетной структуры. Это можно объяснить только предположением о том, что по мере возрастания взаимодействия валентные колебания двух ОН-групп молекулы H_2O становятся менее взаимосвязанными.

Почему же эти колебания независимы? В последующих разделах будет показано, что молекулы гидратной воды находятся в водородной связи с окружением (разд. IV. 7). В разд. IV. 13 мы будем обсуждать эффект сильного напряжения этих водо-

родных связей в результате стерических затруднений, которые по-разному влияют на каждую из ОН-групп молекулы воды. Вследствие этого сила двух водородных связей оказывается различной, причем это различие в среднем возрастает с усилением самой водородной связи. Из-за различия в силе двух водородных связей возникает невзаимосвязанность колебаний обеих ОН-групп, и вместо двух полос $\bar{\nu}_1$ и $\bar{\nu}_3$ колебаний молекул в целом остается лишь одна широкая полоса колебания отдельных групп ОН молекулы гидратной воды.

В свете этого становится понятным дублетная структура полос D_2O . Сдвиг полос колебаний групп OD вследствие образования водородных связей меньше, чем для групп ОН. Это означает, что различие двух OD-групп одной молекулы D_2O также в среднем меньше, поэтому эти два колебания остаются взаимосвязанными в отличие от молекулы H_2O . Вследствие этого в спектре тяжелой воды обнаруживаются как симметричное, так и антисимметричное валентное колебание, что подтверждается спектрами на рис. 28*.

Результат 19. Сближение полос симметричных и антисимметричных валентных колебаний возрастает в ряду гидратированных солей щелочноземельных металлов полистиролсульфоновой кислоты от Ba^{2+} до Mg^{2+} , причем для последней соли эти полосы почти сливаются.

В свете известной причины различия между поведением гидратных молекул H_2O и D_2O становятся понятными и различия полос валентных колебаний гидратных молекул D_2O в ряду солей щелочноземельных металлов от Ba^{2+} до Mg^{2+} . Известно, что водородная связь, в которой принимают участие молекулы воды, усиливается для этого ряда солей, в результате различие между двумя группами OD также становится более выраженным, т. е. их колебания становятся менее взаимосвязанными**.

Таким образом, валентные колебания ОН-групп в молекулах H_2O являются невзаимосвязанными, в силу чего наблюдается лишь одна широкая полоса этих колебаний. В молекуле D_2O независимость колебаний проявляется меньше, чем

* Большая связь валентных колебаний OD-группы молекулы D_2O по сравнению с ОН-валентными колебаниями H_2O обусловлена также меньшей характеристичностью OD-колебаний ввиду того, что масса D больше H, что отражается на смещениях атома кислорода при колебании и приводит к большей кинематической связи колебательных координат OD-связей. — *Прим. ред.*

** Такая же дублетная структура обнаруживается в спектре дейтерированных солей поли(*n*-триметиламмоний)стирола [$-N(CH_3)_3^+$ -группы]. Наблюдаемое расщепление возрастает в ряду солей от I^- , Bg^- , Cl^- до F^- , причем в спектре последней соли уже не обнаруживается дублетной структуры валентного колебания молекулы D_2O [24]. Эти данные имеют аналогичное объяснение.

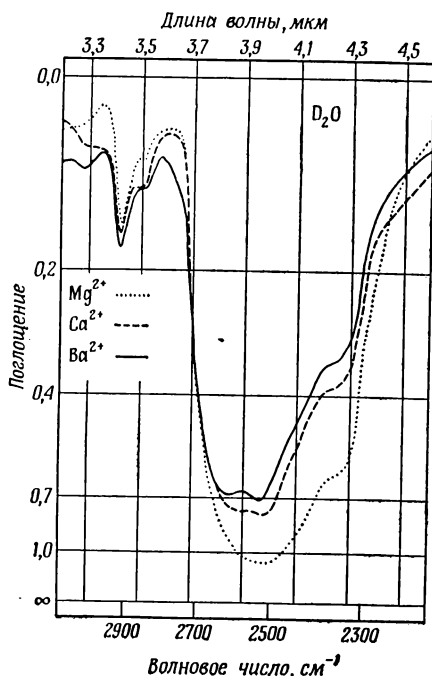


Рис. 28. Спектры поглощения дейтерированных пленок Mg^{2+} -, Ca^{2+} - и Ba^{2+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 6%, 4 сут сульфирования).

Гидратация D_2O в атмосфере над насыщенным раствором $MgCl_2$ в D_2O (спектры сняты на спектрофотометре модели 21 с призмой LiF, показания линейны относительно длин волн).

в молекуле H_2O , поэтому вначале наблюдается расщепление полос гидратной D_2O , которое исчезает при увеличении взаимодействия молекулы с окружающей средой.

IV. 6. ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОС ГИДРАТНОЙ ВОДЫ

IV. 6. А. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОС ГИДРАТНОЙ ВОДЫ ОТ ПРИРОДЫ КАТИОНА ПРИ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ ГИДРАТАЦИИ

Спектры гидратированных солей полистиролсульфоновой кислоты представлены на рис. 29—33, 37—39 и 55. Пленки солей каждой группы катионов имели одинаковые толщины, что позволяет сопоставлять интенсивности полос. На рисунках представлены по две кривые поглощения для каждой соли, но вначале мы рассмотрим спектры пленок при меньших степенях гидратации, т. е. кривые меньшей интенсивности*.

* Нами были получены изотермы адсорбции воды только для кислот, однако грубая оценка числа молекул воды, приходящихся на каждый катион при определенной относительной влажности, позволяет сравнивать наши данные с изотермами адсорбции, приводимыми в литературе [24—29]. При таком сопоставлении важно, чтобы степень сшивания пленок была приблизительно одинаковой.

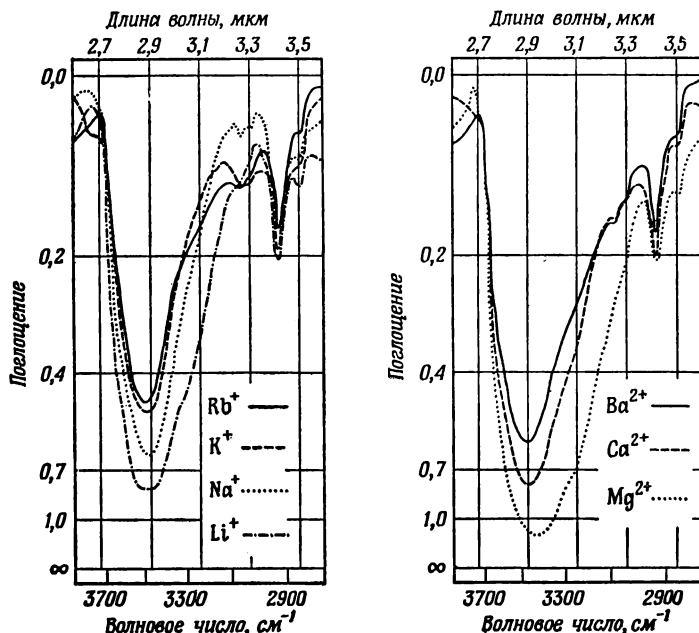


Рис. 29. Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Rb^+ -, Mg^{2+} -, Ca^{2+} - и Ba^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 6%, 4 сут сульфирования).

33% относительной влажности H_2O (спектры сняты на спектрофотометре модели 21 с призмой LiF , показания линейны относительно длин волн).

Из приведенных рисунков и табл. 7 следует

Результат 20. Полоса валентных колебаний группы OH воды сдвигается в сторону меньших волновых чисел по мере уменьшения радиуса катиона в каждой группе, т. е. от Ba^{2+} к Be^{2+} , от In^{3+} к Al^{3+} и от La^{3+} к Sc^{3+} (см. также разд. IV. 14).

Результат 21. Сдвиг полосы возрастает с увеличением валентности катионов.

Рассмотрение рис. 29 и 40 дает

Результат 22. Интенсивность полос валентных колебаний OH -групп гидратной воды постепенно возрастает в ряду ионов щелочных металлов от Rb^+ к Li^+ , а также в ряду ионов щелочноземельных металлов от Ba^{2+} к Mg^{2+} при одинаковой степени гидратации. То же справедливо и для полосы ножничных колебаний гидратной воды около 1640 см^{-1} (рис. 40, результат 33). Таким образом, количество молекул гидратной воды возрастает в каждом из этих двух рядов с уменьшением радиуса

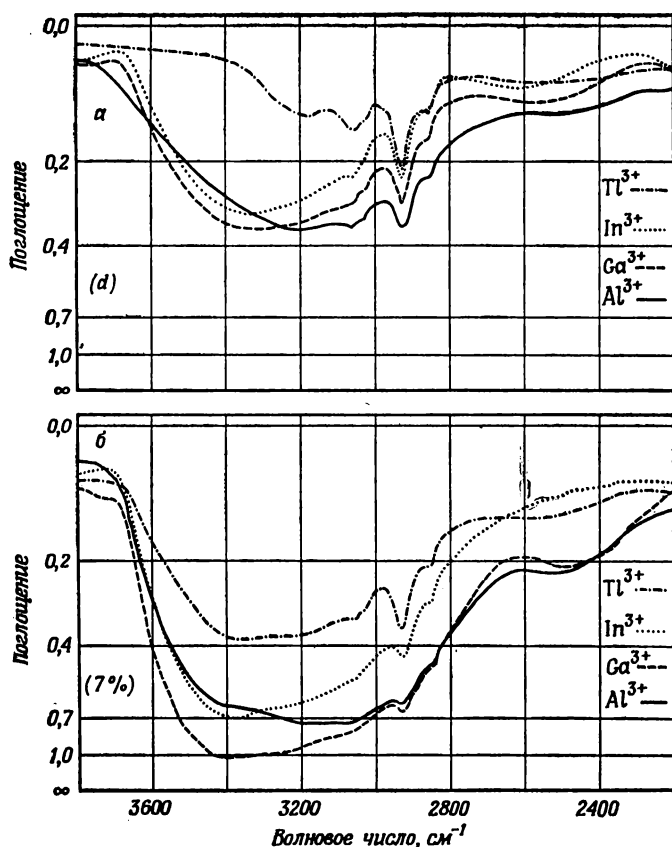


Рис. 30. Al^{3+} -, Ga^{3+} -, In^{3+} -, Tl^{3+} - [с примесью $\text{Tl}(\text{OH})^{2+}$, см. разд. IV. 20] соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированные H_2O .

а — полностью высушенные пленки (д); б — при 7% относительной влажности.

катионов*, что собственно и ожидалось в случае взаимодействия гидратной воды с катионами (см., например, [31]).

* Ввиду того что поле иона может также изменять коэффициент поглощения полос колебаний гидратной воды, следует соблюдать осторожность при рассмотрении интенсивности этих полос. Необходимо всегда учитывать интенсивность как полосы валентных, так и ножничных колебаний, поскольку в соответствии с [22] взаимодействие с окружением по-разному изменяет коэффициент поглощения полос валентных и ножничных колебаний. Если интенсивность этих колебаний изменяется одинаково, то изменения коэффициента поглощения имеют лишь второстепенное значение. Все же, как это будет видно в разд. V. 10. А, при очень сильном взаимодействии между молекулами воды и окружением, т. е. в случае кислот, коэффициент поглощения валентных и деформационных колебаний изменяется одинаковым образом.

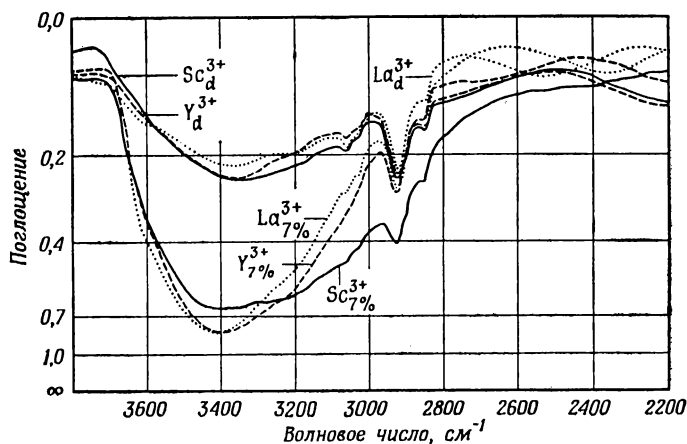


Рис. 31. Пленки Sc^{3+} -, Y^{3+} - и La^{3+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности и полностью высушенные (d).

Из результатов 20—22, а также 19 следует, что молекулы гидратной воды, имеющие интенсивные полосы валентных колебаний ОН-групп, взаимодействуют с катионом.

Перечислим имеющиеся публикации по гомогенным жидким растворам электролитов. Еще в 1933 г. Сюрман и Бреер [32] исследовали сдвиги полос первого обертона гомогенных жидких растворов электролитов под влиянием ионов Li^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Эти работы были продолжены Меерлендером [33] и другими авторами, исследовавшими гидратацию в области колебаний обертонов [34—39]. Среди работ по исследованию гомогенных жидких растворов электролитов в области основных колебаний [40—49] две публикации [45, 48] касаются взаимодействия между ионами и водой в других растворителях. Спектры комбинационного рассеяния гомогенных жидких растворов электролитов приведены в работах [50—63].

Авторы, исследовавшие гомогенные жидкие растворы электролитов, зачастую приходили к выводу о том, что сдвиг полосы валентных колебаний ОН-групп под влиянием катионов не имеет существенного значения. Это находится в противоречии с нашими наблюдениями. Объяснение будет дано в разд. IV. 18.

IV. 6. Б. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОС ГИДРАТНОЙ ВОДЫ ОТ ПРИРОДЫ АНИОНА

Возникает вопрос о том, в какой мере положение интенсивной полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды зависит от свойств аниона. Для получения ответа на этот вопрос

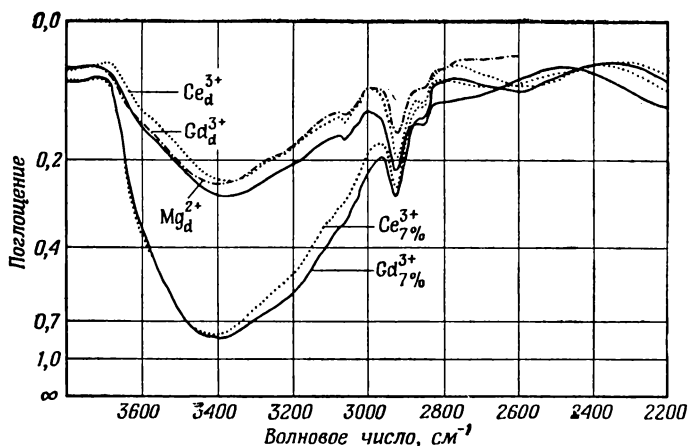


Рис. 32. Пленки Gd^{3+} -, Ce^{3+} - и Mg^{2+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности H_2O и полностью высушенные (d).

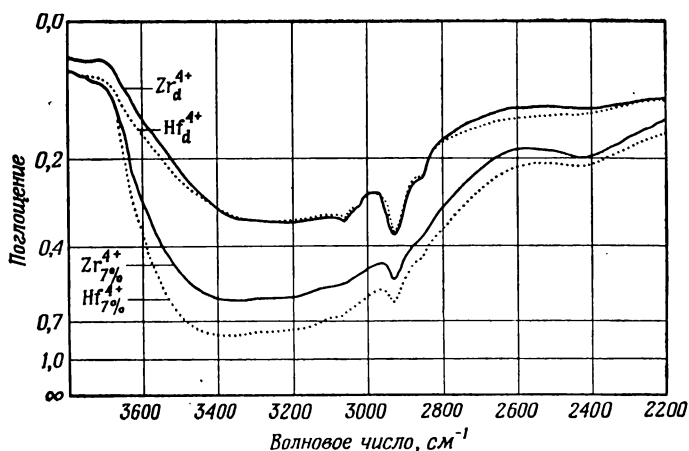


Рис. 33. Пленки Zr^{4+} - и Hf^{4+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования), гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности и при полном высушивании (представленные на рисунке спектры Zr^{4+} -соли записаны с двух различных образцов, причем толщина пленки, исследованной при 7% относительной влажности, меньше, чем у полностью высушенной пленки),

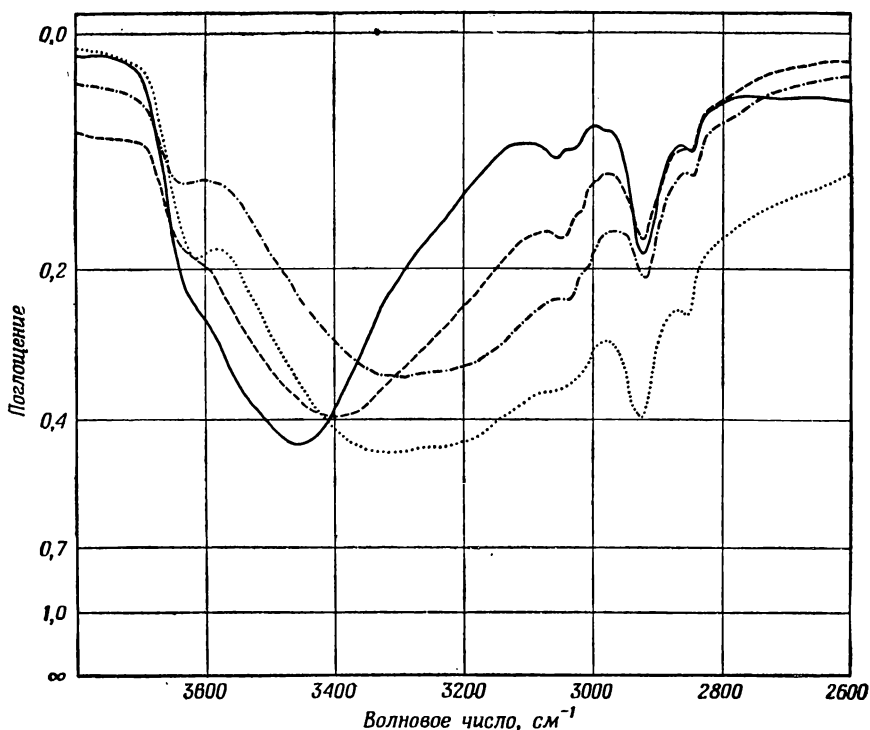
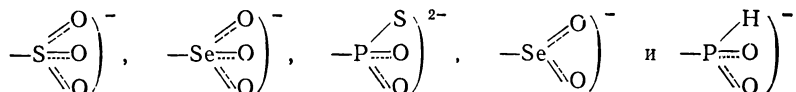


Рис. 34. Натриевые соли различных кислот.

— полистиролсульфоновая кислота; --- полистиролсelenоновая кислота; - · - · полистиролселениновая кислота; · · · · полистиролфосфиновая кислота. Все пленки (степень сшивания 7%, 3 сут сульфирования, селенирования или фосфорирования) гидратированы H_2O . Спектры снимались при 11% относительной влажности.

сравним спектры натриевых солей ряда анионов (рис. 34, см. также рис. 22—26):



Из этих спектров были получены величины волновых чисел максимумов* полос гидратной воды, когда на одну пару противоположных ионов приходится от одной до двух молекул воды**. Из

* См. по этому поводу разд. VII. 4.

** См. примечание на стр. 76.

приведенных рисунков*, а также из табл. 6, в которой помещены полученные числовые данные, следует

Таблица 6

ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОС ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ
ОТ ПРИРОДЫ АНИОНА

Анион	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{SeO}_3^-$	$-\text{P}\begin{pmatrix} \text{S} \\ \text{O} \end{pmatrix}^{2-}$	$-\text{SeO}_2^-$	$-\text{P}\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$
Номера рисунков, на которых приведены спектры соответствующих пленок. (Все спектры сведены на рис. 34.)	22	23	24	25	26
Волновое число максимума широкой интенсивной полосы поглощения гидратной воды для натриевых солей соответствующих кислот при наличии от одной до двух молекул гидратной воды, см^{-1}	3459	3400	3395	3335	3835
Акцепторная способность атомов кислорода анионов к образованию водородной связи	Усиливается →				

Результат 23. Положение интенсивной полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды зависит от природы присутствующих анионов; полоса постепенно сдвигается в сторону ма-

лых волновых чисел в ряду анионов от $-\text{S}\begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$ до $-\text{P}\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$.

Очевидно, что в существующих условиях молекулы воды связаны с анионами посредством водородных связей. Подтверждением этому служит также изменение полос валентных колебаний связей анионов в зависимости от степени гидратации (см. результат 10).

* При оценке рис. 25, 26 и 34 необходимо иметь в виду, что пленка натриевой соли полистиролселениновой кислоты была очень тонкой, тогда как пленка натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты была гораздо толще.

IV. 7. ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ГИДРАТАЦИИ

Данные разд. IV. 6. А и IV. 6. Б указывают на то, что свойства интенсивной полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды зависят от природы как катионов, так и анионов. Отсюда вытекает, что при малых степенях гидратации молекулы гидратной воды непосредственно взаимодействуют как с катионами, так и с анионами. Рассмотрение вопроса о местоположении катиона относительно аниона с учетом результатов, полученных в разд. IV. 3 и IV. 15, приводит нас к следующей картине, изображенной на рис. 35*. Таким образом, наблюдаемая полоса ОН-валентных колебаний принадлежит группам ОН молекулы воды, присоединенной к аниону водородной связи.

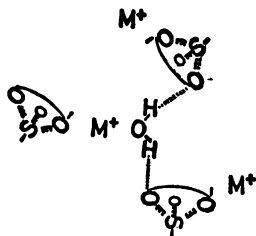


Рис. 35. Местоположение молекул гидратной воды относительно противоионов при малых степенях гидратации.

Условия образования водородной связи

Характер водородных связей в основном определяют следующие свойства участвующих в них групп:

- а) стерические условия (см. разд. IV. 13 и IV. 5. А);
- б) сродство акцепторных групп к водородной связи (см. разд. IV. 8), т. е. их протоноакцепторная способность;
- в) сродство к водородной связи донорных групп (протонодонорная способность), в данном случае ОН-групп молекул воды. Донорная способность тем сильнее, чем больше дипольный момент групп ОН или ОD молекул гидратной воды (разд. IV. 9).

Следует отметить, что, чем сильнее водородная связь, тем больше сдвигается полоса валентных колебаний групп ОН или ОD в сторону меньших волновых чисел. Напротив, полоса

* При рассмотрении этой схемы следует помнить, что гидратные структуры постоянно разрушаются под действием теплового движения, вследствие чего существует динамическое равновесие между всевозможными аналогичными вариантами местоположений молекул воды.

деформационных колебаний молекулы воды сдвигается в этих условиях в сторону больших волновых чисел, поскольку силовая постоянная этого колебания возрастает.

IV. 8. ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОСЫ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ И АКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОНОВ К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В разд. IV. 6. В было показано, что полоса ОН-валентных колебаний гидратной воды постепенно сдвигается в сторону ма-

лых волновых чисел в ряду анионов от $\text{—S} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$ до $\text{—P} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$

(результат 23). Из этого следует, что сила водородной связи между молекулами гидратной воды и атомами кислорода анионов возрастает в том же ряду.

По определению более сильная акцепторная способность приводит к более сильной водородной связи, а следовательно, к большему сдвигу полосы валентных колебаний групп ОН или OD, участвующих в этих связях, в сторону меньших волновых чисел*. Вследствие этого поведение полос валентных ОН-колебаний указывает [66] на постепенное усиление акцепторной способ-

ности атомов кислорода в ряду ионов от $\text{—S} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$ до $\text{P} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$.

IV. 9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОН — ВОДА. ВАЛЕНТНОЕ КОЛЕБАНИЕ И ДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ОН-ГРУПП К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Предполагается, что взаимодействие молекул воды с катионом изменяет донорную способность ОН-групп воды к образованию водородной связи. Учитывая это, мы тщательно определили** максимум полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды при наличии от одной до двух молекул воды на один катион (см. примечание на стр. 76) для 29 различных гидратированных солей полистиролсульфоновой кислоты [67]***. Существенно, что степень гидратации этих образцов одна и та же, поскольку (как это будет показано в разд. IV. 16) положение этих полос сильно зависит от степени гидратации. Используемые

* Глемзер и Хартрет [64] сделали аналогичные выводы на основе спектров солей, содержащих кристаллизационную воду [65].

** См. разд. VII. 4.

*** Во избежание присутствия ионов гидроксила используемые для ионного обмена растворы были при необходимости слегка подкислены (см. разд. VI. 3).

пленки имели 5% сшивок и сульфировались в течение трех дней. Волновые числа максимумов полос приведены в столбце 3 табл. 7*.

Пользуясь этой таблицей, рассмотрим, каким образом взаимодействие воды с катионами меняет структуру молекулы, вызывая при этом сдвиг полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды. Катионы различаются своей массой, электростатическим полем (определяемым валентностью и ионным радиусом) и своей электронной структурой.

Необходимо оценить, в какой мере масса катионов влияет на положение ОН-валентных колебаний гидратной воды. Это можно сделать, принимая во внимание определенное участие катионов в этих колебаниях. Сравним данные, приведенные в табл. 7 для Zr^{4+} и Ni^{4+} (см. сноску на стр. 57). Полосы валентных колебаний гидратной воды для этих двух ионов имеют одинаковое волновое число, хотя массы ионов находятся в отношении, близком к 1:2. Так как эти ионы сильно связаны с молекулами воды, то в этом случае должно было бы проявиться наиболее существенное влияние их масс на положение полосы гидратной воды. В действительности эта полоса в обоих случаях имеет одинаковое волновое число (см. также рис. 33), откуда следует, что влияние массы катиона на валентное колебание гидратной воды несущественно.

Рассмотрим влияние электростатического поля катиона. Величина $(1 - H_K)E_{KH}$ выражает напряженность поля катиона в направлении ОН-связи в точке расположения ядра атома водорода молекулы воды. Коэффициент H_K введен для учета экранирования ядра атома водорода электронами молекулы воды. Величина E_{KH} вычисляется по закону Кулона на основе простых геометрических соображений и может служить относительной мерой электростатического воздействия на молекулу воды. Исходя из приведенного на рис. 36** расположения катиона и молекулы гидратной воды, мы получаем

$$E_{KH} = \frac{Ze_0 \cos \beta}{R^2},$$

где Z — валентность катиона, а e_0 — элементарный электрический заряд. Для определения R были использованы величины g_{OH} и 2γ из табл. 2. В пределах точности нашего рассмотрения величина c для всех катионов была принята 0,25 Å. Эта вели-

* Исследования гидратной воды в кристаллах методом ИК-спектроскопии приведены в работах [64, 65, 68—82].

** Можно предположить, что катион взаимодействует с парой свободных электронов молекулы воды не симметрично, а преимущественно с одним из двух электронов (см. также [87]). В этом случае все вычисленные величины будут изменены в равной мере, поэтому наши рассуждения остаются в силе.

Таблица 7

ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ УЧАСТВУЮЩИХ
В ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ ОН-ГРУПП МОЛЕКУЛЫ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ
В СОЛЯХ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
(низкая степень гидратации)

Катион	Номер рисунка	Волновое число, полосы ОН-валент- ных колебаний ^а , см ⁻¹	Ионный радиус, Å [4]	E_{KH} , б ед. СГСЭ заряда \times $\times \text{см}^{-2} \times 10^6$
1	2	3	4	5
Li ⁺ } Na ⁺ } K ⁺ } Rb ⁺ } Cs ⁺	29	3458 ± 2	0,68	1,49
		3459 ± 2	0,97	1,08
		3460 ± 2	1,33	0,76
		3462 ± 2	1,47	0,67
		3459 ± 2	1,67	0,57
(CH ₃) ₄ N ⁺	—	3449 ± 5	—	—
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	—	3430 ± 5	—	—
Be ²⁺	55	3201 ± 8	0,35	4,46
Mg ²⁺ } Ca ²⁺ } Sr ²⁺ } Ba ²⁺ }	29	3394 ± 5	0,65	3,07
		3406 ± 10	0,99	2,11
		3412 ± 10	1,12	1,85
		3440 ± 10	1,34	1,51
Al ³⁺ } Ga ³⁺ } In ³⁺ } Tl ³⁺ }	30	3195 ± 8	0,51	5,53
		3315 ± 6	0,62	4,78
		3338 ± 6	0,81	3,83
		(3400 ± 10) ^б	0,95	3,32
Sc ³⁺ } Y ³⁺ } La ³⁺ } Ce ³⁺ } Gd ³⁺ }	31	3350 ± 5	0,81	3,83
		3364 ± 6	0,93	3,40
		3373 ± 6	1,14	2,73
		3369 ± 6	1,07	2,93
Zr ⁴⁺ } Hf ⁴⁺ }	32	3372 ± 6	0,94 ^г	3,34
		3285 ± 8	0,79	5,29
Mn ²⁺ } Co ²⁺ } Ni ²⁺ } Cu ²⁺ } Zn ²⁺ }	33	3280 ± 8	0,78	5,33
		3406 ± 6	0,80	2,59
		3381 ± 6	0,72	2,87
		3373 ± 6	0,69	2,94
	37	3314 ± 8	0,72	2,87
		3317 ± 8	0,74	2,80
Fe ³⁺	38	3310 ± 8	0,64	4,71
	39			

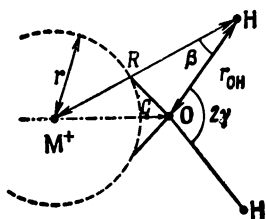
^а Ошибка в определении волнового числа максимума полосы зависит от нескольких факторов: ширины полосы, наличия перекрывающихся полос, присутствия интерференционных полос, а также от числа измерений. Возможно, что приведенные в таблице величины ошибок несколько завышены.

^б 1 ед. СГСЭ заряда = $3,33566 \cdot 10^{-10}$ Кл (в единицах СИ).

^в В образце имеется примесь $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$ (см. разд. IV.20).

^г Частное сообщение Уиста (Weast R. C.), главного редактора издания «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

Рис. 36. Геометрия взаимного расположения катиона и присоединенной к нему молекулы гидратной воды. (Расположение неподеленных электронных пар и их зарядов относительно молекулы воды взято из работы Брилла [83]; см. также [84—86].)



чина была получена при изображении неподеленной электронной пары молекулы воды в соответствии с данными Брилла [83]. Для каждого катиона получилась своя величина s . Но так как малые изменения величины s не имеют существенного значения, она была принята равной в среднем $0,25 \text{ \AA}$ для всех катионов. Величины $E_{\text{кн}}$, полученные на основе наших расчетов по указанной формуле, представлены в столбце 5 табл. 7.

Сопоставление волнового числа полос с величиной $E_{\text{кн}}$ приводит нас к следующему заключению.

Результат 24. Максимум полосы валентных колебаний участвующих в водородной связи ОН-групп молекул гидратной воды постепенно смещается в сторону меньших волновых чисел в ряду катионов от Ba^{2+} к Be^{2+} , от In^{3+} к Al^{3+} и от La^{3+} к Sc^{3+} . В общем случае* полоса ОН-валентных колебаний смещается в сторону меньших частот по мере увеличения $E_{\text{кн}}$, т. е. под влиянием электростатического поля катиона на молекулу воды.

Следовательно, водородная связь молекул воды с атомами кислорода анионов постепенно усиливается с увеличением поля катиона.

Остановимся на причинах наблюдаемого сдвига полос. Связи ОН-молекул воды поляризуются в поле катиона**, как это было показано Фаянсом и Жюсом [12] в их работе по рефракции. Эти связи растягиваются и ослабляются, с одной стороны, за счет отталкивания протона молекулы воды катионом, с другой стороны, в результате уменьшения электронной плотности ОН-связи под воздействием поля катиона. Таким образом, протоны ОН-групп воды становятся все более положительно заряженными с увеличением поля катиона, т. е. донорная способность к образованию водородной связи этих групп возрастает. Кроме того, акцепторная способность к образованию водородной связи

* Некоторые особые случаи будут рассмотрены отдельно. В частности, гидратация ионов переходных элементов будет обсуждаться в разд. IV.10, а некоторые аномалии поведения гидратной воды в присутствии ионов щелочных металлов — в разд. IV.14.

** Вопрос о поляризации молекул воды ионами обсуждался также Вдовенко и Суглобовым [88] в связи с изучением растворимости солей уранила методом ИК-спектроскопии.

атомов кислорода соседних анионов также возрастает в результате усиливающегося поляризующего действия поля катионов. В результате поляризации электроны анионов перестраиваются таким образом, что атомы кислорода становятся сильными акцепторами, как это видно на примере полистиролсульфоновой кислоты (разд. V.2.A). Оба эффекта усиливают водородную связь между молекулами гидратной воды и атомами кислорода аниона. Это в свою очередь ведет к наблюдаемому сдвигу полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды в сторону меньших волновых чисел, причем этот сдвиг должен быть тем больше, чем сильнее поле катиона, что и наблюдается в действительности.

Так как сдвиг полосы тесно связан с увеличением дипольного момента ОН-групп молекул воды в поле катиона, то это означает, что он непосредственно связан с взаимодействием катиона и воды типа взаимодействия ион — индуцированный диполь, или, точнее, с взаимодействием катиона и индуцированным им диполем. Ион-дипольное взаимодействие не может существенно изменять положение полосы, так как оно не меняет структуры молекул воды.

Данные, приведенные в табл. 7, и в особенности на рис. 32, позволяют сделать следующий вывод.

Результат 25. При сопоставлении спектров и величин E_{KH} солей Mg^{2+} , Ce^{3+} и La^{3+} мы видим, что электростатическое воздействие поля катиона на протон молекулы воды для Mg^{2+} сильнее, чем для Ce^{3+} и La^{3+} . Тем не менее максимум полосы воды для последних катионов испытывает больший сдвиг в сторону меньших волновых чисел, чем в случае Mg^{2+} .

Это означает, что водородная связь в присутствии Ce^{3+} и La^{3+} сильнее, чем в присутствии Mg^{2+} , несмотря на то что электростатическое воздействие на протон молекулы воды для первых двух ионов слабее. Следовательно, рассматриваемое выше взаимодействие не может быть единственной причиной увеличения донорной способности к образованию водородной связи и сдвига полосы ОН-валентных колебаний молекул воды, участвующих в водородной связи. Сдвиг полосы отражает, по-видимому, ковалентный характер взаимодействия между катионом и водой, под влиянием которого меняется также структура молекул воды. Взаимодействие такого типа легко обнаружить, поскольку оно связано с переносом неспаренных электронов молекулы воды на частично заполненные d -орбитали катиона. В катионах Ce^{3+} и La^{3+} доступными для ковалентных взаимодействий являются $4f$ - и $5d$ -орбитали. Электронная плотность в ОН-связи молекулы воды уменьшается, что приводит к постепенному растяжению этой связи и увеличению положительного

заряда на протоне по мере усиления ковалентного взаимодействия между водой и катионом. Другими словами, увеличивается донорная способность к образованию водородной связи молекул воды, а следовательно, усиливается их водородная связь с анионами. При этом наблюдается сдвиг максимума полосы ОН-валентных колебаний в сторону меньших волновых чисел (см. также разд. IV. 10).

Результат 26. Сопоставление спектров и величин $E_{\text{кн}}$ для Be^{2+} и Al^{3+} и для Zr^{4+} и Hf^{4+} показывает, что воздействие электростатического поля на протон молекулы воды в случае последних катионов значительно сильнее, чем в случае Be^{2+} , но несколько слабее, чем в случае Al^{3+} . Тем не менее максимум полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды в присутствии первых катионов значительно больше сдвинут в сторону меньших волновых чисел, чем в присутствии Zr^{4+} и Hf^{4+} .

Это означает, что водородные связи для Be^{2+} и Al^{3+} сильнее, чем для Zr^{4+} и Hf^{4+} , хотя электростатическое воздействие поля последних катионов на протоны молекул воды больше. Объясняется это тем, что в силу исключительной малости радиусов ионов Be^{2+} и Al^{3+} они могут весьма близко подходить к неподеленной паре электронов молекул воды и притягивать их своим сильным электростатическим полем. Вероятно, неподеленная пара электронов молекул воды взаимодействует с незанятыми орбиталями ионов Be^{2+} и Al^{3+} , причем это взаимодействие имеет ковалентный характер. В случае Be^{2+} доступными для него являются $2s$ - и $2p$ -орбитали, в случае Al^{3+} — $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбитали. Ионы Be^{2+} и Al^{3+} притягивают электроны из ОН-связей молекул воды значительно сильнее, чем относительно более крупные ионы Hf^{4+} и Zr^{4+} . Соответственно ионы Be^{2+} и Al^{3+} значительно сильнее увеличивают донорную способность к образованию водородной связи ОН-групп молекул гидратной воды, чем ионы Hf^{4+} и Zr^{4+} , что приводит к более сильным водородным связям и большему наблюдаемому сдвигу максимума полосы воды.

Таким образом, поведение полосы ОН-валентных колебаний свидетельствует об усилении водородной связи молекул гидратной воды с анионами под влиянием поляризующего действия поля катиона, с одной стороны, и ковалентного взаимодействия катиона и воды, с другой стороны. Это объясняется тем, что в результате взаимодействия с катионом донорная способность к образованию водородной связи ОН-групп этих молекул воды возрастает. Величина сдвига полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды в присутствии того или иного катиона указывает на изменения в структуре молекулы воды под влиянием катиона.

IV.9. А. СВЯЗЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КАТИОН—ВОДА И АНИОН—ВОДА

При малой степени гидратации сила водородной связи молекул воды с анионами зависит от взаимодействия между катионами и молекулами воды.

Оба типа взаимодействия существенным образом зависят от дипольного момента гидратной молекулы воды, который отличается от дипольного момента свободной молекулы воды.

Взаимодействие воды с катионом возрастает, когда молекула воды образует водородные связи с анионами, так как в этом случае дипольный момент воды увеличен.

Таким образом, взаимодействия катиона и аниона с молекулами воды при низких степенях гидратации не являются независимыми, а взаимно усиливают друг друга.

IV.9. Б. СТРУКТУРА ЧИСТОЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Донорная способность ОН-групп молекул воды к образованию водородной связи, как это было показано выше, возрастает при взаимодействии ионов с неподеленной парой электронов молекул воды. То же происходит, если роль таких ионов выполняют ОН-группы других молекул воды, т. е. при взаимодействии неподеленных пар электронов разных молекул воды. Иными словами, если неподеленная пара электронов молекул воды служит акцептором протонов в водородной связи, то в этом случае донорная способность ОН к образованию водородной связи увеличивается. Это весьма существенный момент в представлении о структуре чистой жидкой воды.

В чистой жидкой воде при 20°С большинство молекул воды находится в тетраэдрическом окружении, т. е. две ОН-группы каждой молекулы выступают как доноры, а электроны неподеленной пары — как два акцептора протонов в водородной связи с соседними молекулами. Многие авторы [89—98] с помощью различных методов проводили оценку доли свободных ОН-групп. Хотя эти количественные оценки довольно приближенны, все они говорят о том, что число свободных ОН-групп оказалось значительно меньше, чем предполагалось ранее [100, 101]. Количество этих групп составляет около 12% в жидкой воде при 0°С и медленно возрастает с увеличением температуры. Франк и Уэн [102] выдвинули гипотезу о том, что свободные ОН-группы не существуют разрозненно по одной, а образуют в структуре воды дефектные участки.

Водородные связи молекул воды, прилегающих к дефектным участкам, ослабляются из-за понижения донорной способности ОН-групп в результате того, что неподеленная пара электронов этих молекул перестает служить одновременно акцептором про-

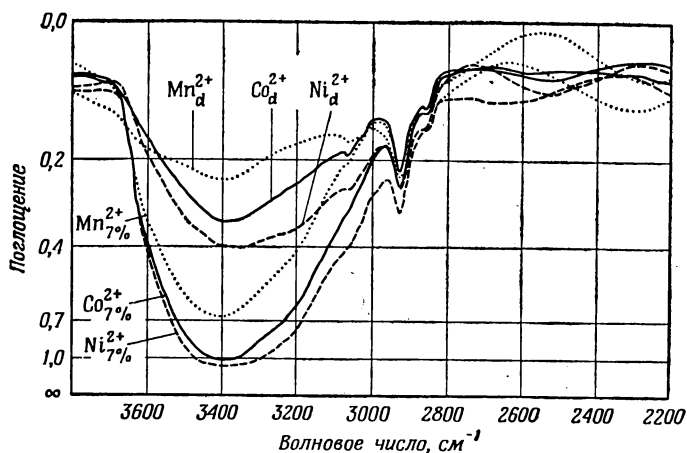


Рис. 37. Mn^{2+} -, Co^{2+} - и Ni^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Пленки, гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности и при полном высушивании (д).

тонов в водородной связи. Следовательно, молекулы воды вблизи дефектных участков оказываются менее связанными не только потому, что они уже не удерживаются четырьмя водородными мостиками, но и потому, что оставшиеся водородные связи оказываются слабее, чем в случае правильного структурного каркаса.

IV. 10. ГИДРАТАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Положение полосы валентных колебаний ОН-групп гидратной воды, образующей водородную связь, для случаев солей переходных металлов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} полистиролсульфоновой кислоты [103], представлено в табл. 7.

Из данных этой таблицы, а также из спектров на рис. 37—39 следует

Результат 27. Величина напряженности электростатического поля катиона E_{KH} в направлении соответствующей связи в месте, где находится протон, для Mg^{2+} больше, чем для любого двухвалентного иона переходного металла. Тем не менее для всех этих ионов (за исключением Mn^{2+}) полоса валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, имеет частоту максимума значительно меньше, чем для Mg^{2+} .

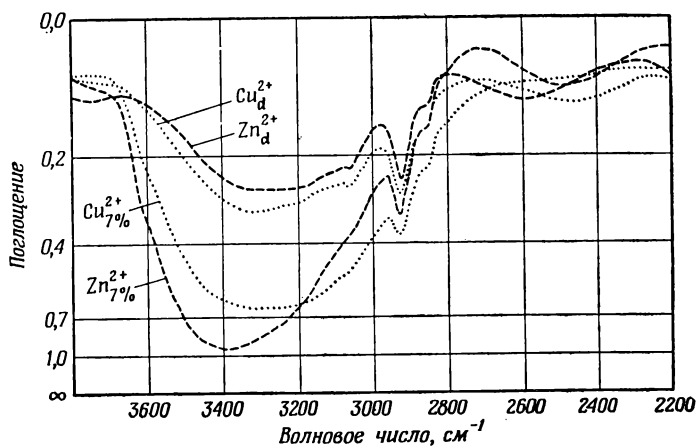


Рис. 38. Cu^{2+} - и Zn^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Пленки, гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности и при полном высушивании (d).

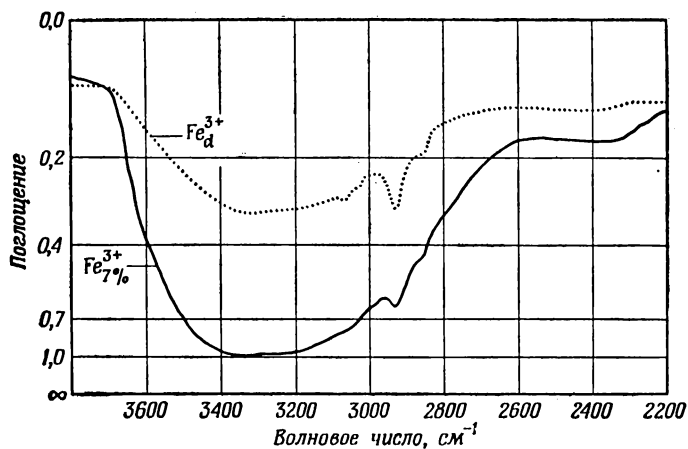


Рис. 39. Fe^{3+} -соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). Пленки, гидратированные H_2O , при 7% относительной влажности и при полном высушивании (d).

Результат 28. В соответствии с положением катионов в периодической таблице элементов для максимума полосы гидратной воды получаем следующий ряд:

Ион	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Волновое число полосы, см^{-1}	3406	> 3381	> 3373	> 3314	< 3317

Сдвиг полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды в сторону меньших волновых чисел возрастает постепенно от Mn^{2+} к Cu^{2+} , а затем слегка убывает для Zn^{2+} .

Результат 29. В условиях гидратации пленок при сопоставимых значениях относительной влажности получается следующий ряд для интенсивностей полос ОН-валентных колебаний гидратной воды в присутствии различных катионов:

Интенсивность: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$ и $Cu^{2+}, Zn^{2+} < Co^{2+}, Ni^{2+}$

При низкой степени гидратации интенсивность для Zn^{2+} меньше, чем для Cu^{2+} , а при высокой степени интенсивность для Cu^{2+} меньше, чем для Zn^{2+} .

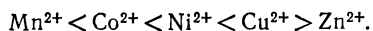
Аналогичная зависимость, хотя и менее выраженная, была обнаружена для интенсивности полосы ножничных колебаний.

Выводы

а) В присутствии ионов переходных металлов водородная связь гидратной воды с анионами оказывается сильнее (результат 27), чем это можно было ожидать, принимая во внимание электростатическое воздействие поля этих катионов на протоны молекул воды. Следовательно, в случае ионов переходных металлов наряду с поляризующим воздействием поля катионов на молекулы воды существует дополнительное взаимодействие между катионом и водой. Оно увеличивает донорные свойства ОН-групп молекул гидратной воды и сдвигает полосу ОН-валентных колебаний в направлении меньших волновых чисел.

Из литературы [104, 105] известны следующие данные о такого рода взаимодействиях в присутствии ионов переходных металлов. Под действием диполей молекул воды d -электроны катионов (кроме Mn^{2+} и Fe^{3+}) перестраиваются; в этом проявляется эффект кристаллического поля. Связывающие орбитали этих катионов, образующиеся при участии d -электронов, вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов молекул воды, вследствие чего возникает связь, близкая по характеру к ковалентной. Это приводит, как указывалось выше, к увеличению донорной способности ОН-групп молекул воды к образованию водородной связи.

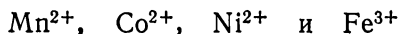
б) Ирвинг и Уильямс [106] исследовали устойчивость ряда комплексов с участием этих катионов и получили следующий ряд:



Легко видеть, что этот ряд устойчивости комплексов в зависимости от природы катиона совпадает с рядом изменения положения полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды (результат 28). Таким образом, наблюдаемый сдвиг полосы позволяет

судить о величине ковалентной составляющей связи катион — вода.

в) Ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} сдвигают полосу ОН-валентных колебаний гидратной воды в сторону меньших волновых чисел значительно сильнее ионов Co^{2+} и Ni^{2+} , что указывает на более сильное взаимодействие этих ионов с молекулами гидратной воды (результат 28). Однако число связанных молекул гидратной воды при одинаковых условиях гидратации оказывается для Cu^{2+} и Zn^{2+} меньше, чем для Co^{2+} и Ni^{2+} (результат 29). В дальнейшем будет показано, что в присутствии Cu^{2+} и Zn^{2+} при низких относительных влажностях образуются комплексы с координационным числом 4, а в присутствии Co^{2+} и Ni^{2+} — комплексы с координационным числом 6. Очевидно, что при одинаковой относительной влажности число молекул гидратной воды, связанных с катионом, определяется не только силой взаимодействия катиона с водой, но в равной мере и координационным числом*. Рассмотрим особые случаи гидратации.



Гидратные комплексы этих катионов представляют собой высокоспиновые октаэдрические структуры [105]. Этим объясняется [см. пункт «в» раздела «Выводы»] большее число связанных с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} молекул воды по сравнению с ионами Cu^{2+} и Zn^{2+} . В равных условиях гидратации это явление наблюдается независимо от того факта, что сила взаимодействия молекул гидратной воды с первыми катионами меньше, чем с Cu^{2+} и Zn^{2+} , и объясняется оно тем, что в рассматриваемых октаэдрических комплексах возможно большее число лигандов, чем в других гидратных комплексах.



Известно [104, 105], что вследствие эффекта Яна — Теллера ион Cu^{2+} образует сильные связи с четырьмя группами, расположенными в плоскости в виде квадрата, и две значительно более слабые связи с группами, расположенными по обе стороны от плоскости этого квадрата, в результате чего комплекс в целом представляет собой октаэдр с сильно искаженной структурой.

В соответствии с результатами 27 и 28 полоса валентных колебаний гидратной воды значительно сильнее сдвинута в сторону меньших волновых чисел для иона Cu^{2+} по сравнению с

* Далее мы обсудим условия образования октаэдрических, тетраэдрических и квадратных структур. Если при низких степенях гидратации число молекул воды будет недостаточным для образования завершеного комплекса, то структура такого комплекса, по-видимому, будет деформирована.

ионом Mg^{2+} . В то же время, (результат 29) интенсивность этой полосы для указанного иона возрастает с увеличением относительной влажности значительно сильнее, чем интенсивность соответствующей полосы в случае ионов Co^{2+} и Ni^{2+} .

Следовательно, наблюдаемая около 3314 см^{-1} полоса относится к ОН-валентным колебаниям молекул гидратной воды, наиболее сильно связанных с ионом Si^{2+} и образующих квадратный каркас.

При низких степенях гидратации Si^{2+} взаимодействует сильно не только с молекулами воды, но и с кислородом ионов $—SO_3^-$ (результат 5 разд. IV. 2). Вследствие этого две вершины октаэдра по обе стороны от катиона оказываются не занятыми молекулами гидратной воды и ориентируются в направлении атомов кислорода ионов $—SO_3^-$.

Zn^{2+}

Оргел [104] пишет о гидратных комплексах Zn^{2+} : «Ион Zn^{2+} имеет более устойчивое тетраэдрическое окружение по сравнению с другими атомами этой группы элементов. Однако в водных растворах, вероятно, преобладают структуры типа $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, по-видимому, вследствие большого избытка воды».

Полоса ОН-валентных колебаний гидратной воды для Zn^{2+} значительно сильнее сдвинута в направлении меньших волновых чисел, чем для Co^{2+} и Ni^{2+} (результат 28), что указывает на более сильное ковалентное взаимодействие между Zn^{2+} и молекулами воды. Так как в одинаковых условиях гидратации при низкой относительной влажности с этим катионом связано меньшее число молекул воды (результат 28), то координационное число для Zn^{2+} должно быть меньше, чем при октаэдрическом построении.

При более высоких относительных влажностях катион Zn^{2+} связывает (согласно результату 29) больше молекул воды, чем Si^{2+} . Известно, что в этих условиях для каждого иона имеются только четыре возможные координационные связи. Из увеличения количества связанной воды следует увеличение координационного числа иона Zn^{2+} , в результате чего тетраэдрический комплекс постепенно преобразуется в октаэдрический.

Это подтверждает гипотезу Оргела о том, что в гомогенных жидких растворах электролитов молекулы воды вокруг Zn^{2+} имеют октаэдрическое построение, вызванное избытком числа доступных молекул воды, тогда как в присутствии малого количества воды преобладают тетраэдрические структуры.

Ион Zn^{2+} , так же как и Si^{2+} , при очень низких степенях относительной влажности взаимодействует сильно не только с молекулами воды, но и (в соответствии с результатом

5 разд. IV.2) с ионами $-\text{SO}_3^-$. В силу этого вершины тетраэдров, не занятые молекулами воды, оказываются повернутыми в направлении атомов кислорода этих ионов.

Рассмотрим причину исключительно сильного ковалентного взаимодействия между водой и ионом Zn^{2+} , который в негидратированном состоянии имеет 10 d -электронов. Для перевода одного из d -электронов на следующий, более высокий энергетический уровень требуется энергия всего 9,7 эВ ($15,5 \cdot 10^{-19}$ Дж) [104]. Следовательно, между d -орбиталями и орбиталями четвертого уровня могут образоваться гибридные орбитали с тетраэдрической структурой [107], которые и будут взаимодействовать с неподеленной парой электронов молекул воды.

IV. 11. ПОЛОСА ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДЫ

В столбце 2 табл. 8 представлены волновые числа максимумов полосы ножничных колебаний воды. Каждую из этих величин измеряли не менее четырех раз по крайней мере для двух различных образцов. Необходимость такой тщательности в измерении положения полосы вызвана тем, что, как это видно из табл. 8, наибольшее различие между волновыми числами для разных солей полистиролсульфоновой кислоты составляет всего лишь 15 см^{-1} . Это значит, что величина сдвига полосы деформационных колебаний воды под воздействием катионов составляет лишь 5% от соответствующей величины сдвига полосы ОН-валентных колебаний, максимальное различие для которой достигает 267 см^{-1} . Исследуемые пленки имели такую же степень сульфирования и число поперечных сшивок, как и образцы в разд. IV.9.

Данные, представленные в табл. 8 и на рис. 40, позволяют отметить следующее.

Результат 30. По сравнению со свободной водой (1595 см^{-1}) полоса ножничных колебаний гидратной воды сдвинута в направлении больших волновых чисел.

Результат 31. Сдвиг полосы ножничных колебаний гидратной воды в сторону больших волновых чисел постепенно возрастает в ряду катионов от Ba^{2+} к Be^{2+} , от In^{3+} к Al^{3+} и от La^{3+} к Sc^{3+} . Это означает, что обычно в каждой группе катионов сдвиг данной полосы в сторону больших волновых чисел возрастает по мере усиления воздействия электростатического поля катиона на протоны молекул воды, как это видно из сравнения величин $E_{\text{КН}}$, приведенных в столбце 4 табл. 8.

Эти данные могут быть легко объяснены на основе результатов, представленных в разд. IV.9. В ряду рассматриваемых катионов водородная связь молекул гидратной воды с атомами кислорода анионов усиливается. Чем сильнее водородная связь,

Таблица 8

ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОСЫ НОЖНИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ
В СОЛЯХ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Низкая степень гидратации)

Ион	Волновое число деформационных колебаний, см^{-1}	Ионный радиус, \AA [4]	E_{KH} , ^a ед. СГСЭ заряда \times $\times \text{см}^{-2} \times 10^6$
1	2	3	4
Li ⁺	1642	0,68	1,49
Na ⁺	1641	0,97	1,08
K ⁺	1641	1,33	0,76
Rb ⁺	1641	1,47	0,67
Cs ⁺	1644	1,67	0,57
Be ²⁺	1651	0,35	4,46
Mg ²⁺	1648	0,66	3,07
Ca ²⁺	1639	0,99	2,11
Si ²⁺	1639	1,12	1,85
Ba ²⁺	1636	1,34	1,51
Al ³⁺	1648	0,51	5,53
Ga ³⁺	1636	0,62	4,78
In ³⁺	1637	0,81	3,83
Tl ³⁺ б	—	0,95	3,32
Sc ³⁺	1646	0,81	3,83
Y ³⁺	1642	0,93	3,40
La ³⁺	1638	1,14	2,73
Ce ³⁺	1637	1,07	2,93
Gd ³⁺	1643	0,94 ^в	3,34
Zr ⁴⁺	1643	0,79	5,29
Hf ⁴⁺	1645	0,78	5,33
Mn ²⁺	1638	0,80	2,59
Co ²⁺	1639	0,72	2,87
Ni ²⁺	1643	0,69	2,94
Cu ²⁺	1636	0,72	2,87
Zn ²⁺	1641	0,74	2,80
Fe ³⁺	1638	0,64	4,71

^a 1 ед. СГСЭ заряда = $3,33566 \cdot 10^{-10}$ Кл (в единицах СИ).

^б В образце имеется примесь $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ (см. разд. IV. 20).

^в Частное сообщение Уиста (R. C. Weast), главного редактора издания «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

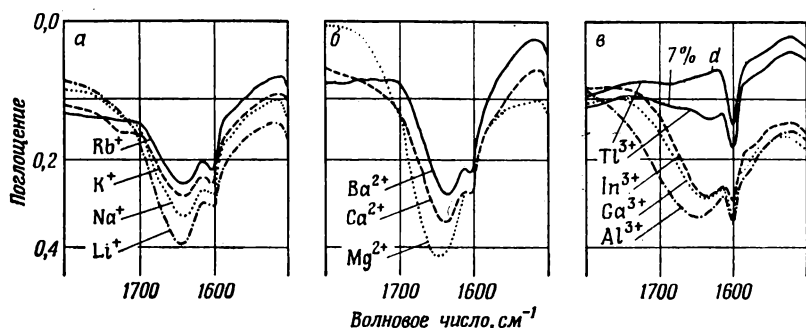


Рис. 40. Полоса ножничных деформационных колебаний молекул гидратной воды.

а — Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 6%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O при 33% относительной влажности; *б* — Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 6%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O при 33% относительной влажности; *в* — Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} [с примесью $\text{Tl}(\text{OH})^{2+}$; см. разд. IV, 20] соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O при 7% относительной влажности [спектр Tl^{3+} -соли дополнительно снят при полном высушивании образца (*d*)]. Кривые на рис. *а* и *б* сняты на спектрофотометре модели 21 с NaCl-призмой; показания линейны относительно длин волн.

тем больше силовая постоянная ножничных колебаний и тем больше величина сдвига полосы в направлении больших волновых чисел.

Однако при сопоставлении положения максимумов полос для катионов различных групп мы приходим к следующему выводу.

Результат 32. Связь между положением полосы и взаимодействием с катионом для ножничных колебаний, как правило, менее выражена.

Это указывает на то, что связь между взаимодействием ионов с водой и силовой постоянной деформационных колебаний значительно сложнее, чем в случае валентных колебаний. По-видимому, важную роль играют изменения валентного угла молекулы воды в результате взаимодействия.

К вопросу о ножничных колебаниях молекул воды относятся также два других результата.

Результат 33. Интенсивность полосы (см. рис. 40) постепенно возрастает в ряду катионов от Rb^+ к Li^+ , от Ba^{2+} к Mg^{2+} и от Tl^{3+} к Al^{3+} при условии, что пленки гидратированы при одной и той же относительной влажности.

Результат 34. Зависимость полосы ножничных колебаний H_2O от природы присутствующего аниона не поддается точному описанию в связи с тем, что рассматриваемый спектральный участок часто перекрыт другими полосами (см. табл. I—V приложения). В случае солей полистиролсульфоновой кислоты по-

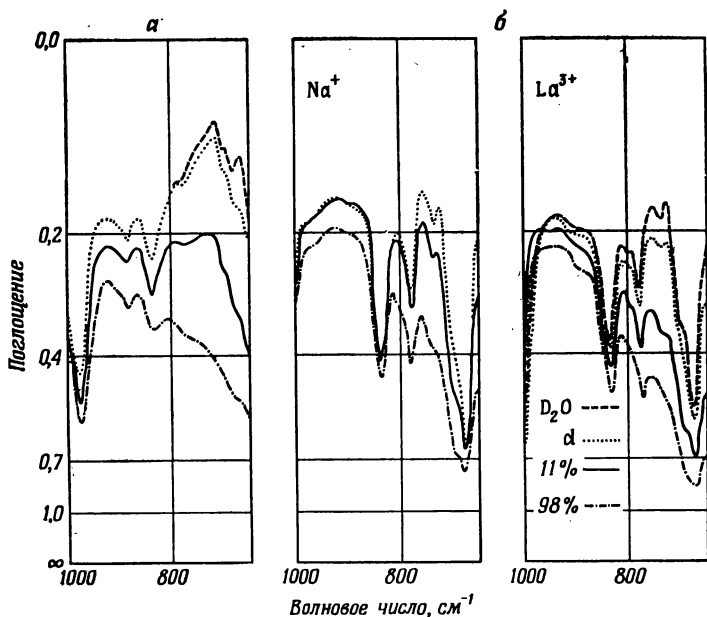


Рис. 41. Na^+ -соль полистиролтиофосфоновой кислоты (а) и Na^+ - и La^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (б); пленки, гидратированные H_2O .
 --- 98% относительной влажности; — 11% относительной влажности; ... тщательное высушивание; ---- гидратация D_2O .

лоса D_2O ножничных колебаний маскируется полосой антисимметричных валентных колебаний ионов $-\text{SO}_3^-$ (см., например, рис. 1, б, в). Указанная полоса хорошо наблюдается в спектре натриевой соли полистиролселеноновой кислоты (рис. 4, в, г) около 1206 см^{-1} и в спектре натриевой соли полистиролселениновой кислоты (рис. 5, в, г) около 1209 см^{-1} . В спектре натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты (рис. 7, в, г) эта полоса также перекрыта, тогда как в спектре натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты (рис. 6, в, г) при высоких степенях относительной влажности она выступает в виде плеча приблизительно около 1210 см^{-1} .

Полоса крутильных колебаний молекул воды

Результат 35. В спектрах пленок, гидратированных H_2O , в области $800\text{—}650 \text{ см}^{-1}$ имеется плавный подъем кривых поглощения в сторону меньших волновых чисел. Этот подъем обусловлен широкой полосой поглощения воды, что подтверждается наблюдаемой на рис. 41 зависимостью от степени гидратации.

К этому же выводу можно прийти путем сопоставления спектров одних и тех же пленок, гидратированных соответственно H_2O и D_2O . Обнаруженная полоса может быть обусловлена только крутильными колебаниями молекул воды (см. разд. III. 2. Б).

IV. 12. ПОЛОСА 3615 см^{-1} И СВОБОДНЫЕ ОН-ГРУППЫ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Полоса 3615 см^{-1} , как это было показано в разд. IV. 5, не может относиться к валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в водородных связях. Ее следует отнести к валентному колебанию свободных ОН-групп, о чем свидетельствует также зависимость интенсивности полосы от природы присутствующих ионов. При наличии одновременно двух свободных ОН-групп у молекул воды следовало бы ожидать возникновения двух полос (симметричных и антисимметричных валентных колебаний), поскольку взаимодействие отдельных ОН-групп с окружением не столь велико, чтобы вызвать появление одной усредненной полосы поглощения (см. разд. IV. 5. А). Одна полоса валентных колебаний воды в коротковолновой области спектра свидетельствует о том, что каждая из молекул воды обладает лишь одной свободной гидроксильной группой, тогда как другая гидроксильная группа связана с атомом кислорода аниона (ср. с данными Мора и сотр. [48]).

Поведение широкой интенсивной полосы валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, служит источником информации о взаимодействии между водой и ионами и лишь косвенно о гидратной структуре (разд. IV. 7, рис. 35), тогда как плечо при 3615 см^{-1} информирует нас именно о гидратной структуре [108].

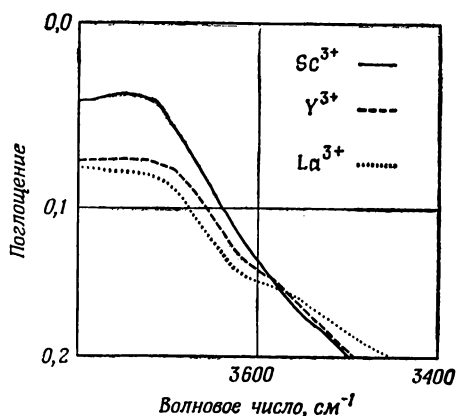
IV. 12. А. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ

Рассмотрение зависимости свойств полосы 3615 см^{-1} от природы присутствующего катиона на основе рис. 42 дает следующий результат.

Результат 36. По мере уменьшения радиуса катиона в ряду полистиролсульфоновых солей группы скандия, т. е. по мере усиления поляризующего воздействия катиона на молекулы гидратной воды, интенсивность плеча при 3615 см^{-1} убывает.

Рассмотрим это плечо в спектре других солей на рис. 30, а, 31—33 и 37—39. В столбце 3 табл. 9 приведены гидраты солей полистиролсульфоновой кислоты, в спектре которых наблюдается плечо при 3615 см^{-1} .

Рис. 42. Спектры ИК-поглощения полностью высушенных пленок Sc^{3+} -, Y^{3+} - и La^{3+} -солей полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).



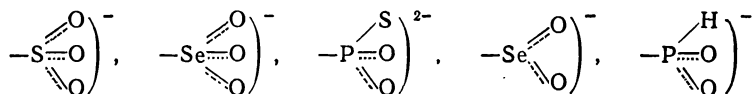
Из сравнения данных, приведенных в табл. 9, и результатов, полученных в разд. IV.9 и IV.10, следует

Результат 37. Выступающая в виде плеча полоса при 3615 см^{-1} обнаруживается в спектре не всех солей полистиролсульфоновой кислоты, а лишь тех из них, катионы которых слабо влияют на донорную способность к образованию водородной связи OH-групп гидратной воды.

Отсюда следует, что число свободных OH-групп молекул воды в решетке гидратной структуры тем больше, чем меньше зависит от влияния катионов донорная способность к образованию водородной связи этих OH-групп гидратной воды.

IV. 12. Б. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ АНИОНОВ

Рассмотрим интенсивность плеча при 3615 см^{-1} в спектре натриевых солей со следующим рядом анионов:



Исходя из кривых поглощения, приведенных на рис. 22—26 и 34, имеем

Результат 38. Интенсивность полосы 3615 см^{-1} больше для натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты, чем для натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты, что соответствует большему числу свободных OH-групп молекул гидратной воды в первом случае по сравнению со вторым. Следовательно, в первом случае решетка гидратной структуры более дефектна.

Таблица 9

ПОЛОСА 3615 см^{-1} В СОЛЯХ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
(Низкая степень гидратации)

Катион	Номер рисунка	Присутствие плеча при 3615 см^{-1}	Ионный радиус, Å [4]	E_{KH}^a ед. СГСЭ заряда \times $\times \text{см}^{-2} \times 10^6$
1	2	3	4	5
Li ⁺ } Na ⁺ } K ⁺ } Rb ⁺ } Cs ⁺ }	29	Есть " " " "	0,68 0,97 1,33 1,47 1,67	1,49 1,08 0,76 0,67 0,57
Be ²⁺ } Mg ²⁺ } Ca ²⁺ } Sr ²⁺ } Ba ²⁺ }	55 29	Нет Есть " " "	0,35 0,66 0,99 1,12 1,34	4,46 3,07 2,11 1,85 1,51
Al ³⁺ } Ga ³⁺ } In ³⁺ } Tl ³⁺ }	30	Нет " " Нет ^б	0,51 0,62 0,81 0,95	5,53 4,78 3,83 3,32
Sc ³⁺ } Y ³⁺ } La ³⁺ } Ce ³⁺ } Gd ³⁺ }	31 32	Нет Есть " " "	0,81 0,93 1,14 1,07 0,94 ^в	3,83 3,40 2,73 2,93 3,34
Zr ⁴⁺ } Hf ⁴⁺ }	33	Нет "	0,79 0,78	5,29 5,33
Mn ²⁺ } Co ²⁺ } Ni ²⁺ }	37	Есть Нет "	0,80 0,72 0,69	2,59 2,87 2,94
Cu ²⁺ } Zn ²⁺ }	38	" "	0,72 0,74	2,87 2,80
Fe ³⁺	39	"	0,64	4,71

^а 1 ед. СГСЭ заряда = $3,33566 \cdot 10^{-10}$ Кл (в единицах СИ).

^б В образце имеется примесь $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ (см. разд. IV.20).

^в Частное сообщение Уиста (Weast R. C.), главного редактора издания «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

В разд. IV.8 было показано, что в ряду анионов от $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—S—O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ до $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ // \\ \text{—P—O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ акцепторная способность атомов кис-

лорода анионов к образованию водородной связи возрастает, в результате водородная связь молекул воды с анионами усиливается. Однако это противоречит нашим данным, так как наибольшее число свободных OH-групп — у молекул воды, гидратирующих натриевую соль полистиролфосфиновой кислоты. Причиной этого, по-видимому, является разное число атомов кислорода аниона, выступающих в качестве акцепторов водо-

родной связи, так как в ионе $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—S—O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ имеется три таких ато-

ма кислорода* и только два в ионе $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ // \\ \text{—P—O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$. Количество

свободных OH-групп молекул гидратной воды зависит от числа доступных для водородной связи атомов кислорода таким образом, что это количество увеличивается по мере убывания числа акцепторов.

При рассмотрении влияния анионов на структуру решетки гидратной воды необходимо принимать во внимание акцепторную способность к образованию водородной связи анионов в целом. Чем сильнее способность аниона к образованию водородной связи, тем более упорядочена решетка гидратной структуры. Сила же такого сродства возрастает по мере увеличения акцепторной способности к образованию водородной связи индивидуального кислородного атома аниона и числа этих атомов в анионе. Возможно, что определенное влияние при этом оказывает присутствие гидрофобных групп, связанных с анионом.

IV. 12. В. ПОЛОСА 3615 см^{-1} И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕСТРОЙКИ ГИДРАТНОЙ СТРУКТУРЫ

Под влиянием теплового движения гидратная структура воды очень быстро перестраивается. Эту перестройку можно исследовать, изучая релаксационные процессы; она обсуждалась

* Присутствие иона Na^+ препятствует одному из атомов кислорода выступать в качестве акцептора водородной связи. В натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты наличие двух Na^+ -ионов делает недоступными для водородной связи даже два кислородных атома.

многими авторами [102, 109—118]. Константы скорости перестройки молекул гидратной воды во внутренних координационных сферах для различных ионов металлов дал Эйген [111] (см. рис. 5 приведенной ссылки). Мы наблюдали следующую взаимосвязь между константой скорости и появлением полосы 3615 см^{-1} . Плечо при 3615 см^{-1} , указывающее на присутствие свободных ОН-групп гидратной воды, имеется в спектре катионов, характеризующихся большой скоростью перестройки молекул гидратной воды. Это свидетельствует о том, что свободными являются те ОН-группы молекул гидратной воды, которые временно высвобождаются из гидратной структуры в процессе тепловой перестройки.

Существует лишь одно исключение из этого правила: для катиона Cu^{2+} свободные ОН-группы не обнаруживаются, несмотря на то что константа скорости для него по Эйгену [111] достаточно велика. Среди данных, полученных Пирсоном и Андерсоном [117] для Cu^{2+} , наблюдается аналогичная непоследовательность. Весьма интересным для последующих рассуждений является замечание, сделанное по этому поводу авторами работы [117]: «...имеются признаки другой, более слабой реакции». Отклонение от общего правила в случае Cu^{2+} можно понять в свете наших данных. В разд. IV. 10 говорилось о том, что четыре сильно связанных катионом Cu^{2+} молекулы воды расположены вокруг него по углам квадрата. Известно также, что при более высоких степенях гидратации Cu^{2+} связывает дополнительно еще две молекулы воды по обе стороны от плоскости этого квадрата, однако связь эта значительно более слабая. Приводимые Эйгеном [111] данные о скорости перестройки безусловно относятся именно к этим двум слабо связанным молекулам воды, в то время как в нашем случае степень гидратации столь мала, что имеются лишь сильно связанные молекулы гидратной воды.

IV. 12. Г. СЛАБАЯ ПОЛОСА 3530 см^{-1}

На рис. 43 представлены кривые поглощения пленки натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты для различной степени гидратации; спектры были записаны через 3—4 сут после установления определенной влажности.

Из данных, представленных на рис. 43 и 23, следует

Результат 39. В некоторых случаях в спектре натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты, а также в спектре полистиролселеноновой кислоты при определенных условиях, указанных ниже, обнаруживается слабая полоса около 3530 см^{-1} . Эта полоса характеризуется следующими свойствами:

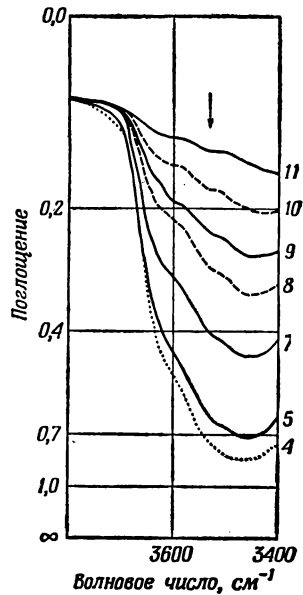


Рис. 43. Натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O .
4 — 33%; 5 — 22%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности;
9, 10 и 11 — при неполном высушивании.
Время выдержки при данной влажности окружающей атмосферы составляло 3–4 сут перед снятием спектров.

а) наблюдается в спектре полистиролсульфоновой кислоты только при очень медленном высушивании образца;

б) исчезает только после тщательного высушивания образца;

г) более четко выражена в сравнении с ранее обсуждавшейся интенсивной полосой ОН-валентных колебаний гидратной воды.

В настоящее время нельзя сделать точное отнесение этой полосы и тем более делать какие-нибудь заключения, так как она наблюдается лишь в указанных выше редких случаях.

IV. 13. РАВНОВЕСНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ГИДРАТНЫХ СТРУКТУР ПРИ НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ГИДРАТАЦИИ

В разд. IV. 7 было показано, что молекулы гидратной воды располагаются между катионом и близлежащими анионами (рис. 35). В некоторых случаях число свободных ОН-групп этих молекул, как это следует из разд. IV. 12, настолько мало, что полосы их колебаний совсем не наблюдаются в ИК-спектре. При этих условиях почти все молекулы гидратной воды оказываются связанными с катионом и атомами кислорода соседних анионов двумя водородными связями.

Возможно ли это по соображениям стереохимии? Люк [119—121], оценивая энергию водородной связи в зависимости от угла

изгиба связи, писал: «Существуют веские теоретические доводы в пользу того, что водородная связь является оптимальной, когда участвующие в ней группы $X-H\cdots Y$ лежат на прямой линии, совпадающей с направлением оси симметрии неподеленной пары электронов [84, 122]. Однако энергия водородной связи вначале очень слабо убывает по мере увеличения угла изгиба». Согласно этим оценкам, энергия связи лишь незначительно уменьшается при значении угла HNY , равном 30° , и убывает только на 20% даже при изгибе связи на 60° . По этой же причине для удовлетворения стерических требований длина водородной связи может слегка изменяться без ее разрыва. Изменение длины водородной связи детально обсуждалось Уоллом и Хорнигом [99]* по результатам исследования жидкой воды с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В другой статье [99a] Шиффер и Хорниг подчеркивают динамический характер уширения полосы OH воды. Эти авторы считают, что уширение обусловлено тем, что большинство молекул в жидкости искажено под действием столкновений и соответствующее распределение очень размыто. Таким образом, изгиб, а также изменение длин водородных связей, обусловленные стерическими условиями и тепловым движением, и приводят к уширению полосы гидратной воды.

Полученные нами результаты дают следующую информацию по этому вопросу.

Полоса валентных колебаний OH -групп молекул гидратной воды, образующих с анионами водородные связи, весьма широкая. Существенную роль при этом играет большая или меньшая степень изгиба водородных связей, а также изменения их длины, что подтверждается весьма важными результатами, уже приводившимися в разд. IV.5.A. Влияние теплового движения молекул на ширину полосы можно видеть по спектрам на рис. 142. При охлаждении до 85 К ширина полосы значительно уменьшается, однако полоса остается еще достаточно широкой. Механизм уширения, не связанный с температурной зависимостью, обсуждается в разд. V.15.

На рис. 44 изображена одна из возможных мгновенных равновесных конфигураций гидратных структур. Молекулы гидратной воды связывают катионы с близлежащими анионами таким образом, что каждая из этих молекул воды участвует в двух водородных связях, более или менее искривленных и различной длины в соответствии со стерическими требованиями. Число OH -групп, временно высвобождающихся в процессе тепловой

* Наличие соответствия между расстоянием $O-O$ в водородных связях и положением полосы OH -валентных колебаний предполагалось многими авторами [64, 71, 99, 123—125]. Однако при очень сильных водородных связях это соответствие нарушается, на что указывали Блинк и Хадзи [126].

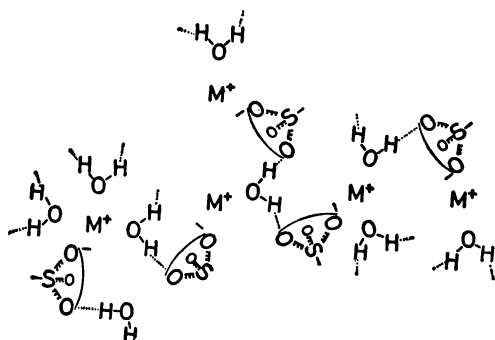


Рис. 44. Гидратные структуры при низкой степени гидратации.

перестройки гидратных структур, возрастает с уменьшением донорной способности OH-групп молекул гидратной воды к образованию водородной связи и убывает с увеличением акцепторной способности анионов к образованию водородной связи.

Кроме того, как уже указывалось выше, число их зависит от природы катионов и анионов*.

IV. 14. СТРУКТУРА ВОДЫ. СОЛИ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ И $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$

Обратимся к аномальной структуре воды в солях щелочных металлов [128]. Из данных, представленных в табл. 7, следует

Результат 40. В случае ионов щелочных металлов полоса OH-колебаний молекул воды практически не смещается в сторону меньших волновых чисел по мере возрастания электростатического воздействия поля катиона на протоны молекул воды.

Положение максимума полосы особенно тщательно исследовалось в пленках, гидратированных в смешанной атмосфере паров H_2O и D_2O [129]**. При максимальной ошибке измерения $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ было обнаружено, что сдвиг полос OH- и OD-валентных колебаний воды в сторону больших волновых чисел, наблюдаемый обычно для катионов одинаковой валентности по мере возрастания ионного радиуса (в ряду ионов щелочных

* Таким образом, эти мгновенные конфигурации гидратных структур подтверждают гипотезу, лежащую в основе теории Попла [127] о структуре чистой жидкой воды; согласно этой теории, большинство рассматриваемых водородных связей является не разорванными, а лишь деформированными.

** Все величины, приведенные в [129], слегка сдвинуты в сторону меньших волновых чисел в силу присутствия в пленке смеси H_2O и D_2O , т. е. молекул HDO.

металлов), меняет свое направление в случае Cs^+ . В этом случае полосы воды в присутствии Cs^+ имеют большую частоту максимума, чем в присутствии Rb^+ .

Аналогичный результат приведен в работе Бергквиста и Форслинда [130], которые, исследуя методом ЯМР водные растворы хлоридов щелочных металлов, обнаружили, что молярный химический сдвиг возрастает монотонно от Li^+ к K^+ , но затем вновь спадает от Rb^+ к Cs^+ .

В первую очередь возникает предположение о существовании особого типа взаимодействий между катионом и водой, которое возрастает от Li^+ к Cs^+ в противоположность взаимодействию ион — индуцированный диполь. Однако если оценить величину и изменения других типов межмолекулярного взаимодействия, то существование такого эффекта придется исключить.

Сравнение результатов для солей щелочных металлов полистиролсульфоновой кислоты (табл. 7) с данными для чистой жидкой воды позволяет объяснить эффект.

Результат 41. В спектре гидратированных солей щелочных металлов полистиролсульфоновой кислоты полоса валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородных связях, лежит около 3460 см^{-1} , т. е. при больших волновых числах, чем в спектрах чистой жидкой воды, где она имеет волновое число около 3420 см^{-1} .

Это означает, что водородная связь, объединяющая молекулы чистой жидкой воды, оказывается сильнее, чем водородная связь молекул гидратной воды с атомами кислорода — SO_3^- -ионов солей щелочных металлов и полистиролсульфоновой кислоты.

В свою очередь это способствует тому, что перекрестная водородная связь молекул воды между собой преобладает над водородной связью молекул гидратной воды с атомами кислорода анионов.

Катионы локализованы, как это показано в разд. IV.9, у неподеленной пары электронов молекул воды. Взаимодействие между катионом и водой убывает в ряду катионов от Li^+ к Cs^+ . По мере ослабления связи между катионом и близлежащей молекулой воды ОН-группы других молекул воды с возрастающей легкостью начинают замещать катионы у неподеленных пар электронов первичных молекул воды и давать с ними водородную связь.

Следовательно, в ряду катионов от Li^+ к Cs^+ ассоциация молекул воды между собой все больше преобладает над их водородной связью с анионами, т. е. расположение молекул воды между катионом и соседними анионами менее предпочтительно.

В свете изложенного становится понятным аномальный сдвиг полосы воды. Как уже говорилось, в ряду катионов от Li^+

к Cs^+ возрастает число водородных связей молекул воды между собой. Полоса валентных колебаний ОН-групп в этих водородных связях испытывает более сильный сдвиг в сторону меньших волновых чисел, чем аналогичная полоса молекул воды, связанных водородной связью с анионами $-\text{SO}_3^-$. В силу этого обычный сдвиг этой полосы в сторону меньших волновых чисел в ряду катионов от Cs^+ к Li^+ перекрывается ее сдвигом в противоположном направлении.

Если такое объяснение является правильным, то полоса ОН-валентных колебаний должна испытывать еще больший сдвиг в сторону меньших волновых чисел в присутствии катионов, еще более слабо связанных с молекулами воды, чем Cs^+ . Учитывая это, мы исследовали $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ - и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ -соли полистиролсульфоновой кислоты.

Результат 42. В спектрах $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ - и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ -солей полистиролсульфоновой кислоты в сопоставимых условиях полоса ОН-валентных колебаний молекул воды имеет волновое число 3449 и 3430 cm^{-1} соответственно.

Полученные данные подтверждают сделанный нами вывод. Как и следовало ожидать, в присутствии катионов, взаимодействующих с молекулами воды очень слабо, полоса валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородных связях, оказывается еще более сдвинутой к тому волновому числу, при котором она наблюдается в случае чистой жидкой воды. Таким образом, положение полосы ОН-валентных колебаний прямо указывает на характер структуры воды, обусловленной неполярными группами рассматриваемых ионов (ср. с данными по ЯМР [113—115]).

По двум причинам следует ожидать, что ионы алкиламмония взаимодействуют с ионами $-\text{SO}_3^-$ сильнее, чем щелочные ионы. Во-первых, при отсутствии молекул воды между катионом и соседними анионами поле катиона уже не будет с такой же силой воздействовать на все окружающие его анионы (разд. IV.15). Поле катиона будет направлено главным образом на близлежащий анион. Во-вторых, так как в присутствии ионов алкиламмония водородная связь между молекулами воды усиливается, то частота перестройки молекул воды, а следовательно, и энтропия убывают. В результате ионы алкиламмония как бы стремятся избежать контактов с молекулами воды. Другими словами, в усиление связи между ионами алкиламмония и ионом $-\text{SO}_3^-$ определенный вклад вносит гидрофобное взаимодействие [131].

Вывод о том, что взаимодействие ионов алкиламмония с ионами сильнее по сравнению с взаимодействием ионов щелочных металлов, следует из спектров. В разд. IV.2 было

показано, что по мере усиления взаимодействия между катионами и $-\text{SO}_3^-$ -ионами увеличивается расщепление полосы антисимметричных колебаний. При одинаковой относительной влажности это расщепление составляет 30 см^{-1} для натриевой соли и 55 см^{-1} для $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ -соли. Таким образом, как и ожидалось, катион $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ взаимодействует с ионом $-\text{SO}_3^-$ действительно сильнее, чем катион Na^+ .

Подводя итоги, можно сказать, что, с одной стороны, ОН-валентное колебание молекул, образующих водородную связь в чистой жидкой воде, имеет меньшее волновое число, чем аналогичное валентное колебание молекул гидратной воды, связанной водородной связью с кислородом ионов $-\text{SO}_3^-$. Иными словами, водородная связь молекул воды сильнее в чистой жидкой воде. С другой стороны, полоса ОН-валентных колебаний испытывает аномальный сдвиг в присутствии катионов щелочных металлов. Это объясняется тем, что по мере уменьшения взаимодействия между катионом и водой в ряду от Li^+ до Cs^+ преобладает ассоциация молекул воды между собой, а их размещение между катионом и окружающими анионами становится менее предпочтительным*. Такая тенденция водной структуры имеет решающее значение для возникновения гидрофобного взаимодействия.

Биологические мембраны

Стремление ионов алкиламмония избежать контактов с молекулами воды играет важную роль в биологических мембранах. Финен [132] высказал предположение о том, что алкиламмониевые группы в лецитине и сфингомиелине, которые присутствуют

* Эти выводы находятся в хорошем согласии с развиваемыми О. Я. Самойловым [109, 164] представлениями о положительной и отрицательной гидратации различных ионов. В соответствии с этими представлениями подвижность молекул гидратной воды в окружении одних ионов, например Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- и др., уменьшается (положительная гидратация), а других ионов, например K^+ , Rb^+ , Cs^+ , ReO_4^- , ClO_4^- , I^- , Cl^- и др., увеличивается (отрицательная гидратация) по сравнению с подвижностью молекул в чистой воде. Иными словами, в зависимости от природы ионов взаимодействие молекул гидратной воды с ними может быть сильнее или слабее взаимодействия молекул воды между собой. Сочетание пар противоположных ионов с различным характером их гидратации может привести к различному суммарному эффекту взаимодействия молекул воды с ними. Это непосредственно проявляется в поведении полосы валентных колебаний молекул гидратной воды, как следует из результатов, изложенных в данном разделе. Сходные данные были получены в работе А. В. Карякина и сотр. [165], исследовавших действие различных ионов на свойства водных растворов с помощью ИК-спектров в области обертонов. — *Прим. перев.*

в больших количествах в мембранах, ориентированы внутрь этих мембран, т. е. изолированы от водной среды, что хорошо согласуется с приведенными выше выводами.

IV. 15. ПРОЦЕСС ДИССОЦИИИ, ИОННЫЕ ПАРЫ И ПРОВОДИМОСТЬ

Величина расщепления полосы антисимметричных валентных колебаний $-\text{SO}_3^-$ или SeO_3^- -ионов вследствие снятия вырождения катионов служит (в соответствии с результатами, изложенными в разд. IV. 2) относительной мерой силы взаимодействия между катионом и соответствующими анионами [133].

Экспериментальные данные показывают, что расщепление полосы около 1200 см^{-1} в спектре солей полистиролсульфоновой кислоты, как это видно из сопоставления кривых поглощения пленок при низкой относительной влажности и при полном высушивании (рис. 12, б — 15), убывает с возрастанием степени гидратации (результат 3, разд. IV. 2). Это особенно четко проявляется в спектре Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Sc^{3+} - и La^{3+} -солей на рис. 45. На основе этих спектров на рис. 46 построена кривая зависимости величины расщепления этой полосы от относительной влажности для Mg^{2+} - и Sc^{3+} -солей полистиролсульфоновой кислоты. В качестве количественной меры степени гидратации было взято интегральное поглощение полосы деформационных колебаний H_2O . Крайней точкой на экспериментальной кривой со стороны минимальных значений относительной влажности послужила величина, полученная для полностью высушенной пленки. Экспериментальная точка для максимально гидратированного образца была получена из спектра пленки, находившейся при 98% относительной влажности. Спектры Sc^{3+} -соли полистиролселеноновой кислоты на рис. 16, б также указывают на зависимость величины расщепления полосы антисимметричных валентных колебаний иона $-\text{SeO}_3^-$ около 909 см^{-1} от относительной влажности. Таким образом, мы можем отметить следующее.

Результат 43. Величина расщепления полосы антисимметричных валентных колебаний ионов $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{SeO}_3^-$ постепенно убывает с возрастанием степени гидратации.

Результат 44. Величина расщепления уменьшается с ростом степени гидратации даже при значениях относительной влажности, превышающих 90%.

Грубую оценку числа молекул воды, приходящихся на один катион в пленке*, гидратированной при 90% относительной

* Это не означает, однако, что все молекулы непосредственно прилегают к катиону, так как при больших значениях относительной влажности образуется более или менее заверченный «второй гидратный слой» (см. разд. IV. 18).

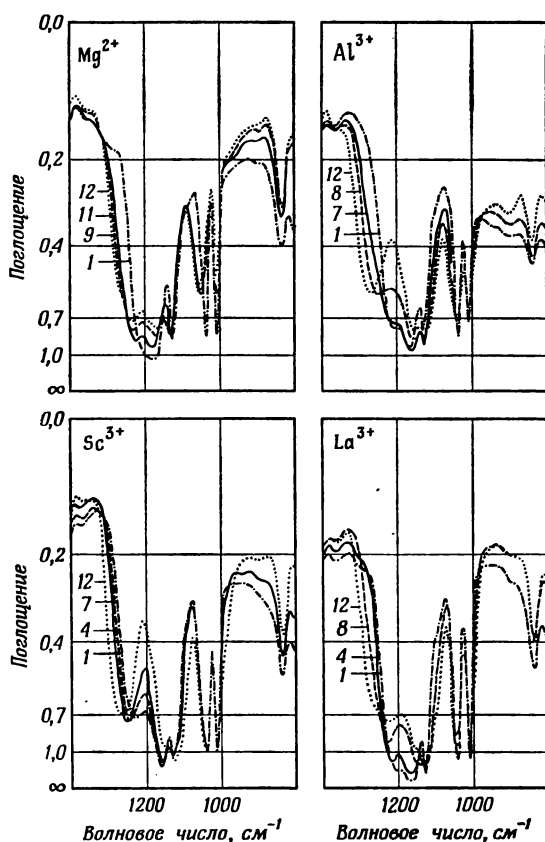


Рис. 45. Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Sc^{3+} - и La^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

1 — 98%; 4 — 33%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 9, 11 — не полностью высушенные образцы; 12 — полностью высушенная пленка.

влажности, можно сделать на основе изотерм адсорбции, полученных другими авторами для аналогичных систем [25—30] (см. примечание на стр. 76). Нетрудно видеть, что в этих условиях на один катион приходится почти пять молекул гидратной воды.

Результат 43 указывает на постепенное ослабление связи между катионом и анионом по мере присоединения молекул воды. В свое время Глюкауф и Китт [25] также сделали вывод об ослаблении связи катиона с анионом после присоединения первых молекул воды. К этому выводу они пришли на том основании, что адсорбция первых молекул воды оказалась пропорциональной $\sqrt{a_w}$ (a_w — активность воды). С увеличением степени гидратации катион все более отделяется от соответствующего аниона.

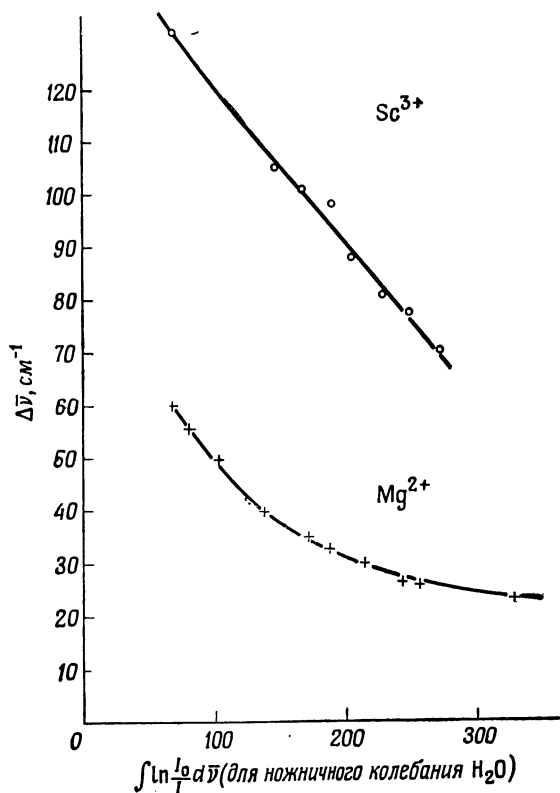


Рис. 46. Зависимость величины расщепления полосы антисимметричных валентных колебаний иона $-SO_3^-$ от степени гидратации.

Однако результат 44 показывает, что даже при относительной влажности выше 90% (т. е. когда в пленке присутствует более пяти молекул гидратной воды на катион) полоса антисимметричных валентных колебаний остается расщепленной. Следовательно, катион все еще локализован преимущественно у одного из атомов кислорода аниона, хотя связь между катионом и анионом значительно ослабла [134—137].

Рассмотрим, каким образом молекулы воды отделяют катионы от соответствующих анионов.

В отсутствие гидратной воды электростатическое поле катиона воздействует лишь на близлежащие анионы, т. е. анионы, к которым он присоединен. С повышением степени гидратации между катионами и соседними анионами образуется слой «диэлектрика» из молекул гидратной воды; электростатическое поле диполей молекул гидратной воды ослабляет поле между катионом

и анионами. Ослабление поля между противоионами и связанное с этим уменьшение связи катиона с окружающими анионами, естественно, проявляются тем сильнее, чем большее число молекул воды (с водородной связью) присоединяется и чем больше возрастает дипольный момент этих молекул в поле противоионов. Дипольный момент молекул гидратной воды возрастает, как мы видели в разд. IV. 9, не только за счет электростатического, но также вследствие ковалентного взаимодействия между ионами и водой. Процесс диссоциации будет обсуждаться с несколько другой точки зрения в разд. V. 16. А.

Дополнительное разобшение противоионов, возможно, обусловлено потерей катионом части своего заряда вследствие ковалентного взаимодействия с молекулами воды. Вероятно, определенный вклад в процесс разделения катиона и соответствующих анионов вносит дипольный момент, возникающий в легко поляризуемых катионах, как, например Cs^+ , под действием поля диполей молекул воды.

Предварительное обсуждение процесса диссоциации в водных растворах указывает независимо от полученных здесь результатов на весьма сильную зависимость этого процесса от особенностей структуры сольватирующих молекул.

Ионные пары

Группы катион — анион являются не чем иным, как ионными парами. Вследствие этого результаты 43 и 44 указывают на то, что катион-анионная связь в ионных парах ослабевает по мере возрастания степени их гидратации. В более общем виде эта связь зависит от степени сольватации и особенности структуры сольватирующей среды. Таким образом, поведение определенным образом сольватированной ионной пары, а следовательно, и свойства содержащих ее растворов находятся в сильной зависимости от тех же факторов.

*Проводимость **

Катионы сильно связаны преимущественно с прилегающими анионами даже при относительно высокой степени гидратации. Однако чем больше ослабевают связи между катионом и анионами, тем легче они разрываются. Катион совершает «скачок» к соседнему аниону, вынуждая тем самым к «скачку» соответствующий катион, связанный с этим анионом. Перемещение ка-

* Имеется работа по исследованию проводимости растворов ароматических сульфонов [138], в которой авторы обсуждают данные с точки зрения взаимодействия между ионом и молекулами растворителя

тиона от одного аниона к другому происходит столь быстро, что в ИК-спектре не наблюдается полос поглощения анионов, не связанных с катионами. Вследствие этого даже при высокой степени гидратации катионы, по данным ИК-спектров, оказываются связанными преимущественно с окружающими анионами.

В заключение необходимо указать на то, что ряд авторов исследовали также снятие вырождения колебаний ионов в гомогенных жидких растворах электролитов и в расплавах солей. Так, Ли и Уилмшерст [139] исследовали растворы нитратов, хлоратов, карбонатов и сульфатов; Хестер и Плейн [140, 141], Ириш и Валрафен [142], а также Штегер и Паули [143] изучали растворы нитратов, а Дженц и Джеймс [144] исследовали расплавы нитратов. В некоторых случаях перечисленные авторы не только рассмотрели явление снятия вырождения колебаний ионов, но также исследовали их межмолекулярные колебания. Эванс и Ло [145] изучали свойства алкиламмониевых ионных пар исключительно на основе рассмотрения межмолекулярных колебаний противоионов друг относительно друга.

Таким образом, с увеличением степени гидратации связь катиона с соответствующими анионами постепенно ослабевает и это объясняется взаимодействием между ионами и водой. Данный вывод является весьма существенным для понимания процесса диссоциации ионных пар, в которых связь между противоионами непосредственно зависит от степени сольватации и от природы сольватирующих молекул. Хотя даже при относительно высоких степенях гидратации катионы все еще остаются связанными преимущественно с атомами кислорода окружающих их анионов, эта связь значительно ослаблена. Последнее играет важную роль в явлении проводимости концентрированных растворов солей.

IV. 16. ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОН — ВОДА ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

Рассмотрим, как изменяется положение интенсивной полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды с ростом степени гидратации, т. е. по мере присоединения первой, второй, третьей и других молекул воды к ионам [146]. Спектры пленок натриевых солей при различных степенях гидратации представлены на рис. 22—26, а спектры Mg^{2+} -, Sc^{3+} - и La^{3+} -солей полистиролсульфоновой кислоты можно найти на рис. 47—49. Проследим за изменением положения полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды на этих рисунках. Волновое число максимума этой полосы представлено на рис. 50, а в виде зависимости от относительной влажности. На рис. 50, б те же волновые числа

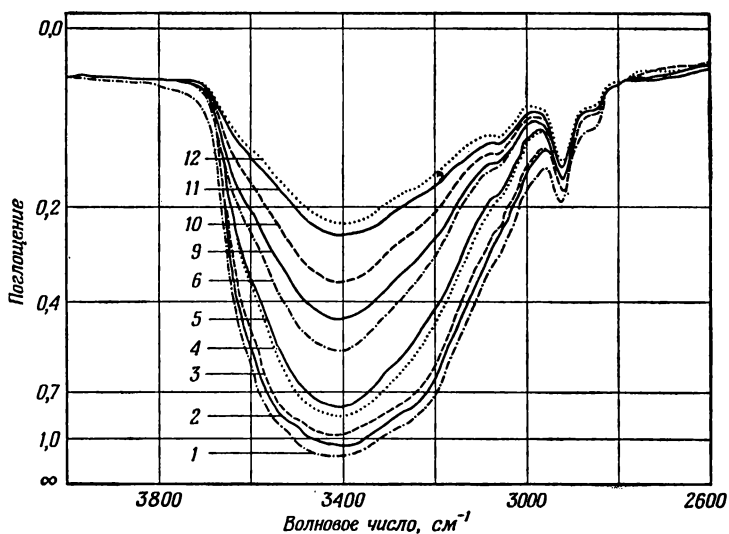


Рис. 47. Магниева соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O . 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11% относительной влажности; 9, 10 и 11 — полностью высушенная пленка; 12 — полностью высушенная пленка.

даны в виде функции интегрального поглощения деформационных колебаний молекулы H_2O .

Анализ этих кривых позволяет нам отметить следующее.

Результат 45. Полоса ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды смещается в сторону больших волновых чисел по мере возрастания степени гидратации. Этот сдвиг заметнее проявляется при малых степенях гидратации и оказывается тем больше, чем сильнее ионы взаимодействуют с молекулами воды. Подтверждением этому служат данные для натриевой соли полистиролселениновой кислоты (сильная акцепторная способность к об-

разованию водородной связи атомов кислорода ионов $-\text{Se} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$)

и для Sc^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (сильное электростатическое воздействие поля иона Sc^{3+} на протоны воды).

Причиной наблюдаемых изменений положения полосы валентных колебаний молекул воды может служить ослабление водородной связи с анионами по мере увеличения числа присоединяющихся к каждому аниону молекул воды. На основе обсуждения в разд. IV.8 и IV.9 можно дать следующее объяснение рассматриваемому явлению. С увеличением числа присоединяющихся к катиону молекул воды воздействие катиона

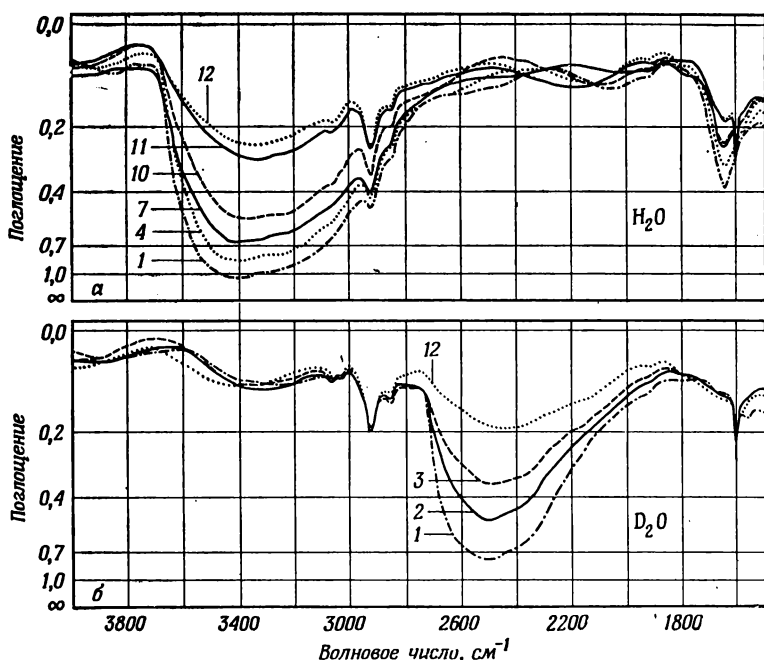


Рис. 48. Скандиевая (III) соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 4 — 33%; 7 — 5% относительной влажности; 10, 11 — не полностью высушенная пленка; 12 — тщательно высушенная пленка; *б* — гидратация D_2O : 1 — 100% относительной влажности; 2—3 — по мере уменьшения степени гидратации; 12 — полностью высушенная пленка.

начинает распространяться на две, три и т. д. окружающие его молекулы воды. Это ведет к уменьшению влияния катиона на каждую молекулу воды, а значит, и к уменьшению донорной способности к образованию водородной связи ОН-групп этой молекулы, в результате чего водородные связи ослабевают. К аналогичному эффекту приводит и ослабление воздействия анионов на молекулы гидратной воды, поскольку каждая из двух водородных связей молекул воды с одним атомом кислорода аниона, естественно, оказывается слабее одной-единственной связи молекулы воды с этим атомом. Ослабление водородной связи ведет к уменьшению сдвига полосы воды в область меньших волновых чисел. Иными словами, полоса ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды должна сдвигаться в сторону больших волновых чисел с увеличением степени гидратации.

Рассмотренный нами эффект проявляется значительно сильнее при присоединении к противоионам второй молекулы гидратной воды по сравнению с последующими молекулами. Этим

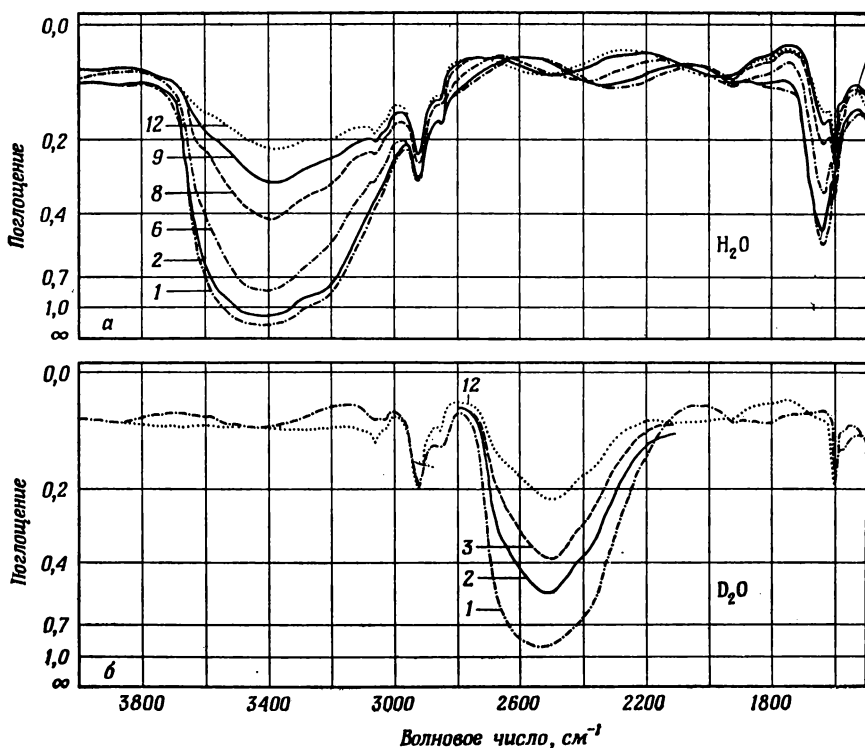


Рис. 49. Лантановая (III) соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

а — гидратация H_2O : 1 — 98% относительной влажности; 2–9 — по мере убывания относительной влажности; 12 — тщательно высушенная пленка; б — гидратация D_2O : 1 — в атмосфере паров над насыщенным раствором $BaCl_2$ в тяжелой воде; 2–3 — по мере убывания относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

объясняется наибольшее изменение положения полосы воды с увеличением гидратации при малых значениях относительной влажности. Этот эффект ярче проявляется в присутствии ионов, сильнее воздействующих на молекулы воды.

Изменение молярной энтропии и энтальпии при гидратации

Глюкауф и Китт [25], а также Дикель и сотр. [26–28] исследовали зависимость изменения молярной энтальпии $-\Delta\bar{H}$ и молярной энтропии $-\Delta\bar{S}$ при присоединении воды к соответствующим веществам в зависимости от степени гидратации. Данные этих исследований, взятые из статьи Дикеля и сотр. [27], представлены на рис. 51. Авторы обнаружили, что как $-\Delta\bar{H}$, так и $-\Delta\bar{S}$ значительно больше для первой присоединяющейся к ион-

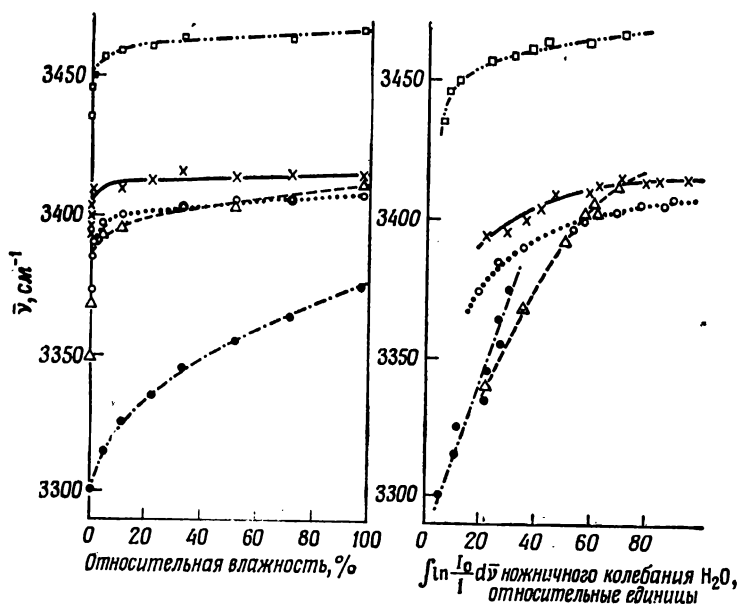


Рис. 50. Положение максимума полосы валентных ОН-колебаний гидратной воды в зависимости от степени гидратации (при низких степенях гидратации).

— · — · — Na⁺-соль полистиролсульфоновой кислоты; — Mg²⁺-соль полистиролсульфоновой кислоты; · · · · La³⁺-соль полистиролсульфоновой кислоты; — · — · — Sc³⁺-соль полистиролсульфоновой кислоты; — — — Na⁺-соль полистиролселениновой кислоты.

ной паре молекулы воды, чем для второй, а значения этих величин для второй присоединенной молекулы воды в свою очередь больше, чем для третьей, и т. д. Объяснение этого аналогично объяснению зависимости сдвига полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды от степени гидратации.

Кривые, представленные на рис. 50, показывают, что волновое число максимума полосы валентных колебаний воды с увеличением степени гидратации стремится к определенной предельной величине, которая в свою очередь зависит от природы присутствующих ионов. Следует, однако, остерегаться поспешных выводов. Как будет показано в разд. IV. 18, при таких высоких степенях гидратации более или менее завершается образование «второй гидратной оболочки». В этих условиях полосы валентных колебаний различным образом присоединенных молекул гидратной воды перекрываются. Тем не менее можно ожидать, что дальнейшие исследования предельных волновых чисел колебаний воды дадут новую информацию о рассматриваемом явлении. Особый интерес при этом представляет сопоставление этих

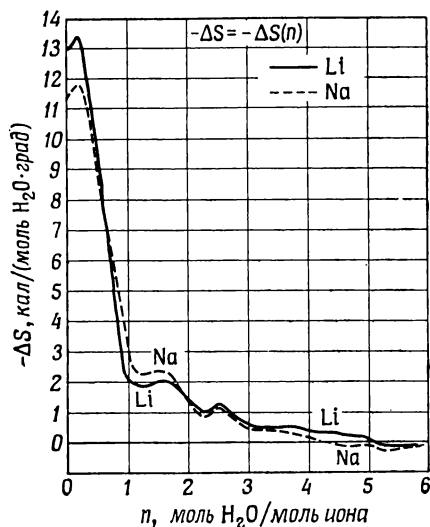


Рис. 51. Изменение молярной энтропии $-\Delta\bar{S}$ адсорбции воды как функция числа n молекул воды, адсорбированных на моль ионов [27].

Li^+ - и Na^+ -соли полистиролсульфоновой кислоты — ионообменной смолы S100.
 $-\Delta\bar{S} = -\Delta\bar{S}(n)$.

величин с соответствующими волновыми числами валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородной связи в чистой жидкой воде.

Таким образом, сдвиг полосы валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, в сторону меньших волновых чисел уменьшается с ростом степени гидратации. Причина этого — в изменении влияния ионов на молекулы гидратной воды в зависимости от числа этих молекул, приходящихся на каждый ион.

IV. 17. ОБЕРТОН НОЖНИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ $2\bar{\nu}_2$

В соответствии с изложенным в разд. III. 2. А плечо при 3250 см^{-1} в спектре жидкой воды относится к обертопу ножничных колебаний молекул воды. В разд. IV. 5 (рис. 27) плечо в спектре гидратной воды при 3250 см^{-1} при низких степенях гидратации было отнесено таким же образом. Несколько другие результаты получаются при высоких степенях гидратации.

На основании данных, приведенных на рис. 52, а, б и 56, б, мы можем заключить следующее.

Результат 46. В спектре Mg^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты плечо со стороны меньших волновых чисел у полосы валентных колебаний ОН-групп, участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, почти полностью исчезает, если гидратация проведена не H_2O , а HDO (рис. 52, а),

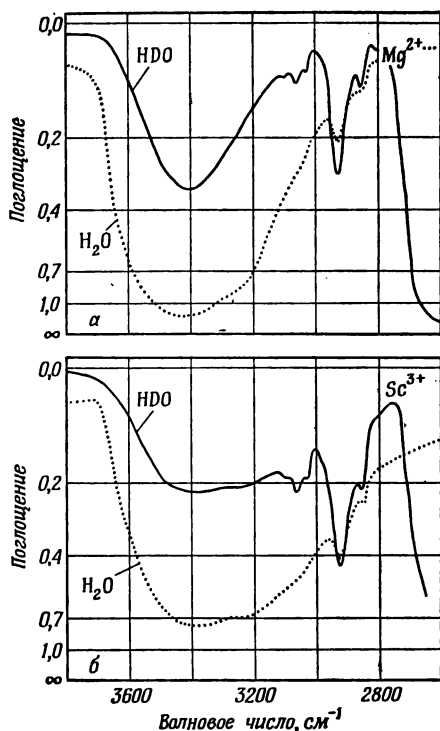


Рис. 52. Mg^{2+} - и Sc^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования). а — Mg^{2+} -соль: — гидратация HDO в атмосфере паров над насыщенным раствором $BaCl_2$ в смеси H_2O и D_2O (около 7% H_2O и 93% D_2O); гидратация H_2O при 98% относительной влажности; б — Sc^{3+} -соль: — гидратация HDO в атмосфере паров над насыщенным раствором $LiCl$ в смеси H_2O — D_2O (около 7% H_2O и 93% D_2O); гидратация H_2O при 11% относительной влажности.

Результат 47. В спектре Sc^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты это плечо остается почти неизменным в случае замены H_2O на HDO при гидратации* (рис. 52, б).

Из этих результатов следует, что плечо, наблюдаемое при высоких степенях гидратации со стороны меньших волновых чисел у полосы валентных колебаний OH-групп, участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, может быть отнесено к обертому ножничных колебаний**. Однако, как показывает результат 47, это плечо может быть и другого происхождения, что весьма важно для проводимых в следующем разделе обсуждений.

* Если пленку гидратировать HDO, полоса деформационных колебаний H_2O около 1640 см^{-1} не должна наблюдаться. Эту проверку проводили во всех случаях.

** Плечо со стороны меньших волновых чисел у полосы OD-валентных колебаний в изображенных на рис. 28 спектрах дейтерированных пленок относится к обертому ножничных колебаний молекулы D_2O .

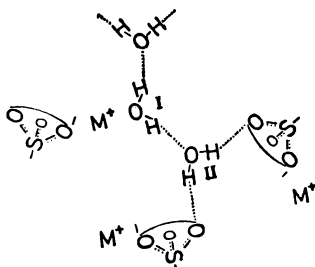


Рис. 53. Структура «второй гидратной оболочки»; присоединение молекул воды типа I и II.

IV. 18. «ВТОРАЯ ГИДРАТНАЯ ОБОЛОЧКА»

Предполагается, что при возрастании степени гидратации между катионом и соседними анионами образуются два и соответственно большее число слоев молекул воды, как это показано на рис. 53* [147]. В дальнейшем мы будем называть этот процесс образованием «второй гидратной оболочки», причем за точку отсчета будет приниматься положение катиона.

Молекулы гидратной воды, присоединенные по «типу II»

В присутствии ионов $-\text{SO}_3^-$ следует ожидать образования водородной связи между атомами кислорода этих анионов и ОН-группами воды (связь типа II), поэтому полоса ОН-валентных колебаний молекул воды типа II должна располагаться в области $3500\text{—}3400\text{ см}^{-1}$. Обратимся в первую очередь к спектрам тех образцов, например Be^{2+} - и Al^{3+} -солей полистиролсульфоновой кислоты, в которых полоса ОН-валентных колебаний молекул воды, непосредственно присоединенных к катиону, особенно сильно сдвинута в сторону меньших волновых чисел.

Из данных, представленных на рис. 54 и 55, можно сделать следующий вывод.

Результат 48. В спектре Al^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты при увеличении степени гидратации появляется интенсивная полоса около 3430 см^{-1} . В спектре Be^{2+} -соли этой кислоты наблюдается четко выраженное плечо при 3430 см^{-1} , даже если пленка гидратирована при 7% относительной влажности.

С ростом степени гидратации в спектре Be^{2+} - и Al^{3+} -солей наблюдаются также и другие особенности, которые будут обсуждаться в разд. IV. 19.

Рассмотрение рис. 56 дает:

* См. ссылку на стр. 83.

Результат 49. Полоса 3430 см^{-1} обнаруживается в спектре Al^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты даже при гидратации ее H_2O .

Перечисленные данные указывают на принадлежность полосы 3430 см^{-1} , возникающей при увеличении гидратации, к валентным колебаниям ОН-групп, которые присоединяют молекулы гидратной воды типа II к атомам кислорода ионов $-\text{SO}_3^-$. Таким образом, с помощью этой полосы * можно проследить образование «второй гидратной оболочки».

Молекулы гидратной воды, присоединенные по «типу I»

Плечо при 3250 см^{-1} в спектре Sc^{3+} -соли (результат 47) не может быть приписано обертому ножничных колебаний воды. Так как это плечо не исчезает при замене гидратации H_2O гидратацией HDO , то соответствующая полоса может быть приписана к ОН-валентному колебанию участвующих в водородной связи молекул гидратной воды, присоединенных по «типу I».

Наблюдаемое плечо тем более выражено, чем сильнее воздействует катион на молекулы гидратной воды типа I; поскольку при этом увеличивается донорная способность ОН-групп молекул гидратной воды к образованию водородной связи, эта водородная связь становится более прочной.

Проявление этого плеча действительно зависит от природы присутствующего катиона, как это видно, например, в ряду катионов Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} (рис. 31). Это плечо оказывается более или менее выраженным в зависимости от природы катиона также в спектре других солей полистиролсульфоновой кислоты, гидратированных при 7% относительной влажности (см., например, рис. 30б, 31—33 и 37—39). Мы оценили величину этого плеча в табл. 10 в относительных единицах от 0 до 6, где цифра 0 означает отсутствие какого-либо выступа, 1 указывает на слабое присутствие его, а 6 показывает, что плечо хорошо выражено. Для сравнения в столбце 5 этой же таблицы в качестве меры воздействия электростатического поля катиона на протоны молекул воды приведены уже известные величины $E_{\text{кн}}$. Сравнение столбцов 3 и 5 таблицы приводит нас к результату 50.

Результат 50. Рассматриваемое плечо тем отчетливее, чем сильнее воздействие электростатического поля катиона. В какой мере это плечо определяется ОН-валентными колебаниями

* В разд. IV. 19 будет показано присутствие гидролизных протонов в пленке Al^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты. Волновое число ОН-валентных колебаний водородносвязанных молекул «внешней» воды в гидратной структуре, окружающей гидролизные протоны, также лежит около 3400 см^{-1} (см. разд. V. 10). Однако число этих протонов, как мы увидим в разд. IV. 19, очень мало, так что данная полоса не имеет отношения к этим протонам.

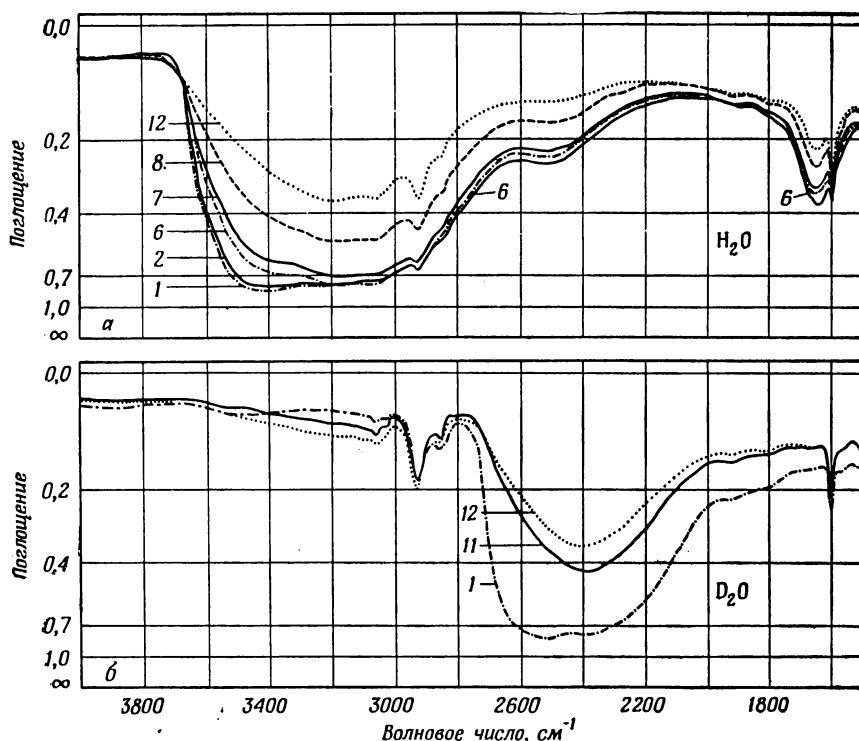


Рис. 54. Алюминиевая (III) соль полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

а — гидратация H_2O : 1 — при 98% относительной влажности; 2–8 — убывание степени гидратации; 12 — полностью высушенная пленка; *б* — гидратация D_2O : 1 — при 100% относительной влажности; 11 — не полностью высушенная пленка; 12 — полностью высушенная пленка.

молекул гидратной воды типа I и в какой мере — обертоном ножничных колебаний, подлежит дальнейшему исследованию путем гидратации пленок с помощью НДО. Из полученных нами данных для Sc^{3+} -соли (результат 47), однако, с большей вероятностью следует, что ОН-валентные колебания молекул гидратной воды типа I, участвующих в водородной связи, — главная причина проявления этого плеча.

Возникает вопрос: встречаются ли в этих условиях свободные ОН-группы, т. е. группы, не участвующие в водородной связи?

Из рис. 30, б, 31–33, 37–39 и 47–49 следует

Результат 51. При высоких степенях гидратации плечо при 3600 см^{-1} , если вообще оно имеется, выражено весьма слабо. Следовательно, даже при высоких степенях гидратации присутствует очень мало свободных ОН-групп.

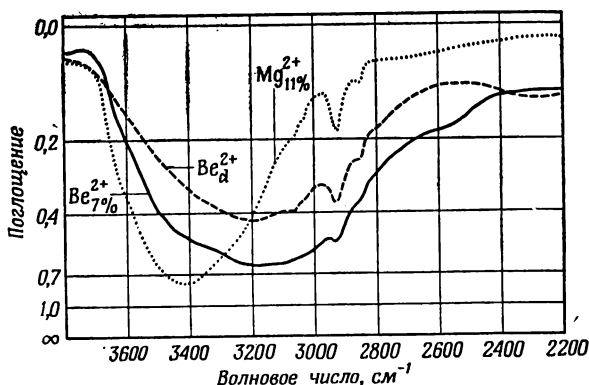


Рис. 55. Mg^{2+} - и Be^{2+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O .

..... Mg^{2+} -соль при 11% относительной влажности; — Be^{2+} -соль при 7% относительной влажности; ---- Be^{2+} -соль, полностью высушенный образец (д).

В разд. IV. 6. А уже упоминалось, что ряд авторов в своих спектроскопических исследованиях зачастую приходят к выводу о незначительной величине сдвига полосы ОН-валентных колебаний воды под влиянием катионов. На первый взгляд, это противоречит нашим результатам, однако в действительности все объясняется следующим образом. В разд. IV. 16 мы видели, что полоса ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды, заключенных непосредственно между катионом и анионом, оказывается менее сдвинутой в сторону меньших волновых чисел при высоких степенях гидратации. Более того, как было только что показано, при больших степенях гидратации полосы ОН-валентных колебаний молекул гидратной воды I и II типа перекрываются. Другие авторы исследовали большей частью относительно разбавленные растворы, что и объясняет кажущееся противоречие полученных ими результатов с нашими данными.

Таким образом, с возрастанием степени гидратации образуется гидратная структура, изображенная на рис. 53. Валентное колебание ОН-групп молекул гидратной воды типа II, участвующих в водородных связях, обнаруживается в спектре гидратированных солей полистиролсульфоновой кислоты около 3430 см^{-1} . Если донорная способность ОН-групп водородной связи молекул гидратной воды типа I существенно возрастает вследствие взаимодействия с катионом, то полоса валентных колебаний этих групп выступает в виде плеча со стороны меньших волновых чисел у полосы ОН-валентных колебаний молекул

Таблица 10

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЛЕЧА ПРИ 3250 см^{-1} В СПЕКТРЕ СОЛЕЙ
ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
(Высокая степень гидратации)

Катион	Номер рисунка	Проявление плеча при 3250 см^{-1} , в относительных ед., 0—6	Ионный радиус, Å [4]	E_{KH}^a ед. СГСЭ заряда \times $\times \text{см}^{-2} \times 10^6$
1	2	3	4	5
Li ⁺ } Na ⁺ } K ⁺ } Rb ⁺ } Cs ⁺	29	1 1 1 1 1	0,68 0,97 1,33 1,47 1,67	1,49 1,08 0,76 0,67 0,57
Be ²⁺ Mg ²⁺ } Ca ²⁺ } Sr ²⁺ } Ba ²⁺ }	55 29	6 3 2 2 1	0,35 0,66 0,99 1,12 1,34	4,46 3,07 2,11 1,85 1,51
Al ³⁺ } Ga ³⁺ } In ³⁺ } Tl ³⁺ }	30, б	6 5 5 5 ^б	0,51 0,62 0,81 0,95	5,53 4,78 3,83 3,32
Sc ³⁺ } Y ³⁺ } La ³⁺ } Ce ³⁺ } Gd ³⁺ }	31 32	5 4 3 3 4	0,81 0,93 1,14 1,07 0,94 ^в	3,83 3,40 2,73 2,93 3,34
Zr ⁴⁺ } Hf ⁴⁺ }	33	5 5	0,79 0,78	5,29 5,33
Mn ²⁺ } Co ²⁺ } Ni ²⁺ } Cu ²⁺ } Zn ²⁺ }	37 38	3 4 4 6 4	0,80 0,72 0,69 0,72 0,74	2,59 2,87 2,94 2,87 2,80
Fe ³⁺	39	6	0,64	4,71

^а 1 ед. СГСЭ заряда = $3,33566 \cdot 10^{-10}$ Кл (в единицах СИ).

^б В образце имеется примесь $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$, см. разд. IV.20.

^в Частное сообщение Уиста (R. C. Weast), главного редактора издания „Handbook of Chemistry and Physics“, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

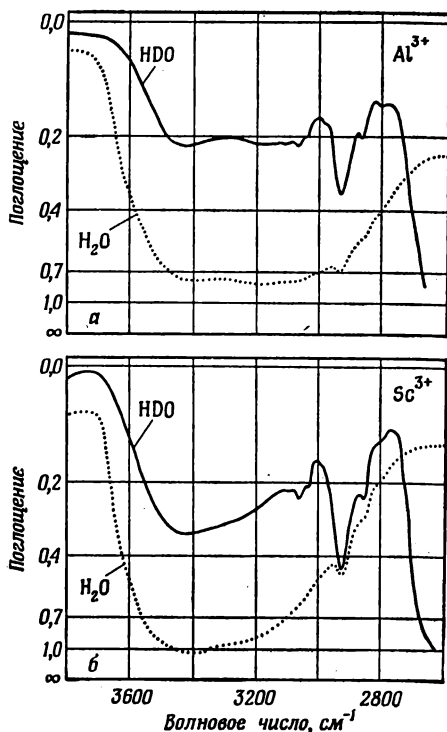


Рис. 56. Al^{3+} - и Sc^{3+} -соли полистиролсульфоновой кислоты (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

а — Al^{3+} -соль: гидратация HDO в атмосфере паров над насыщенным раствором $MgCl_2$ в смеси H_2O-D_2O (около 7% H_2O и 93% D_2O); гидратация H_2O при 33% относительной влажности; б — Sc^{3+} -соль: — гидратация HDO в атмосфере паров над насыщенным раствором $BaCl_2$ в смеси H_2O-D_2O (смесь около 7% H_2O и 93% D_2O); гидратация H_2O при 98% относительной влажности.

гидратной воды типа II. Упорядоченность гидратной структуры оказывается слегка нарушенной даже при высоких степенях гидратации.

IV. 19. ГИДРОЛИЗ

В ходе исследования в спектре некоторых солей были обнаружены определенные особенности. Речь идет о солях, имеющих катионы с особенно сильным электростатическим полем, как, например, Be^{2+} (рис. 55), Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} (рис. 30; для Al^{3+} см. также рис. 54), Zr^{4+} и Hf^{4+} (рис. 33), Fe^{3+} (рис. 39).

Из рассмотрения перечисленных выше рисунков мы получаем

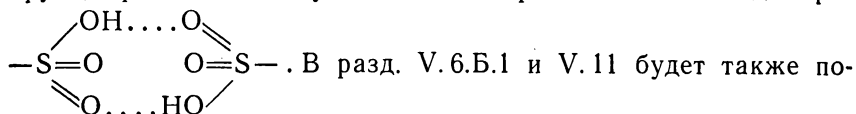
Результат 52. В спектрах всех перечисленных выше солей, за исключением In^{3+} , наблюдается широкая полоса около 2400 см^{-1} даже в том случае, когда пленки гидратированы

при 7% относительной влажности*. В спектре In^{3+} -соли эта полоса обнаруживается только при высоких степенях гидратации (спектр не представлен). Полоса исчезает при полном высушивании, как это видно из сопоставления спектров пленок, гидратированных при 7% относительной влажности, и полностью высушенных образцов.

Наблюдая изменения фона спектров в зависимости от степени гидратации, например в спектре Al^{3+} -соли на рис. 54, мы имеем

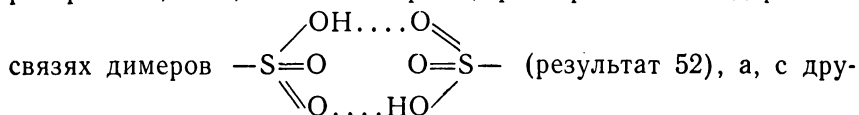
Результат 53. Фон поглощения спектров исследуемых образцов со стороны больших волновых чисел от полосы ОН-валентных колебаний воды не зависит от степени гидратации. Со стороны меньших волновых чисел он несколько спадает по мере высушивания образцов. Иначе говоря, в этой области обнаруживается слабое непрерывное поглощение, исчезающее при высушивании пленок. Эти данные объясняются следующим образом.

В разд. V.2 и V.3 будет показано, что полосы при 2950 и при 2405 см^{-1} относятся к валентному колебанию ОН-групп, принимающих участие в водородной связи в димерах



казано, что похожее непрерывное поглощение тесно связано с присутствием избыточных протонов, совершающих туннельные переходы через водородные мостики гидратных структур.

Из сказанного следует, что в нашем случае также присутствуют в пленке избыточные протоны, которые частично дегидратированы, т. е., с одной стороны, фиксированы в водородных

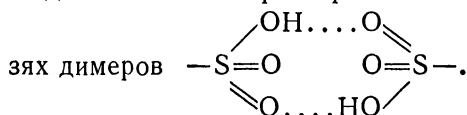


гой стороны, частично подвижны в своих гидратных структурах в результате совершаемых ими туннельных переходов (результат 53). Тот факт, что эти избыточные протоны исчезают по мере высушивания пленок, говорит о том, что их присутствие не является результатом неполного обмена на соответствующие катионы в процессе приготовления пленок солей.

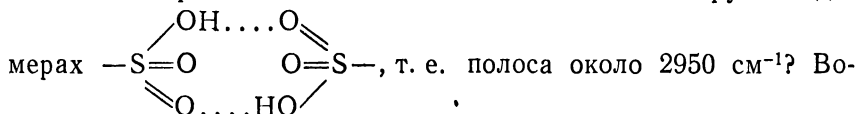
* При рассмотрении этой полосы следует быть осторожным, ибо в указанной области спектра часто аналогичным образом проявляются интерференционные полосы. Однако при наличии интерференции обнаруживается не одна, а ряд равномерно разделенных полос (см., например, рис. 37), интенсивность которых увеличивается при высушивании образца.

Следовательно, эти избыточные протоны обусловлены протолитическим расщеплением молекул воды под действием ионов. Протолитическое расщепление молекул воды ионами представляет собой предельный случай обсуждавшегося в разд. IV.9 растяжения ОН-связей молекул гидратной воды в результате взаимодействия последних с ионами*.

Результат 52 указывает на то, что часть этих гидролизных протонов дегидратирована и фиксирована в водородных связях. Это вполне понятно, ибо в рассматриваемых случаях мы имеем дело с катионами, исключительно сильно притягивающими молекулы гидратной воды. В результате этого не остается более молекул воды, которые гидратировали бы протоны, и последние остаются фиксированными в сильных водородных связях димеров



Нам необходимо, однако, ответить на ряд вопросов. Во-первых: где вторая полоса валентного колебания ОН-групп в ди-



Во-вторых: где полоса ОН-валентного колебания участвующих в водородной связи молекул «внешней» воды, образующих гидратную структуру вокруг туннельных гидролизных протонов (см. разд. V.10)? Наконец, где полоса колебания ОН-групп, образующихся в результате гидролиза?*** Эти полосы очень слабые по интенсивности, и поэтому они не видны в широкой комплексной полосе ОН-валентных колебаний гидратной воды. То, что эта широкая полоса имеет сложную структуру, ясно видно по спектру Al^{3+} -соли, гидратированной D_2O при 100% относительной влажности (рис. 54). В разд. V.1 будет показано, что протон, присоединяясь к —SO_3^- -иону, преобразует структуру последнего таким образом, что в нем возникают две двойные SO-связи и одна одинарная SO-связь. Их полосы должны находиться около 1350 и 907 см^{-1} , и они действительно

* Роев и Теренин [149, 150] также обнаружили непрерывное поглощение при исследованиях ИК-спектров воды, этанола и метанола, адсорбированных на окиси хрома. Весьма вероятно, что оно тоже вызвано присутствием туннельных и дефектных протонов, возникающих при этих условиях в результате протолитического расщепления молекул воды.

*** Данные о положении этой полосы в случае негидратированных ОН-ионов получены из исследований гидроокисей [64, 72, 123—125, 151—161]. В присутствии гидратированных ОН-ионов, как мы увидим в разд. V.11, также наблюдается непрерывное поглощение.

обнаруживаются в спектрах солей, хотя и очень слабы по интенсивности.

Таким образом, протолитическое расщепление молекул гидратной воды в Be^{2+} -, Al^{3+} -, Ga^{3+} -, In^{3+} -, Zr^{4+} -, Hf^{4+} - и Fe^{3+} -солях полистиролсульфоновой кислоты представляет собой предельный случай обсуждавшегося в разд. IV.9 растяжения ОН-связей молекул воды под действием ионов. Гидролизные протоны либо фиксированы в водородных связях димеров

$$\begin{array}{c} \text{OH} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—S=O} \quad \text{O=S—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{HO} \end{array}$$
 , либо совершают туннельный переход через водородные мостики гидратных структур.

IV. 20. АНОМАЛЬНОСТЬ Тl-ФОРМЫ ИОНООБМЕННИКА

При рассмотрении рис. 12, 30 и 40 мы можем отметить следующее.

Результат 54. В спектре пленок Тl-разновидности ионообменника при 7% относительной влажности обнаруживаются полосы валентных колебаний ОН-групп около 3400 и 3200 см^{-1} , причем вторая полоса сохраняется и после полного высушивания образца (рис. 30, а). В спектре прочих солей полистиролсульфоновой кислоты полоса ножничных колебаний H_2O всегда присутствует одновременно с полосой ОН-валентных колебаний, если последняя вообще наблюдается. Не так обстоит дело, однако, в случае образца с таллием — полоса около 3200 см^{-1} сохраняется после полного высушивания пленки, в то время как полоса ножничных колебаний H_2O отсутствует. Это указывает на то, что в пленке Тl-формы ионообменника сохраняются ОН-группы и после удаления из нее всех молекул воды.

Результат 55. В спектре гидратированных пленок Тl-формы ионообменника также обнаруживается, хотя и весьма слабое, непрерывное поглощение, аналогичное наблюдаемому при гидролизе. После тщательного высушивания в этих спектрах иногда возникают четко выраженные полосы около 1350 см^{-1}

и 907 см^{-1} , говорящие о присутствии в пленках —S=O -групп

(разд. V.1).

Результат 56. Перечисленные особенности находятся в прямой взаимосвязи с концентрацией водного раствора TlCl_3 , из которого катионы в процессе обмена поступали в пленку. Если ионный обмен происходил не в 0,1 н., а в 2 н. растворе TlCl_3 , то полосы при 3200, 1350 и 907 см^{-1} были интенсивными. Когда об-

мен проводился не для полистиролсульфоновой кислоты, а для ее натриевой соли, не было выявлено существенных различий.

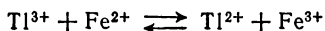
Результат 57. Наблюдаемые явления не всегда воспроизводились и, по-видимому, зависели от скорости высушивания пленок, однако это детально не исследовалось.

Кроме того, все пленки Tl-формы ионообменника в отличие от других исследовавшихся образцов со временем мутнели.

Наши наблюдения подтверждаются следующими опубликованными данными.

Известно, что логарифм константы кислотной диссоциации $*K_1$ [148] в случае катиона Tl^{3+} равен $-1,14$. Это означает, что соли Tl^{3+} весьма сильно гидролизуются в водных растворах (см. ниже); при этом наряду с катионами Tl^{3+} присутствуют гидратированные H^+ -ионы.

При обсуждении кинетики окислительно-восстановительной реакции



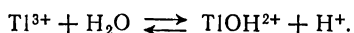
было сделано предположение [162], что в растворе присутствуют положительно заряженные ионы $TlOH^{2+}$, являющиеся продуктом гидролиза.

Мы увидим, что d^{10} -конфигурация электронной оболочки Tl^{3+} легко переходит в d^{9s} -конфигурацию, и Оргел уже ранее допускал, что именно поэтому Tl^{3+} легко должен давать линейные комплексы [104, 163]. Следовательно, весьма вероятно, что ионы $Tl(OH)_2^+$ также присутствуют в растворе. Подтверждением этому служит величина логарифма константы кислотной диссоциации, которая (в соответствии с [148]) для вторичной диссоциации в случае катиона Tl^{3+} равна $*K_2 = -1,49$, т. е. ненамного меньше $*K_1$.

В качестве исходного положения для объяснения полученных нами результатов следует принять присутствие катионов Tl^{3+} , $TlOH^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$ и H^+ в растворе $TlCl_3$. Если пленка находится в таком растворе, то образуется весьма сложная система. Число катионов каждого вида, присутствующих в пленке, зависит от ряда факторов. Во-первых, оно зависит от концентрации раствора $TlCl_3$, которая определяет относительное содержание перечисленных катионов в этом растворе. Во-вторых, оно зависит от избирательного характера свойств этих катионов. Наконец, в-третьих, число катионов зависит от характера поведения ионов Tl^{3+} при гидролизе в пленке.

Все это позволяет объяснить полученные нами данные. *Результат 54:* Полоса 3200 см^{-1} вызвана в данном случае ОН-валентным колебанием $TlOH^{2+}$ - или $Tl(OH)_2^+$ -ионов, а возможно, и $Tl(OH)_3$ -групп. *Результат 55:* Появление полос при 1350 см^{-1}

и 907 см^{-1} связано с присоединением обмениваемых протонов к —SO_3^- -ионам при высушивании образца, что вызывает перестройку структуры этих анионов (разд. V. 1). Результат 56: Зависимость наблюдаемых явлений от концентрации раствора TiCl_3 не требует дополнительных объяснений. Результат 57: Зависимость характера спектра от скорости высушивания пленок непосредственно связана с естественной зависимостью процесса протолитического расщепления молекул воды в пленке от влажности:



Скорость установления этого равновесия и скорость высушивания образца являются, таким образом, взаимно зависимыми.

Подводя итоги, мы приходим к следующим заключениям. Наблюдаемые нами при исследовании Ti-формы ионообменника особенности объясняются присутствием в водном растворе ионов H^+ , TiOH^{2+} или $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$.

Чем объясняется столь большая величина константы гидролиза Ti^{3+} -соли?

Логарифм константы кислотной диссоциации $*K_1$ солей Ti^{3+} в водном растворе равен $-1,14$ и, таким образом, значительно больше, чем в присутствии других рассматривавшихся катионов. В водном растворе AlCl_3 , например, величина $*K_1$ равна $-4,29$ по Силлену и Мартеллу [148].

Радиус иона Ti^{3+} равен $0,95\text{ \AA}$. В соответствии с обсуждением в разд. IV. 9 и IV. 19 Ti^{3+} не может протолитически расщеплять молекулы воды ни при каких условиях, так как электронная оболочка катиона имеет такую же заполненную структуру, как и атомы инертных газов. Это означает либо неправильность нашего утверждения о том, что протолитическое расщепление молекул воды возникает в результате предельного растяжения связей (разд. IV. 19), либо существование некоторого особого механизма.

Энергия, необходимая для перестройки структуры электронной оболочки иона Ti^{3+} от d^{10} к d^9s -конфигурации, составляет $9,3\text{ эВ}$ ($14,9 \cdot 10^{-19}\text{ Дж}$) [104]. Вследствие этого наряду с Ti^{3+} -ионами с обычной конфигурацией электронной оболочки присутствуют также ионы с d^9s -конфигурацией. В результате этого мы имеем дело не с инертными, а значительно более реакционно-способными ионами, что и объясняет особенности взаимодействия катионов Ti^{3+} с молекулами воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zundel G., Noller H., Schwab G.-M., Z. Elektrochem., **66**, 122 (1962).
2. Zundel G., Murr A., Z. Naturforsch., **21a**, 1640 (1966).
3. Zundel G., Z. Naturforsch., **22a**, 199 (1967).

4. *Hodgman C. D.* (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th Ed., Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1961.
5. *Simon A., Kriegsmann H.*, *Chem. Ber.*, **89**, 1718 (1956).
6. *Siebert H.*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **289**, 15 (1957).
7. *Simon A., Schmidt W.*, *Z. Electrochem.*, **64**, 737 (1960).
8. *Paetzold R.*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **325**, 47 (1963).
9. *Накамото К.*, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», М., 1966.
10. *Barracrough C. G., Lewis J., Nyholm R. S.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 3552.
11. *Dehnike K., Weidlein J.*, *Angew. Chem.*, **78**, 1065 (1966).
12. *Fajans K., Joos G.*, *Z. Physik*, **23**, 1 (1924).
13. *Decius J. C.*, *Spectrochim. Acta*, **21**, 15 (1965).
14. *Brink E., Jr.*, *Pharmacol. Rev.*, **6**, 243 (1954).
15. *Fleckenstein A.*, *Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in Muskel und Nerv.*, Springer, Berlin, 1955.
16. *Schmidt H., Staempfli R.*, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, **15**, 200 (1957).
17. *Schmidt H.*, *Pflüger's Arch. ges. Physiol.*, **271**, 634 (1960).
18. *Boennemann R.*, *Das Riesenmolekül*, Huber, Bern, 1958, p. 35.
19. *Szymanski H. A., Povinelli R.*, *Nature*, **191**, 64 (1961).
20. *Randle R. R., Whiffen D. H.*, in «*Molecular Spectroscopy*», (ed. Sell. G), Inst. Petrol., London, 1955, p. 111.
21. *Kresze G., Ropte E., Schrader B.*, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1633 (1965).
22. *Greinacher E., Luettke W., Mecke R.*, *Z. Elektrochem.*, **59**, 23 (1955).
23. *Ackermann T.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **42**, 119 (1964).
24. *Ackermann T., Zundel G., Zwernemann K.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **73**, 446 (1969).
25. *Glueckauf E., Kitt G. P.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 322 (1955).
26. *Dickel G.*, *Chem. Tech. (Berlin)*, **10**, 449 (1958).
27. *Dickel G., Degenhart H., Hass K., Hartmann J. W.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **20**, 121 (1959).
28. *Dickel G., Hartmann J. W.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **23**, 1 (1960).
29. *Dolar D., Lapanje S., Paljk S.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **34**, 360 (1962).
30. *Dickel G., Bunzl K.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **39**, 198 (1963).
31. *Griessbach R.*, *Austauschadsorption in Theorie und Praxis*, Akademie Verlag, Berlin, 1957.
32. *Suhrmann R., Breyer F.*, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **B20**, 17 (1933).
33. *Meerlender G.*, Ph. D. Thesis under R. Suhrmann, Technische Hochschule, Braunschweig, 1959.
34. *Biermann W. J., Gilmour J. B.*, *Can. J. Chem.*, **37**, 1249 (1959).
35. *Choppin G. R., Buijs K.*, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2042 (1963).
36. *Yamatera H., Fitzpatrick B., Gordon G.*, *J. Mol. Spectry.*, **14**, 268 (1964).
37. *Вдовенко В. М., Суглобов Д. Н., Таранов А. П.*, *Радиохимия*, **6**, 559 (1964).
38. *Luck W.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 69 (1965).
39. *Bunzl K. W.*, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1358 (1967).
40. *Waldron R. D.*, *J. Chem. Phys.*, **26**, 809 (1957).
41. *Falk M., Giguere P. A.*, *Can. J. Chem.*, **35**, 1195 (1957).
42. *Goulden J. D. S.*, *Spectrochim. Acta*, **15**, 657 (1959).
43. *Goulden J. D. S.*, *Spectrochim. Acta*, **16**, 715 (1960).
44. *Goulden J. D. S.*, *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 721.
45. *Щерба Л. Д., Сухотин А. М.*, *ЖФХ*, **33**, 2401 (1959).
46. *Ackermann T.*, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **27**, 253 (1961).
47. *Моисеев Ю. В., Винник М. И.*, *Ж. структ. хим.*, **4**, 336 (1963).
48. *Mohr S. C., Wilk W. D., Barrow G. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3048 (1965).
49. *Thompson W. K.*, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2667 (1966).

50. *Busing W. R., Hornig D. F.*, J. Phys. Chem., **65**, 284 (1961).
51. *Schultz J. W., Hornig D. F.*, J. Phys. Chem., **65**, 2131 (1961).
52. *Weston R. E., Jr.*, Spectrochim. Acta, **18**, 1257 (1962).
53. *Lauwers H. A., van der Kelen G. P.*, Bull. Soc. Chim. Belges, **72**, 477 (1963).
54. *Vollmar P. M.*, J. Chem. Phys., **39**, 2236 (1963).
55. *Keçki Z.*, Roczniki Chem., **38**, 329 (1964).
56. *Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **36**, 1035 (1962).
57. *Hester R. E., Plane R. A., Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **38**, 249 (1963).
58. *Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **40**, 3249 (1964).
59. *Bonner O., Bunzl K. W., Woosley G. B.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1125 (1966).
60. *Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **44**, 1546 (1966).
61. *Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **44**, 3726 (1966).
62. *Clarke J. H. R., Woodward L. A.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2226 (1966).
63. *Irish D. E., Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **46**, 378 (1967).
64. *Glemser O., Hartert E.*, Naturwissenschaften, **42**, 534 (1955).
65. *Miller F. A., Wilkins C. H.*, Anal. Chem., **24**, 1253 (1952).
66. *Цундель Г.*, Ж. структ. хим., **6**, 384 (1965).
67. *Zundel G., Murr A.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **54**, 49 (1967).
68. *Jones L. H.*, J. Chem. Phys., **22**, 217 (1954).
69. *Lucchesi P. J., Glasson W. A.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1347 (1956).
70. *Van der Elksen J., Robinson D. W.*, Spectrochim. Acta, **17**, 1249 (1961).
71. *Hartert E., Glemser O.*, Z. Electrochem., **60**, 746 (1956).
72. *Fujita J., Nakamoto K., Kobayashi M.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3963 (1956).
73. *Duval C., Lecomte J.*, Z. Electrochem., **64**, 582 (1960).
74. *Gamo I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 760 (1961).
75. *Gamo I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1430 (1961).
76. *Schwarzmann E., Glemser O.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **312**, 45 (1961).
77. *Schwarzmann E., Glemser O.*, Naturwissenschaften, **50**, 330 (1963).
78. *Blyholder G., Vergez S.*, J. Phys. Chem., **67**, 2149 (1963).
79. *Nakagawa I., Shimanouchi T.*, Spectrochim. Acta, **20**, 429 (1964).
80. *Kermarrec Y.*, Compt. Rend., **258**, 5836 (1964).
81. *Ferraro J. R., Walker A.*, J. Chem. Phys., **42**, 1278 (1965).
82. *Postmus C., Ferraro J. R.*, J. Chem. Phys., **48**, 3605 (1968).
83. *Brill R.*, Angew. Chem., **74**, 895 (1962).
84. *Schneider W. G.*, J. Chem. Phys., **23**, 26 (1955).
85. *Pople J. A.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A202**, 323 (1950).
86. *Duncan A. B. F., Pople J. A.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 217 (1953).
87. *Vaslow F.*, J. Phys. Chem., **67**, 2773 (1963).
88. *Вдовенко В. М., Суглобов Д. Н.*, ЖФХ, **34**, 51 (1960).
89. *Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J.*, J. Chem. Phys., **20**, 1452 (1952).
90. *Паулинг Л. К.*, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
91. *Булакин М. О.*, Опт. и спектр., **2**, 557 (1957).
92. *Luck W.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **66**, 766 (1962).
93. *Luck W.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 186 (1963).
94. *Luck W.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **69**, 626 (1965).
95. *Luck W.*, Naturwissenschaften, **52**, 49 (1965).
96. *Luck W.*, Fortschr. Chem. Forsch., **4**, 653 (1964).
97. *Luck W.*, Angew. Chem., **75**, 691 (1963).
98. *Luck W.*, Discussions Faraday Soc., **43**, 115 (1967).
99. *Wall T. T., Hornig D. F.*, J. Chem. Phys., **43**, 2079 (1965).
- 99a. *Schiffer J., Hornig D. F.*, J. Chem. Phys., **49**, 4150 (1968).
100. *Eucken A.*, Nachr. Akad. Wiss. Goettingen Math. Physik. Kl. IIa. Math. Physik. Chem. Abt., 1946, p. 38.
101. *Eucken A.*, Z. Elektrochem., **52**, 6 (1948).

102. Frank H. S., Wen W.-Y., Discussions Faraday Soc., **24**, 133 (1957).
103. Zundel G., Murr A., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **54**, 59 (1967).
104. Orgel L. E., An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Methuen, London and Wiley, New York, 1963. Есть перевод издания 1961 г.: Ордел Л., Введение в химию переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1964.
105. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд-во «Мир», М., 1964.
106. Irving H., Williams R. J. R., Nature, **162**, 746 (1948).
107. Hartmann H., Theorie der chemischen Bindung, Springer, Berlin, 1954, p. 167.
108. Zundel G., Murr A., Z. Naturforsch., **21a**, 1391 (1966).
109. Самойлов О. Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
110. Eigen M., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 753 (1963).
111. Eigen M., Pure Appl. Chem., **6**, 97 (1963).
112. Swift T. J., Coonick R. E., J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
113. Hertz H. G., Zeidler M. D., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 774 (1963).
114. Hertz H. G., Zeidler M. D., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 821 (1964).
115. Hertz H. G., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 907 (1964).
116. Wu T. H., J. Geophys. Res., **69**, 1083 (1964).
117. Pearson R. G., Anderson M. M., Angew. Chem., **77**, 361 (1965).
118. Smith D. W. G., Powles J. G., J. Mol. Phys., **10**, 451 (1966).
119. Luck W., Naturwissenschaften, **52**, 25 (1965).
120. Luck W., Naturwissenschaften, **52**, 49 (1965).
121. Luck W., Lecture at the EUCHEM conference on the hydrogen bridge, Schloss Elmau, West Germany, April 1967.
122. Staab H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
123. Glemser O., Hartert E., Z. Anorg. Allgem. Chem., **283**, 111 (1956).
124. Schwarzmann E., Z. Anorg. Allgem. Chem., **317**, 176 (1962).
125. Schwarzmann E., Naturwissenschaften, **49**, 103 (1962).
126. Blinc R., Hadži D., Spectrochim. Acta, **16**, 852 (1960).
127. Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 163 (1951).
128. Zundel G., Murr A., Z. Naturforsch., **24b**, 375 (1969).
129. Zundel G., Murr A., Schwab G.-M., Naturwissenschaften, **50**, 17 (1963).
130. Bergquist M. S., Forslind E., Acta Chem. Scand., **16**, 2069 (1962).
131. Nemethy G., Angew. Chem., **79**, 260 (1967).
132. Finean J. B., Chemical Ultrastructure in Living Tissues, Thomas, Springfield, Ill, 1961, p. 69.
133. Zundel G., Murr A., Electrochim. Acta, **12**, 1147 (1967).
134. Whitney D. C., Diamond R. M., Inorg. Chem., **2**, 1284 (1963).
135. Whitney D. C., Diamond R. M., J. Phys. Chem., **68**, 1886 (1964).
136. Jensen C. H., Diamond R. M., J. Phys. Chem., **69**, 3440 (1965).
137. Whitney D. C., Diamond R. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 219 (1965).
138. Hatsuho Uedaira, Hisashi Uedaira, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1885 (1964).
139. Lee H., Wilmschurst J. K., Australian J. Chem., **17**, 943 (1964).
140. Hester R. E., Plane R. A., J. Chem. Phys., **40**, 411 (1964).
141. Hester R. E., Plane R. A., Inorg. Chem., **3**, 769 (1964).
142. Irish D. E., Walrafen G. E., J. Chem. Phys., **46**, 378 (1966).
143. Steger E., Pauly S., Naturwissenschaften, **53**, 154 (1966).
144. Janz G. J., James D. W., J. Chem. Phys., **35**, 739 (1961).
145. Evans J. C., Lo G. Y.-S., J. Phys. Chem., **69**, 3223 (1965).
146. Zundel G., Murr A., J. Chim. Phys., **66**, 246 (1969).
147. Zundel G., Murr A., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **233**, 415 (1966).
148. Sillen L. G., Martell A. E., Chem. Soc. (London). Spec. Publ., **17**, (1964).
149. Роев Л. М., Теренин А. Н., ДАН СССР, **124**, 373 (1959).
150. Роев Л. М., ДАН СССР, **133**, 561 (1960).

151. *Krishnamurti D.*, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **50**, 223 (1959).
152. *Benesi H. A.*, J. Chem. Phys., **30**, 852 (1959).
153. *Hexter R. M.*, J. Chem. Phys., **34**, 941 (1961).
154. *Wilmshurst J. K.*, J. Chem. Phys., **35**, 1800 (1961).
155. *Vedder W., McDonald R. S.*, J. Chem. Phys., **38**, 1583 (1963).
156. *Cornelis-Benoit A.*, Spectrochim. Acta, **21**, 623 (1965).
157. *Schwarzmann E., Glemser O., Marsmann H.*, Naturwissenschaften, **52**, 344 (1965).
158. *Bhatnagar V. M.*, Experientia, **23**, 10 (1967).
159. *Bhatnagar V. M.*, Experientia, **23**, 697 (1967).
160. *Schwarzmann E., Lange L.*, Z. Naturforsch., **23b**, 874 (1968).
161. *Schwarzmann E., Sparr H.*, Z. Naturforsch., **23b**, 767 (1968).
162. *Basolo F., Pearson R. G.*, Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1958. Есть перевод издания 1967 г.: *Басоло Ф., Пирсон Р.*, Механизмы неорганических реакций, изд-во «Мир», М., 1971.
163. *Orgel L. E.*, J. Chem. Soc. (London), **1958**, 4186.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

164. *Самойлов О. Я.*, в сб. «Состояние и роль воды в биологических объектах», «Наука», М., 1967, стр. 31.
165. *Карякин А. В., Петров А. В., Герлит Ю. Б., Зубрилина М. Е.*, Теор. и экспер. химия, **2**, 494 (1966).

КИСЛОТЫ

Были изучены ИК-спектры следующих кислот: полистирол-сульфоновой (рис. 1, *в, г*), полистиролселеноновой (рис. 4, *а, б*), полистиролтиофосфоновой (рис. 7, *а, б*), полистиролселениновой (рис. 5, *а, б*) и полистиролфосфиновой (рис. 6, *а, б*).

V. 1. ПОЛОСЫ АНИОНОВ

V. 1. А. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ ПРИСОЕДИНЕНИИ ПРОТОНА

Положения полос различных кислотных групп и ионов сведены в табл. 11. Эти данные [1] взяты из соответствующих рисунков, указанных в столбцах 2 и 5, а также из табл. I—V приложения.

Сравнивая полосы полностью высушенных кислот с полосами соответствующих солей (столбцы 4 и 6 табл. 11), можно прийти к следующим выводам.

Результат 58. Вместо одинарных и двойных связей, имеющих в высушенных кислотах, в солях возникают связи практически одинаковые.



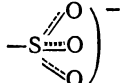
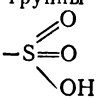
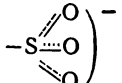
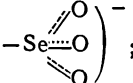
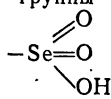
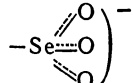
Когда протон подходит к аниону, в химических связях последнего происходит перераспределение электронов, что в значительной степени уменьшает мезомерию аниона (разд. IV.1).

В полистиролфосфиновой кислоте такое перераспределение электронов в какой-то степени отражается и на РН-связи,

* Названия кислот в том же порядке перечислены выше, в самом начале гл. V. — *Прим. ред.*

Таблица 11

ПОЛОСЫ КИСЛОТНЫХ ГРУПП И АНИОНОВ

Соединение	Кислоты			Натриевые соли	
	№ рис.	сильно гидратированные	полностью высушенные	№ рис.	полосы поглощения
1	2	3	4	5	6
Полистиролсульфоновая кислота и ее соль	57а; 58; 1, в, г	Около 1200 см ⁻¹ , антисимметричное валентное колебание (дублет обусловлен снятием вырождения) 1034 см ⁻¹ , симметричное валентное колебание иона 	1350 ^а и 1172 см ⁻¹ , антисимметричное и симметричное валентные колебания двойных связей 907 см ⁻¹ ^б , валентное колебание одинарной связи группы 	57, а 12, а; 1, д, е	Около 1200 см ⁻¹ , антисимметричное валентное колебание (дублет обусловлен снятием вырождения) 1040 см ⁻¹ , симметричное валентное колебание иона 
Полистиролселеноновая кислота и ее соль	57, б; 58; 4, а, б	879 см ⁻¹ , антисимметричное валентное колебание 847 см ⁻¹ , симметричное валентное колебание иона  ; рядом также имеются слабые полосы, наблюдаемые после полного высушивания	965 и 911 см ⁻¹ , антисимметричное и симметричное валентные колебания двойных связей 725 см ⁻¹ , валентное колебание одинарной связи группы 	57, б; 4, в, г	909 см ⁻¹ , антисимметричное валентное колебание 860 см ⁻¹ , симметричное валентное колебание иона 

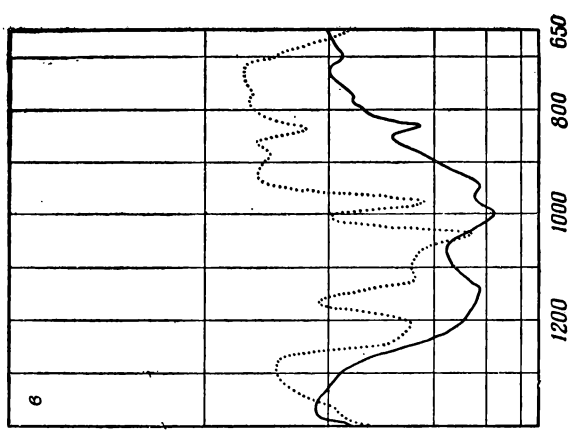
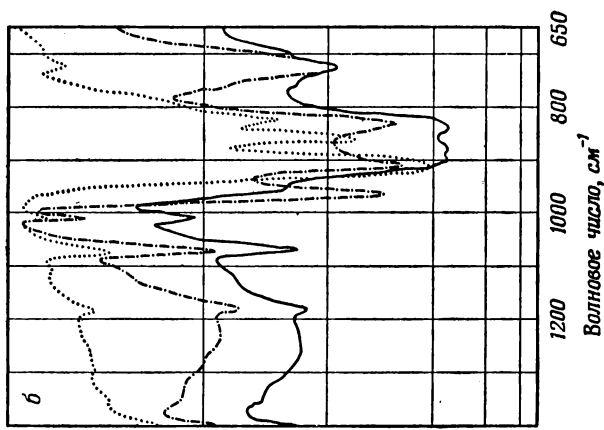
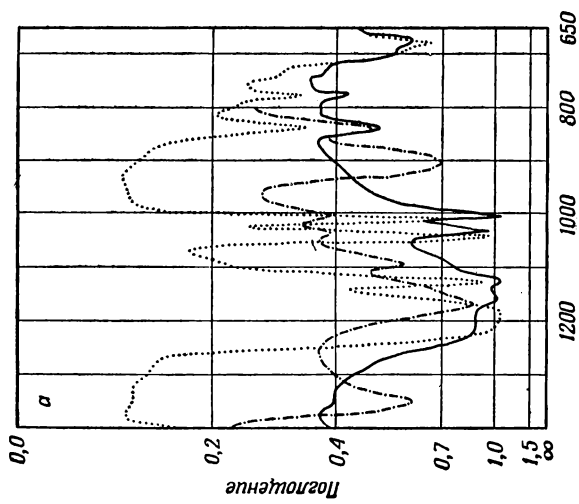
Соединение	Кислоты			Натриевые соли	
	№ рис.	сильно гидратированные	полностью высушенные	№ рис.	полосы поглощения
1	2	3	4	5	6
Полисти- ролтиофос- фоновая кислота и ее соль	57, в; 7, а, б ^в	1170 см ⁻¹ , валентное коле- бание PO-двойной связи груп- пы $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ независимо от степени гидратации (деталь- нее о полосе валентных ко- лебаний PO-связи см. стр. 34)		57, в; 21; 7, в, г	1218 и 1037 см ⁻¹ , ан- тисимметрич- ное и симмет- ричное PO-ва- лентные коле- бания иона $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{2-}$
Полисти- ролселени- новая кис- лота и ее соль	57, г 5, а, б 60	839 см ⁻¹ , валентное коле- бание SeO-двойной связи не- сколько сдвигается при тща- тельном высушивании 658 см ⁻¹ , валентное коле- бание SeO-одинарной связи группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Se} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ независимо от степени гидратации		57, г; 19; 5, в, г	803 см ⁻¹ сим- метричное ва- лентное коле- бание ^г 776 см ⁻¹ , ан- тисимметрич- ное валентное колебание иона ^г $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Se} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$
Полисти- ролфосфи- новая кис- лота и ее соль	57, д ^в ; 6, а, б	1170 см ⁻¹ , валентное коле- бание PO-двойной связи 956 см ⁻¹ , валентное коле- бание PO-одинарной связи группы $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ независимо от степени гидратации		57, д; 6, в, г	1183 и 1056 см ⁻¹ , ан- тисимметрич- ное и симмет- ричное PO-ва- лентные коле- бания иона $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$

^а В случае группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OD} \end{array}$ эта полоса лежит при 1340 см⁻¹.

^б Положения полос указаны для 25 °С. При уменьшении температуры эта полоса слегка смещается в сторону меньших волновых чисел, при увеличении температуры — в обратную сторону.

^в На рис. 6 и 7, а, б спектр пленки дан только при высокой степени гидратации, так как в области полос валентных колебаний анионов спектр не зависит от степени гидратации.

^г Измерено при высокой степени гидратации с D₂O (разд. IV,4).



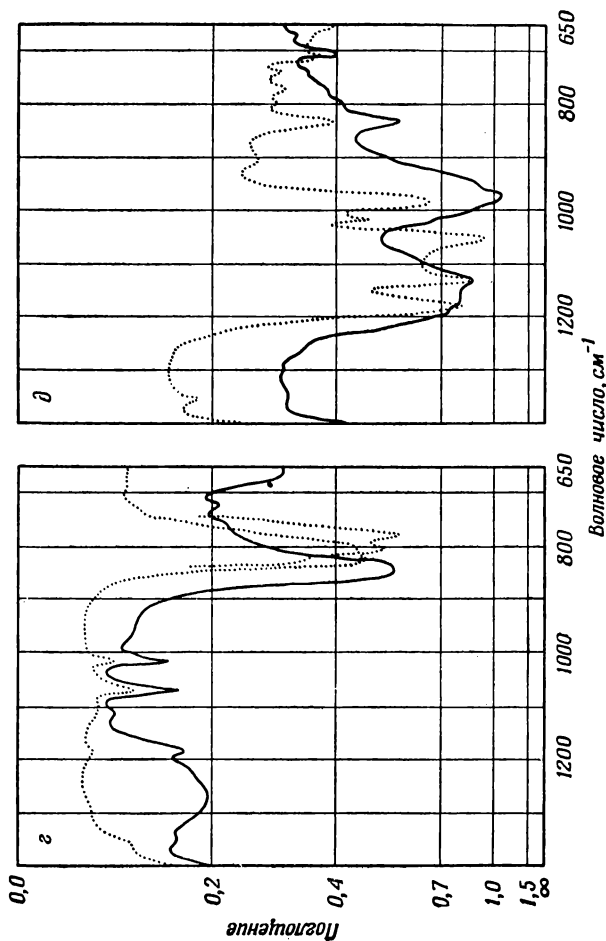


Рис. 57. ИК-спектры кислот и их натриевых солей.

а — полистиролсульфоновая кислота и ее Na^+ -соль; *б* — полистиролселеноновая кислота и ее Na^+ -соль; *в* — полистиролтиофосоновая кислота и ее Na^+ -соль; *г* — полистиролселениновая кислота и ее Na^+ -соль; *д* — полистиролфосфоновая кислота и ее Na^+ -соль.

... спектр соли (на рисунке *г* кривая с дублетной структурой — спектр пленки, гидратированной тяжелой водой; дополняющие кривые на других рисунках — спектры полностью высушенных пленок); — спектр полностью высушенной кислоты; — спектр кислоты, гидратированной при влажности 98%. (На рис. *в*, *г*, *д* приведен только один спектр кислоты, так как никаких изменений при гидратации не происходит).

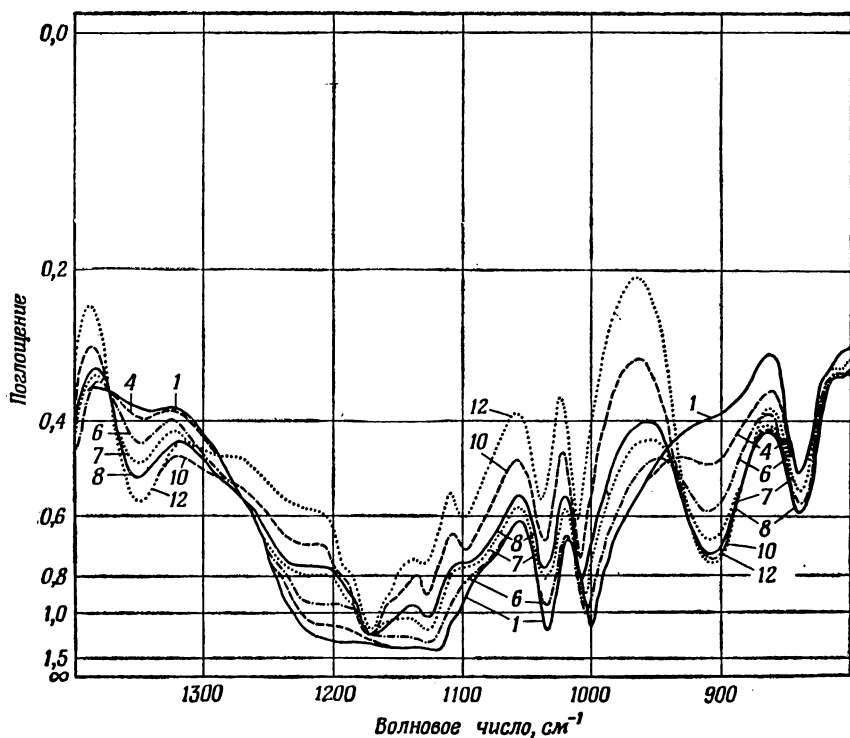
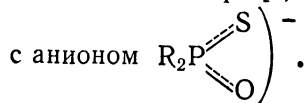


Рис. 58. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 1%, 4 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O .
 1 — 98%; 4 — 33%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 3% относительной влажности; 10 — не полностью высушенная пленка; 12 — полностью высушенная пленка. Измерения проводили после 3 сут выдержки при данной влажности.

вследствие чего валентное колебание РН смещается с 2304 см^{-1} в спектре соли до 2365 см^{-1} в спектре кислоты, т. е. РН-связь становится несколько прочнее. Более или менее вырожденный резонанс между РО- и PS-связями был также обнаружен Кабачником и сотр. [2, 3] при исследовании ИК-спектров солей



V. I. Б. УДАЛЕНИЕ ПРОТОНА ОТ АНИОНА

Мерой числа протонов, удаленных от аниона, является интегральная интенсивность тех инфракрасных полос, которые возникают или исчезают в результате перераспределения элек-

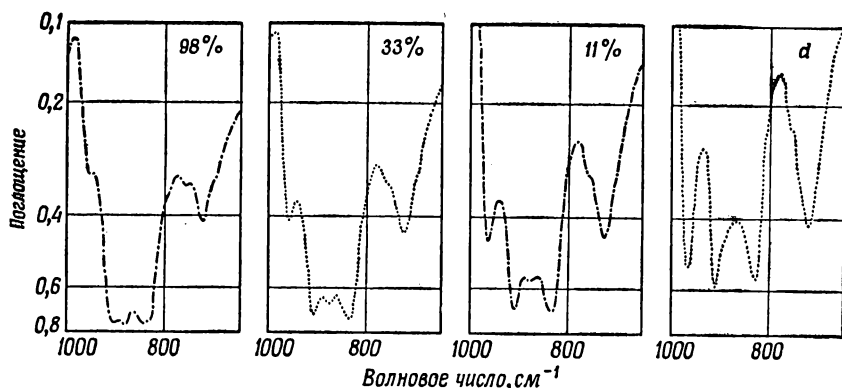


Рис. 59. Полистиролселеноновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования); пленки, гидратированные H_2O при 98, 33 и 11% относительной влажности; *d* — полностью высушенная пленка.

тронной плотности. Степень диссоциации, определенную таким образом, мы будем считать равной истинной степени диссоциации α_i (по этому поводу см. [4], стр. 137 и 212). Зависимость от степени гидратации может быть получена из рис. 58—60 или путем сравнения столбцов 3 и 4 табл. 11.

Результат 59. Группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ полистиролсульфоновой кислоты,

присутствующие в полностью высушенном образце, превращаются по мере увеличения степени гидратации в ионы

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}^-$ с почти идентичными связями SO (см. результат 99).

При высокой степени гидратации почти все протоны удалены от аниона и подходят к нему только при исключительно тщательном высушивании. Истинная степень диссоциации близка к единице, т. е. очень велика.

Как следует из литературы [5, 6], кажущаяся степень диссоциации, определяемая классическим методом электрохимии, значительно меньше и, кроме того, зависит от метода определения. Это можно понять, так как при ближайшем рассмотрении указанных методов видно, что кажущаяся степень диссоциации является весьма сложной величиной с точки зрения молекулярных процессов. Кортум (см. [4], стр. 137) специально подчеркнул это. Точно такие же различия были обнаружены Кларке и Вудвордом [7] при изучении метансульфокислоты методом

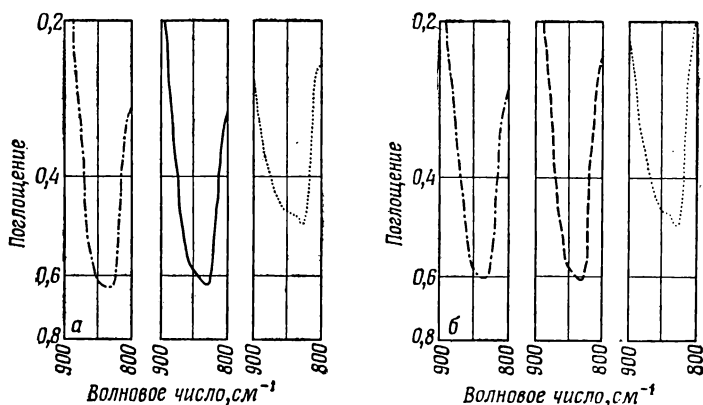


Рис. 60. Полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

а — пленки, гидратированные H_2O при 98, 22% относительной влажности, и полностью высушенная пленка (*д*); *б* — пленки, гидратированные D_2O : слева — в атмосфере паров насыщенного раствора BaCl_2 в D_2O ; в середине — при средней влажности; справа — полностью высушенная пленка.

спектроскопии комбинационного рассеяния. В деталях различия между истинной и кажущейся степенями диссоциации обсуждаются в работе [8].

В полистиролселеноновой кислоте группы $-\text{Se}=\text{O}$, присутствующие в полностью высушенном образце, превращаются при увеличении степени гидратации в ионы $-\text{Se}(\text{O})_3^-$ с почти

идентичными SeO -связями. Спектр пленки, гидратированной при 98% относительной влажности, в особенности полоса одианной SeO -связи при 725 см^{-1} , показывает, однако, что при данных условиях еще сохраняется значительное количество

$-\text{Se}=\text{O}$ -групп. Некоторое число протонов находится на анионе даже при относительно высокой степени гидратации.

Следовательно, истинная степень диссоциации меньше, чем в полистиролсульфоновой кислоте, но по абсолютной величине она еще довольно высока,

В спектрах полистиролтиофосфоновой *, полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислот полосы PO- или SeO-валентных колебаний не зависят от степени гидратации. Таким

образом, при высокой степени гидратации группы $\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ -\text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{Se} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ еще существуют. В полистиролселенино-

вой и полистиролфосфиновой кислотах почти все протоны присоединены к своим анионам не только после тщательного высушивания, но также и при высокой степени гидратации. Степень истинной диссоциации очень мала. Полистиролтиофосфоновая кислота может отдать два протона, и ее поведение является более сложным, оно будет обсуждаться в разд. V. 20.

Результат 60. В соответствии со сказанным выше истинная степень диссоциации указывает на характеристические свойства, зависящие от природы аниона. Степень диссоциации при переходе от полистиролсульфоновой кислоты к полистиролфосфиновой уменьшается.

Это поведение имеет прямое отношение к сопряжению связей в анионах, которое происходит при удалении протона. Детальное обсуждение дано в разд. V. 22.

V.1. В. ДРУГИЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

В полистиролсульфоновой кислоте обнаруживаются полосы при 1128, 1097 и 1011 см⁻¹. Полосы при 1128 и 1097 см⁻¹ относятся к плоскостным скелетным колебаниям бензольного кольца с сильным участием заместителей. Полоса при 1011 см⁻¹ обусловлена плоскостным деформационным колебанием >>CH -групп бензольного кольца.

Рассмотрим полосы 1128 и 1097 см⁻¹. Сравнивая пунктирную и сплошную линию на рис. 1, в, отметим следующее.

Результат 61. Полоса 1128 см⁻¹ наблюдается при высокой степени гидратации и ослабляется при высушивании. Наоборот, полоса 1097 см⁻¹ только возникает при высушивании. (Это особенно ясно видно на спектрах быстро высушенных пленок; см.

* Часть групп $\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ находится в таутомерном равновесии (см,

разд. V.20).

разд. V. 8.) В соответствии с этими фактами полосу 1128 см^{-1} можно отнести к плоскостному скелетному колебанию бензоль-

ного кольца с заместителем $-\text{S}(\text{O})_2^-$, а полосу 1097 см^{-1} —

к колебаниям кольца с группой $-\text{S}(\text{O})\text{OH}$. Заметим, что при

наличии группы $-\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}$ соответствующая полоса наблюдается

при 1081 см^{-1} (рис. 1, б).

Приведенные экспериментальные данные легко объяснить, так как в соответствующих колебаниях принимает участие заместитель. Наблюдаемые изменения, по-видимому, обусловлены также смещением электронов в бензольном кольце.

Рассматривая полосу 1011 см^{-1} , на основании рис. 2 мы можем сделать следующее заключение.

Результат 62. Эта полоса обнаруживается при 1011 см^{-1} в пленках после тщательного высушивания, т. е. когда имеются

группы $-\text{S}(\text{O})\text{OH}$. При увеличении степени гидратации, т. е.

когда $-\text{S}(\text{O})\text{OH}$ превращается в $-\text{S}(\text{O})_2^-$, полоса сдвигается

к 1001 см^{-1} . Этот сдвиг происходит совершенно синхронно с появлением полосы симметричного валентного колебания

иона $-\text{S}(\text{O})_2^-$ около 1034 см^{-1} .

Зависимость сдвига этой полосы от степени гидратации можно понять, если предположить, что колебание бензольного

кольца и симметричное валентное колебание иона $-\text{S}(\text{O})_2^-$

связаны друг с другом. Это взаимодействие и сдвигает полосу. Предположение становится еще более обоснованным, если принять во внимание симметрию этих двух колебаний. Кроме того,

о взаимодействии колебаний говорят также следующие наблюдения. Во-первых, полоса симметричных валентных колебаний

иона $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ находится при 1016 см^{-1} в спектре полностью

дейтерированной полистиролсульфоновой кислоты (рис. 1, з, и), поскольку в этом случае колебание не может взаимодействовать с плоскостным деформационным колебанием >CH- групп.

Во-вторых, в спектре полистиролселеноновой кислоты эта полоса обнаружена при 1011 см^{-1} независимо от степени гидратации. В-третьих, сравнение полос *n*- и *o*-толуолсульфоновой кислот указывает на точно такой же эффект (рис. 3, а, б). В полистиролселеноновой и *o*-толуолсульфоновой кислотах взаимодействие плоскостных деформационных СН-колебаний с валентным колебанием иона отсутствует. В результате в обоих случаях плоскостное деформационное колебание обнаруживается при больших волновых числах.

Вывод о том, что колебание заместителя связано с колебанием бензольного кольца, не удивителен. Мекке и Росми [10] сообщили о подобном эффекте в фенолах; в этом случае деформационное ОН-колебание взаимодействует с плоскостным деформационным колебанием СН-групп бензольного кольца.

Подводя итог, мы заключаем, что структурные превращения ионов под влиянием протонов могут привести к значительным изменениям интенсивности и сдвигу полос бензольного кольца. Вследствие этого и происходят изменения полос бензольного кольца в зависимости от степени гидратации.

V. 2. АССОЦИАЦИЯ КИСЛОТНЫХ ГРУПП

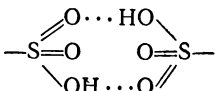
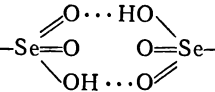
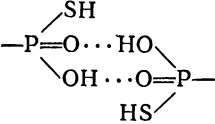
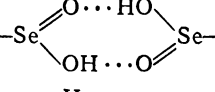
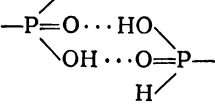
Полосы, в которых содержится информация об ассоциации кислотных групп, даны в сводной табл. 12 [11].

V. 2. А. ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВАЯ И ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТЫ

Рассмотрев рис. 61 и спектр 12 на рис. 137 (разд. V. 18) и данные, представленные в табл. 12, мы можем записать следующее.

Результат 63. В спектрах тщательно высушенных пленок полистиролсульфоновой кислоты обнаруживаются сильная полоса около 2950 см^{-1} и слабая полоса при 2405 см^{-1} , в спектрах полистиролселеноновой кислоты они находятся около 2880 и 2385 см^{-1} .

ОН- И ОД-ПОЛОСЫ КИСЛОТНЫХ

Кислота	Группа	№ рис.	Полосы ОН-групп кислоты в водород- ных мостиках	
			4	5
Полистиролсульфоновая кислота		61	2950, сильная широкая	2405
Полистиролселеноновая кислота		137	2880, сильная широкая	2385
Полистиролтиофосфоно- вая кислота		144	2855, сильная широкая	2200, слабая широкая
Полистиролселениновая кислота		139	2960, сильная широкая	2420
Полистиролфосфиновая кислота		140	2750, сильная широкая	2180, слабая широкая

Результат 64. Если перед сушкой пленку гидратировать тяжелой водой, то указанные полосы появляются для полистиролсульфоновой кислоты около 2240 и 1805 см^{-1} . Для полистиролселеноновой кислоты первая полоса наблюдается при 2160 см^{-1} , вторая же маскируется другими полосами.

В случае полистиролсульфоновой (рис. 71 и 72) и полистиролселеноновой (рис. 137) кислот мы получаем

Результат 65. Полосы с меньшими волновыми числами становятся сильнее по мере высушивания.

К сожалению, этот процесс нельзя наблюдать в случае полосы с большим волновым числом, так как на нее накладывается полоса гидратной воды. Как мы увидим в разд. V. 8 — V. 10, интенсивность этой полосы увеличивается с увеличением степени гидратации, т. е. характер ее изменений противоположен, в результате чего маскируется изменение интенсивности полосы около 2950 см^{-1} .

Таблица 12

ГРУПП В ВОДОРОДНЫХ МОСТИКАХ

Полосы OD-групп кислоты в водород- ных мостиках		Изменения при увеличении степени гидратации	№ рис.	Полосы ОН-дефор- мацион- ного колебания	Полосы OD-дефор- мацион- ного колебания
6	7	8	9	10	11
2240, сильная широкая	1805, слабая	Исчезает при высокой степени гидратации, появляется при вы- сушивании	1, в, г	Помеха	Помеха
2160, сильная широкая	Помеха	Слабая при высокой степени гидратации, появляется при вы- сушивании	4, а, б	1260, широкая	»
2155, сильная широкая	»	Не зависит от степени гидра- тации	7, а, б	Помеха	»
2195, сильная широкая	»	То же	5, а, б	1260, широкая	Плечо при 940 см ⁻¹
2060, сильная широкая	»	» »	6, а, б	Помеха	Помеха

Соответствующие полосы были обнаружены многими авто-рами при исследовании самых различных кислот [12—44]. Большинство авторов приписывают эти полосы колебаниям ОН- или OD-групп в водородных мостиках, связывающих две молекулы кислоты.

Можно ли обнаруженные нами полосы отнести к ОН- или OD-группам в водородных мостиках, возникающих при ассоциации? Поскольку в пленках при данных условиях нет молекул воды, сравнение результатов 63 и 64 показывает, что эти полосы должны быть обусловлены ОН- или OD-группами кислоты.

Если бы свободные ОН-группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—Se=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ присутствовали в полностью высушенных кислотах, то их

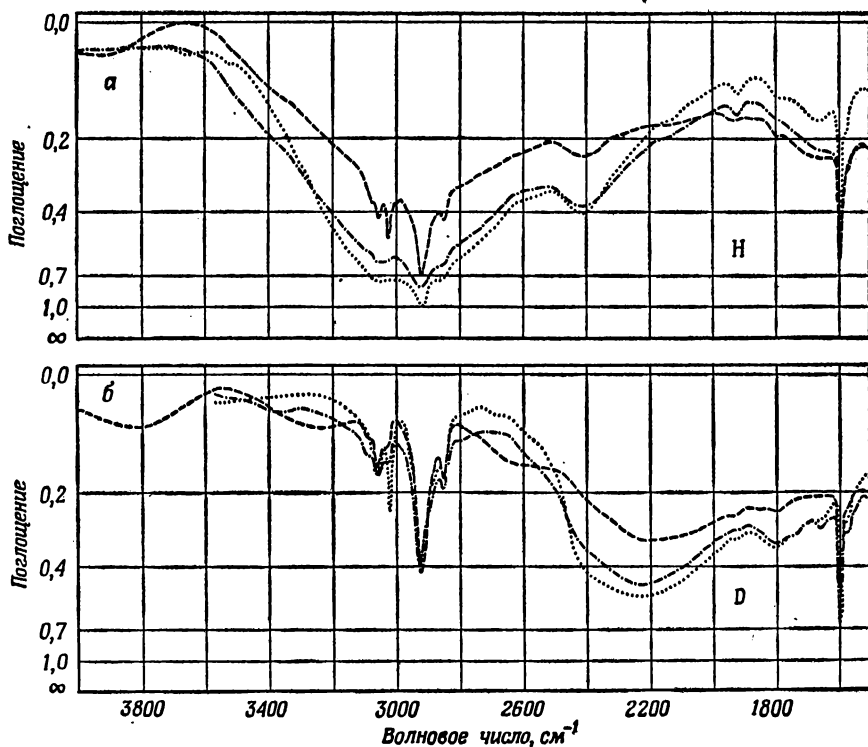


Рис. 61. Полистиролсульфоновая кислота.

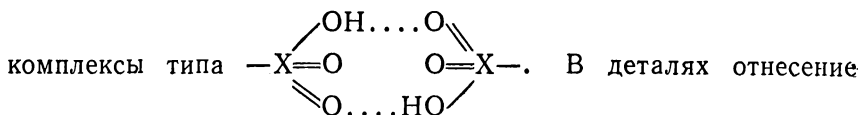
— степень сшивания 10%, 0,48 кислотной группы на бензольное кольцо; — · — · — степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо; · · · · · степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо.

а — перед сушкой пленку гидратировали H_2O ; *б* — перед сушкой пленку гидратировали D_2O . Пленки высушивали сразу после достижения высокой степени гидратации. Спектры получены для слоя из двух пленок.

валентные колебания должны были бы наблюдаться в области $3800\text{—}3400\text{ см}^{-1}$.

Результат 66. Если какие-то полосы и наблюдаются в этой области спектра для полностью высушенных полистиролсульфоновой или полистиролселеноновой кислот, то они очень слабы.

Отсюда следует, что в этих кислотах после тщательного высушивания свободные OH-группы практически отсутствуют. При этих условиях почти все кислотные группы ассоциированы. Соответственно исходя из положения полос, мы предполагаем, что эти полосы обусловлены OH- или OD-группами, прочно связанными в водородных мостиках. Отсюда следует, что существуют



этих полос обсуждается* в разд. V.3. Кроме того, данное отнесение подтверждается тем, что интенсивность рассматриваемых полос увеличивается по мере высушивания при тех же условиях, при которых ожидается и увеличение степени ассоциации.

Впервые обнаруженный факт, что исследованные кислотные группы связаны прочным водородным источником, весьма удивителен, поскольку в разд. V.1.Б мы видим, что протон кислоты легко удаляется от аниона, особенно в полистиролсульфоновой кислоте (результат 59). На этом основании можно было бы предположить, что атомы кислорода этих кислотных групп являются весьма слабыми акцепторами в водородной связи. Но тогда образование столь прочных мостиков было бы невозможным. Основываясь на точно таких же заключениях, Клагес [45] предполагает, что сульфокислоты не димеризованы.

Исследование *n*-толуолсульфоновой кислоты

Чтобы снять указанные возражения, мы исследовали *n*-толуолсульфоновую кислоту. Известно, что степень истинной гидратации *n*-толуолсульфоновой кислоты в водных растворах очень велика, так же как и для полистиролсульфоновой кислоты. Однако по инфракрасным спектрам *n*-толуолсульфоновой кислоты можно определить степень ее ассоциации.

На рис. 62 показаны спектры насыщенных растворов обезвоженной *n*-толуолсульфоновой кислоты**. Эта кислота хорошо растворима в CH_2Cl_2 и плохо в CCl_4 , в первом случае толщина слоя была всего лишь несколько микрон, во втором 0,5 мм. Рассмотрение рис. 62 даст нам следующие результаты.

Результат 67. Две полосы в спектре полистиролсульфоновой кислоты при 2950 и 2405 см^{-1} обнаруживаются почти при тех же волновых числах в спектрах *n*-толуолсульфоновой кислоты в растворах углеводов.

* Положение этих полос несколько зависит от степени сульфирования и числа поперечных сшивок, что в некоторой степени оказывает влияние на длину и угол связей в водородном мостике.

** Моногидрат *n*-толуолсульфоновой кислоты был высушен в глубоком вакууме при 40° С. При этих условиях сушка продолжалась 130 ч. Полученная таким образом кислота является очень чистой и, как было обнаружено Мейером [46], мало гигроскопичной. Это понятно, если принять во внимание наличие димеризации в результате образования прочных водородных мостиков,

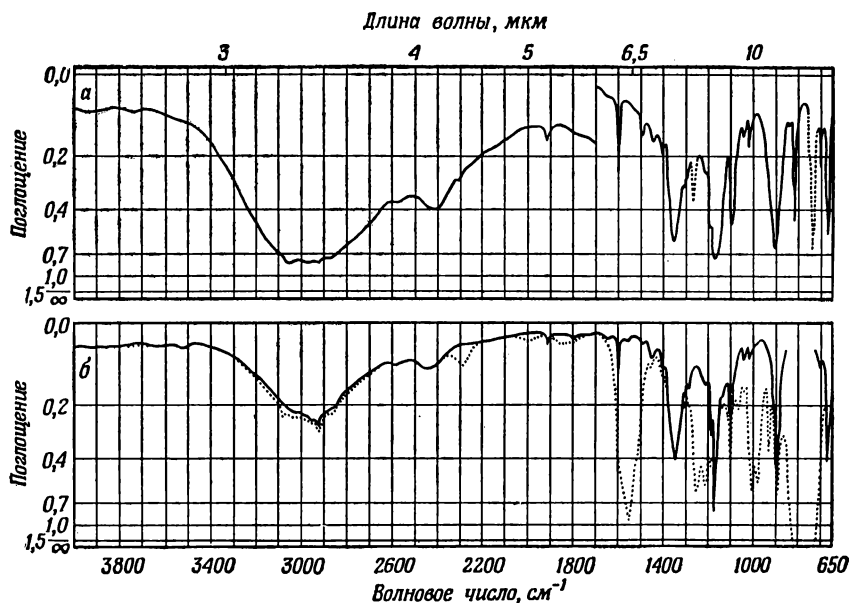


Рис. 62. *n*-Толуолсульфоновая кислота (безводная), в каждом случае насыщенный раствор.

а — раствор в CH_2Cl_2 , полосы растворителя показаны пунктиром; *б* — раствор в CCl_4 , полосы растворителя компенсированы, пунктиром показаны полосы, которые не удается компенсировать полностью. Спектры получены с использованием кювет переменной толщины с кислотоупорными окнами из германия.

Для раствора в CCl_4 (т. кип. $76,7^\circ\text{C}$) были проведены эбулиоскопические исследования. Измерения дали для кажущегося «молекулярного веса» значение 336, что всего лишь на 2% ниже молекулярного веса димера.

Результат 68. Эбулиоскопические исследования показывают, что *n*-толуолсульфоновая кислота в растворе в CCl_4 существует почти полностью в виде димера, несмотря на условия, затрудняющие ассоциацию, а именно, сильно разбавленный раствор и температура выше 76°C .

Даже при малом числе OH-групп недимеризованных молекул их можно было бы заметить по полосе OH-валентных колебаний.

Результат 69. Полоса, хотя и очень слабая, действительно обнаруживается при 3525 см^{-1} в спектре раствора толуолсульфоновой кислоты (рис. 62, б).

Можно предположить, что эта полоса обусловлена валентным OH-колебанием свободной OH-группы неассоциированных

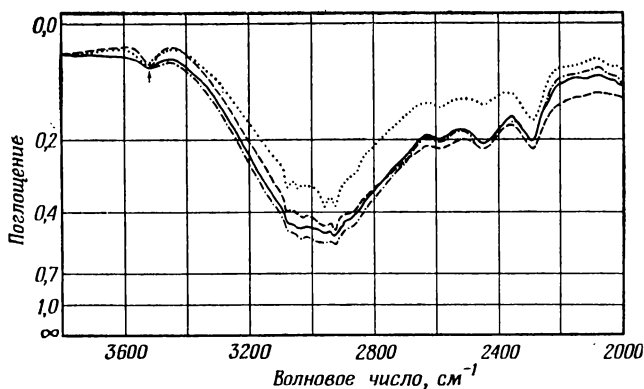


Рис. 63. Температурная зависимость спектра безводной *p*-толуолсульфоновой кислоты в растворе в CCl_4 .
 - · - · - 25° С; - - - - 55° С; — 40° С; · · · · 70° С.

молекул кислоты, причем число групп должно увеличиваться с увеличением температуры. Исходя из этого были проведены спектроскопические исследования при более высоких температурах; соответствующие спектры представлены на рис. 63.

Результат 70. Интенсивность полосы при 3525 см^{-1} несколько возрастает с увеличением температуры, тем не менее при 70°С она еще очень мала.

Увеличение интенсивности указывает, что эта полоса относится к валентным колебаниям свободных ОН-групп. Поскольку при 70°С полоса еще очень слаба, эти данные не противоречат результату 68, из которого следовало, что при температуре 76°С почти все молекулы кислоты существуют в виде димеров. Кроме того, можно предположить, что некоторые димеры образуют только один мостик, так что какое-то количество свободных ОН-групп может быть, несмотря на димеризацию.

На основании рис. 63 мы можем отметить следующее.

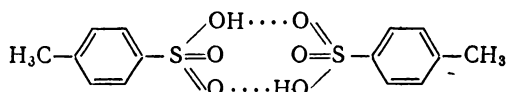
Результат 71. Интенсивность обеих полос, которые были отнесены к колебаниям ОН-групп в водородных мостиках, существенно уменьшается при увеличении температуры от 25 до 76°С . Интенсивность полосы, находящейся при 2955 см^{-1} для раствора *p*-толуолсульфоновой кислоты в CCl_4 , уменьшается приблизительно на 31%, а полосы при 2445 см^{-1} — больше чем на 40% (с учетом поправки на изменение плотности с температурой).

Кислота также почти полностью димеризована при температурах выше 76°С (результаты 68, 70). Таким образом,

деассоциация*, происходящая при более высоких температурах, не может объяснить уменьшение интенсивности полос; значит, с увеличением температуры уменьшается коэффициент поглощения. С подобным изменением коэффициента поглощения при изменении температуры для полистиролсульфокислоты мы встретимся в разд. V. 3 (результат 79).

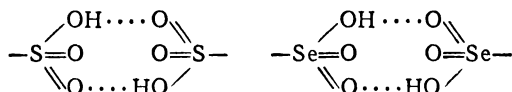
Результаты 67—70 позволяют нам сделать следующие заключения.

Почти все молекулы *n*-толуолсульфоновой кислоты в растворах хлорированных углеводов димеризованы с помощью водородных мостиков:



Полосы при 2955 и 2445 см⁻¹, обнаруженные в спектре раствора кислоты в четыреххлористом углероде, должны быть приписаны колебаниям OH-групп в таких водородных мостиках.

Из сравнения этих результатов с результатами для полистиролсульфоновой и полистиролселеноновой кислот следует, что при тщательном высушивании кислотные группы образуют друг с другом водородные мостики



Это совершенно очевидно, несмотря на очень высокую степень истинной диссоциации, равную почти 1. Естественно, что кислотные группы не всегда образуют пары, т. е. будет существовать сетка, составленная из таких мостиков.

Каким же образом возникают прочные водородные мостики?

Результаты 58 и 59 в разд. V. 1 и V. 1.Б показали, что сопряжение связей в анионах сильно уменьшается, когда присоединяется протон. Как мы знаем, электроны перераспределяются таким образом, что к атому серы оказываются присоединенными двойными связями два атома кислорода. Эти кислородные атомы являются, следовательно, гораздо более эффективными акцепторами в водородных связях по сравнению с атомами кис-

* Мы применяем слово «диссоциация» исключительно для диссоциации кислотных групп, например $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Диссоциацию водородных мостиков

$\begin{array}{c} \text{OH} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{S}=\text{O} \quad \text{O}=\text{S}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \cdots \text{HO} \end{array}$ мы будем определять термином «деассоциация».

лорода в ионах $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \equiv \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^-$. Поэтому соседние OH-группы могут

присоединиться к этим атомам кислорода посредством сильных водородных связей.

Энергетический баланс следующий. Энергия, необходимая для удаления воды, подводится извне в виде тепла. На перераспределение электронов в анионах расходуется энергия, освобождаемая при образовании связи между избыточным протоном и анионом, а также при образовании водородной связи. Уменьшение энтропии, сопровождающее ассоциацию, препятствует последней ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Однако энтальпия реакции ассоциации, очевидно, достаточно велика, чтобы с избытком компенсировать уменьшение энтропии.

Образование сильных водородных связей объясняет также следующий факт, вытекающий из рис. 88, г [разд. V. 6, Б (1)].

Результат 72. Полоса валентных колебаний одинарной SO-связи при 907 см^{-1} с уменьшением температуры незначительно сдвигается в сторону больших волновых чисел.

Объяснение. Известно [47], что полоса валентных колебаний

одинарной SO-связи в группах $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ несколько сдвигается

в сторону больших волновых чисел при образовании водородных мостиков; последние становятся прочнее при уменьшении температуры. Таким образом, одинарная связь SO принимает в некоторой степени характер двойной связи, при этом полоса валентных колебаний SO-связей несколько сдвигается в сторону больших волновых чисел.

Подводя итог, мы видим, что после тщательного высушивания кислотные группы в полистиролсульфоновой и полистиролселеноновой кислотах ассоциированы очень прочными водородными мостиками. Сильные водородные связи могут образоваться, поскольку протон, присоединенный к аниону, существенно уменьшает сопряжение, в результате чего оба кислородных атома становятся сильными акцепторами и легко образуют водородные связи.

V. 2. Б. ПОЛИСТИРОЛТИОФОСФОНОВАЯ, ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНИНОВАЯ И ПОЛИСТИРОЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТЫ

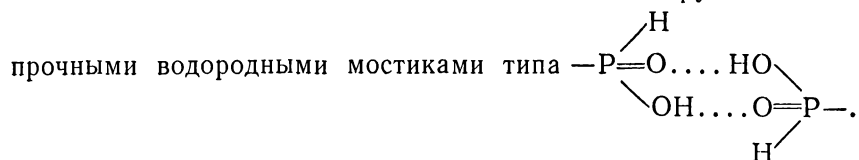
На рис. 144 (разд. V. 20) показаны спектры пленок полистиролтиофосфоновой кислоты, на рис. 139 (разд. V. 19) — спектры пленок полистиролселениновой кислоты и на рис. 140 —

спектры пленок полистиролфосфиновой кислоты. Спектр 12 на каждом из рисунков представляет тщательно высушенный образец. При рассмотрении этих рисунков или данных из табл. 12 (столбцы 4—7) мы можем отметить следующее.

Результат 73. Если пленки гидратировать перед сушкой с помощью H_2O , то в спектре полистиролтиофосфоновой кислоты обнаруживаются широкая интенсивная полоса около 2855 см^{-1} и широкая слабая полоса около 2290 см^{-1} . В спектре полистиролселениновой кислоты широкая интенсивная полоса наблюдается около 2960 см^{-1} и менее интенсивная при 2420 см^{-1} . В спектре полистиролфосфиновой кислоты исключительно широкая интенсивная полоса наблюдается при 2750 см^{-1} и очень широкая, но гораздо менее интенсивная полоса около 2180 см^{-1} . Известно (см. разд. II. 4), что полоса около 2365 см^{-1} обусловлена РН-валентным колебанием.

Результат 74. Если перед сушкой пленки гидратировать тяжелой водой, то наблюдаются соответствующие полосы: для полистиролсульфоновой кислоты широкая интенсивная полоса около 2155 см^{-1} , для полистиролселениновой кислоты широкая сильная полоса около 2195 см^{-1} , для полистиролфосфиновой кислоты широкая полоса при 2060 см^{-1} . Полоса 1722 см^{-1} относится к РD-валентному колебанию.

Сопоставление этих двух результатов показывает, что это полосы ОН- или OD-групп кислоты, поскольку при данных экспериментальных условиях молекулы воды отсутствуют. Принимая во внимание положение этих полос, можно предположить, что они относятся к колебаниям ОН- или OD-групп с очень



Более детально с отнесением этих полос можно ознакомиться в разд. V. 3. Образование сильной водородной связи не должно быть удивительным: хотя эти кислоты очень слабые (как мы видели в разд. V. 1. Б), двоевязный атом кислорода является хорошим акцептором в водородной связи.

Результат 75. В спектрах тщательно высушенных полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислот в области $3800\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ полосы не обнаружены. В спектре полностью высушенной полистиролтиофосфоновой кислоты, однако, около 3500 см^{-1} имеется выступ, хотя и слабо выраженный. В области валентных OD-колебаний соответствующий выступ, иногда более выраженный, находится около 2580 см^{-1} .

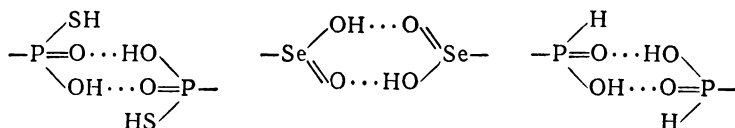
Отсюда следует, что в тщательно высушенных полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислотах нет свободных OH-групп кислоты. Полистиролтиофосфовая кислота более полно обсуждается в разд. V. 20.

При сравнении спектров тщательно высушенных * пленок на рис. 4, а, в и 5, а, в (разд. II. 3) мы получим (см. табл. 12, столбцы 10 и 11)

Результат 76. В полистиролселеноновой и полистиролселениновой кислотах имеется широкая полоса около 1260 см^{-1} , если пленку перед сушкой гидратировали H_2O . Если же названные кислоты предварительно гидратировать D_2O , то эта полоса не появляется, а вместо нее обнаруживается полоса в виде плеча около 940 см^{-1} . В спектрах остальных кислот указанные полосы маскируются другими полосами.

Отсюда следует, что полосы около 1260 или 940 см^{-1} должны быть приписаны соответственно деформационным колебаниям OH- или OD-групп в водородных мостиках. Это должно быть именно так, поскольку при данных условиях в молекуле нет других групп, для которых должен наблюдаться соответствующий изотопный сдвиг.

Таким образом, кислотные группы связаны очень прочными водородными мостиками:



При этом, как и для большинства кислотных групп, образуются не пары, а сетка водородных мостиков.

V. 2. В. ЗАВИСИМОСТЬ АССОЦИАЦИИ КИСЛОТНЫХ ГРУПП ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

Из данных, приведенных в табл. 12, и в частности при рассмотрении рисунков, указанных в столбце 3 этой таблицы, мы получаем

Результат 77. Интенсивность этих полос в зависимости от степени гидратации кислот закономерно изменяется в ряду следующих кислот: полистиролсульфовая, полистиролселеноновая, полистиролтиофосфовая, полистиролселениновая, полистиролфосфиновая.

* Необходимо сравнивать тщательно высушенные пленки, так как полоса деформационных ножничных колебаний молекулы тяжелой воды лежит при 1210 см^{-1} .

Отсюда следует, что зависимость ассоциации от степени гидратации в ряду исследованных кислот характеристична. Она увеличивается на порядок при переходе от полистиролсульфоновой к полистиролфосфиновой кислоте.

V. 3. НАБЛЮДАЕМЫЕ ПОЛОСЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВОДОРОДНЫХ МОСТИКОВ АССОЦИИРОВАННЫХ КИСЛОТНЫХ ГРУПП

Из данных, приведенных в табл. 12, следует, что в каждом случае группы OH и OD, образующие водородные мостики, связывающие кислотные группы, характеризуются двумя полосами.

Предполагая, что одна из полос представляет валентное OH-колебание, а другая соответствует комбинации OH-валентного колебания с каким-то другим колебанием, мы можем разделить два следующих случая. Во-первых, если второе колебание, участвующее в образовании комбинационной полосы, есть колебание полимерной сетки или колебание аниона, то расстояние по шкале волновых чисел до этой полосы должно быть одинаковым как для H-, так и для D-кислоты, что соответствует предварительной гидратации H_2O или D_2O перед сушкой. Однако этого не наблюдается. Во-вторых, можно было бы предположить, что одна из полос возникает за счет комбинации деформационного OH-колебания водородного мостика около 1260 см^{-1} с еще одним колебанием. (Томас и Читтенден [30], например, предположили, что в фосфоновой и тиофосфоновой кислотах эта полоса при меньших волновых числах является комбинацией валентного колебания одинарной связи PO и деформационного колебания OH в водородном мостике.) Если принять этот второй случай, то тогда для одной из полос изотопный фактор — имеется в виду отношение $\bar{\nu}_{OH}/\bar{\nu}_{OD}$ — должен быть значительно меньше обычной величины 1,37. Данные табл. 13 показывают, что это не так.

Наконец, возможно следующее объяснение происхождения

двух полос. В группах $\begin{array}{c} \text{OH} \dots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—S=O} \quad \text{O=S—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \dots \text{NO} \end{array}$ имеются два водо-

родных мостика. Поскольку OH-валентные колебания этих мостиков взаимодействуют, в спектре должно наблюдаться расщепление их полосы на две. Расщепление будет, однако, тем больше, чем сильнее взаимодействуют колебания, а взаимодействие увеличивается при понижении температуры. В действительности, однако, наблюдается противоположный эффект (результат 78). Значит, такая интерпретация тоже не подходит.

Для объяснения появления двух полос остаются две возможные причины. Первая причина: одна полоса относится к валентным колебаниям, другая — к обертонам деформационных колебаний ОН- или OD-групп в водородных мостиках. Ранее в полистиролселениновой кислоте мы уже обнаружили деформационное колебание при 1260 см^{-1} . Вторая причина: несколько полос валентных колебаний может возникать, если потенциальная функция водородных мостиков описывается кривой с двумя минимумами. Такие функции обсуждались многими авторами * [18, 21, 23, 35, 37, 38, 48—69]. Потенциальная функция может быть либо симметричной с промежуточным барьером (рис. 64, б), либо несимметричной (рис. 66).

Таблица 13

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И ИЗОТОПНОЕ ОТНОШЕНИЕ
ПОЛОС ОН- И OD-ГРУПП В ВОДОРОДНЫХ МОСТИКАХ ВЫСУШЕННОЙ
ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Температура	Полоса	Положение полос и расщепление, см^{-1}		Изотопное отношение $\frac{\bar{\nu}_{\text{OH}}}{\bar{\nu}_{\text{OD}}}$	Интегральная интенсивность, произвольные единицы	
		Н-форма	D-форма		Н-форма	D-форма
1	2	3	4	5	6	7
292 К	$\bar{\nu}_2$	2967	2254	1,316	1930	877
	$\bar{\nu}_1$	2407	1805	1,333	398	147
	$\Delta\bar{\nu}_{292}$	560	449	—	—	—
85 К	$\bar{\nu}_2$	2915	2234	1,304	2015	971
	$\bar{\nu}_1$	2414	1812	1,332	466	183
	$\Delta\bar{\nu}_{85}$	501	422	—	—	—
Сдвиг полосы при охлаждении, см^{-1}						
	$\Delta\bar{\nu}_2$	—52	—20	—	—	—
	$\Delta\bar{\nu}_1$	+7	+7	—	—	—

Симметричная потенциальная кривая с барьером типа изображенной на рис. 64, б может быть составлена из двух параболических кривых (рис. 64, а). Предположим сначала, что две потенциальные ямы достаточно удалены друг от друга и волновые

* Г. Цундель не ссылается на работы советских авторов. Можно, например, указать на оригинальную работу Е. А. Пшеничнова и Н. Д. Соколова [311] и обзор Н. Д. Соколова по теории водородной связи [312]. — *Прим. ред.*

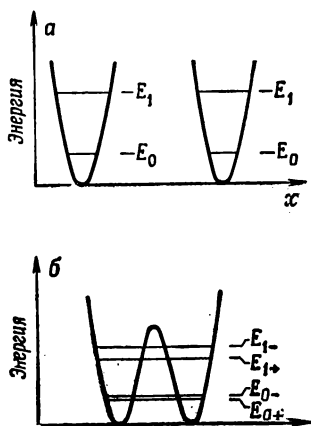


Рис. 64. Схематическое представление потенциальных кривых.

a — общий случай; b — симметричная потенциальная кривая с барьером, представляющая функцию водородной связи.

функции протона не перекрываются. Если теперь сближать потенциальные ямы, то волновые функции начнут перекрываться. Чем ниже потенциальный барьер между ямами, тем с большей легкостью протон может проникать через него. Энергетические уровни протона E_0 , E_1 , первоначально равные в обеих потенциальных ямах, уже не являются независимыми, равенство их нарушается, так как теперь возникает набор общих уровней E_{0+} , E_{0-} , E_{1+} , E_{1-} и т. д. Если потенциальная яма идеально симметрична, то в инфракрасном спектре разрешены переходы $E_{1-} \rightarrow E_{0+}$ и $E_{1+} \rightarrow E_{0-}$, т. е. наблюдаются две полосы (далее об этом см. в работах [61, 63, 66], а также в разд. V. 12).

Однако в случае несимметричной потенциальной ямы с двойным дном также могут наблюдаться две полосы, как это было показано в работе [61]. Если опять разделить потенциальную функцию на две функции с близко расположенными уровнями энергии, то в этом случае возникают две полосы, причем нижний уровень энергии остается приблизительно таким же, как для ямы с более глубоким минимумом, а верхний — как для другой ямы. Это показано на рис. 67.

На рис. 65 приведены результаты измерения температурной зависимости обеих полос. Точно измеренные положения полос сведены в табл. 13, полоса в области меньших волновых чисел обозначена $\bar{\nu}_1$, в области больших волновых чисел — $\bar{\nu}_2$; $\Delta\bar{\nu}_{292}$ (или $\Delta\bar{\nu}_{85}$) — расстояния между этими полосами при 292 К (или при 85 К) и $\Delta\bar{\nu}$ — сдвиг при охлаждении.

Результат 78. $\Delta\bar{\nu}_2$ равняется -52 см^{-1} для Н- и -20 см^{-1} для D-формы кислоты. Полоса $\bar{\nu}_2$ с максимумом около 2950 см^{-1} сдвигается при охлаждении от 2967 до 2915 см^{-1} . Соответствующая полоса D-кислоты сдвигается от 2254 до 2234 см^{-1} . Как видно, при понижении температуры эта полоса значительно сме-

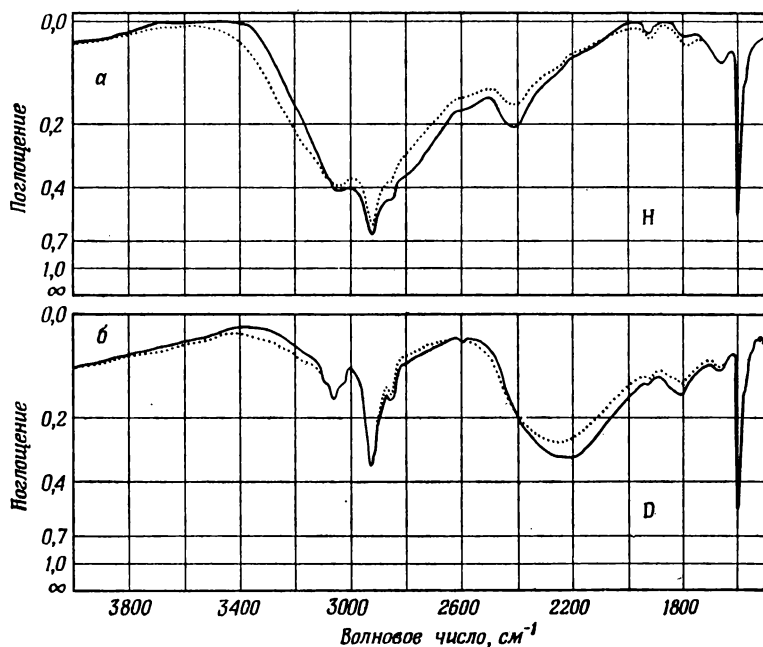


Рис. 65. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 3%, 3 сут сульфирования); полностью высушенные пленки.

а — перед сушкой пленку гидратировали H_2O (Н-кислота); *б* — перед сушкой пленку гидратировали D_2O (D-кислота); 292 К; — 85 К.

щается в сторону меньших волновых чисел. $\Delta\tilde{\nu}_1$ равняется $+7\text{ см}^{-1}$ как для Н-, так и для D-формы кислоты. Полоса $\tilde{\nu}_1$ с максимумом около 2405 см^{-1} для Н-кислоты сдвигается при охлаждении от 2407 до 2414 см^{-1} . Соответствующая полоса D-кислоты сдвигается от 1805 до 1812 см^{-1} . Таким образом, при понижении температуры эта полоса смещается в сторону больших волновых чисел.

Можно отметить также, что при понижении температуры расстояние $\Delta\tilde{\nu}$ между двумя полосами уменьшается как для Н-, так и для D-кислоты.

Результат 79. Интенсивность полос при охлаждении увеличивается. Относительное увеличение интенсивности больше для полосы ОН около 2405 см^{-1} (или 1805 см^{-1} для OD-группы) по сравнению с полосой ОН около 2950 см^{-1} (или 2240 см^{-1} для OD-группы).

Этот результат соответствует результату 71 для *n*-толуол-сульфоновой кислоты. Мы видели, что такое изменение интенсивности должно быть связано с температурной зависимостью

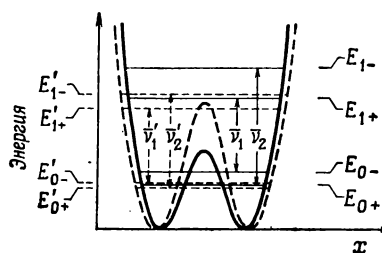


Рис. 66. Изменение симметричной потенциальной функции с барьером — потенциала водородной связи — при сближении атомов кислорода, сопровождающем понижение температуры.

— — — — — более высокая, — — — — — более низкая температура. Координата x дана в произвольных единицах. Начало координат для простоты помещено на пересечении оси симметрии потенциальной функции и оси x ; таким образом, при изменении температуры начало координат не меняется.

коэффициента поглощения. Настоящий результат подтверждает это.

Рассмотрим теперь следующий вопрос: является ли потенциальная функция симметричной функцией с двойным дном? Такая функция представлена на рис. 66. Пунктиром изображена потенциальная кривая при комнатной температуре, непрерывной линией — при низкой температуре. Аналогичным образом энергетические уровни E' — при комнатной и E — при низкой температурах. Стрелками показаны разрешенные переходы. При понижении температуры атомы кислорода, участвующие в образовании водородной связи, сдвигаются ближе друг к другу, так что потенциальная яма становится уже. Вследствие этого барьер становится ниже и уровни раздвигаются больше, при этом верхние претерпевают сдвиги значительно больше нижних. Кроме этого, все энергетические уровни повышаются за счет сужения потенциальной ямы, верхние слабее, нижние сильнее. Из рассмотрения рис. 66 следует

$$(E'_{1-} - E'_{0+}) < (E_{1-} - E_{0+});$$

значит, наблюдаемая нами полоса около 2950 см^{-1} должна сдвигаться при понижении температуры в сторону больших волновых чисел, т. е. сдвиг $\Delta \bar{\nu}_2$ должен быть положительным. Кроме того,

$$[(E'_{1-} - E'_{0+}) - (E'_{1+} - E'_{0-})] < [(E_{1-} - E_{0+}) - (E_{1+} - E_{0-})]$$

и при охлаждении расщепление должно увеличиваться. В обоих случаях эти заключения расходятся с результатом 78; следовательно, симметричная потенциальная функция типа приведенной на рис. 66 в нашем случае не может иметь места.

Существует несколько различных типов несимметричной потенциальной ямы с двойным дном (см. рис. 67).

Для типа a второй минимум лежит настолько высоко, что $\bar{\nu}_2$ приблизительно равно $2\bar{\nu}_1$, тогда

$$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 \approx \bar{\nu}_1.$$

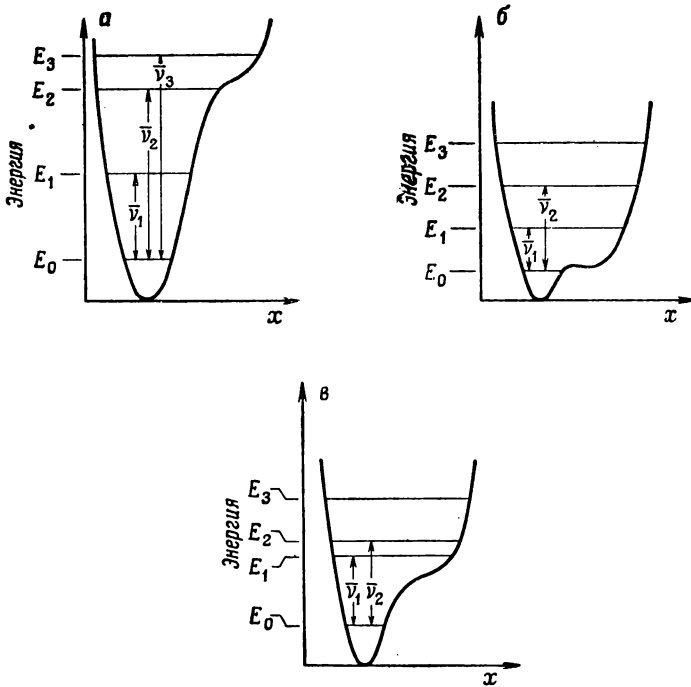


Рис. 67. Несимметричные потенциальные функции водородной связи. Положение координаты x произвольно.

Однако из табл. 13 мы видим, что в нашем случае

$$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 \ll \bar{\nu}_1,$$

т. е. тип *а* не подходит.

Для типа *б* второй минимум лежит так низко, что даже уровень энергии E_1 находится значительно выше потенциального барьера, тогда

$$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 \approx \bar{\nu}_1,$$

т. е. тип *б* также не годится.

В случае типа *в* уровень энергии E_1 несколько ниже, чем в случае *а*; $\bar{\nu}_1$ меньше, поскольку функция не параболическая, а несколько шире. Уровни E_1 и E_2 расщепляются незначительно, т. е. разность $\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$ мала. Это согласуется с нашими наблюдениями, так как полоса при 2405 см^{-1} для ОН-валентных колебаний значительно сдвинута в сторону меньших волновых чисел и расстояние $\Delta\bar{\nu}$ между двумя полосами мало по сравнению со значением волнового числа полосы валентного ОН-колебания.

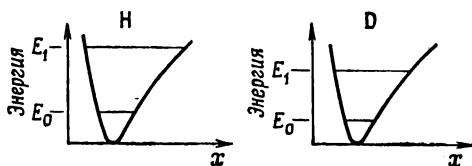


Рис. 68. Несимметричная потенциальная функция водородного мостика между кислотными группами. Положение координаты x произвольно.

Мы подробно обсудили (см. [69]) температурную зависимость положения полос (результат 78) и изотопный эффект (см. результат 81) для случая потенциальной ямы типа показанной на рис. 67, в. Хадзи и Кобиларов [41, 42] тем не менее выдвинули существенное возражение против объяснения, основанного на потенциальной функции с двумя минимумами. Они провели изучение этих полос в соединениях с водородными мостиками, образованными разными по силе акцепторами. Оценив относительное положение минимумов в зависимости от кислотности акцепторов, они нашли, что в ряду исследованных соединений один из минимумов должен быть сдвинут относительно другого более чем на 1000 см^{-1} . Исходя из этого, авторы делают заключение, что возникновение двух полос нельзя объяснить несимметричной потенциальной ямой с двумя минимумами. Эти авторы предположили, что одна из полос является обертоном деформационных колебаний, а другая — валентным колебанием, и они взаимодействуют друг с другом. Потенциальная же функция имеет один минимум (рис. 68).

Действительно, температурная зависимость полос (результат 78) сразу может быть понятна, если предположить, что полоса с меньшим волновым числом является обертоном деформационного колебания ОН- или OD-групп. Поскольку водородные мостики становятся сильнее при охлаждении, обертон деформационного колебания должен сдвигаться в сторону больших волновых чисел, тогда как валентное колебание сдвигается в сторону меньших волновых чисел [40].

Все же такое объяснение имеет ряд возражений [69].

Результат 80. Обе полосы всегда сдвигаются в одном и том же направлении, если их частоты для разных кислот приблизительно одинаковы (табл. 12, столбцы 4, 5).

Сопоставляя отдельные кислоты, можно было бы ожидать, что обертон деформационных колебаний должен быть сдвинут в сторону больших волновых чисел, тогда как валентное колебание сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Несмотря

на это, если оба колебания сильно взаимодействуют, валентное колебание может сместить обертона деформационного колебания в сторону меньших волновых чисел. Такое сильное взаимодействие весьма вероятно, если потенциальная функция водородного мостика ангармонична, т. е. несимметрична.

Результат 81. Изотопное отношение $\bar{\nu}_{\text{OH}}/\bar{\nu}_{\text{OD}}$ гораздо меньше значения 1,37 (табл. 13), которое ожидается в случае, когда эти группы не участвуют в образовании водородной связи. Сказанное в особенности имеет смысл для изотопного отношения полосы $\bar{\nu}_1$.

На этом основании мы считаем, что потенциальная функция действительно ангармонична. Это заключение иллюстрируется кривыми на рис. 68. Уровень E_1 понижается вследствие ангармоничности более сильно, чем уровень E_0 . Следовательно, $\bar{\nu}$ перехода уменьшается с увеличением ангармоничности. Уровни находятся выше в потенциальной яме для Н, чем для D. Таким образом, уровни Н понижаются более сильно с увеличением ангармоничности, чем уровни D. Значит, $\bar{\nu}_{\text{OH}}$ уменьшается больше, чем $\bar{\nu}_{\text{OD}}$, т. е. изотопное отношение уменьшается. В результате для водородной связи следует принять несимметричную потенциальную функцию с одним минимумом, как показано на рис. 68. Сильное взаимодействие, например ферми-резонанс, объясняет относительно большую интенсивность обертона деформационного колебания.

Подводя итог, мы видим, что наличие в спектре двух полос можно объяснить потенциальной функцией с двумя минимумами (рис. 67, в). Тем не менее обе полосы могут быть сдвинуты значительно сильнее, чем в наблюдаемых случаях, в зависимости от свойств акцептора водородной связи.

На этом основании мы будем предполагать, что существует потенциальная функция с одним минимумом и полоса в области 2960—2750 см^{-1} относится к валентному колебанию, а полоса в области 2420—2130 см^{-1} к обертому деформационных колебаний ОН-групп, образующих мостики. Такое отнесение возможно только в том случае, если эти колебания сильно взаимодействуют. Изотопное отношение указывает на сильную ангармоничность потенциальной функции (рис. 68).

В. 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

Ряд измерений был выполнен на пленках с различной степенью сульфирования и разным числом поперечных сшивок. Результаты исследований опубликованы в работах [70—72]. Характеристики образцов сведены в табл. 14, все пленки имели одинаковую толщину в пределах $\pm 3\%$.

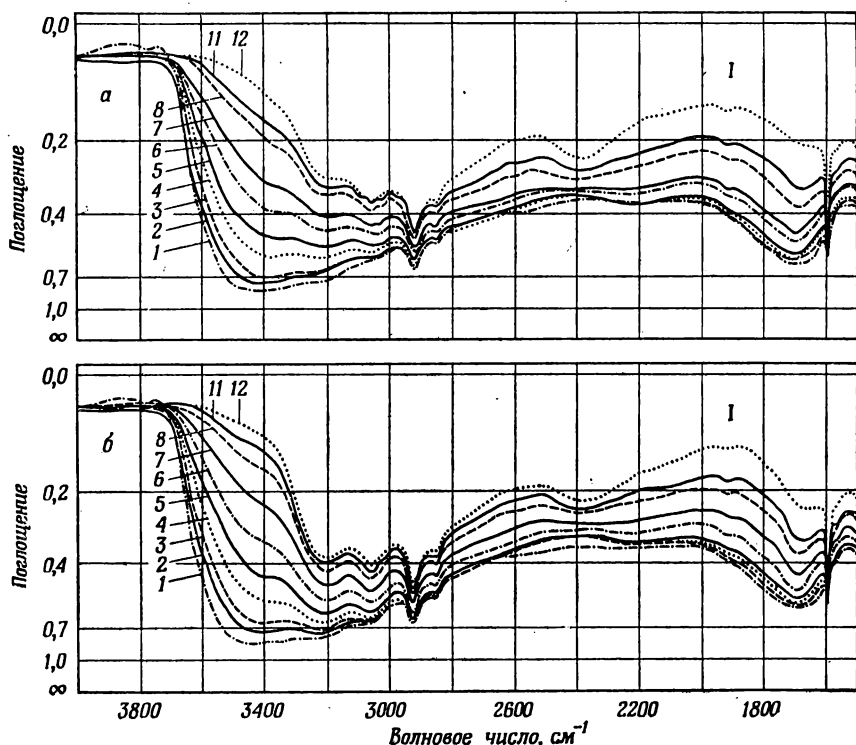


Рис. 69. Полистиролсульфоновая кислота.

Гидратация H_2O ; выдержка перед измерением 3 сут.

а — степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо: 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 24%; 5 — 17%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 11 — не полностью высушенная пленка; 12 — полностью высушенная пленка; *б* — степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо (та же пленка, что на рис. 58): 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 24%; 5 — 17%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 11 — не полностью высушенная; 12 — полностью высушенная пленка.

Две серии измерений

Было замечено, что при низкой степени гидратации гидратация и соответственно спектр зависят от того, находилась ли пленка в атмосфере данной влажности несколько дней или всего несколько часов. Поэтому мы провели при разных условиях высушивания две серии измерений, назовем их серии I и II. Спектры и диаграммы обеих серий на всех рисунках, представленных в следующих разделах, помечены индексами I и II, часть рисунков указана в столбцах 5 и 6, а обозначение кривых на диаграммах — в столбце 7 табл. 14.

Серия I относится к спектрам пленок, гидратированных в атмосфере 98% относительной влажности. Впоследствии степень

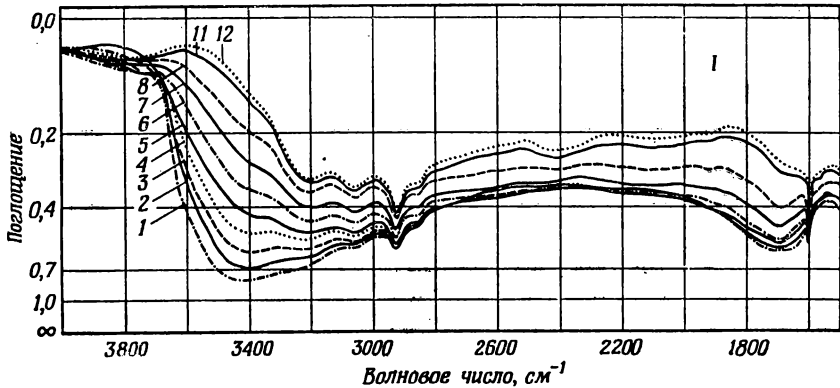


Рис. 70. Полистиролсульфоновая кислота.

Гидратация H_2O ; выдержка перед измерением 3 сут, степень сшивания 10%; 1,39 кислотной группы на бензольное кольцо.
 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности;
 11 — не полностью высушенная; 12 — полностью высушенная пленка.

гидратации постепенно уменьшалась, проходя через 8—10 значений, и в конце концов пленка подвергалась тщательному высушиванию (рис. 69 и 70). Под тщательным высушиванием мы подразумеваем сушку, выполненную в глубоком вакууме и при температуре $20^\circ C$. На каждой стадии пленка выдерживалась около трех дней в атмосфере определенной влажности перед тем, как был снят спектр.

Таблица 14

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ,
 СПЕКТРЫ КОТОРЫХ ИЗМЕРЯЛИ ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ВЫСУШИВАНИЯ

Число сшивков, %	Время сульфирования, сут	ммоль H^+ грамм	Число кислотных групп на бензольное кольцо	Измерения		Обозначения на диаграммах
				серия I (рис.) ^a	серия II (рис.) ^б	
1	2	3	4	5	6	7
1	18 (ч)	5,21	1,06	69, a	71, a	○ ○
1	4	6,1	1,50	69, б; 58	71, б;	× × — — —
10	1	3,11	0,48	—	72	● ● - - - -
10	5	5,73	1,39	70	—	△ △ - - - -

^a Спектры тщательно высушенных пленок даны на рис. 80.

^б Спектры тщательно высушенных пленок даны на рис. 61.

Серия II. Различия в условиях, описанных ниже, играют роль только при низкой степени гидратации. Поэтому пленки

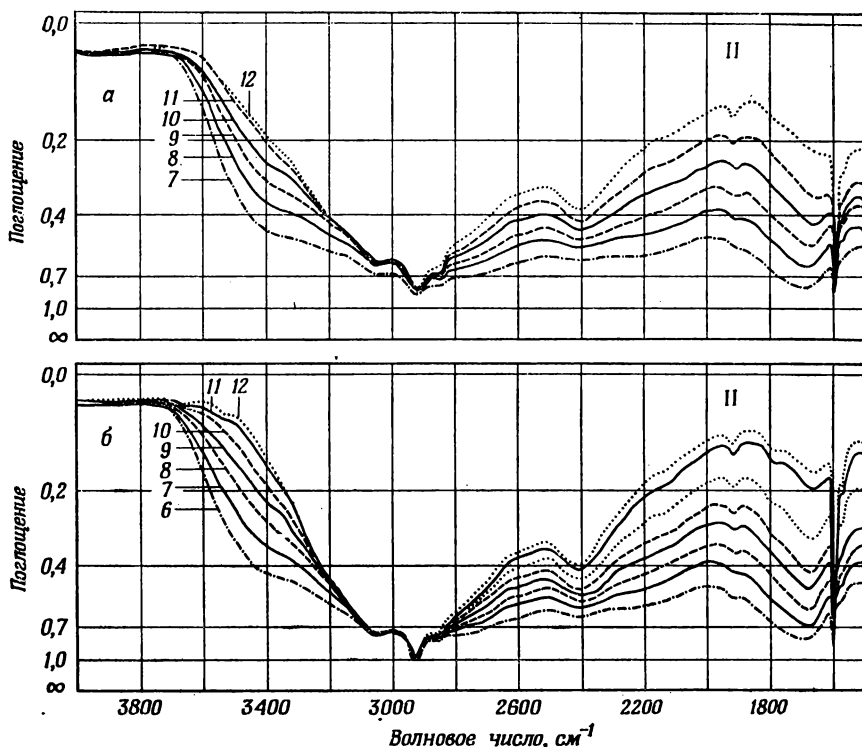


Рис. 71. Полистиролсульфоновая кислота.

Гидратация H_2O ; слой — две пленки; выдержка перед измерением 6 ч. Каждую стадию гидратации проводили одна за другой без перерывов.

a — степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо; 7 — около 5% относительной влажности; 7–11 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка; *б* — степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо; 6 — около 5% относительной влажности; 6–11 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

высушивались быстро до степени гидратации около 5% относительной влажности. В этой серии первый спектр пленки представлен для указанной влажности. Затем степень гидратации также была уменьшена последовательно несколько раз, каждый раз пленка выдерживалась при определенной влажности всего 6 ч. перед тем, как был получен спектр. В серии II использовались образцы удвоенной толщины для того, чтобы лучше фиксировать спектральные изменения, при этом измерялись две пленки, помещенные одна на другую (рис. 71 и 72).

Спектры, полученные при гидратации D_2O , представлены на рис. 73.

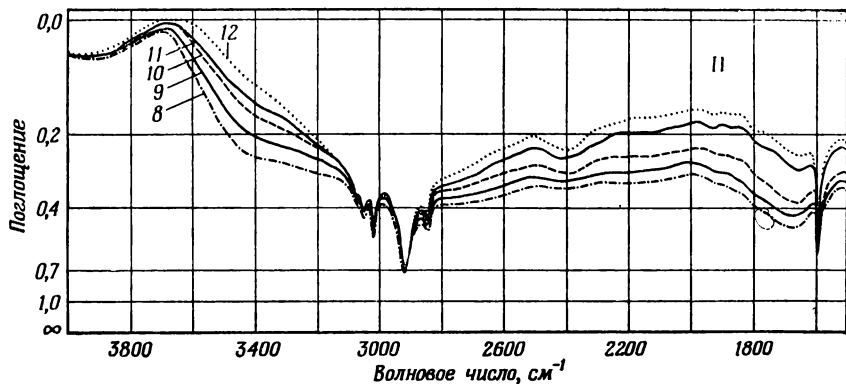


Рис. 72. Полистиролсульфоновая кислота.

Гидратация H_2O ; слой — две пленки; выдержка перед измерением 6 ч. Каждую стадию гидратации проводили одна за другой без перерывов. Степень сшивания 10%, 0,48 кислотной группы на бензольное кольцо.

8 — около 5% относительной влажности; 9–11 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

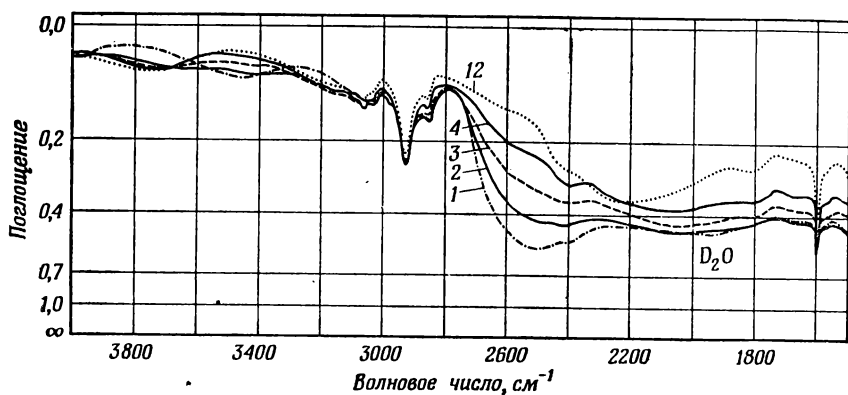


Рис. 73. Полистиролсульфоновая кислота.

Гидратация D_2O ; степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования, 1–4 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка,

Изотермы поглощения воды

Чтобы определить, сколько молекул воды приходится в пленке на одну кислотную группу при определенной влажности, мы взвешивали пленки при разных степенях гидратации; условия в этих опытах соответствовали условиям серии I. Взвешивание было проведено с помощью весов простой конструкции с кварцевой нитью [73—75], впервые описанной Фолмером [73]. Один конец прямой кварцевой нити закреплялся, а на другом конце подвешивалась пленка, которая должна быть взвешена. Величина изгиба кварцевой нити под действием веса отсчитывалась по зеркальной шкале с помощью измерительного микроскопа. Для измерения изменений в весе при гидратации пленок оказалась пригодной кварцевая нить длиной 30 см и толщиной 200 мкм.

Количество молекул воды на одну кислотную группу можно подсчитать по изменению веса пленки, если известно число кислотных групп, приходящихся на 1 г сухой полистиролсульфоновой кислоты. Его мы определяли по Сансони [76, 77] методом кулонометрического микротитрования ионообменной смолы. Эти величины даны в столбце 3 табл. 14, а в столбце 4 указывается количество кислотных групп на одно бензольное кольцо.

На рис. 74 представлены соответствующие изотермы адсорбции*. Теперь мы можем рассмотреть изменения в спектре в зависимости от степени гидратации как функции числа молекул воды, приходящихся на одну кислотную группу. Однако нужно иметь в виду изменение длины пленки при гидратации.

Изменение длины пленки при гидратации

Длина каждой пленки несколько зависит от степени гидратации. Поэтому количество вещества, через которое проходит свет при записи спектра, изменяется в зависимости от степени гидратации. Длину пленок измеряли в камере с определенной влажностью; пленку помещали на шкалу, покрытую прозрачной поливинилхлоридной пленкой для предотвращения контакта между измеряемой пленкой и стеклом. С одного конца пленку фиксировали, изменения длины в зависимости от относительной влажности контролировались с помощью микроскопа; подробные детали описаны в работе [78]. Результаты измерений приведены на рис. 75; необходимая поправка на изменение толщины в большинстве случаев составляет всего 5%.

* Заметим, что пленки нельзя было высушить полностью. Таким образом, величину поглощения для $n = 0$ (n — число молекул воды на кислотную группу) можно получить только с помощью спектроскопических измерений, строя зависимость интегрального поглощения полосы ножничных колебаний H_2O от n и проводя экстраполяцию к $n = 0$.

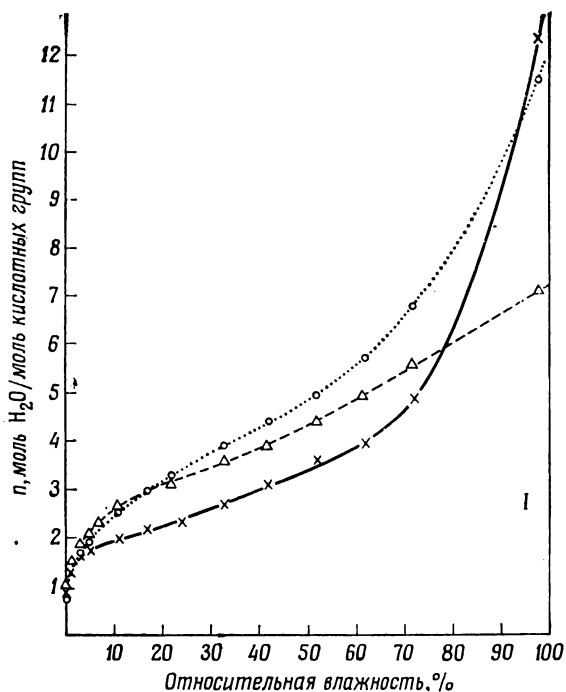


Рис. 74. Изотермы адсорбции воды для полистиролсульфоновой кислоты.
 — степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо; степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо; — — — степень сшивания 10%, 1,39 кислотной группы на бензольное кольцо.



Рис. 75. Изменение длины пленки в зависимости от степени гидратации для полистиролсульфоновой кислоты.
 — степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо; степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо; — — — степень сшивания 10%, 1,39 кислотной группы на бензольное кольцо.

Вид кривых на рис. 74, и в частности точку пересечения с осью влажности, можно объяснить, исходя из наших результатов. В разд. V. 2 мы видели, что по мере сушки пленки образуются исключительно сильные водородные мостики между

группами $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$. Они и приводят к сжатию ионообменной

сетки, в результате при высушивании пленка несколько сокращается. В разд. V. 10 мы увидим, что гидратные структуры постепенно разрастаются по мере увеличения влажности атмосферы над пленкой, поскольку сами ионы имеют тенденцию гидратироваться. Таким образом, давление паров приводит к расширению ионообменной сетки, насколько это допускается механическими напряжениями в поперечных сшивках полимерной сетки. Растяжение при 1% поперечных сшивок должно быть больше, чем при 10% сшивок, как мы и наблюдали (см. [79]). В точке перегиба экспериментальной кривой эффект сжатия переходит в эффект объемного расширения. На этом основании и была выделена точка пересечения влажности.

V. 5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОСЛЕДНИХ ПОРЦИЙ ВОДЫ

К ГРУППЕ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$

В разд. V. 2. А мы видели, что полоса около 2405 см^{-1} в полистиролсульфоновой кислоте свидетельствует об ассоциации

групп типа $\begin{array}{c} \text{OH} \dots \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{S}=\text{O} \quad \text{O}=\text{S}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \dots \text{HO} \end{array}$. Далее, мы видели, что ин-

тегральный коэффициент поглощения полос SO-валентных колебаний есть мера степени истинной диссоциации групп

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ -\text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$. Полоса одинарной связи SO при 907 см^{-1} (рис. 58,

разд. V. 1. Б) особенно подходит для этой цели. Мы должны, однако, иметь в виду, что уменьшение интегрального коэффициента этой полосы указывает на увеличение диссоциации.

На рис. 76 интегральное поглощение * полосы 2405 см^{-1} представлено в зависимости от α_t . На основе этих данных отметим следующее.

* Мы не рассматриваем полосу 2950 см^{-1} , так как в этой же области с увеличением степени гидратации возникает какая-то дополнительная полоса (см. разд. V. 8).

Результат 82. При уменьшении степени гидратации появляется полоса около 2405 см^{-1} , указывающая на ассоциацию. Однако даже перед тем, как возникает эта полоса, многие груп-

пы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ уже не диссоциированы. Пересечение с осью абс-

цисс на рис. 76 прямо показывает, что 50—60% групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ не диссоциировано, и они начинают образовывать с помощью водородных мостиков ассоциаты.

Гидратируются ли эти «деассоциированные», но не диссоции-

рованные группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$? Если бы эти группы не были

гидратированы, то тогда в области $3800\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ находилась бы полоса валентных колебаний OH-свободных групп [16], т. е. OH-группы не образовали бы водородные мостики. Рассматривая спектры пленок при низкой степени гидратации (рис. 69—72), мы приходим к следующему результату.

Результат 83. В области $3800\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ при низкой степени гидратации иногда обнаруживаются узкие полосы, которые, однако, имеют чрезвычайно низкую интенсивность. Отсюда следует, что количество свободных OH-групп очень мало. Это возможно только в том случае, если подавляющее большинство еще не ас-

социированных групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ гидратировано. Этот результат

показывает далее, что молекулы воды связываются с атомами кислорода соседних ионов через водородные мостики. Послед-

няя молекула воды присоединяется к группе $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ так, как

показано на рис. 79. Вероятно, к этой молекуле воды часто присоединяется не одна OH-группа кислоты, как это схематически показано на рисунке, а две, по одной на каждую из неподеленных электронных пар молекулы. Протон еще не удален от аниона, что подтверждают результаты 84 и 85.

Данные, представленные на рис. 77, б, мы можем сформулировать в следующем виде.

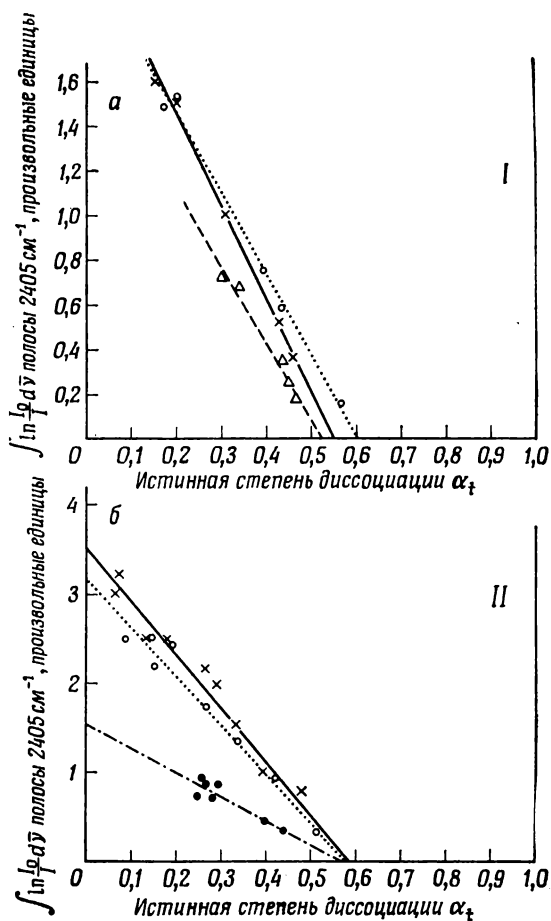


Рис. 76. Интегральное поглощение полосы 2405 см^{-1} (мера ассоциации

групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$) в зависимости от истинной степени диссоциации.

a — медленно высушенные пленки; *б* — быстро высушенные пленки.

Здесь и в дальнейшем интегральное поглощение $\int \ln(I_0/I) d\nu$ полосы дано в произвольных единицах, которые, однако, всегда одни и те же. Данные о степени поперечного сшивания и степени сульфирования можно найти в табл. 14.

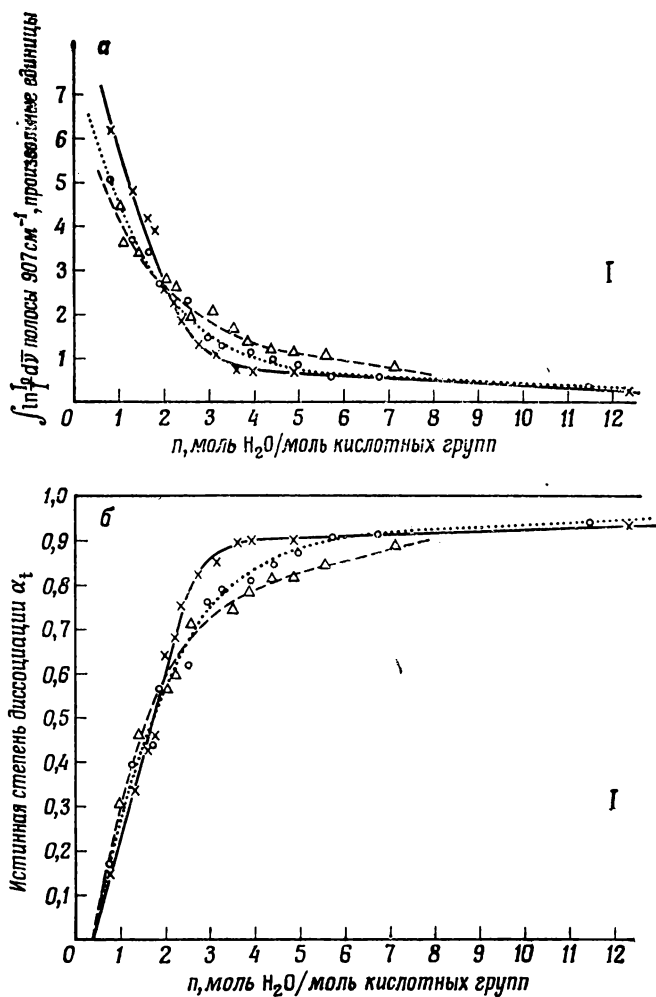


Рис 77. Полистиролсульфоновая кислота (медленная сушка).

а — интенсивное поглощение полосы одинарной связи SO группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ в зависимости от числа молекул воды на кислотную группу; **б** — истинная степень диссоциации в зависимости от числа молекул воды на кислотную группу.

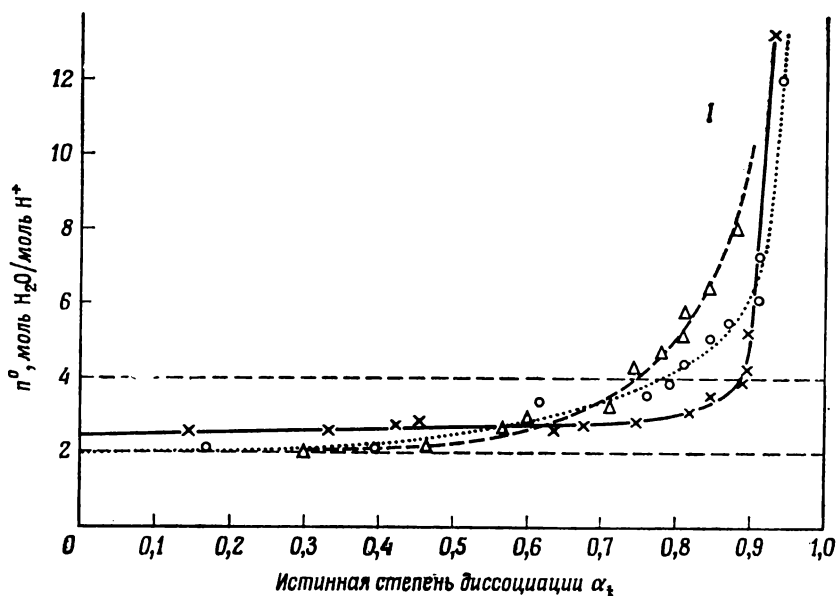
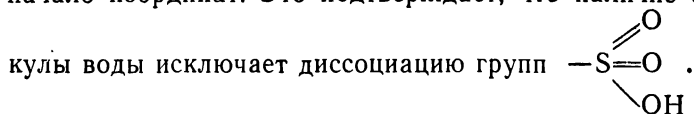


Рис. 78. Полистиролсульфоновая кислота (медленная сушка). Число молекул воды n^0 , приходящееся на диссоциированный избыточный протон, в зависимости от истинной степени диссоциации.

Результат 84. Кривые, представляющие α_i как функцию числа молекул воды на одну молекулу кислоты, не проходят через начало координат. Это подтверждает, что наличие одной молекулы воды исключает диссоциацию групп $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$.



Какое количество молекул воды на одну кислотную группу необходимо для того, чтобы в полистиролсульфокислоте удалить протон от аниона? На рис. 78 n^0 — число молекул воды, отнесенное к числу протонов, оторванных от аниона, — представлено в виде функции истинной степени диссоциации.

Количество n^0 молекул воды, приходящихся на избыточный протон, получается вычитанием количества гидратационной воды, приходящейся на группу, еще не диссоциированную, из общего числа молекул воды, приходящихся на кислотную группу, и последующим делением полученной разности на α_i . Количество воды, приходящееся на недиссоциированные кислотные группы, получается следующим образом. Из данных, представленных на рис. 77, б, следует, что в случае серии I 0,4 такой

молекулы воды еще приходится на кислотную группу после тщательной сушки. Это происходит потому, что каждая недиссоциированная группа может связывать только одну молекулу воды *. При степени диссоциации от нуля вплоть до указанных величин мы, следовательно, от общего числа молекул воды вычитаем количество молекул воды на одну недиссоциированную кислотную группу, полученное путем линейной интерполяции. В области более высоких степеней диссоциации это количество молекул воды уменьшается линейно с увеличением степени диссоциации.

Результат 85. В полистиролсульфоновой кислоте протон удаляется от аниона, когда имеются две молекулы воды, т. е. образуются группы H_5O_2^+ . Это подтверждает, что протон еще не от-

ходит от группы $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$, когда к атому водорода этой груп-

пы присоединилась только одна молекула воды. Потенциальная функция водородной связи, образованной протоном кислоты с последней молекулой воды, должна быть такой, чтобы в основном состоянии протон не был присоединен к молекуле воды. Схематически это показано на рис. 79 (см. также разд. V. 22).

* В противном случае расчет n был бы слишком сложен. Можно было бы предположить, что некоторое отличие кривой для образца с 1% поперечных швов и сульфированием в течение 4 дней объясняется именно этим. Мы предполагаем, что данный случай — исключение, отрыв протона при этом в некоторой степени подавляется высокой концентрацией анионов.

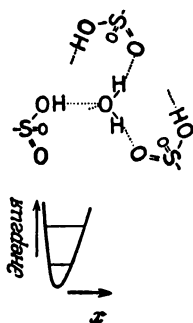


Рис. 79. Присоединение последних молекул воды к группам $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$ и потенциальная кривая водородного мостика, образованного кислотным протоном (схематически).

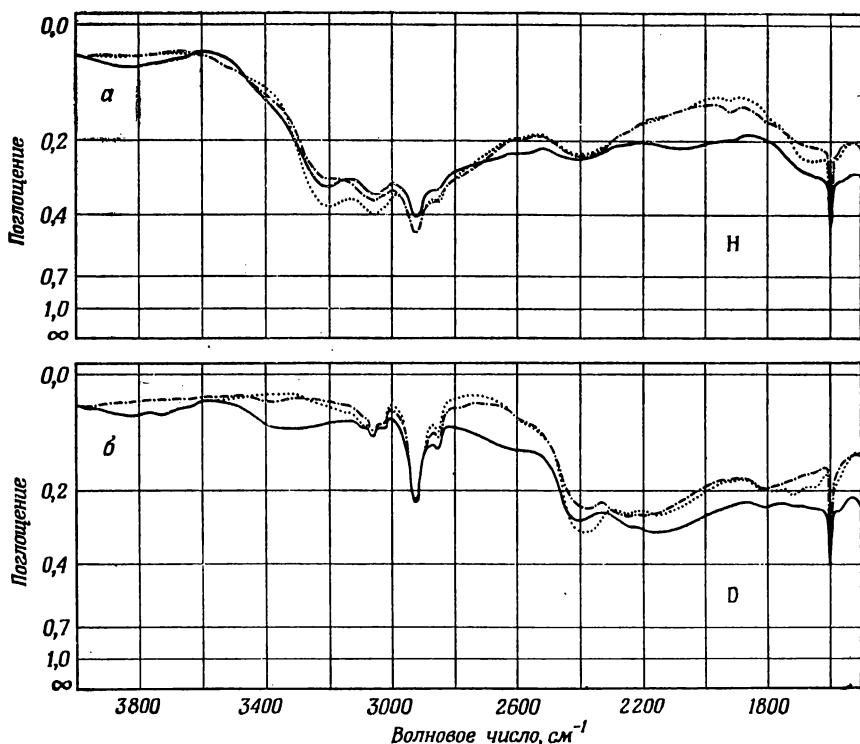
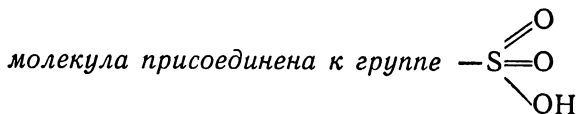


Рис. 80. Полистиролсульфоновая кислота. Пленки подвергались вначале медленной сушке, затем в глубоком вакууме были доведены до состояния полного высушивания.

а — перед сушкой пленки гидратировали H_2O ; *б* — пленки, гидратированные D_2O .
 — степень сшивания 10%, 1,39 кислотной группы на бензольное кольцо; степень сшивания 1%, 1,50 кислотной группы на бензольное кольцо; — · — · — степень сшивания 1%, 1,06 кислотной группы на бензольное кольцо.

Валентные колебания OH- и OD-групп, когда последняя



На рис. 80 показаны спектры тщательно высушенных (глубокий вакуум, 20°C) пленок полистиролсульфоновой кислоты. Все эти пленки сушились медленно. На рис. 81 показан спектр пленки, высушенной сначала медленно, а затем быстро при 150°C . На этом рисунке показан также спектр данной пленки,

после того как она снова набухла и затем была быстро высушена*.

Результат 86. Даже после тщательной сушки (если пленка сушилась медленно) молекулы воды еще присутствуют, поскольку можно наблюдать слабую полосу ножничных колебаний около 1640 см^{-1} .

Согласно данным, приведенным на рис. 79, когда последняя молекула воды образовала связь с группой $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, должны

существовать два типа водородных мостиков и, следовательно, два типа полос OH- или OD-валентных колебаний. Мы рассмотрим спектры на рис. 80 и 81, а также на рис. 69 и 70, чтобы проверить, обнаруживаются ли полосы валентных колебаний OH- или OD-групп, соответствующие двум типам водородных мостиков.

Результат 87. При медленном высушивании пленки полистиролсульфоновой кислоты обнаруживается полоса около 3210 см^{-1} при гидратации H_2O или около 2400 см^{-1} при гидратации D_2O . Заметим, что в образце с 10% поперечных сшивок

* При рассмотрении спектров тщательно высушенных пленок следует иметь в виду, что при данных условиях сушки (глубокий вакуум, 25°C) еще присутствует некоторое количество групп H_5O_2^+ , поскольку непрерывное поглощение, хотя и слабое, всегда обнаруживается (см. разд. V.8). Целиком все группы H_5O_2^+ удаляются только после сушки при 150°C .

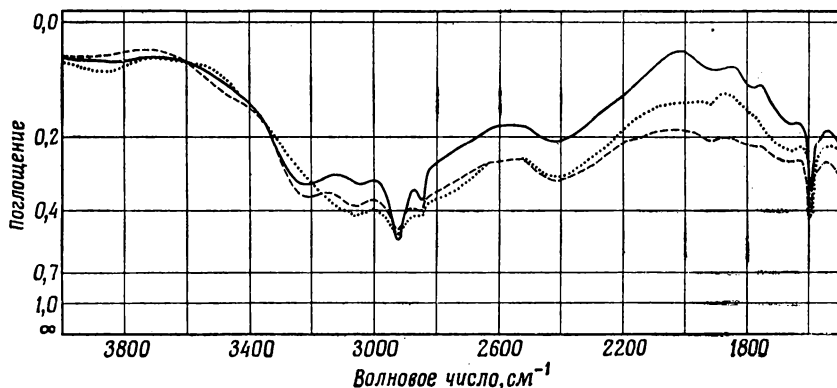


Рис. 81. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленки, гидратированные H_2O .

— сушка, вначале медленная, затем тщательная при 25°C ; — сушка, вначале медленная, затем сильная при 150°C ; ... сушка, вначале быстрая, затем тщательная при 25°C .

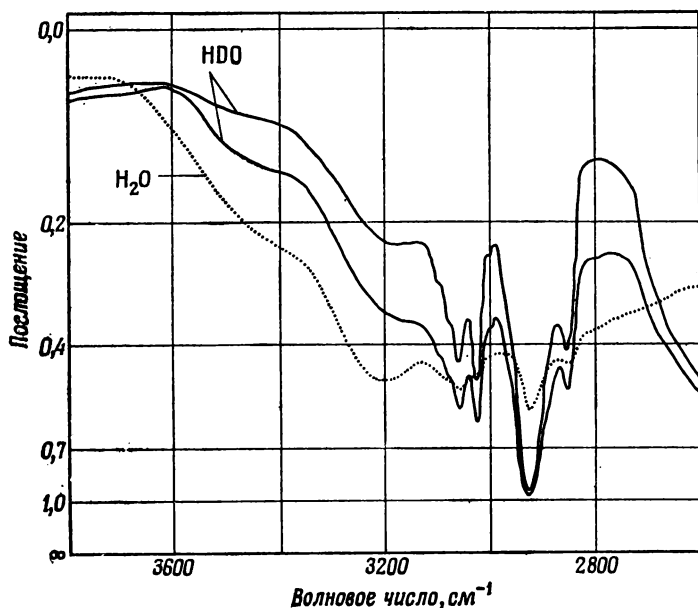


Рис. 82. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

.... гидратация H_2O ; — гидратация HDO .

полоса имеет частоту 2405 см^{-1} и при 1% поперечных сшивок 2385 см^{-1} (рис. 80).

Мы должны выяснить, является ли полоса 3210 см^{-1} оборотном ножничных колебаний. С этой целью рассмотрим рис. 82.

Результат 88. Полоса 3210 см^{-1} возникает также в образцах, гидратированных HDO , отсюда следует, что эта полоса не может быть оборотом ножничных колебаний молекулы воды (разд. III. 2. А). Таким образом, полоса 3210 см^{-1} (OH) или 2400 см^{-1} (OD) должна быть обусловлена валентными колебаниями OH - или OD -групп в водородных мостиках.

Из рассмотрения рис. 80 и 81 мы можем сделать следующие заключения.

Результат 89. В спектрах пленок, высушенных после гидратации D_2O , ясно намечается плечо около 2270 см^{-1} . Если же пленки высушить после гидратации H_2O , соответствующая полоса валентных колебаний OH -групп маскируется валентными

колебаниями CH -групп около 3050 см^{-1} . Несмотря на это,

сравнение спектров пленок, гидратированных H_2O и D_2O соответственно (рис. 80), ясно показывает, что при переходе от D_2O

к H_2O возникает полоса 3050 см^{-1} . Из рис. 80 видно, что при быстрой сушке в пленке присутствует только слабая полоса

$\text{C}\equiv\text{N}$ -валентных колебаний около 3050 см^{-1} , тогда как в присутствии полосы около 3210 см^{-1} полоса 3050 см^{-1} проявляется довольно отчетливо.

Условия наблюдения полосы при 3210 см^{-1} (ОН) или около 2400 см^{-1} (OD), а также около 3050 см^{-1} (ОН) или около 2270 см^{-1} (OD) показывают, что эти полосы должны быть полосами валентных колебаний ОН- или OD-групп в водородных мостиках двух типов, возникающих, когда молекула воды присоединяется так, как показано на рис. 79.

Рассмотрение рис. 80 дает нам далее

Результат 90. Даже если пленка сушится при 150°C , т. е. очень интенсивно, полоса при 3210 см^{-1} не ослабевает, и это означает, что данная молекула воды не десорбируется, что согласуется с результатом 86. Таким образом, она присоединена очень прочно; это не удивительно, так как, если гидратные структуры разрушаются медленно, последняя молекула воды удерживается тремя, а может быть, даже четырьмя сильными водородными связями.

Зависимость гидратации от степени нарушения гидратной структуры

Мы рассмотрели гидратацию, когда гидратные структуры разрушаются медленно. При быстром их разрушении имеются существенные различия, это видно при сравнении рис. 69 и 70 с рис. 71 и 72 и в особенности при сравнении рис. 80 и 61.

Результат 91. Полосы при 3210 см^{-1} для ОН или 2400 см^{-1} для OD появляются только тогда, когда пленка сушилась медленно. Быстро высушенные пленки не имеют этих полос.

Объяснение. Группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ существуют только в про-

цессе высушивания, в этом случае имеются атомы кислорода с сильными акцепторными свойствами по отношению к образованию водородной связи. Имея в виду сказанное, результат может быть особенно хорошо понят при рассмотрении рис. 83.

Если к атомам водорода какой-либо группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ присоединяется одна молекула воды, то ОН-группа этой молекулы

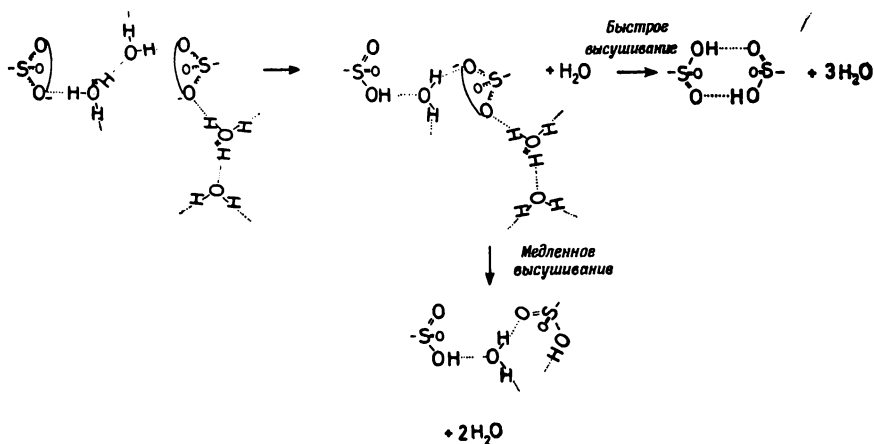


Рис. 83. Схема десорбции последних молекул воды от группы $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$.

будет, как правило, присоединена к атомам кислорода ионов $\text{—S(=O)}_2\text{O}^-$, по крайней мере в тех местах, где перестроилось не

так много анионов. Если же теперь пленку быстро высушить, эта молекула воды десорбируется. Однако при медленной сушке молекула воды попадает в очень благоприятное окружение и может находиться не только на атомах кислорода иона

$\text{—S(=O)}_2\text{O}^-$, но также и на одном из перестроенных ионов, т. е.

на группе $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$ как на акцепторе по отношению к водород-

ной связи. Эта молекула воды, однако, в дальнейшем присоединяется более сильными водородными связями, так что удалить ее уже не так легко. Для понимания этого важен вывод, который следует сделать на основании результата 103, а именно, при полном разрушении группировки H_5O_2^+ обе молекулы воды удаляются сразу одна за другой. Это значит, что последняя молекула воды не имеет времени для того, чтобы найти акцептор

в виде атома кислорода группы $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$.

В итоге мы видим, что если на атоме водорода в группе

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$$

находится только одна молекула воды, то эта группа

не диссоциирована. С одной стороны, эта молекула воды связана с OH-группой кислоты водородными мостиками, с другой стороны, OH-группы молекулы воды связаны с атомами кислорода соседних анионов. Если гидратная структура разрушается медленно, последняя молекула воды образует мостики, в кото-

рых роль акцепторов играют атомы кислорода группы

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}.$$

Сила этих акцепторов по отношению к образованию водородной связи гораздо больше по сравнению с атомами кислорода ионов

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$. Следовательно, эта вода связана настолько прочно,

что она не может быть удалена даже при очень сильном высушивании. Полосы валентных колебаний OH- или OD-групп в водородных мостиках обоих типов (рис. 79) обнаруживаются при 3210 и около 3050 см^{-1} (OH) или около 2400 и 2270 см^{-1} (OD).

В. 6. ПРИРОДА ГРУПП H_5O_2^+ И ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Мы видели, что в полистиролсульфоновой кислоте протон удаляется от аниона при наличии двух молекул воды (результат 85), т. е. когда образуются группы H_5O_2^+ . Из рис. 1, в, г и 88, а следует

Результат 92. В спектре гидратированной полистиролсульфоновой кислоты, в которой на одну кислотную группу приходится более одной молекулы воды, наблюдается непрерывное поглощение. Начинаясь от полос OH- или OD-валентных колебаний молекулы воды, т. е. с 3500 или 2600 см^{-1} , оно простирается в сторону меньших волновых чисел. Рассмотрим природу групп, обуславливающих этот эффект.

Результат 93. Сравнение графиков а и б на рис. 84* показывает, что непрерывное поглощение возрастает с увеличением степени гидратации точно таким же образом, как и истинной

* Фон в спектре, обусловленный потерями света за счет отражения, всегда вычитали перед определением непрерывного поглощения. Кроме того, было сделано предположение, что фон в этих спектрах при 4000 см^{-1} не зависит от степени гидратации, что было показано и экспериментально.

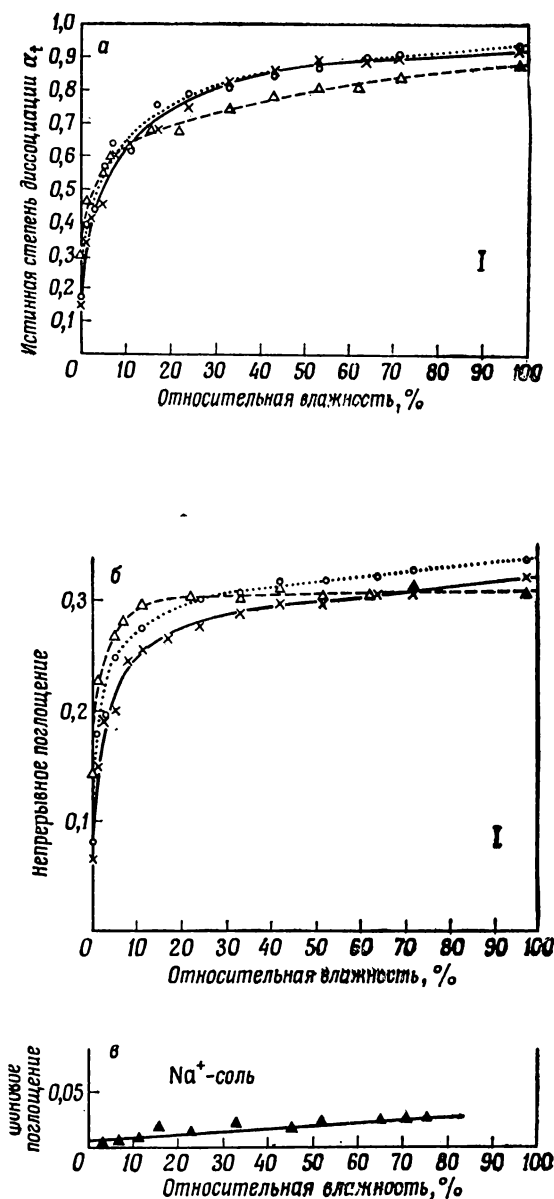


Рис. 84. Истинная степень диссоциации (а) и непрерывное поглощение (б) (при 2000 cm^{-1}) в зависимости от влажности для пленки полистиролсульфоновой кислоты (медленная сушка). Поглощение фона при 1950 cm^{-1} в зависимости от влажности для натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты (в).

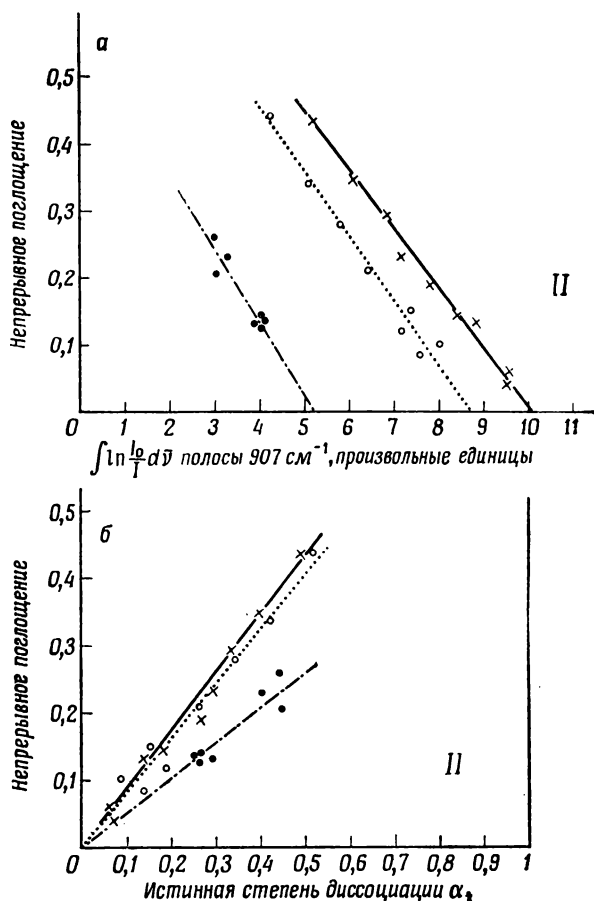


Рис. 85. Непрерывное поглощение при 2000 см⁻¹ для полистиролсульфоновой кислоты при быстрой сушке.

а — в зависимости от интегрального поглощения полосы 907 см⁻¹; б — в зависимости от истинной степени диссоциации.

степени диссоциации. Как видно из сравнения графиков б и в рис. 83, в натриевой соли какие-либо изменения фона в спектре при гидратации отсутствуют.

Из рассмотрения рис. 85, а, б мы получаем

Результат 94. Непрерывное поглощение увеличивается линейно в зависимости от истинной степени диссоциации и, следовательно, от концентрации протонов, оторванных от анионов*. Соответственно, если учитывать результат 85, двух

* Однако для больших концентраций избыточных протонов линейной зависимости не обнаружено, мы увидим это в разд. V. 11.

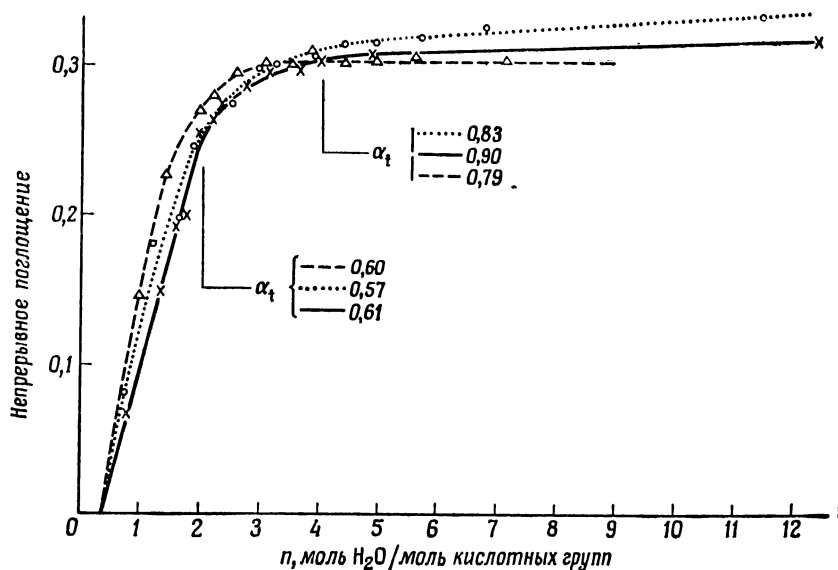


Рис. 86. Непрерывное поглощение при 2000 см^{-1} в зависимости от числа молекул воды на кислотную группу для полистиролсульфоновой кислоты при медленной сушке.

молекул воды на избыточный протон достаточно, чтобы возникло непрерывное поглощение. Таким образом, непрерывное поглощение возникает тогда, когда образуются группы H_5O_2^+ .

Этот результат подтверждается спектрами на рис. 81 и кривыми рис. 86.

Результат 95. При постепенном высушивании полоса 3210 см^{-1} еще наблюдается, хотя непрерывное поглощение полностью исчезает (см. спектр на рис. 81, обозначенный сплошной линией). Кривые на рис. 86 не проходят через начало координат. Таким образом, оба эти факта показывают, что вода еще

находится на группах $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{S}}}=\text{O}$, хотя непрерывное поглощение

полностью исчезает при постепенном медленном высушивании.

Отсюда следует, что присутствие одной молекулы воды на

атомах водорода группы $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{S}}}=\text{O}$ не приводит к непрерыв-

ному поглощению.

Вопрос о процессах, обуславливающих непрерывное поглощение, мы рассмотрим в следующих разделах, где будет получена важная информация о природе гидратированных избыточных протонов. Прежде всего мы должны установить, имеются ли в спектрах гидратированной полистиролсульфоновой кислоты полосы тетраэдрической «аммиакоподобной» группы H_3O^+ или же присутствуют группы H_5O_2^+ .

V. 6. А. ПОЛОСЫ H_3O^+ В КРИСТАЛЛАХ

Прежде чем указать интервал волновых чисел, в котором следует искать полосы H_3O^+ , мы рассмотрим опубликованные данные по ИК- и КР-спектроскопии кристаллов, содержащих H_3O^+ . Такие кристаллы исследовались многими авторами [80—88, 91]. Кристаллы, содержащие группу H_5O_2^+ , были исследованы Джиллардом и Уилкинсоном [91], а кристаллическое соединение $\text{H}_9\text{O}_4^+\text{Br}^-$ — Рудольфом и Циммерманом [93]*.

В указанных работах, как правило, были обнаружены следующие полосы H_3O^+ : одна — антисимметричного валентного колебания в интервале $3400\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, другая — симметричного валентного колебания в интервале $2650\text{—}2450\text{ см}^{-1}$; затем полоса антисимметричного деформационного колебания около 1700 см^{-1} и одна полоса симметричного деформационного колебания около 1200 см^{-1} . Последняя иногда расщепляется вследствие взаимодействия в кристаллической решетке.

Недавно Форнье и сотр. [93а, б] провели детальные исследования кристаллов перхлоратов, содержащих ионы гидроксония, при низкой температуре. Авторы обнаружили следующие полосы колебаний иона гидроксония:

H_3O^+	H_2DO^+		HD_2O^+	D_3O^+
$2820\bar{\nu}_1$	2920	$\bar{\nu}'_1$	2170	$2100\bar{\nu}_1$
$1020\bar{\nu}_2$	945	$\bar{\nu}'_2$	840	$755\bar{\nu}_2$
$3220\bar{\nu}_3$	2220	$\bar{\nu}'_3$	3180	$2390\bar{\nu}_3$
$1670\bar{\nu}_4$	1660	$\bar{\nu}'_4$	1270	$1235\bar{\nu}_4$
	3220	$\bar{\nu}''_3$	2370	
	1460	$\bar{\nu}''_4$	1480	

Полоса около 3340 см^{-1} относится к обертому $2\bar{\nu}_4$. Эти результаты находятся в хорошем согласии с предыдущими исследованиями. В некоторых случаях полоса колебания $\bar{\nu}_4$ проявляется при более высоких волновых числах, например в кристаллах $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ около 1134 см^{-1} . Изучению группировок H_5O_2^+ и D_5O_2^+ в кристаллах перхлоратов посвящена работа [93 в].

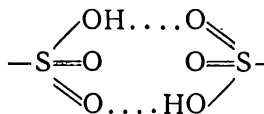
* Лундгрэн и Оловсон [94] показали рентгеноструктурным методом, что в этом случае присутствуют гидратные структуры также и других типов.

Если эти полосы сравнивать с полосами молекулы аммиака, то можно прийти к выводу, что в кристаллах, по крайней мере в исследованных случаях, обычно существуют долгоживущие H_3O^+ -группы с пирамидальной структурой.

Джиллард и Уилкинсон [91] наблюдали в кристаллах полосы H_5O_2^+ около 2900, 2230, 1675 и 970 см^{-1} . Рентгеноструктурные исследования Лундгрена и Оловсона [89, 90] по изучению ди- и тригидратов HCl показали, что эта структура группы H_5O_2^+ , как правило, очень стабильна.

V. 6. Б. ИЗБЫТОЧНЫЙ ПРОТОН В H_5O_2^+

Наблюдаются ли полосы гидратированных H_3O^+ -групп в ИК-спектрах гидратированной полистиролсульфоновой кислоты? Для того чтобы показать, что группа H_3O^+ колеблется как целое, вполне достаточно использовать в качестве критерия наличие в спектре полосы симметричного деформационного колебания в области 1200—1000 см^{-1} (900—750 см^{-1} для D_3O^+), так как другие полосы группы H_3O^+ маскируются поглощением молекул H_2O . Следует, однако, иметь в виду, что в спектрах высушенной полистиролсульфокислоты полоса валентных колеба-

ний $\text{S}=\text{O}$ в системе  лежит около

907 см^{-1} (разд. V. 2. А). Поэтому мы анализируем спектры при таких условиях, когда все кислотные группы диссоциированы.

На рис. 87 показан спектр полистиролсульфокислоты: одна пленка гидратирована H_2O , другая — D_2O . В спектре для D_2O по сравнению со спектром для H_2O полоса в области 1200—1000 см^{-1} должна была бы ослабляться, так как вместо симметричного деформационного колебания гидратированной H_3O^+ -группы должна появляться соответствующая полоса гидратированной D_3O^+ -группы в области 900—750 см^{-1} . Мы не можем решить с полной определенностью, действительно ли полоса 1200 см^{-1} исчезает при переходе от гидратации H_2O к гидратации D_2O *, поскольку на этом месте находится полоса иона $-\text{SO}_3^-$. Однако можно быть уверенным в том, что деформационное колебание D_3O^+ при гидратации D_2O не появляется. Таким образом, рассмотрение рис. 87 дает нам

* Бетел и Шеппард [80] исследовали моногидрат азотной кислоты в жидком и твердом состояниях. В твердом состоянии возникает исключительно интенсивная полоса около 1134 см^{-1} . Это показывает, что симметричное деформационное колебание, если оно вообще наблюдается, должно быть очень активным и проявляться в спектре в виде четкой полосы.

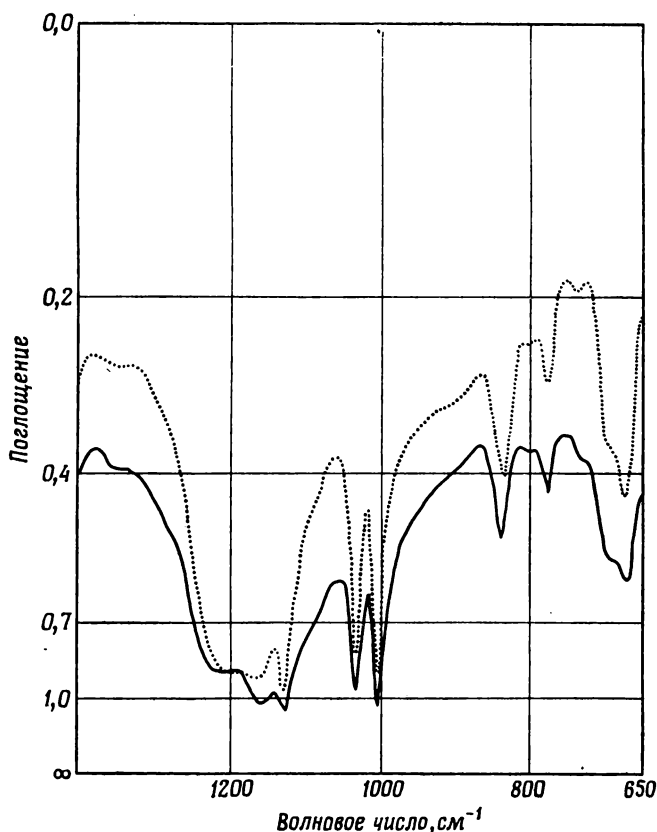


Рис. 87. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования).

— гидратация H_2O при влажности 98%, гидратация D_2O в атмосфере паров над насыщенным раствором BaCl_2 в D_2O .

Результат 96. В полистиролсульфоновой кислоте отсутствует полоса симметричного деформационного колебания гидратированного иона гидроксония. Точно так же отсутствуют и соответствующие полосы H_5O_2^+ , обнаруживаемые в кристаллах [91].

Гидратированные ионы H_3O^+ не имеют колебаний, соответствующих колебанию группы как целого в некристаллической среде. Это вместе с другими результатами приводит нас к заключению, что избыточный протон в группе H_5O_2^+ исключительно подвижен. Таким образом, очень вероятно, что непрерывное поглощение, обусловленное группой H_5O_2^+ , имеет непосредственное отношение к подвижности избыточного протона. В дальнейшем мы примем это как гипотезу.

Сюрманн и Бреер [95], изучая ИК-спектры растворов кислот в области обертонов, обнаружили подобное непрерывное поглощение. Викке и др. [96], обсуждая эту работу, предположили, что причиной непрерывного поглощения является флуктуация избыточного протона в комплексе H_9O_4^+ (см. разд. V. 9, [97—104], а также исследования ионообменников неорганических ионов методом ядерного магнитного резонанса [105]).

1) Туннельный эффект и потенциальная функция в H_5O_2^+

Каким же образом движется избыточный протон в H_5O_2^+ в нашем случае? Для ответа на этот вопрос мы изучили температурную зависимость непрерывного поглощения [106].

На рис. 88 показаны спектры полистиролсульфоновой кислоты при 292 и 85 К. Пленки охлаждали быстро, так что равновесие диссоциации не изменялось.

Результат 97. Непрерывное поглощение не зависит от температуры в интервале 85—292 К. Отсюда следует, что для движения избыточного протона между H_2O и молекулами H_5O_2^+ не нужна энергия активации. Таким образом, избыточный протон проникает в H_5O_2^+ . В результате атомы кислорода этой группы находятся в более или менее симметричной потенциальной яме с двумя минимумами и низким барьером; такой потенциал показан на рис. 64, б (детальнее см. разд. V. 11). В общем случае непрерывное поглощение может служить критерием наличия в водородных мостиках туннельных протонов.

Может показаться очень странным, что непрерывное поглощение не обнаружено в ИК-спектрах кристаллов, содержащих такие группы. Мы увидим, однако, что непрерывность энергетических уровней может иметь место только в том случае, когда относительные расстояния и ориентация водородных мостиков с туннельными протонами непрерывны и разнообразны (разд. V. 14). В кристаллах же указанные величины дискретны.

2) Граничные структуры протона

Каким образом мы сможем описать туннельный эффект протона в гидратных структурах? Ответ может быть получен при рассмотрении «граничных положений», в которых может находиться избыточный протон. Эти «граничные положения» избыточного протона в группе H_5O_2^+ показаны на рис. 89, мы будем называть их «граничными структурами» протона [107]. В последующем гидратные структуры с туннельными протонами всегда описываются суперпозицией всех протонных граничных структур [108]. Как и в случае мезомерных граничных структур,

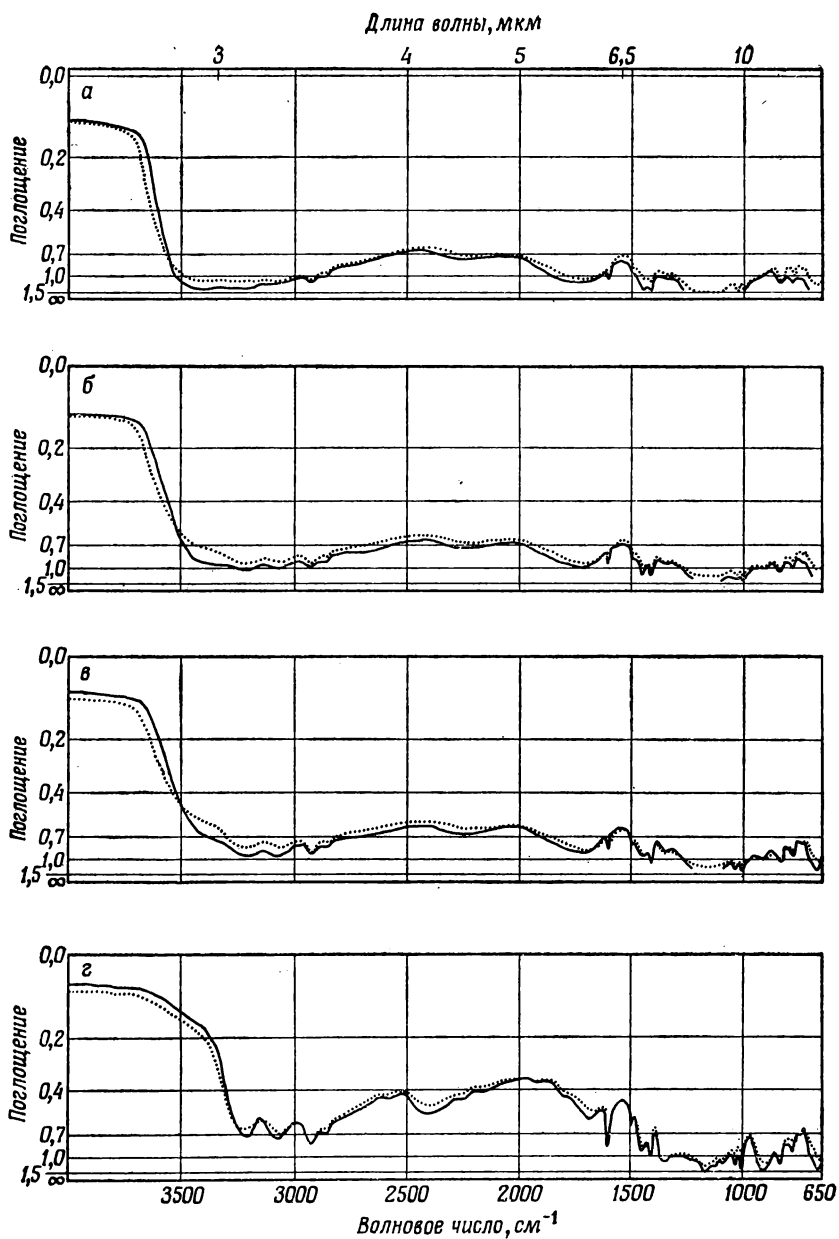


Рис. 88. Полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 5 сут сульфирования).

Гидратация H_2O : а — 33%, б — 11%; в — 7%, г — около 1% относительной влажности.
 292 К; — 85 К (быстрое охлаждение).

реальное состояние соответствует усреднению по времени, являясь в этом смысле суперпозицией всех граничных протонных структур. Для каждой индивидуальной граничной структуры протон может быть описан функцией состояния ψ_i . Если эти функции умножить на множители c_i (амплитуды вероятности) и затем сложить, то получится функция состояния $\psi = \sum c_i \psi_i$ избыточного протона в гидратных структурах.

3) Туннельный эффект протона и сохранение колебательных свойств индивидуальных молекул воды в группе H_5O_2^+

Сохраняют ли молекулы воды свою индивидуальность как колебательные группы, когда протон перескакивает между ними? На рис. 90 представлена зависимость между непрерывным поглощением и интегральным поглощением ножничных колебаний.

Результат 98. При низкой степени гидратации непрерывное поглощение возрастает линейно с ростом интегрального поглощения ножничных колебаний молекулы воды. В измерениях серии II эти кривые проходят почти через начало координат; этого нет в случае серии I, поскольку молекулы воды еще остаются после тщательного высушивания (разд. V. 5).

В области низких степеней гидратации изменение спектра как функции степени гидратации в основном определяется образованием групп H_5O_2^+ . Если молекулы воды групп H_5O_2^+ теряли бы свою индивидуальность как колебательные системы за счет туннельного эффекта протона, то при низких степенях гидратации с увеличением степени гидратации увеличивалось бы только непрерывное поглощение. Интегральное поглощение ножничных колебаний существенно возрастало бы только при образовании больших по размерам групп. Это противоречит результату 98.

Отсюда следует, что молекулы воды в группе H_5O_2^+ сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы. Это значит, что при перескоке протона между двумя молекулами воды последние сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы и имеют деформационные колебания. Таким образом, три водородных ядра у атома кислорода в группе

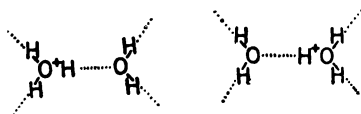


Рис. 89. Граничные структуры протона в группе H_5O_2^+ .

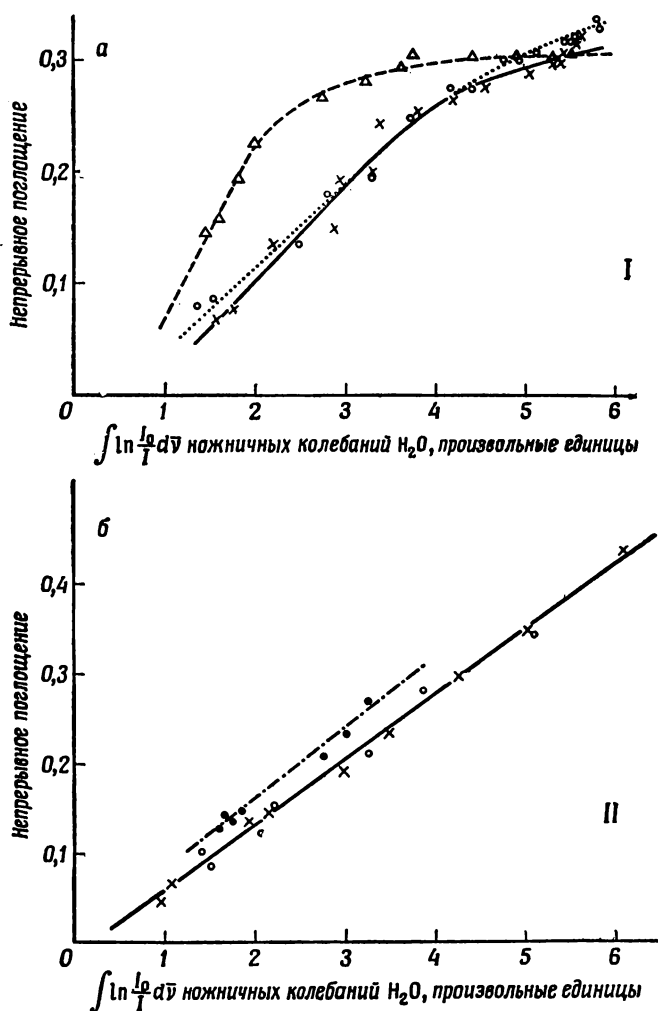


Рис. 90. Непрерывное поглощение при 2000 см^{-1} в зависимости от интегрального поглощения ножничных колебаний H_2O для полистиролсульфоновой кислоты при медленной (а) и быстрой (б) сушке пленки.

$H_5O_2^+$ достаточно долго не обмениваются друг с другом (см. разд. V. 23).

Таким образом, избыточный протон в водородном мостике группы $H_5O_2^+$ является подвижным вследствие туннельного эффекта. Две молекулы воды этой группы сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы. Туннельный эффект

избыточного протона в группе H_5O_2^+ имеет непосредственное отношение к появлению интенсивного непрерывного поглощения.

V. 7. ГОМОГЕННЫЕ РАСТВОРЫ ЖИДКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Теперь, после ознакомления с непрерывным поглощением и природой группы H_5O_2^+ , мы рассмотрим данные по гомогенным растворам жидких кислот и оснований. Позже мы вернемся к этой группе в связи с гидратацией полистиролсульфоновой кислоты.

Сюрман и Бреер [95], Бирман и Гилмо [109], а также Меерлендер [110] изучали инфракрасные спектры водных растворов кислот в области колебаний обертонов. Были проведены также соответствующие исследования растворов кислот в области основных нормальных колебаний [81, 88, 92, 111—117]. Бузинг и Хорниг [118] провели аналогичные исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Полосы H_3O^+ ? При исследовании инфракрасных спектров водных растворов кислоты Фальк и Гигуэре [92, 112] обнаружили полосы около 2900, 1700 и 1200 см^{-1} . Они отнесли эти полосы к H_3O^+ -группе на основании упомянутых выше результатов изучения кристаллов, содержащих H_3O^+ . Однако Аккерман [114] обнаружил в растворах едкого натра точно такие же полосы, которые были найдены Фальком и Гигуэре при исследовании растворов кислоты. Это показано на рис. 91, взятом из работы Аккермана [114]. В этой работе Аккерман отмечал, что «влияние на инфракрасный спектр воды растворенных в ней гидроокисей щелочных элементов не отличается от влияния галогеноводородов. Очевидно, наблюдаемый эффект в значительной степени обусловлен ионами H^+ и OH^- ». Таким образом, следует считать, что полосы, обнаруженные в растворах кислоты, не могут быть обусловлены H_3O^+ -группой.

К чему же тогда относятся эти полосы? Прежде всего рассмотрим полосы около 2900 и 1700 см^{-1} . Гран [119—123], используя метод молекулярных орбиталей, рассчитал свойства гидратных структур, образующихся с участием избыточного протона*. О природе внешних молекул воды в группе H_9O_4^+ (см. разд. V. 9) он пишет [121]: «Внешние атомы водорода имеют положительный заряд приблизительно на 20% больше, чем в обычной воде...». Следовательно, эти внешние молекулы способны образовывать с другими молекулами воды водородные

* Гран [124, 125] опубликовал также расчеты для гидратированного иона OH^- .

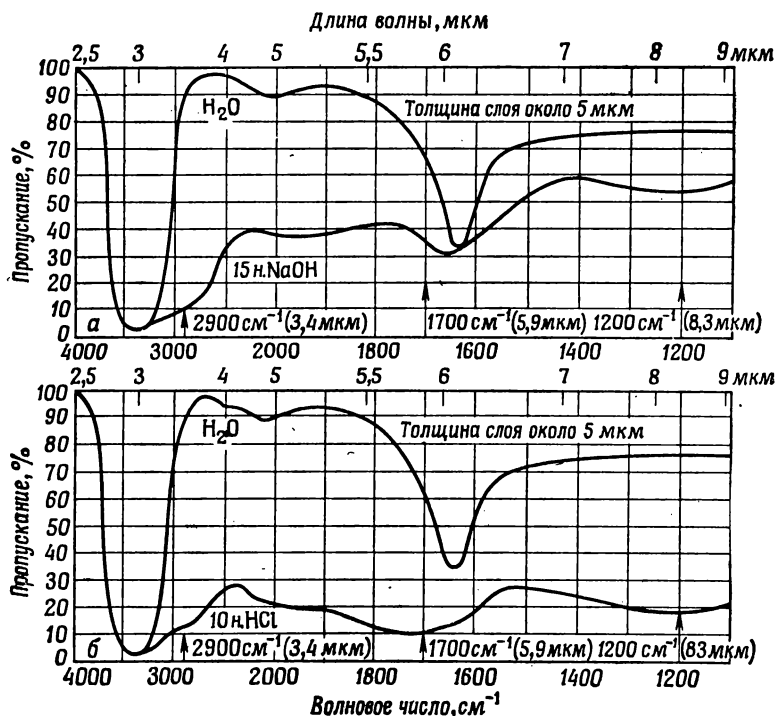


Рис. 91. ИК-спектры водных растворов.

а — 15 н. NaOH и чистая вода; б — 10 н. HCl и чистая вода.

мостики, более сильные по сравнению с водородными мостиками между двумя молекулами воды. Значит, полоса около 2900 см^{-1} относится к валентным колебаниям OH-групп в водородных мостиках, которые образуются между внешними молекулами воды в $H_3O_4^+$ и соответствующими акцепторными группами — атомами кислорода анионов или атомами кислорода других молекул воды. Тогда ножничные колебания этих молекул воды обуславливают полосу около 1700 см^{-1} . Наиболее удивительной, однако, является слабая полоса около 1200 см^{-1} в кислотах и щелочах. Молекула воды не имеет полосы основных нормальных колебаний при этих волновых числах, но в этом месте находится полоса первого обертона ограниченного крутильного (либрационного. — *Ред.*) колебания молекулы воды, связанной водородными мостиками [126]. Наблюдаемая полоса имеет низкую интенсивность, что позволяет приписать ее к указанному обертому.

Все это хорошо согласуется с интерпретацией, данной Аккерманом: «Очевидно, что оксониевый ион проявляется в спектре не непосредственно, а через сольватационный эффект, который определяется в одинаковой степени ионами OH^- и H^+ » *.

Непрерывное поглощение. При изучении гомогенных растворов жидкой кислоты и щелочи было обнаружено соответствующее непрерывное поглощение. Сюрман и Бреер [95] еще в 1933 г. наблюдали его в спектрах растворов кислот в области обертонов. Аналогичное непрерывное поглощение обнаружил Аккерман [114, 115] в области основных нормальных колебаний при изучении растворов HCl и NaOH в H_2O (рис. 91), а также растворов DCl и NaOD в D_2O .

Итак, при спектроскопическом исследовании гомогенных растворов жидкой кислоты никаких полос H_3O^+ -групп не обнаружено. Имеющиеся полосы в действительности должны быть приписаны молекулам воды, окружающим избыточный протон. Однако в спектрах водных растворов HCl и NaOH непрерывное поглощение наблюдается.

V. 8. ГРУППА H_5O_2^+ В ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

При увеличении степени гидратации образуются группы H_5O_2^+ ; их природу мы обсуждали в разд. V. 6.

Связаны ли в полистиролсульфоновой кислоте гидратные структуры, окружающие избыточный протон, с анионами? Ответ на этот вопрос дает рассмотрение полосы антисимметричного валентного колебания иона $-\text{SO}_3^-$ и полосы OH -валентного колебания. На основании данных, представленных на рис. 58, мы можем сформулировать следующий вывод.

Результат 99. Полоса антисимметричного валентного колебания иона $-\text{SO}_3^-$ (когда протон удален от аниона) при 1200 см^{-1} расщепляется на две широкие полосы. Вырождение антисимметричного валентного колебания снимается также и

в кислоте. Это означает, что симметрия C_{3v} иона $-\text{S} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$

нарушается. Расщепление выражено настолько отчетливо, что оно никак не может происходить за счет связывания иона $-\text{SO}_3^-$ с бензольным кольцом (это можно показать путем сравнения с результатами разд. IV. 2).

* Бирман и Гилмо [109] пришли к такому же заключению в результате исследований в спектральной области от 1,4 до 1,8 мкм.

Отсюда следует, что снятие вырождения происходит вследствие того, что атомы кислорода иона $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \cdots \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ различаются

по акцепторной способности по отношению к образованию водородных связей. Гидратные структуры, окружающие избыточный протон, связаны водородными мостиками с атомами кислорода иона $-\text{SO}_3^-$.

Рассматривая рис. 69 и 70, мы приходим к следующим выводам.

Результат 100. Если в спектрах полистиролсульфоновой кислоты и обнаруживается при увеличении степени гидратации плечо при 3615 см^{-1} , то оно очень слабое. Следовательно, имеется всего лишь несколько свободных OH-групп молекул гидратной воды.

Это подтверждает результат, что гидратные структуры, окружающие удаленный от аниона протон, т. е. в частности группы H_5O_2^+ , связаны водородными мостиками с атомами кис-

лорода ионов $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \cdots \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, как показано на рис. 92.

Кроме того, из факта, что полосы группы $\left. \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \right)$ ослабляются почти полностью при увеличении степени гидратации (результат 59, разд. V. 1. Б), следует, что при этих условиях избыточный протон имеет очень малую вероятность нахождения около аниона, так что существенный вес имеют две граничные структуры, показанные на рис. 92.

Где находятся полосы OH- или OD-валентных колебаний групп H_5O_2^+ или D_5O_2^+ , связанных водородными мостиками с анионами? Рассмотрим рис. 71, 72 и 93. На последнем рисунке представлены спектры образцов полистиролсульфоновой кислоты, составленных из двух пленок. Степень D_2O -гидратации этих пленок была выбрана наиболее подходящей для существования D_5O_2^+ -групп.

Результат 101. Интенсивность широкой сильной полосы около 2900 см^{-1} существенно не изменяется при увеличении степени гидратации (рис. 71 и 72). Однако если бы полоса 2405 см^{-1} ослаблялась с увеличением гидратации, то соответственно должна была бы уменьшаться полоса около 2950 см^{-1} , поскольку обе полосы относятся к колебаниям OH-группы

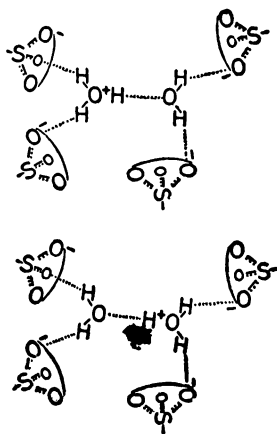


Рис. 92. Группы H_5O_2^+ в полистиролсульфоновой кислоте. (Для простоты показан только один избыточный протон.)

в водородных мостиках между группами $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{S}}}=\text{O}$ (разд. V. 2

и V. 3). При увеличении степени гидратации возникает новая широкая и сильная полоса около 2900 см^{-1} вместо исчезающей полосы 2950 см^{-1} . Соответствующая полоса валентных колебаний OD находится около 2100 см^{-1} . Эти полосы очень широкие, они наблюдаются также при высоких степенях гидратации, т. е.

когда группы $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{S}}}=\text{O}$ уже диссоциированы. Таким образом,

их нельзя относить к OH- или OD-группам кислоты (см. рис. 69, 70 и особенно рис. 73).

Зависимость положения этой полосы от степени гидратации полностью соответствует зависимости для валентных колебаний OH- или OD-групп в мостиках, которые связывают молекулы воды, окружающие избыточный протон, с соседними атомами кислорода. При низких степенях гидратации водородные мостики образуются в основном между группами H_5O_2^+ и ближайшими атомами кислорода ионов —SO_3^- ; при высоких степенях гидратации мостики образуются между группами H_3O^+ и ближайшими атомами кислорода ионов —SO_3^- или других молекул воды. Как уже упоминалось в разд. V. 7, соответствующая полоса была найдена Фальком и Гигуэре [92] и Аккерманом [114] в спектрах водных растворов HCl и NaOH.

Рисунок 76 содержит дополнительную интегральную информацию о процессах, происходящих при разрушении H_5O_2^+ -группы.

ассоциации групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ посредством водородных мостиков.

Сравнивая рис. 2 с рис. 58, мы получаем

[illegible]

с рис. 69 и 70, мы видим, что в первом случае (рис. 71 и 72) непрерывное поглощение уменьшается значительно сильнее, чем во втором (рис. 69 и 70), несмотря на то что спектры на первых двух рисунках выражены более четко, так как записаны для образца удвоенной толщины. Сказанное также ясно видно из рис. 81.

Следовательно, в процессе медленной сушки даже при тщательном высушивании не все ионы $\text{—S} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array}$ переходят в

группы $\text{—S} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$. Кроме того, группы H_5O_2^+ удаляются, не разрушаясь. Это понятно, так как мы знаем, что при медленной сушке часть молекул воды еще остается. Они связаны сильными водородными связями с атомами кислорода группы

$\text{—S} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$, и эти атомы кислорода поэтому не могут образо-

вать водородные связи с OH-группами кислоты. Этим предотвращается разрушение H_5O_2^+ -групп.

Таким образом, если на один протон полистиролсульфоновой кислоты приходится две молекулы воды, то он отрывается от аниона. В этом случае обнаруживаются группы H_5O_2^+ , внутри которых избыточные протоны совершают туннельный переход через водородный мостик. Молекулы воды этой группы связаны прочными водородными мостиками с атомами кислорода —SO_3^- -иона и сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы. Полоса валентных колебаний OH находится около 2900 см^{-1} , OD — около 2200 см^{-1} . Граничные структуры протона показаны на рис. 92.

V. 9. ПРИРОДА ГРУППЫ H_9O_4^+

Как ведет себя избыточный протон при разрастании гидратной структуры? Викке и сотр. [96] с помощью измерений теплоемкости показали, что группа H_9O_4^+ — особенно стабильная группа в сетке гидратных структур, окружающих диссоциированный протон. Впоследствии это было подтверждено многими авторами [121, 127—143] с использованием различных методов. Исчерпывающие обзоры этих работ дали Эйген [102] и Клевер [144]. В табл. 15 представлен перечень проведенных измерений.

Отражают ли наши экспериментальные результаты особый характер группы H_9O_4^+ в сетке гидратных структур? Для ответа на этот вопрос мы изучили зависимость интегрального поглощения деформационного колебания гидратной молекулы от числа молекул воды, приходящихся на группу $-\text{SO}_3\text{H}$ (рис. 94, *а*), и от числа молекул воды n^0 (определение n^0 см. в разд. V. 5, результат 84), связанных с избыточным протоном аниона (рис. 94, *б*). Если $n^0 = 4$, то α_i всегда меньше 1.

Таблица 15

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОСОБОГО ПОЛОЖЕНИЯ ГРУППЫ H_9O_4^+
СРЕДИ ГИДРАТНЫХ СТРУКТУР

Метод	Среда	Литература
Измерение энтропии	Водный раствор	127
Температурная зависимость теплоемкости	То же	96
Статистические расчеты	» »	128, 129
Коэффициент активности	» »	130
Экстракция	Смешанные растворы	131—135
Функция Гаммета	Водный раствор	136, 137
Эффективное сечение в протолитических реакциях	То же	99, 138
Масс-спектры эмиссионные	Пары воды	139—141
тлеющего разряда	То же	142
Метод молекулярных орбиталей ^а		121
ИК-спектроскопия	Полиэлектrolит	72

^а Гран [121] показал не только, что группа H_9O_4^+ очень стабильна, но, в частности, и то, что присоединение одной молекулы воды непосредственно к группе „ H_3O^+ “ энергетически не выгодно.

Результат 104. При присоединении к протону, удаленному от аниона, первых четырех молекул воды, т. е. при построении групп H_9O_4^+ , интегральное поглощение полосы деформационных колебаний сильно возрастает. Присоединение следующих молекул воды приводит лишь к незначительному увеличению этого поглощения.

Следовательно, коэффициент поглощения деформационного колебания внешних молекул воды в группе, образованной четырьмя молекулами воды, окружающими избыточный протон, очень большой (см. разд. V. 10. А). Этим группа H_9O_4^+ существенно выделяется в сетке различных гидратных структур, как и следовало ожидать на основании опубликованных результатов.

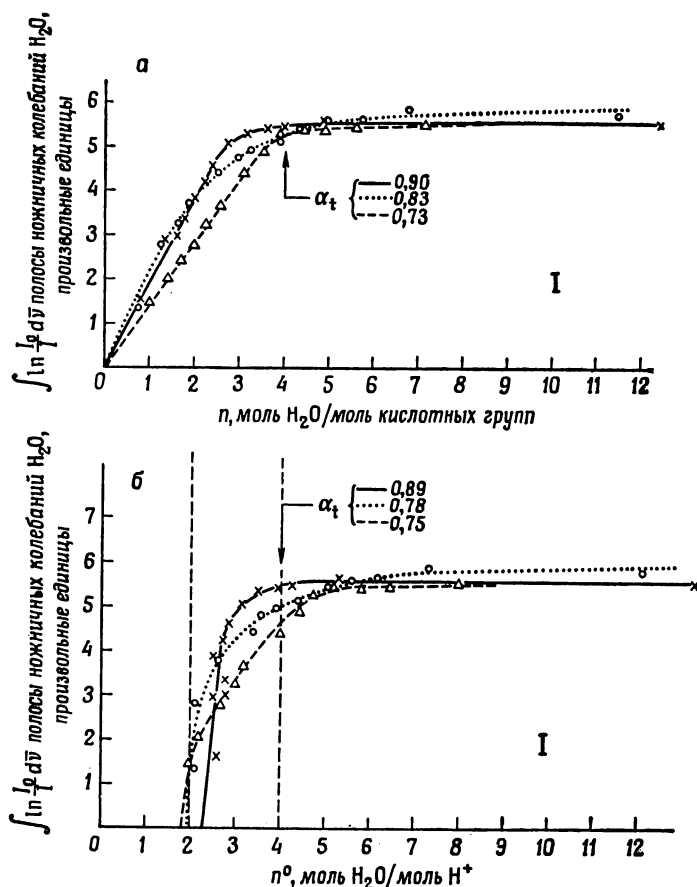


Рис. 94. Интегральное поглощение ножничных колебаний H_2O (для полистиролсульфоновой кислоты при медленной сушке).

а — в зависимости от числа молекул воды на кислотную группу; б — в зависимости от числа молекул воды, приходящихся на протон, оторванный от аниона.

Викке и сотр. [96] на основании результатов, полученных Сюрманом и Бреером [95], предположили, что избыточный протон в группе H_3O_4^+ подвержен флуктуациям*. Мы знаем, что избыточный протон, образующий в группе H_5O_2^+ водородный мостик, совершает туннельные переходы. Если теперь к этой

* К такому же выводу можно прийти на основании работ [145, 146], в которых авторы рассчитывали аномальную проводимость протона, пользуясь теорией электронной проводимости Друде — Лорентца и предполагая, что внутри каркаса из четырех молекул воды избыточный протон флуктуирует вследствие теплового движения.

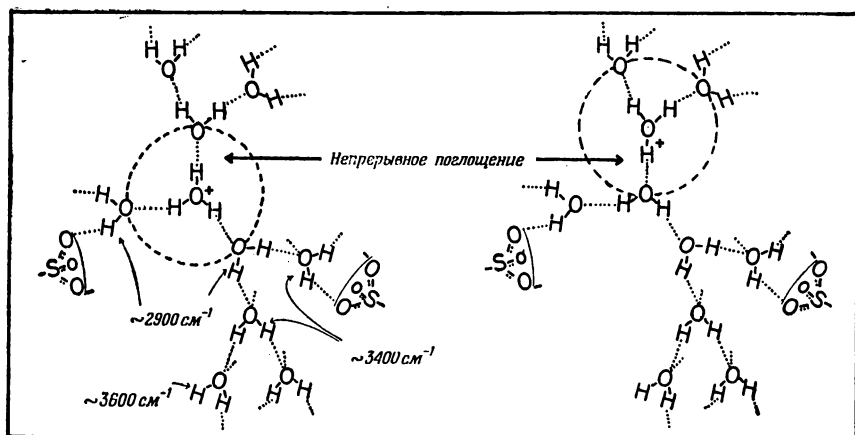


Рис. 95. Схема, объясняющая природу групп H_9O_4^+ в сетке гидратной структуры полистиролсульфоновой кислоты. Для простоты показан только один избыточный протон.

группе присоединяются две дополнительные молекулы воды, то непрерывное поглощение в пересчете на один избыточный протон не изменится и, более того, оно не зависит от температуры в интервале 292—85 К даже при высокой степени гидратации (рис. 88, а). Туннельный переход избыточного протона происходит в группе H_9O_4^+ точно так же, как и в группе H_5O_2^+ , без каких-либо различий. Это следует и из рассмотрения изменений, которые происходят в водородных связях, образованных группой H_5O_2^+ , при туннельном переходе протона. При перескоке протона электроны мгновенно следуют за протоном; таким образом, каждая из трех водородных связей, окружающих группу H_3O^+ , имеет симметричную потенциальную функцию с двумя минимумами. Группа H_3O^+ является центром группировки H_9O_4^+ . Центр этой группировки флуктуирует с частотой туннельного перехода протона в группе H_3O^+ . Один из таких переходов показан на рис. 95. Это значит, что в противоположность прежней концепции [96] избыточный протон не флуктуирует по трем связям группировки H_9O_4^+ , а сама эта группировка перемещается в водных растворах кислот. Вообще говоря, протон совершает туннельный переход только в одной из трех водородных связей группы H_9O_4^+ , поскольку две другие симметричные водородные связи обычно изогнуты; это означает, что барьер достаточно высок и переход протона в этом месте затруднен (см. также обсуждение аномальной протонной проводимости в разд. V. 23).

V. 10. СЕТКА ГИДРАТНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

Рассмотрение рис. 78 позволяет нам сделать дальнейшие выводы.

Результат 105. При увеличении степени диссоциации количество молекул воды, приходящихся на протон, удаленный от аниона, сначала медленно увеличивается. Когда большинство

групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ диссоциировано, эти изменения прекращаются.

Следовательно, группы H_5O_2^+ способствуют образованию больших по размеру групп*. При постепенной диссоциации

групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ сначала образуются группы H_5O_2^+ , а затем группы H_9O_4^+ .

Как было показано выше (см. результат 99), даже при увеличении степени гидратации группы, окружающие избыточный протон, остаются связанными водородными мостиками с ато-

мами кислорода ионов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}^-$. Полоса валентных колеба-

ний OH-групп в этих водородных мостиках находится при 2900 (OH) или 2100 см^{-1} (OD) и очень широка (см. разд. V. 8). Далее, при увеличении степени гидратации сетка гидратных структур разывается лишь местами, поскольку количество свободных OH-групп мало (результат 100). По изотермам адсорбции воды на рис. 74 видно, что при этом на один избыточный протон приходится 10—12 молекул воды.

Присоединение следующих молекул воды к группе H_9O_4^+

На основании рис. 69, 70 и 73 можно отметить следующее.

Результат 106. При гидратации обычной водой возникает хорошо заметная полоса около 3400 см^{-1} , в случае гидратации тяжелой водой она появляется при 2500 см^{-1} .

Мы видели (гл. IV), что OH-валентные колебания в водородных связях гидратной воды с атомами кислорода ионов

* См. примечание на стр. 187.

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ имеют полосы в области $3460\text{—}3400\text{ см}^{-1}$, ввиду того

что под влиянием катиона донорная способность этих ОН-групп по отношению к образованию водородной связи сильно возрастает. Мы видели также (гл. III), что в чистой воде полосы ОН-валентных колебаний в водородных связях лежат при 3420 см^{-1} (см. также рис. 11). Следовательно, полосы ОН-валентных колебаний молекул воды, не входящих в группу H_9O_4^+ , также следует искать в области $3460\text{—}3400\text{ см}^{-1}$.

Положение наблюдаемой полосы и ее зависимость от степени гидратации показывают, что полоса при 3400 (ОН) или $2500\text{ см}^{-1}\text{ (OD)}$ относится к валентному колебанию ОН (или OD) в водородных связях молекул воды, присоединяющихся при увеличении степени гидратации к группам H_9O_4^+ или D_9O_4^+ . Одна часть этих молекул воды связана водородными мости-

ками с атомами кислорода ионов $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$, другая — с дру-

гими молекулами воды. Эта полоса обусловлена, таким образом, двумя разными типами водородных мостиков в сетке гидратных структур. При увеличении степени гидратации относительное число водородных связей между молекулами воды возрастает; так, например, для образца с 1% сшивок и 4-дневным сульфированием при относительной влажности 98% на одну кислотную группу приходится более 11 молекул воды (см. изотерму на рис. 74).

Таким образом, существует гидратная сетка, представленная схематически на рис. 95. Для простоты показан только один избыточный протон. Как уже обсуждалось в разд. V.9, состояние избыточного протона в этой сетке можно описать наложением четырех граничных протонных структур (см. рис. 95).

Итак, вокруг избыточного протона строится сетка гидратных структур с незначительными разрывами (рис. 95). Природа группы H_9O_4^+ в этой сетке уже обсуждалась (разд. V.9). Полосы валентных колебаний ОН- или OD-групп в водородных связях молекул воды, присоединенных к группе H_9O_4^+ , наблюдаются всегда при 3400 (ОН) или $2500\text{ см}^{-1}\text{ (OD)}$ независимо от того, являются акцепторами атомы кислорода иона

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^{-}$ или неподеленная пара других молекул воды.

V. 10. А. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ ОТ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ

При высокой степени гидратации интегральное поглощение полосы ножничных колебаний (см. рис. 94) практически не увеличивается, хотя после присоединения четырех молекул воды на одну кислотную группу общее количество молекул воды, например для пленки с 1% сшивок, возрастает еще почти в три раза (см. изотерму на рис. 74). Следовательно, увеличение интегрального поглощения, обусловленного дополнительными молекулами воды, должно быть скомпенсировано уменьшением коэффициента поглощения внешних молекул воды в группе H_3O_4^+ по мере увеличения степени гидратации. Коэффициент поглощения ножничного колебания внешних молекул воды в группе H_3O_4^+ значительно больше, когда эта группа

непосредственно связана с атомами кислорода ионов $-\text{S} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$,

по сравнению со случаем, когда молекулы воды отделены от ионов $-\text{SO}_3^-$ другими молекулами воды. Это понятно, если принять во внимание распределение электрического потенциала в направлении от избыточного протона к анионам. Электрическое поле в группе H_3O_4^+ слабее на ОН-группе внешних молекул воды и сильнее между избыточным протоном и анионами; чем слабее это поле, тем меньший дипольный момент индуцируется в ОН-группах внешних молекул воды. Инфракрасные же полосы становятся, как правило, более интенсивными, если полярность молекулы возрастает. Следовательно, весьма вероятно, что коэффициент поглощения ножничных колебаний уменьшается с уменьшением поля, т. е. с уменьшением наведенного дипольного момента. Можно, однако, возразить, что интенсивность зависит непосредственно от момента перехода при данном колебании, а не от дипольного момента и что между этими двумя моментами нет прямой связи. Зависимость изменений дипольного момента групп молекулы от изменений интенсивности рассмотрена в работах Шмида и сотр. [147—149]*.

Результат 107. Аналогичная ситуация наблюдается для полосы валентных колебаний ОН-группы при 3400 см^{-1} . Рассмотрим рис. 69, 70 и изотермы на рис. 74. При изменении относительной влажности от 71 до 98% число молекул воды на одну кислотную группу увеличивается в одном случае в 4, а в другом — в 8 раз. Однако интегральное поглощение полосы

* По этому поводу см. монографию Л. А. Грибова [313], а также статью С. А. Хайкина [314]. — *Прим. ред.*

3400 см^{-1} не увеличивается также сильно. Следовательно, при увеличении степени гидратации коэффициент поглощения относительно уменьшается.

V. 11. НЕПРЕРЫВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

V. 11. А. КИСЛОТЫ

В ИК-спектрах диссоциированной полистиролсульфоновой кислоты наблюдается непрерывное поглощение. Оно начинается с того места, где находятся полосы валентных колебаний ОН- (или OD-групп) молекул воды, т. е. около 3500 см^{-1} (или 2600 см^{-1}), и простирается в сторону меньших волновых чисел (результат 92). Непрерывное поглощение возникает при образовании групп H_5O_2^+ (результат 94). Многочисленные наблюдения (результаты 93—96) позволяют нам выдвинуть гипотезу о том, что избыточный протон в группе H_5O_2^+ совершает движения в водородной связи и этим непосредственно обусловлено

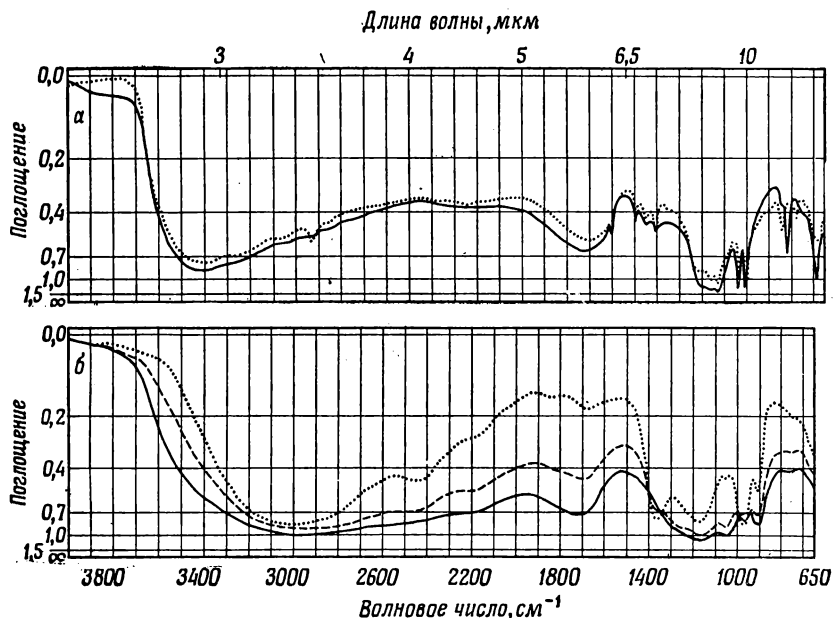


Рис. 96. ИК-спектр поглощения.

(а) — *p*-толуолсульфоновая кислота (насыщенный водный раствор); полистиролсульфоновая кислота (степень сшивания 5%, 3 сут сульфирования); пленка, гидратированная H_2O при влажности 98%.

(б) — серная кислота (водный раствор): 92 вес. %; — — — 88 вес. %; — 80,6 вес. %.

непрерывное поглощение. В интервале 292—85 К непрерывное поглощение не зависит от температуры. В группе H_5O_2^+ протон совершает туннельный переход через водородный мостик (результат 97). Отсюда следует, что мы должны обнаружить непрерывное поглощение также в спектрах гидратированных полистиролселеноновой (результат 157) и полистиролтиофосфоновой (результат 163) кислот. В водных растворах HCl также было обнаружено соответствующее непрерывное поглощение [95, 114, 115] (разд. V.7). Спектр насыщенного водного раствора *n*-толуолсульфоновой кислоты приведен на рис. 96, а.

Результат 108. В спектре раствора *n*-толуолсульфоновой кислоты обнаружено интенсивное непрерывное поглощение. Этот спектр очень похож на спектр полистиролсульфоновой кислоты при высокой степени гидратации.

Спектры серной кислоты приведены на рис. 96, б.

Результат 109. Серная кислота имеет непрерывное поглощение. Оно становится более интенсивным по мере разбавления в интервале весовых концентраций от 100 до 80%. Как и в других случаях, непрерывное поглощение начинается там, где находятся полосы валентных колебаний OH , связанных водородными связями, и продолжается в сторону меньших волновых чисел.

Таким образом, непрерывное поглощение в ИК-спектре всегда наблюдается для растворов кислых полиэлектролитов и водных растворов кислот, когда кислотные группы диссоциированы и образуются группировки H_5O_2^+ .

V. 11. Б. ОСНОВАНИЯ

В водных растворах NaOH непрерывное поглощение в ИК-спектрах наблюдается как в области обертонов [93—93б], так и в области нормальных колебаний [112] (разд. V.7).

На рис. 97, а представлен спектр пленки поли(*n*-диметиламино)стирола [группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. На рис. 97, б пунктирной линией показан спектр гидратированной пленки иодида поли(*n*-триметиламмоний)стирола [группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{I}^-$], а сплошной линией — спектр гидратированной пленки гидроокиси поли(*n*-триметиламмоний)стирола [группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$], который является сильно основным ионообменником.

Результат 110 [150, 151]. В спектре пленки с диссоциированными гидратированными группами $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ имеется непрерывное поглощение; оно начинается от полос валентных колебаний OH -групп, связанных водородной связью, и распространяется в сторону меньших волновых чисел.

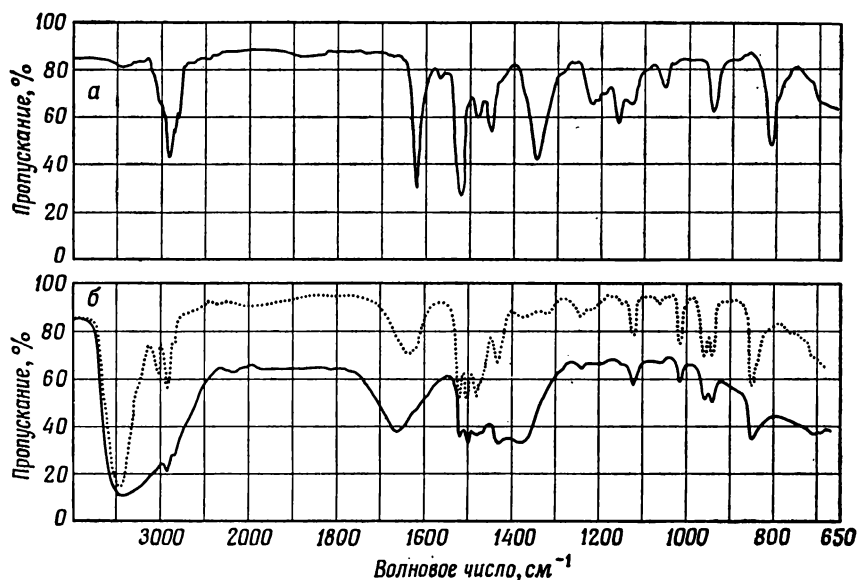


Рис. 97. ИК-спектры.

(а) — поли(*n*-диметиламино)стирол (толщина пленки 10 мкм, степень сшивания 10%);
 (б) иодид поли(*n*-триметиламмоний)стирола (толщина пленки 10 мкм, степень сшивания 10%), гидратация H_2O при относительной влажности 90%; — гидроокись поли(*n*-триметиламмоний)стирола (толщина 10 мкм, степень сшивания 10%), гидратация H_2O при относительной влажности 90%.

Наименьшей по размерам гидратной структурой вокруг иона OH^- является группировка H_3O_2^- . Непрерывное поглощение отражает тот факт, что протоны водородных связей этой группы также совершают туннельные переходы. Перемещение протона к группе OH^- приводит к кажущемуся перемещению отрицательного заряда в противоположном направлении. В соответствии с этим мы будем употреблять выражение «дефект протона». Дефект протона описывается двумя граничными протонными структурами, показанными на рис. 98.

Соответствующее непрерывное поглощение обнаружено в ИК-спектрах водных растворов гидроокиси тетраметиламмония, тогда как в спектрах растворов хлорида тетраметиламмония не наблюдается повышения фона поглощения.

Из рис. 97 также следует, что полоса валентных колебаний OH -групп молекул воды в спектре основания значительно расширяется в области меньших волновых чисел. Это показывает, что дополнительные молекулы воды связаны прочными водородными мостиками с группировкой H_3O_2^- . Сильное уширение этой полосы аналогично уширению в спектре кислоты и

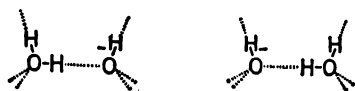


Рис. 98. Граничная структура дефекта протона в группе H_3O_2^- (щелочная среда).

обусловлено флуктуацией протонов в водородной связи H_3O_2^- . При уменьшении степени гидратации плечо около 3650 см^{-1} становится более выраженным [151]. Это значит, что появляется много свободных (не связанных водородными связями) ОН-групп молекул воды, т. е. сетка гидратной структуры в этих основных полиэлектролитах при низкой степени гидратации во многих местах разорвана. Это понятно, так как группа $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ не имеет протоноакцепторной группировки, необходимой для образования водородных связей.

V. 11. В. НЕВОДНЫЕ СИСТЕМЫ [152]

На рис. 99. приведены спектры безводных растворов *n*-толуолсульфоновой кислоты в диметилсульфоксиде и метаноле в зависимости от концентрации кислоты.

Результат 111. Кислотные протоны также обуславливают непрерывное поглощение в безводных растворах. Оно начинается около 3200 см^{-1} (и около 2400 см^{-1} , если присутствуют дейтероны) и простирается в сторону меньших волновых чисел.

Интенсивность непрерывного поглощения зависит от концентрации протонов, удаленных от анионов, и не зависит от концентрации кислоты. Полоса при 907 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям одинарной связи SO недиссоциированных групп $-\text{SO}_2\text{OH}$, дает информацию о степени диссоциации и, следовательно, о концентрации протонов, удаленных от анионов. В спектре раствора в диметилсульфоксиде полоса 907 см^{-1} не обнаружена (рис. 99, а). Таким образом, в насыщенном растворе все кислотные группы диссоциированы, так же как и в водном растворе (рис. 96). В метаноле, однако, при более высоких концентрациях кислоты диссоциация неполная (рис. 99, б). Концентрацию диссоциированных кислотных групп и, следовательно, концентрацию протонов, удаленных от анионов, можно вычислить по интегральному поглощению полосы 907 см^{-1} . На рис. 100 приведена зависимость интенсивности непрерывного поглощения от степени протонирования, которая может служить мерой концентрации протонов, удаленных от аниона.

Результат 112. В растворах в метаноле интенсивность непрерывного поглощения увеличивается прямо пропорционально

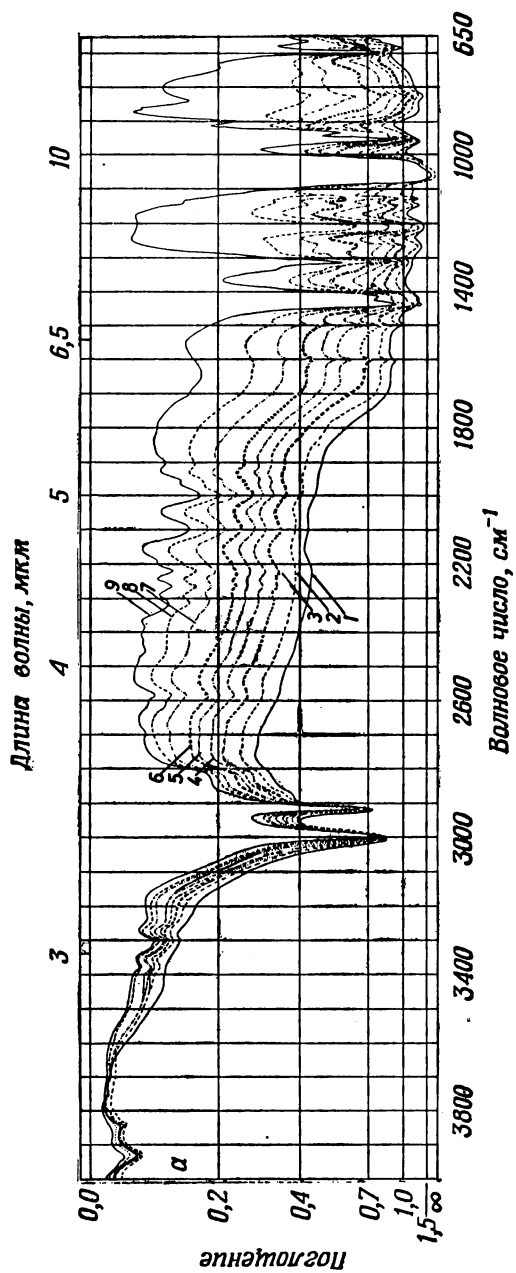
концентрации протонов, удаленных от аниона, как в водном растворе. В растворе в диметилсульфоксиде линейная зависимость от концентрации протонов сохраняется приблизительно до концентрации 2 моль/л, затем наклон кривой уменьшается. Увеличение непрерывного поглощения при возрастании концентрации больше в области меньших волновых чисел. Контур поглощения имеет тонкую структуру (см. разд. V. 16).

Линейный рост легко объяснить, так как непрерывное поглощение вызывается избыточными протонами. Избыточные протоны образуют группировки, показанные на рис. 101. Водородные связи в них описываются симметричной потенциальной функцией с двумя минимумами и барьером между ними. Такие водородные связи следует представить двумя протонными граничными структурами, как показано на рисунке. Понижение кривой зависимости от концентрации для диметилсульфоксида (ДМСО) обсуждается в разд. V. 14. А.

То, что кислотный протон находится между молекулами ДМСО, а не в водородной связи между атомами кислорода $-\text{SO}_3^-$ и молекулой диметилсульфоксида, подтверждает полоса антисимметричных валентных колебаний этого иона около 1200 см^{-1} . В водных или щелочных растворах эта полоса имеет дублетную структуру, так как за счет различного взаимодействия трех атомов кислорода, участвующих в водородных связях, снимается вырождение соответствующего колебания (разд. V. 8, результат 99). Однако в спектре раствора в ДМСО полоса не расщепляется. Это говорит о том, что кислотные протоны не находятся в водородных связях между ионами $-\text{SO}_3^-$ и молекулами диметилсульфоксида.

В итоге мы заключаем, что непрерывное поглощение наблюдается не только тогда, когда ядра водорода совершают туннельные переходы в водородных мостиках групп H_5O_2^+ или H_3O_2^- . Оно обнаруживается также и в неводной среде, когда избыточные протоны образуют между молекулами растворителя симметричные водородные связи, характеризующиеся потенциальной функцией с двумя минимумами, как, например, в диметилсульфоксиде или спиртах.

Однако для водных систем (см. в разд. V. 11. Е) связь между образованием водородных мостиков с симметричной потенциальной функцией с двумя минимумами и степенью протонирования может быть более сложной. Это может быть, во-первых, когда растворителя не хватает для того, чтобы на каждый протон приходилось по две его молекулы, и, во-вторых, когда pK_a протонсакцепторной группы сольватирующей молекулы больше 4 и отсутствует протонодонорная группа, которая могла бы связывать анион посредством водородной связи. Еще



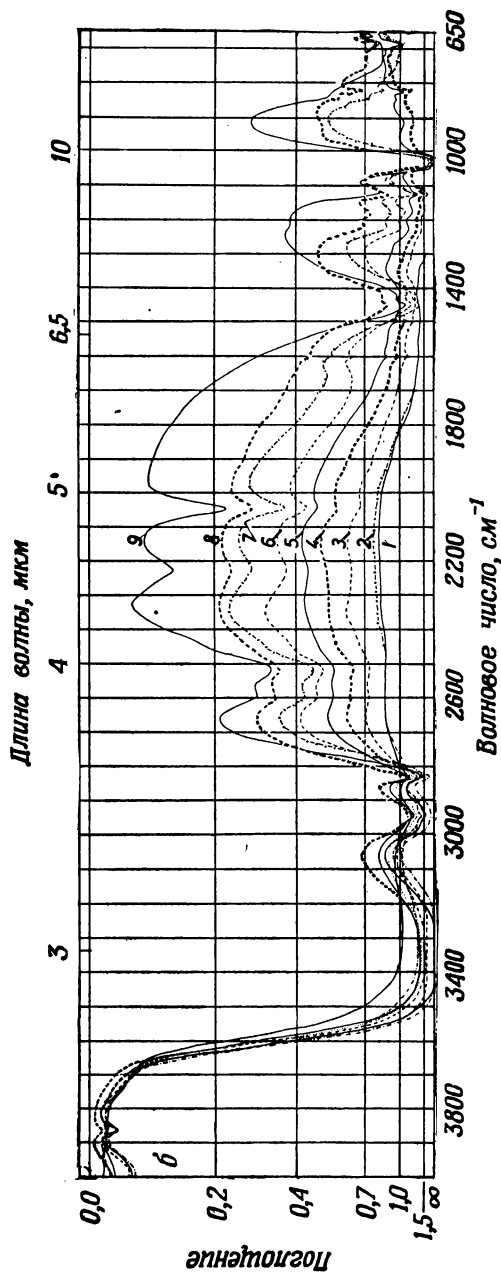


Рис. 99. Спектры растворов *n*-толуолсульфоновой кислоты (при 30° C).

a — растворы в диметилсульфоксиде (толщина слоя 10 мкм): 1 — насыщенный раствор (3,29 моль/л); 2–8 — уменьшение концентрации; 9 — чистый растворитель.

б — растворы в метиловом спирте (толщина слоя 10 мкм): 1 — концентрация 1,96 моль/л; 2–8 — уменьшение концентрации; 9 — чистый растворитель.

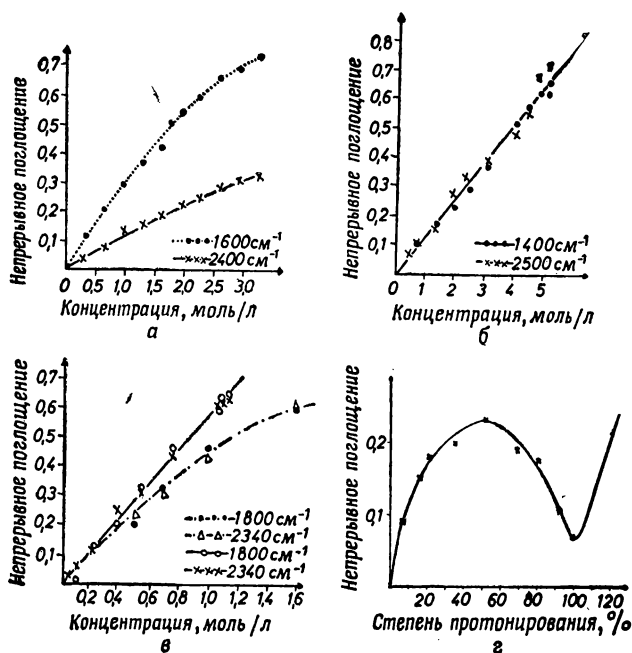


Рис. 100. Непрерывное поглощение растворов *n*-толуолсульфоновой кислоты (а — в) и N-метилимидазола (г) от концентрации.

Зависимость от концентрации раствора: а — в диметилсульфоксиде; б — в воде; в — в метиловом спирте, г — зависимость от степени протонирования.

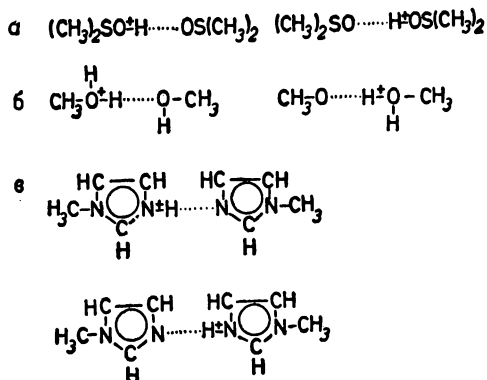


Рис. 101. Граничные структуры протонов диметилсульфоксида (а), метанола (б) и N-метилимидазола (в).

более сложная зависимость от степени протонирования имеется в безводной системе N-метилимидазол + HCl [153]. Показатель pK_a N-метилимидазола равен 6,95 [154] и значительно больше, чем для диметилсульфоксида (0,91) [155, 156] и метанола (—4,5) [157].

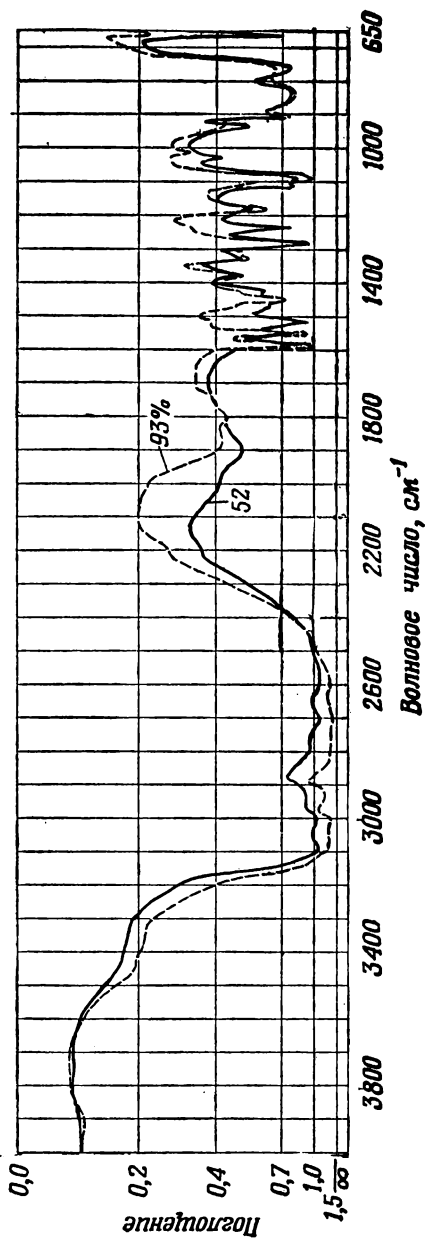
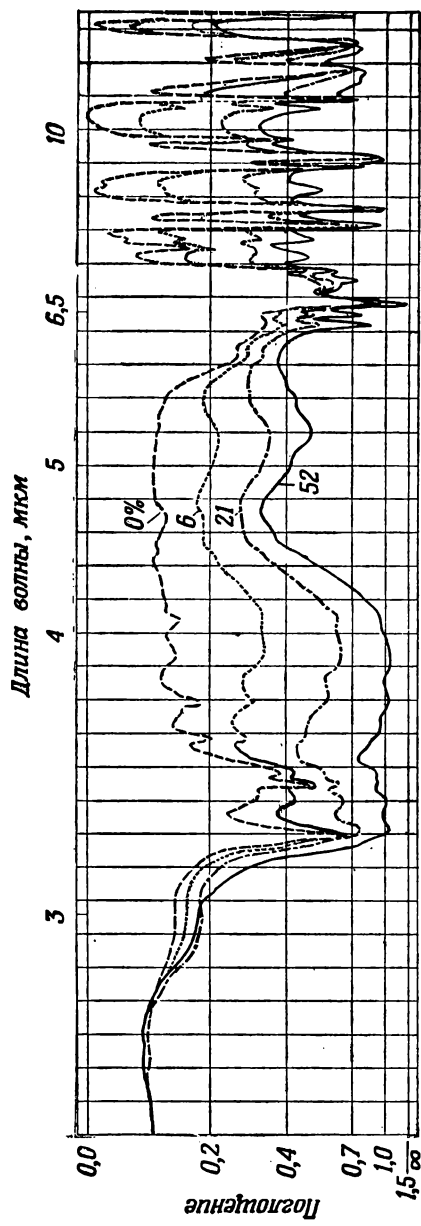
На рис. 102 представлено несколько спектров N-метилимидазола при разной степени протонирования, которую задавали добавлением соляной кислоты. Зависимость интенсивности непрерывного поглощения от протонирования приведена на рис. 100, г.

Результат 113. Непрерывное поглощение увеличивается в интервале протонирования 0—50%, когда образуются связи $NH^+ \cdots N$, и уменьшается в интервале 50—100%, когда связи с туннельными протонами разрываются и образуются асимметричные связи $NH^+ \cdots Cl^-$ вследствие того, что к каждой молекуле N-метилимидазола теперь присоединен протон. Последнее можно видеть по полосе валентных NH -колебаний, которые проявляются в виде исключительно широкой полосы около 2600 см^{-1} . При степени протонирования больше 100% интенсивность непрерывного поглощения постепенно возрастает, так как образуются связи $Cl-H^+ \cdots Cl^-$, содержащие туннельные протоны.

Широкая полоса около 2600 см^{-1} начинает появляться уже при 0% протонирования, т. е., кроме связей $NH^+ \cdots N$, образуются связи $NH^+ \cdots Cl^-$ даже при низкой степени протонирования. Это легко понять, поскольку ионы Cl^- стремятся образовывать водородные связи с соответствующей протонодонорной группой. Но дело в том, что, по-видимому, образуются не только связи $NH^+ \cdots Cl^-$. Из спектров, приведенных на рис. 102, следует, что валентное колебание CH в области 3106 см^{-1} при протонировании от 0 до 50% сдвигается в сторону меньших волновых чисел (3080 см^{-1}), а одно из деформационных колебаний CH (819 см^{-1}) сдвигается в сторону более высоких волновых чисел (839 см^{-1}). Оба эти сдвига указывают на то, что группы CH становятся более кислыми, т. е. образуются водородные связи $CH \cdots Cl^-$.

V. 11. Г. НЕПРЕРЫВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Впервые непрерывное инфракрасное поглощение наблюдали Лоу и Рао [159] для системы анилин — пористая стеклянная поверхность. На рис. 103 показаны спектры адсорбированных молекул на силикагеле Аэросил 300 ($300\text{ м}^2/\text{г}$). Измерения были выполнены с помощью специальной кюветы, описанной в [160].



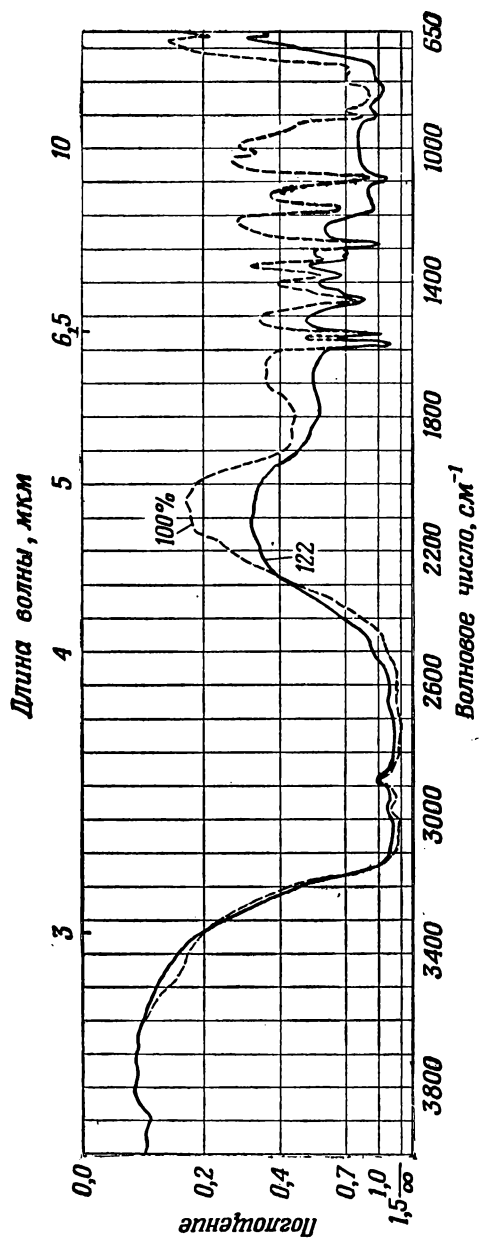


Рис. 102. Спектры безводного N-метилимидазола в зависимости от степени протонирования (%).

Результат 114 [161]. Непрерывное поглощение возникает при увеличении pK_a акцепторных групп адсорбированных молекул. Интенсивность поглощения возрастает в ряду: вода, ацетон, ацетальдоксим, метанол (—4,5)*, диметилсульфоксид (0,91), 2-метилпиразин (1,45), 3-хлорпиридин (2,84), 2-метоксипиридин (3,28), пиридин (5,25), 2-метилпиридин (5,97), N-метилимидазол (6,95), диэтиламин (10,7), моноэтиламин (10,8), триэтиламин (11,08) и пиперидин (11,1). Кроме того, в этом ряду широкая полоса в диапазоне 3500—2500 см^{-1} сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Это значит, что водородные связи, образованные группами ОН силикагеля и адсорбированными молекулами, становятся сильнее.

При увеличении pK_a адсорбированных молекул происходит перенос протона в водородных связях к адсорбированным молекулам (см. также разд. V. 11. Ж). Для системы аммиак — силикагель это было показано в работе [162] спектральным методом и по измерениям проводимости. Во всех системах обнаруживается широкая полоса валентных колебаний ОН- и NH-групп с водородной связью, посредством которой адсорбированные молекулы связаны с поверхностью силикагеля. Водородные связи, обуславливающие эти полосы, не могут давать вклад в непрерывное поглощение, так как они недостаточно симметричны. Кроме того, непрерывное поглощение наблюдается при больших ΔpK_a , здесь ΔpK_a — разность показателей ионизации групп ОН поверхности и адсорбированных молекул. Однако мы знаем, что водородные связи, обуславливающие непрерывное поглощение, должны иметь почти симметричную потенциальную функцию с двумя минимумами, но при такой большой величине ΔpK_a потенциал не может быть симметричным. Можно представить два типа почти симметричных водородных связей: водородные связи между атомами кислорода поверхности силикагеля или между двумя адсорбированными молекулами. Если бы первый тип связей обуславливал непрерывное поглощение, то оно должно было бы ослабевать с увеличением числа адсорбированных молекул при больших степенях адсорбции при условии, что адсорбированные молекулы имеют большую величину pK_a . Таким образом, непрерывное поглощение обуславливают водородные связи между двумя адсорбированными молекулами. Какие из водородных связей ответственны за это — система связей между группами ОН поверхности или между адсорбированными группами, в точности неизвестно.

В итоге мы можем утверждать, что при увеличении ΔpK_a происходит перенос протонов к адсорбированным молекулам. Протоны участвуют в образовании симметричных связей

* В скобках указаны значения pK_a , приведенные в работах [154—157, 163].

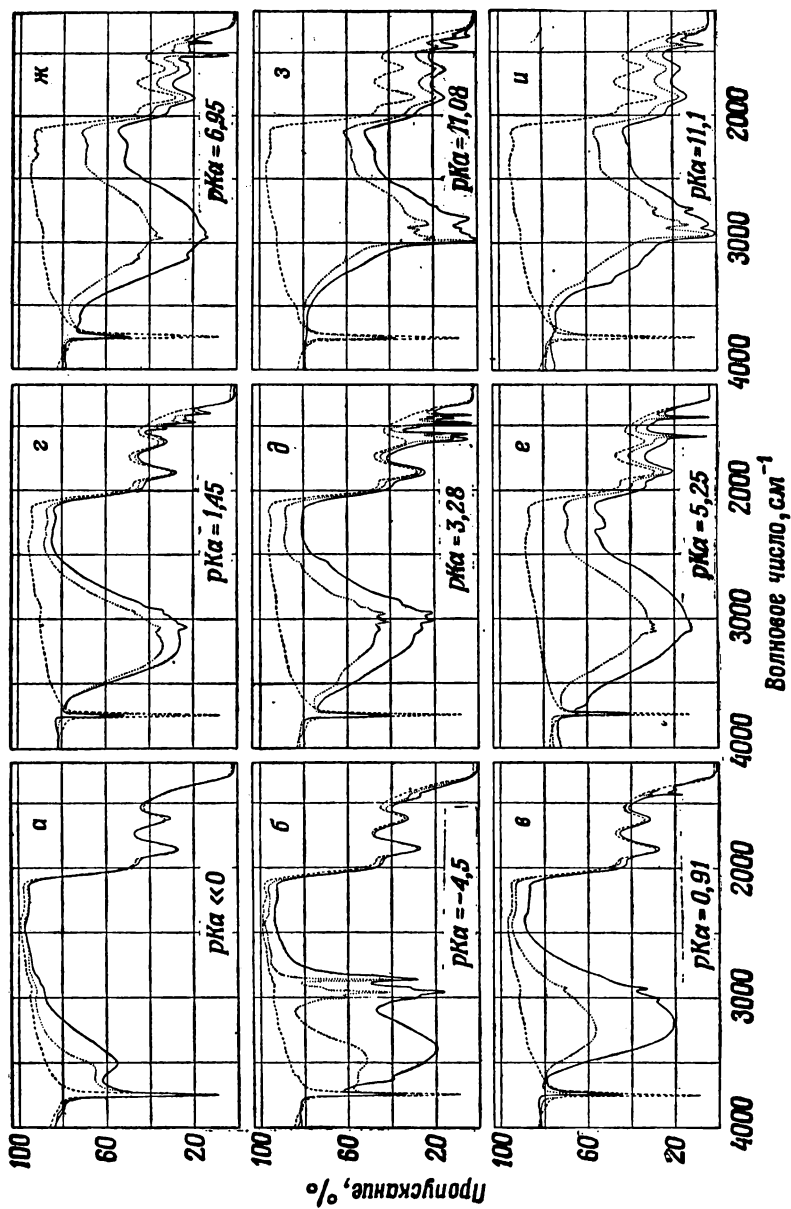


Рис. 103. Спектры чистого силикагеля (— — —) и силикагеля с адсорбированными молекулами (. . . . и —).
а — вода; б — метанол; в — диметилсульфоксид; г — 2-метилпразин; д — 2-метоксипирадин; е — 2-метоксипирадин; ж — N-метилпиперазин; з — триэтиламин; и — пиперидин.

$\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ и $\text{OH}^+ \cdots \text{O}$ между адсорбированными молекулами. Эти связи в основном и обуславливают непрерывное поглощение.

V. 11. Д. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ ТУННЕЛЬНЫХ ПРОТОНОВ ИЛИ ДЕФЕКТОВ ПРОТОНОВ

Наличие непрерывного поглощения показывает, что уровни энергии поглощающих молекул имеют непрерывное распределение либо в основном, либо в возбужденном состояниях, либо в обоих состояниях.

Результат 115 [70, 158]. Таким образом, непрерывное поглощение показывает, что энергетические уровни избыточных протонов или протонных дефектов растворов кислот, щелочей и соответствующих электролитов распределены непрерывным образом. Следовательно, существуют энергетические полосы избыточных протонов или дефект-протонов.

Наблюдаемые энергетические полосы отличаются от энергетических полос электронов в металлах в одном существенном отношении. Электронные полосы обусловлены перекрыванием их волновых функций, тогда как полосы туннельных протонов обусловлены взаимодействиями полей.

В разд. V. 12—V. 14 мы увидим, что это непрерывное распределение энергетических уровней возникает за счет взаимодействия соответствующих водородных связей с окружением.

V. 11. Е. ПОКАЗАТЕЛЬ pK_a АКЦЕПТОРНОЙ ГРУППЫ И НЕПРЕРЫВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

В предыдущих разделах мы видели, что непрерывное поглощение возникает не только тогда, когда протон совершает туннельный переход между молекулами воды, но также и в том случае, когда протоны участвуют в образовании симметричных водородных связей с потенциальной функцией с двумя минимумами. Если величина pK_a акцепторной группы молекул, растворенных в воде, больше pK_a для воды, то при увеличении степени протонирования должны образоваться симметричные водородные связи между растворенными молекулами даже в водном окружении. В работе [164] мы исследовали ряд водных растворов N-оснований с величинами pK_a [163] акцепторной группы от 0 до 12.

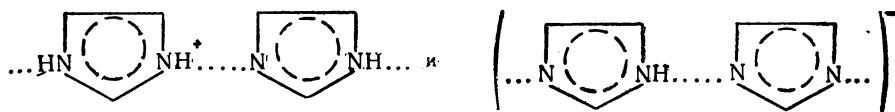
	pK_a		pK_a
1. Лизидин	11,50	6. 2-Метилимидазол	7,86
2. Пиперидин	11,12	7. Имидазол	6,95
3. Пропиламин	10,70	8. 3-Аминопиридин	5,93
4. 2,4-Диметилимидазол	8,36	9. 2-Пиколлин	5,97
5. 2-Этилимидазол	8,00	10. Пиридин	5,25

11. 2-Оксиметилпиридин	4,80	16. Ацетоксим	1,80
12. 4-Окспиридин	3,27	17. 2-Метилпиразин	1,45
13. Аминопиразин	3,14	18. 2-Окспиридин	0,75
14. Пиразол	2,47	19. N-метил-2-окспиридин	0,32
15. 1,2,4-Триазол	2,30		

На рис. 104 приведены спектры некоторых из этих соединений при разной степени протонирования. На рис. 105 даны зависимости непрерывного поглощения от степени протонирования для некоторых соединений. Рассмотрим поведение имидазола [153].

Результат 116. Для сильно концентрированного раствора имидазола непрерывное поглощение возрастает в интервале протонирования 0—50%. Образуются связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$. В интервале 50—100%, когда избыточный протон добавляется к обоим имидазольным кольцам, связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ заменяются асимметричными связями $\text{NH}^+ \cdots \text{Cl}^-$. Это можно наблюдать по широкой полосе валентных NH -колебаний около 2600 см^{-1} . При степени протонирования более 100% непрерывное поглощение возрастает, так как образуются группировки H_5O_2^+ . Ход зависимости указывает на то, что между растворенными молекулами образуются связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ с потенциалом с двумя минимумами и что энергетические уровни протона в этих связях распределены непрерывно.

Согласно данным, полученным в работах Кордеса и Уолтера [165], а также Циммермана [59], вполне возможно, что связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ образуются даже при степени протонирования 0%. Это действительно возможно, поскольку группировки типов



могут образоваться в любой пропорции независимо одна от другой. Однако в этом случае при 0%-ном протонировании в спектре наблюдались бы полосы протонированной формы имидазола, например полоса колебаний кольца при 1588 см^{-1} . На самом же деле этого нет.

Для дальнейшего обсуждения мы разделим изученные соединения на три группы по величине pK_a акцепторной группы: одну — с pK_a больше 9, другую — с pK_a в интервале 4—9 и последнюю — с pH меньше 4.

Результат 117. На примере лизидина ($pK_a = 11,5$) как соединения с $pK_a > 9$ можно видеть, что фоновое поглощение имеет тенденцию уменьшаться при увеличении протонирования

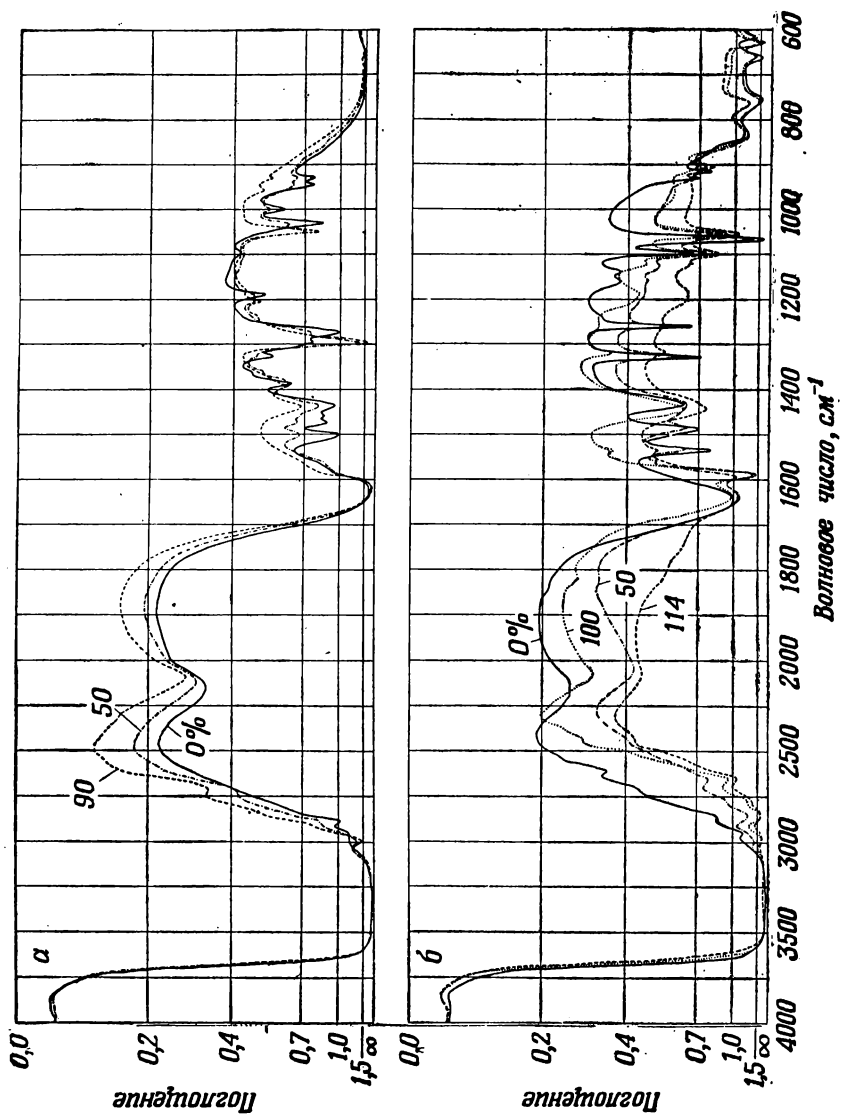
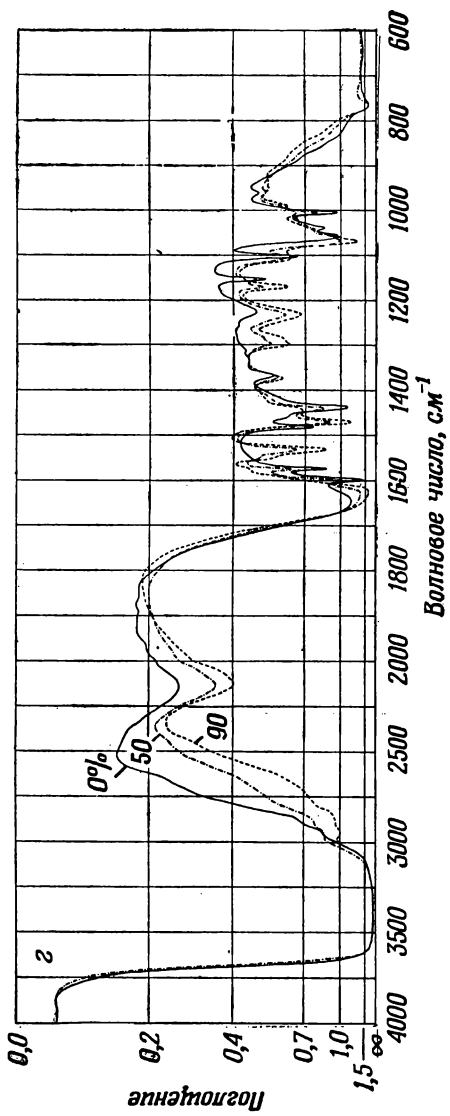
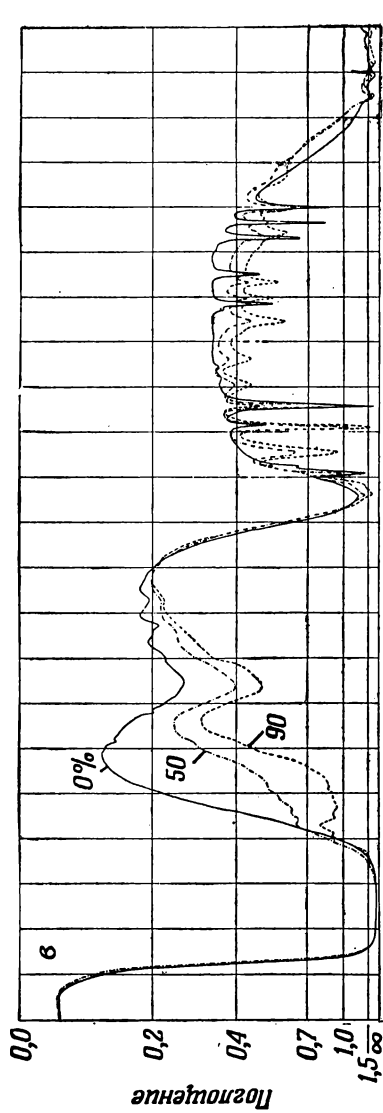
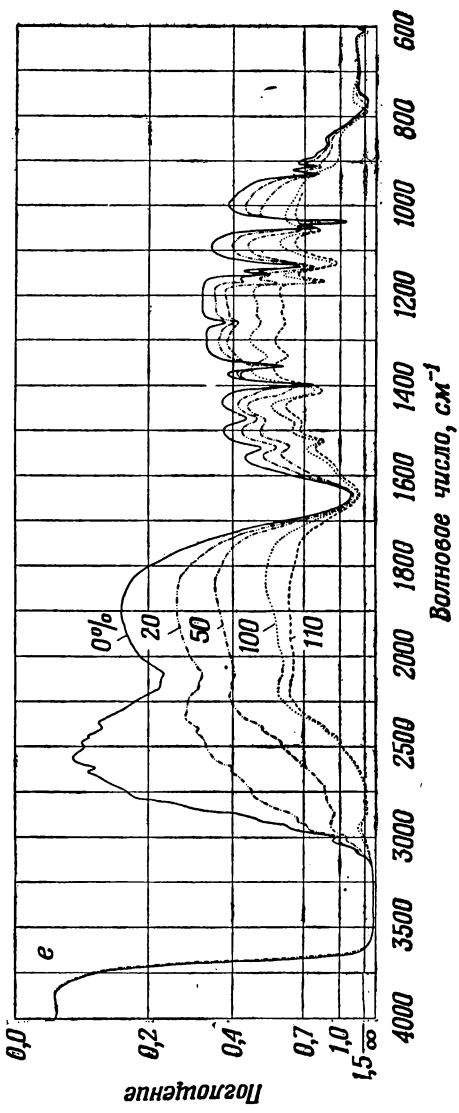
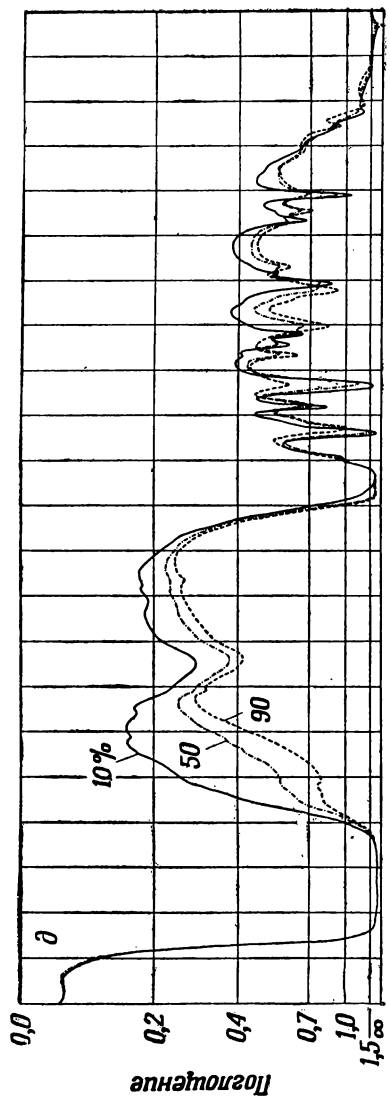
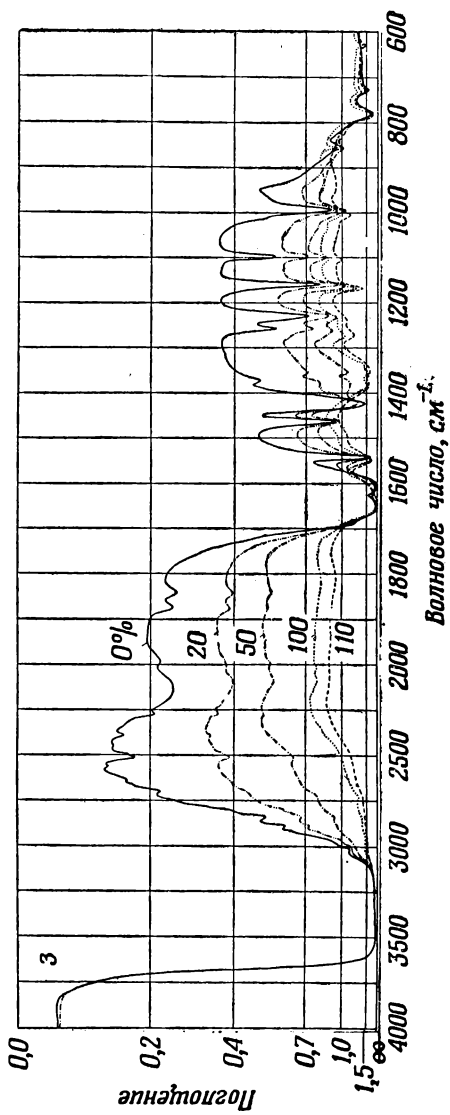
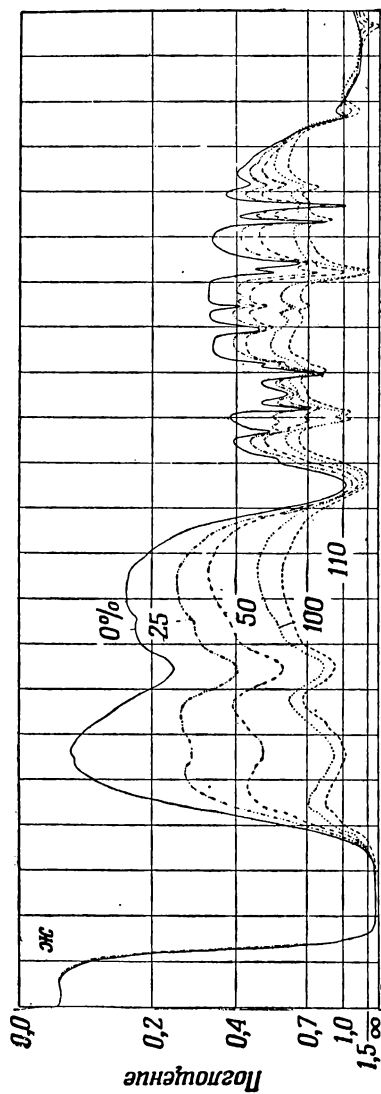


Рис. 104. Спектры водных растворов в зависимости от степени протонирования (%).

а — лизидин; б — имидазол (1 моль на 3,4 моля Н₂O); в — пиридин; г — оксиметилпиридин; д — аминопиридин; е — пирразол; ж — метилпирразин; з — 2-окспиридин.







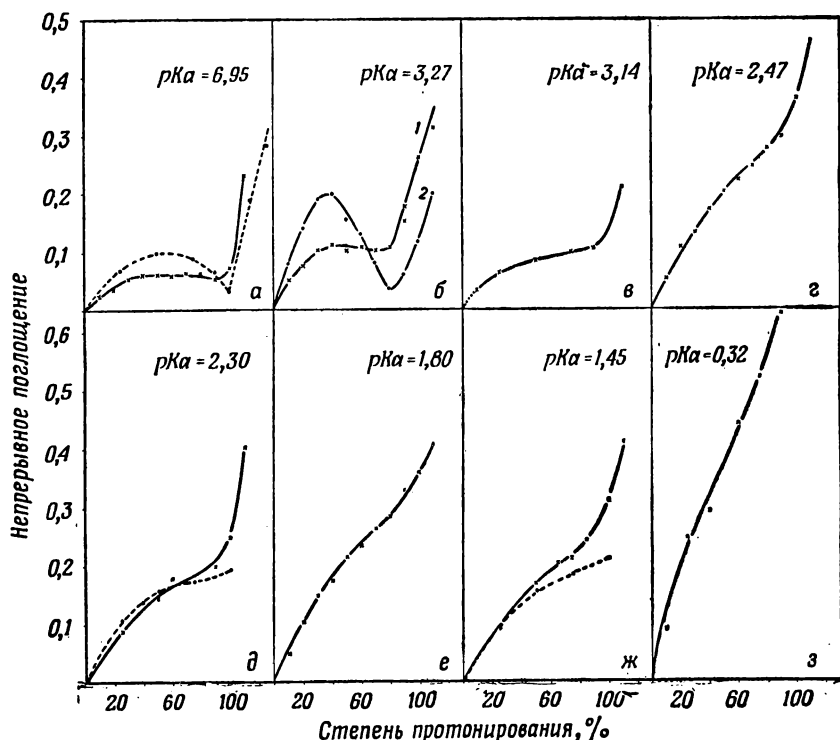


Рис. 105. Зависимость интенсивности непрерывного поглощения водных растворов (при 1800 см^{-1}) от степени протонирования (%).

Концентрация растворов: — 1 моль вещества на 6 молей H_2O ; --- 1 моль вещества на 3,4 моля H_2O .

а — имидазол; б — 4-оксипиридин (кривая 2 для 1100 см^{-1}); в — аминопиразин; г — пиразол; д — 1, 2, 4-триазол; е — ацетоксим; ж — 2-метилпиразин; з — N-метил-2-оксипиридин.

(рис. 104, а). Это понятно, так как при увеличении протонирования дефект протона, имеющийся в этом сильно основном соединении, нейтрализуется. 2,4-Диметилимидазол ($pK_a = 8,36$) также не имеет при протонировании четко выраженной закономерности фоновое поглощения. В противоположность этому в спектре 2-этилимидазола ($pK_a = 8,00$) непрерывное поглощение имеет такой же ход зависимости от степени протонирования, как в имидазоле, а это значит, что водородные связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ не могут давать непрерывного поглощения в водной среде, если pK_a значительно больше 8.

Полностью это станет понятным после обсуждения в разд. V. 13. Б(3) того, как протонные дисперсионные силы зависят от частоты туннельного перехода, поскольку при большой величине pK_a акцепторной группы протоны связаны достаточно

прочно. Другими словами, барьер между двумя минимумами водородной связи становится высоким и широким. В результате туннельная частота быстро уменьшается. Однако мы увидим, что протонные дисперсионные силы ослабевают, когда туннельная частота становится меньше частоты перестройки сольватной структуры молекул, и что эти дисперсионные силы исчезают совсем, когда туннельная частота меньше величины, обратной времени жизни водородных мостиков с туннельными протонами.

Результат 118. В случае имидазола (рис. 105, а) непрерывное поглощение при 50%-ном протонировании становилось менее интенсивным при уменьшении концентрации, хотя при измерении толщину слоя брали такой, чтобы количество молекул на пути луча оставалось неизменным.

В более разбавленном растворе процессы перестройки проходят быстрее. Следовательно, диэлектрическая проницаемость, соответствующая области частот туннельных переходов протонов, становится больше, и уменьшение интенсивности при разбавлении можно объяснить так, как это было сделано выше (см. результат 117).

В интервале pK_a 8—4 следует различать два случая.

Результат 119. В противоположность имидазолам для соединений 8—11 (см. список, приведенный выше) фоновое поглощение при увеличении протонирования возрастает незначительно (рис. 104, в). Вместо этого возникает широкая полоса в диапазоне 3000—2500 см^{-1} .

Эта полоса относится к валентным NH -колебаниям связей $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$. Следовательно, в этих соединениях более предпочтительно образование связей $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$, чем связей $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. В противоположность имидазолам группа NH выступает в качестве протонного донора по отношению к ионам хлора.

3-Аминопиридин и 2-оксиметилпиридин (рис. 104, г) также имеют донорные группы. Несмотря на это, при увеличении степени протонирования образуются не водородные связи $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, а связи $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$. Какими же специфическими свойствами должна обладать протонодонорная группа, чтобы при наличии ионов Cl^- могли образоваться водородные связи $\text{NH}^+\cdots\text{N}$?

Значения pK_a группы OH 2-оксиметилпиридина и группы NH_2 3-аминопиридина относительно высоки. Следовательно, донорные свойства, необходимые для образования этими группами водородных связей, по сравнению с протонодонорной способностью групп NH^+ настолько малы, что связи $\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$ и $\text{NH}\cdots\text{Cl}^-$ не могут образоваться, тогда как связи $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$ образуются. В этом отличие от имидазолов 4-оксипиридина или пиразола. В последних случаях вследствие резонансного

сопряжения в кольце донорные свойства обеих групп не различимы. Одна из них образует связи $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$, другая — симметричные связи $\text{NH}^+\cdots\text{N}$.

Это изменение донорных свойств группы NH при присоединении избыточного протона можно хорошо увидеть в спектрах по сдвигу соответствующих полос.

Результат 120. В имидазоле при увеличении степени протонирования от 0 до 50% сложная полоса расширяется в сторону меньших волновых чисел в диапазоне $3000\text{—}2500\text{ см}^{-1}$. Это обусловлено сдвигом валентных колебаний NH в сторону меньших волновых чисел. Плоскостное деформационное колебание групп NH смещается от 1160 до 1185 см^{-1} (рис. 104, б). Указанные сдвиги говорят о том, что при увеличении степени протонирования имидазольные NH-группы образуют более прочные водородные связи. В пиразоле (рис. 104, е) сдвиг валентных колебаний выражен еще больше, полоса NH-колебаний находится в диапазоне $2800\text{—}2300\text{ см}^{-1}$. В непротонированном пиразоле эта полоса перекрыта широкой полосой воды, т. е. лежит в диапазоне $3200\text{—}2600\text{ см}^{-1}$. Это значит, что NH-группы образуют весьма сильные водородные связи.

Однако полоса плоскостного деформационного NH-колебания в пиразоле находится при 1135 см^{-1} и против ожидания сдвигается при протонировании в сторону меньших волновых чисел к 1128 см^{-1} . Полоса колебания кольца R_5 лежит около 1150 см^{-1} и при протонировании сдвигается к 1168 см^{-1} . Этот сдвиг обусловлен взаимодействием с колебанием NH; соответственно и колебание NH сдвигается за счет взаимодействия в сторону меньших волновых чисел.

Следовательно, сдвиг полос NH-групп показывает, что донорные свойства этих групп возрастают при добавлении протона. Причины заключаются в следующем. Электроны кольца притягиваются протоном. Это вместе с отталкиванием обоих водородных ядер и приводит к увеличению донорной способности групп к образованию водородных связей. Действительно, этот эффект больше в пиразоле, чем в имидазоле, так как в пиразоле обе группы находятся рядом друг с другом.

Результат 121. Таким образом, сдвиг полосы указывает на смещение электронов, обусловленное туннельным протоном. При этом центр зарядов в водородной связи при туннельном переходе протона сдвигается значительно больше, чем ядра водорода, так как электроны притягиваются протоном в противоположном направлении. Этот результат соответствует теории, изложенной в разд. V. 12.Б.

Прежде чем перейти к рассмотрению донорной способности групп с $pK_a < 3$, рассмотрим зависимость непрерывного поглощения от степени протонирования, представленную на рис. 105.

Результат 122. В то время как в имидазоле интенсивность непрерывного поглощения достигает максимума при 50%-ном протонировании, в пиразоле соответствующая зависимость выражается постепенно возрастающей кривой без максимума. Чем меньше pK_a исследуемых соединений, тем меньше заметен перегиб кривой при 50%-ном протонировании.

Эти зависимости нетрудно объяснить. В имидазоле увеличение интенсивности непрерывного поглощения при степени протонирования выше 100% обусловлено образованием групп $H_5O_2^+$. Если, как, например, в случае пиразола, pK_a меньше, то и сродство к протону меньше и, следовательно, уже при степени протонирования меньше 100% более предпочтительно образование групп $H_5O_2^+$, чем связей $NH^+ \cdots Cl^-$. В результате непрерывное поглощение продолжает возрастать и в интервале, где степень протонирования составляет 50—100%. Чем больше приближается величина pK_a к значению pK_a воды, тем больше групп $H_5O_2^+$ образуется в дополнение к связям $NH^+ \cdots N$ и $NH^+ \cdots Cl^-$. С уменьшением pK_a точка перегиба практически исчезает и зависимость становится более линейной, как это и было обнаружено для растворов чистых кислот в воде.

Вернемся к рассмотрению вопроса о протонодонорной способности групп по отношению к анионам.

Результат 123. Хотя в аминопиразине ($pK_a=3,14$; рис. 104, д) отсутствуют группы с достаточно большой протонодонорной способностью, при степенях протонирования 0—50% наблюдается непрерывное поглощение. Однако, как это следует из наличия полосы в области 3000—2500 cm^{-1} , кроме связей $NH^+ \cdots N$, вклад в непрерывное поглощение дают также группы $NH^+ \cdots Cl^-$. В 2-метилпиразине ($pK_a=1,45$; рис. 104, ж) при тех же степенях протонирования возникает непрерывное поглощение, несмотря на то что протонодонорные группы, необходимые для образования водородных связей, отсутствуют.

Для соединений с $pK_a < 3$ образование симметричных связей $NH^+ \cdots N$ более предпочтительно, чем связей $NH^+ \cdots Cl^-$. Это становится понятным, если учесть, что в этих системах даже при малых степенях протонирования присутствует некоторое количество группировок $H_5O_2^+$. Группы OH молекул воды этих группировок могут связывать ионы Cl^- . В принципе к одной группировке $H_5O_2^+$ могут присоединиться четыре иона хлора. Предпочтительное образование связей $NH^+ \cdots N$ по сравнению со связями $NH^+ \cdots Cl^-$ в соединениях с малой величиной pK_a не является исключительным, поскольку в безводном кислом растворе диметилсульфоксида ($pK_a=0,91$), как мы видели в разд. V. 11. В, образуются подобные симметричные водородные

связи, а не связи между молекулами диметилсульфоксида и воды. Очевидно, при малой величине pK_a более выгодно образование симметричных водородных связей с анионами.

V. 11. Ж. СИММЕТРИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ, НЕПРЕРЫВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА

В системах с непрерывным поглощением, которые были рассмотрены в предыдущих разделах, водородные связи возникают между одними и теми же акцепторными и донорными группами, т. е. водородные связи, изолированные от окружения, имеют симметричную потенциальную функцию. Возникает вопрос, насколько сильно зависит проявление непрерывного поглощения от симметрии в том случае, когда акцепторные и донорные группы не отличаются по размеру друг от друга. Для карбоновых кислот и азотных оснований величины pK_a находятся в очень широком интервале. При сравнении подобных соединений, например карбоновых кислот или N-оснований, значение pK_a может служить относительной мерой протонодонорных или акцепторных свойств, которая является определяющим фактором для формы потенциала водородной связи. Водородную связь между карбоновой кислотой и основаниями изучали многие авторы, см., например, [166—175]. Для выяснения того, становится ли эта водородная связь достаточно симметричной, чтобы привести к непрерывному поглощению, мы измерили спектры безводных смесей 1:1 N-оснований и карбоновых кислот с разными значениями pK_a [176]. Эти спектры приведены на рис. 106, а сводка результатов — в табл. 16.

Результат 124. В спектрах на рис. 106, а — в наблюдаются три очень широкие полосы около 2900, 2500 и 1900 см^{-1} . На полосе 2900 см^{-1} накладываются слабые полосы валентных колебаний групп CH и CH_3 , а также некоторых обертонов кольца. При уменьшении величины pK_a кислоты полоса 2900 см^{-1} уменьшается во всех трех случаях. Для данного ряда кислот эти полосы несколько сдвигаются в сторону меньших волновых чисел. Валентные колебания OH , наблюдаемые в чистых карбоновых кислотах, практически не обнаруживаются. Следовательно, образуется комплекс 1:1 кислоты и основания. Сравнение со спектрами смесей дейтерированных аналогов показывает, что все три полосы относятся к колебаниям OH -групп в водородных связях между кислотой и основанием. В подобных системах Хадзи [175] приписал две полосы около 2900 и 2500 см^{-1} валентному OH -колебанию и обертому деформационного колебания $2\delta(\text{OH})$; полоса поглощения последнего заимствует интенсивность от полосы OH -валентного колебания вследствие резонанса Ферми. Аналогичное объяснение Хадзи предложил и для по-

лосы 1900 см^{-1} , которую он приписал обертому $2\nu(\text{OH})$ внеплоскостных деформационных колебаний группы OH .

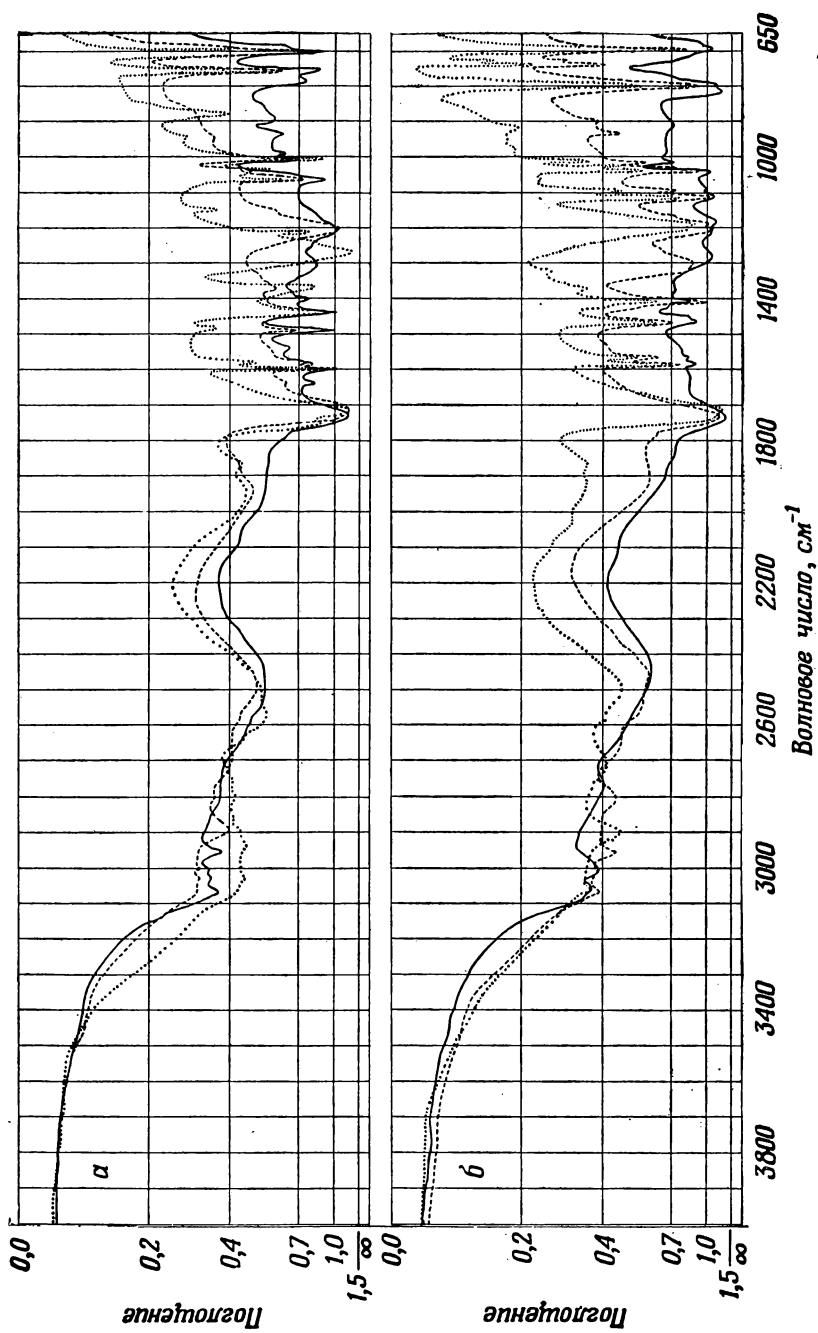
Для смеси *N*-метилимидазол — фенол (рис. 106, *з*) OH -валентное колебание водородной связи $\text{OH}\cdots\text{N}$ проявляется в виде чрезвычайно широкой полосы около 2850 см^{-1} . В данном случае также происходит перекрывание этой полосы полосами CH - и CH_3 -валентных колебаний и обертонов колебаний кольца. Широкая слабая полоса наблюдается и около 1800 см^{-1} ; возможно, это обертон деформационных колебаний. Ее интенсивность меньше ввиду того, что она находится слишком далеко от полосы валентных колебаний и резонанс Ферми проявляется слабо. Замена фенола на нитрофенол приводит к сдвигу валентных колебаний OH в сторону меньших волновых чисел, а колебаний обертона — в сторону более высоких волновых чисел, хотя сдвиг последнего незначителен.

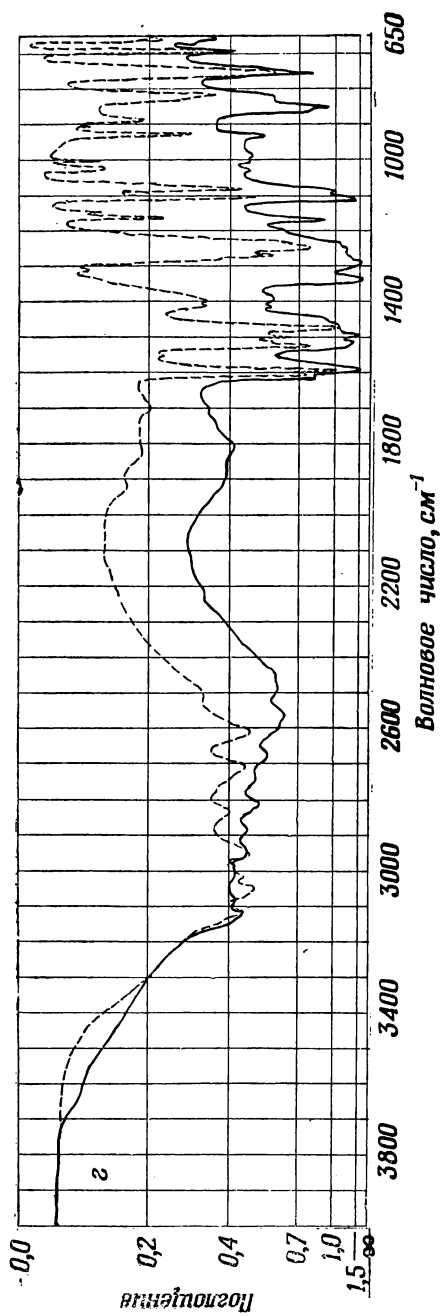
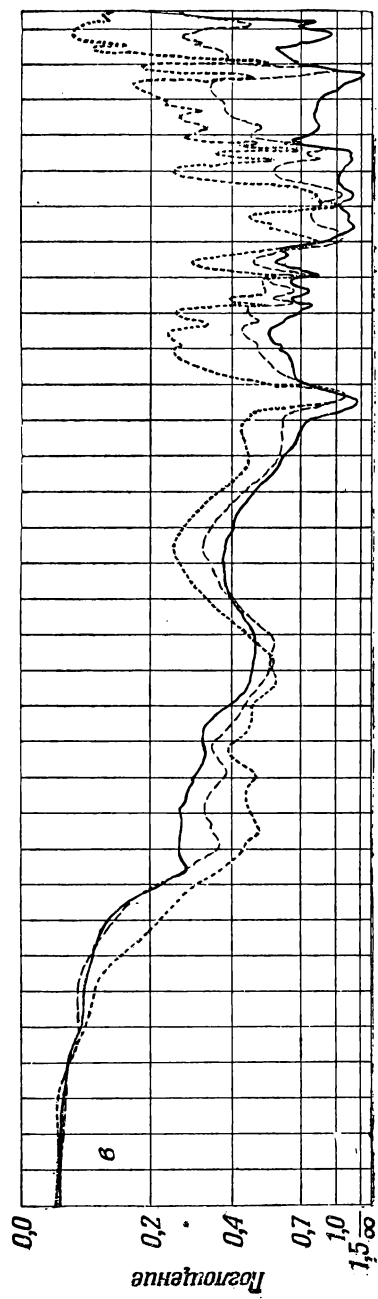
В смеси *N*-метилимидазола со стеариновой и уксусной кислотами наблюдаются две полосы, около 2500 и 1950 см^{-1} . Повидимому, третья полоса также имеется, но она очень слаба и перекрыта другими полосами; как, например, в смеси со стеариновой кислотой.

Смесь *N*-метилимидазола с муравьиной кислотой дает другую структуру полос: широкое поглощение в интервале $2900\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ перекрывает две полосы около 2800 и 2500 см^{-1} , кроме того, как и в рассмотренных случаях, имеется полоса 1950 см^{-1} . В смесях с монохлоруксусной и дихлоруксусной кислотами спектр характеризуется в основном широкой полосой в интервале $2900\text{—}2300\text{ см}^{-1}$. Мы увидим, что в системе с дихлоруксусной кислотой почти все протоны перенесены к азоту основания, т. е. существуют связи $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$. Следовательно, в этих системах широкая полоса $2900\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ относится к валентным NH -колебаниям, а полоса 1970 см^{-1} — к обертому деформационных NH -колебаний, интенсивность полосы которого заимствуется от полосы первого колебания за счет резонанса Ферми. В системе с муравьиной кислотой эти две полосы относятся к колебаниям OH -группы связи $\text{OH}\cdots\text{N}$.

Таким образом, в спектрах наблюдаются полосы колебаний групп, образующих водородные связи между кислотой и основанием. Эти водородные связи не дают вклада в непрерывное поглощение, т. е. уровни энергии протонов не распределены непрерывно. Это подтверждается полосами CO -валентных колебаний, так как если бы протон совершал туннельные переходы с большой частотой, эти полосы значительно уширились бы или вообще исчезли, как мы увидим позже. В данном же случае этого не происходит.

Однако на основании рис. 106 можно заключить следующее.





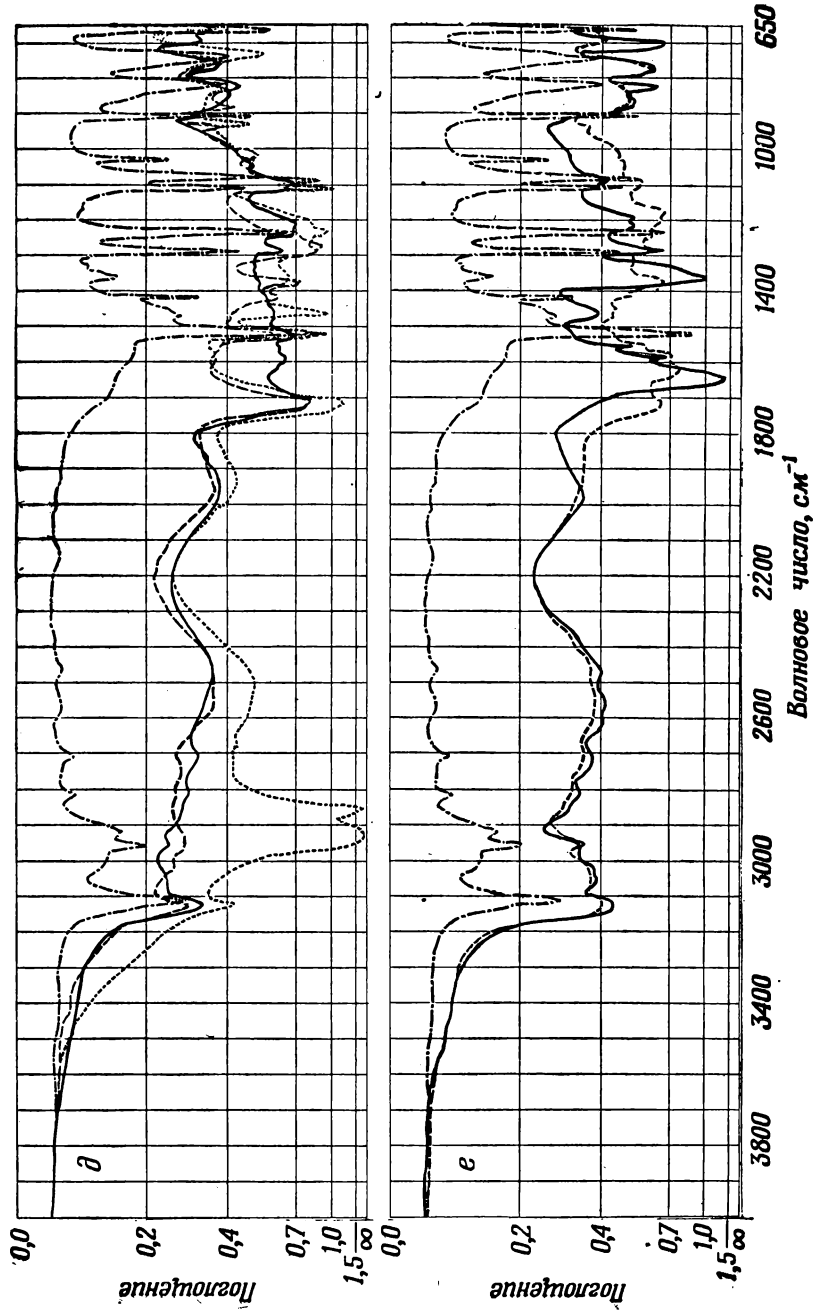


Рис. 106. Спектры безводных смесей пиридина (а), 3-хлорпиридина (б), 2-метилпиразина (в) и N-метилимидазола (г, д, е) с разными кислотами в молярном соотношении 1:1. Толщина слоя (указана в скобках в микронах) во всех случаях приблизительно одинакова.

а — пиридин и кислота: — монохлоруксусная (9,4); — — — муравьиная (7,75); уксусная (9,0).
б — 3-хлорпиридин и кислота: — дихлоруксусная (11,3); — — — монохлоруксусная (10,5); муравьиная (8,9).
в — 2-метилпиразин и кислота: — трихлоруксусная (12,0); — — — дихлоруксусная (11,3); монохлоруксусная (10,4).
г — N-метилимидазол в смеси: — с 4-нитрофенолом (9,5); — — — с фенолом (8,5).
д — N-метилимидазол и кислота: — муравьиная (6,75); — — — уксусная (6,75); стеариновая (21,5);
е — N-метилимидазол и кислота: — чистый N-метилимидазол (9,8).
ж — N-метилимидазол и кислота: — дихлоруксусная (7,75); — — — монохлоруксусная (7,25); — — — спектр чистого N-метилимидазола (9,8).

Таблица 16

ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА И ОТНЕСЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ БЕЗВОДНЫХ СМЕСЕЙ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ С ОСНОВАНИЯМИ ^а

Пиридин

П	П + HCl в H ₂ O	П + УК	П + МК	П + МХУК	Отнесение полос
$\Delta \nu K_a \rightarrow$	—	0,50	1,50	2,39	
—	—	2900 с, ш	2850 ср, ш	2800 ср, ш	См. текст
—	—	2530 с, ш	2500 с, ш	2480 с, ш	
—	—	1950 с, ш	1950 с, ш	1900 с, ш	
—	—	1714 оч. с	1716 оч. с	1728 оч. с	ν (C=O)
—	—	1271 с	1206 с	1205 ср	ν (C—O) и δ (ОН)
1634 оч. сл	Помеха δ	1635 плечо	1635 оч. сл	1637 сл	Колебания кольца
—	1530 с	—	1530 оч. сл	1530 сл	
1483 ср	1485 с	1487 сл	1489 ср	1485 с	
1440 с	—	1440 ср	1440 ср	1440 ср	

3-Хлорпиридин

ХП	ХП + HCl + 2H ₂ O	ХП + МК	ХП + МХУК	ХП + ДХУК	Отнесение полос
$\Delta \nu K_a \rightarrow$	—	0,91	0,02	1,36	
—	—	2850 ср, ш	2850 ср, ш	1930 ср, ш	См. текст
—	—	2530 с, ш	2480 с, ш	1900 с, ш	
—	—	1930 с, ш	2450 с, ш	1850 с, ш	

2-Метилпиридин

МП	МП + HCl + 2H ₂ O	МП + МХУК	МП + ДХУК	МП + ТХУК	Отнесение полос
$\Delta \nu K_a^a$		1,41	0,03	0,75	
—	—	1720 с	1735 с	1737 ср	$\nu(C=O)$ $\nu_{as}(CO_2^-)$ $\nu_s(CO_2^-)$ Колебание кольца
—	—	—	—	1624 сл	
—	—	—	—	1374 сл	
1573 с	—	1588 ср	1588 ср	1589 сл	
1565 ср	—	1568 ср	1567 ср	1569 сл	
—	—	2800 ср, ш	2800 ср, ш	2800 ср, ш	См. текст $\nu(C=O)$ $\nu_{as}(CO_2^-)$ $\nu_s(CO_2^-)$ Колебания кольца
—	—	2480 с, ш	2460 с, ш	2450 с, ш	
—	—	1920 с, ш	1900 с, ш	1850 с, ш	
—	—	1732 с	1734 с	1753 ср	
—	—	—	—	1640 сл	
—	—	—	—	1340 сл	Колебания кольца
1527 ср	—	1527 ср	1529 сл	1527 сл	
—	1500 ср	—	—	1500 сл	

^a Обозначения: П — пиридин; ХП — 3-хлорпиридин; МП — 2-метилпиридин; МИ — N-метилимидазол; УК — уксусная кислота; МХУК — монохлоруксусная кислота; ДХУК — дихлоруксусная кислота; ТХУК — трихлоруксусная кислота; НФ — 4-нитрофенол; Ф — фенол.

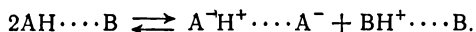
^б В хлороформе обнаруживается сильная полоса около 1634 см⁻¹. Шкала интенсивностей: оч. с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, оч. сл — очень слабая, ш — широкая.

N-метиллимидазол

N-Метил- имидазол	МИ + НСІ	МИ + Ф	МИ + НФ	МИ + СК	МИ + УК		МИ + МК	МИ + МХУК		Отнесение полосы
					2,15			4,04		
$\Delta\rho K_a \rightarrow$	—	2,99	0,26	1,15	2,15		3,15	4,04		5,42
—	—	—	—	2900 ср, ш	2900 ср, ш	2800 сл, ш	2900—2300 оч. с, оч. ш	2900—2300 оч. с, оч. ш	2900—2300 оч. с, оч. ш	См. текст
—	2830 оч. с оч. ш	—	—	—	—	—				
—	—	2500 с, ш	2450 ср, ш	2500 с, ш	2500 с, ш	2450 ср, ш	—	—	—	—
—	1800 сл. ш	1850 сл, ш	1950 ср, ш	1950 ср, ш	1950 ср, ш	1950 ср, ш	1950 ср, ш	1950 ср, ш	1970 ср, ш	
—	—	—	—	1714 оч. с	1713 оч. с	1711 оч. с	1722 с	1622 ср	1648 с	$\nu(\text{C}=\text{O})$
—	—	—	—	—	—	1610 сл	1622 ср	1370 ср	1368 с	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$
—	—	—	—	—	—	1373 сл	1370 ср	Не опозн.	—	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$
—	1395 ср	1452 ср	1363 сл	1366 сл	1366 сл	Не опознаны	Не опозн.	1205 ср	—	$\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{OH})$
—	1249 ср	1291 ср	1240 с, ш	1271 с	1271 с	1212 с	1205 ср	1582 ср	—	
—	1583 с	—	—	—	1587 оч. сл	1587 сл	1554 сл	1554 ср	1585 ср	Колебания кольца
—	1551 с	—	—	—	1553 оч. сл	1554 сл	1520 ср	1521 сл	1554 ср	
1519 оч. с	—	1515 ср	1514 ср	1516 ср	1518 ср	1520 ср	1521 сл	1239 сл	1518 оч. сл	—
1234 оч. с	—	Помеха	Помеха	1534 ср	1235(плечо)ср	1234 ср	1239 сл	1179 сл	1183 сл	
—	1178 ср	—	—	—	—	1179(плечо)ср	768 ср	767 ср	$\delta(\text{NH})$	
745 с	765 с	Помеха	Помеха	745(плечо)ср	747(плечо)ср	761 ср	768 ср	767 ср	$\nu(\text{CH})$	

Результат 125. Если pK_a кислоты меньше, чем основания, то с увеличением разности ΔpK_a между кислотой и основанием возникает непрерывное поглощение. В смеси N-метилимидазола с 4-нитрофенолом ($pK_a = 7,16$) наблюдается непрерывное поглощение. Это поглощение сохраняется и для смеси с монохлоруксусной кислотой ($pK_a = 2,86$), т. е. в очень большом интервале ΔpK_a . Оно снова уменьшается при переходе к смесям с дихлоруксусной кислотой.

Поскольку мы знаем, что колебания групп, образующих водородные связи между кислотой и основанием, дают широкие полосы, а не непрерывное поглощение, последнее должно быть обусловлено присутствием других связей. Могут образоваться группировки $A-H^+ \cdots A^-$ и $BH^+ \cdots B$ в соответствии со следующим уравнением:



По результатам предыдущего раздела для многих подобных систем известно, что вклад в непрерывное поглощение в этих случаях дают связи $BH^+ \cdots B$. Таким образом, непрерывное поглощение обусловлено именно этими комплексами, и в таких системах образуются симметричные водородные связи с потенциальной функцией с двумя минимумами.

Однако в разд. V. 11.7(2) мы увидим, что потенциал водородной связи сильно зависит от окружающей среды. По всей вероятности, среди водородных связей между кислотой и основанием находятся связи с потенциалом, симметричным в такой степени, что возникает непрерывное поглощение. Однако большинство связей между кислотой и основанием дают дискретные полосы поглощения.

1) Перенос протона

Мы видели, что водородные связи между молекулами кислоты и основания не настолько симметричны, чтобы вызвать непрерывное поглощение. Возникает вопрос, происходит ли перенос протона в исследованных карбоновых кислотах, т. е. изменяется ли потенциальная функция водородной связи таким образом, что минимум потенциала перемещается от кислоты к основанию. Мы хотим знать, реализуется ли симметричная связь в ряду исследованных соединений.

В случае переноса протона происходят следующие изменения перечисленных ниже полос.

а) Полоса валентных колебаний карбоксильной группы кислоты. Как обсуждалось в разд. V. 1. А, при удалении протона вместо одинарной и двойной связей СО появляются две одинаковые связи. Характерная полоса двойной связи СО

исчезает *. Вместо этого возникают две полосы валентных колебаний иона $-\text{CO}_2^-$: ν_{as} в интервале $1650\text{—}1550\text{ см}^{-1}$ и ν_{s} в интервале $1400\text{—}1330\text{ см}^{-1}$.

б) В области выше 1750 см^{-1} три сильные полосы при 2900 , 2500 и 1900 см^{-1} исчезают и вместо них появляются только две полосы: одна — в интервале $2900\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ и вторая — около 1970 см^{-1} .

в) Полоса деформационных колебаний NH -групп около 1200 см^{-1} также исчезает.

г) Колебания основания соответствуют колебаниям протонированной формы.

Рассмотрим спектры на рис. 106, имея в виду полосы поглощения, указанные в табл. 16.

Результат 126. В исследованных смесях кислот с пиридином перенос протона не обнаруживается. В системах с хлорпиридином и метилпипразином некоторые протоны в водородных связях в системах хлорпиридин — дихлоруксусная кислота и метилпипразин — трихлоруксусная кислота перенесены к основанию. То же имеет место для системы N -метилимидазол — муравьиная кислота. Полный перенос к основанию происходит в смеси N -метилимидазол — дихлоруксусная кислота. В этих безводных системах 50% протонов переносится тогда, когда pK_a кислоты меньше pK_a основания на $\Delta pK_a \approx 4$.

Это согласуется с опубликованными результатами. Гусакова, Денисов и сотр. [169] исследовали ИК-спектры пиридина с карбоновыми кислотами в растворе хлороформа и обнаружили, что частичный перенос протона происходит в системах с дихлоруксусной кислотой и значительно более полный перенос — в системах с трихлоруксусной кислотой. Названные авторы установили также, что в этих системах увеличение концентрации и уменьшение температуры способствуют переносу протона. Джонсон и Румон [173] определили величину $\Delta pK_a = 3,7$ для 50%-ных переносов протонов в комплексах 1:1 замещенных пиридинов с бензойной кислотой. Наконец, при помощи измерений диэлектрической проницаемости [177] было показано, что перенос протона происходит в комплексах фенола с триэтиламином ($\Delta pK_a \approx 5$). Приведенные результаты относятся к связям между фенолами или карбоновыми кислотами, с одной стороны, и N -основаниями, с другой; однако их нельзя прямо перенести на другие пары кислота — основание [178].

Результат 127. Даже при небольшом сдвиге минимума потенциала водородной связи от потенциала кислоты к потенциалу

* Участие одинарной связи CO в колебаниях более сложное, поскольку это колебание взаимодействует с деформационным колебанием связи OH . В результате в спектре имеются две полосы: одна в области $1400\text{—}1300\text{ см}^{-1}$, другая — в области $1300\text{—}1200\text{ см}^{-1}$.

основания большинство связей между кислотой и основанием дают дискретные полосы поглощения. Это значит, что непрерывность поглощения (связанная с непрерывным распределением энергетических уровней) чувствительна к симметрии связи.

2) Зависимость потенциала водородной связи от окружения

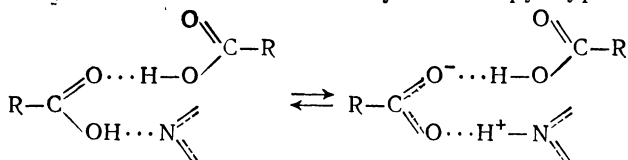
Изменение состава смесей

На рис. 107 приведены спектры смесей 3-хлорпиридина с дихлоруксусной кислотой и 2-метилпиразина с трихлоруксусной кислотой в молярном соотношении 1:2, 1:1 и 2:1.

Результат 128. Интенсивность полосы валентных колебаний ионов CO_2^- возрастает с увеличением концентрации кислоты (в первой смеси это полосы 1624 и 1374 см^{-1} , во второй смеси — 1640 и 1340 см^{-1}). Избыток кислоты способствует переносу протона к основанию, что подтверждается полосами основания. Это легко определить по спектрам, например по полосе 1530 см^{-1} для первой системы.

Гусакова, Денисов и сотр. [169] получили точно такой же результат при изучении смеси пиридин — карбоновая кислота в хлороформе.

В системе с избытком кислоты происходит больший перенос протона к основанию, чем в смеси 1:1. В то же время около 3100 см^{-1} обнаруживается полоса ОН-валентных колебаний связей $\text{OH}\cdots\text{O}$. Эти результаты можно понять, если предположить, что существуют комплексы 2:1 следующих структур:



Симметрия карбоксильной группы в комплексах 2:1 по сравнению с симметрией в комплексах 1:1 возрастает за счет образования второй водородной связи еще с одной молекулой кислоты. Это увеличивает энергию сопряжения связей и благоприятствует переносу протона к основанию.

Предположение о существовании комплекса 2:1 находится в согласии с результатами работы [169], в которой было показано, что при избытке кислоты в смеси пиридин — карбоновая кислота в хлороформе образуется комплекс 2:1. Точно так же Смит и Витория [170], исследуя смеси три-*n*-пропиламина с разными алифатическими карбоновыми кислотами, обнаружили, что комплексы 2:1 обычно более стабильны по сравнению с комплексами 1:1.

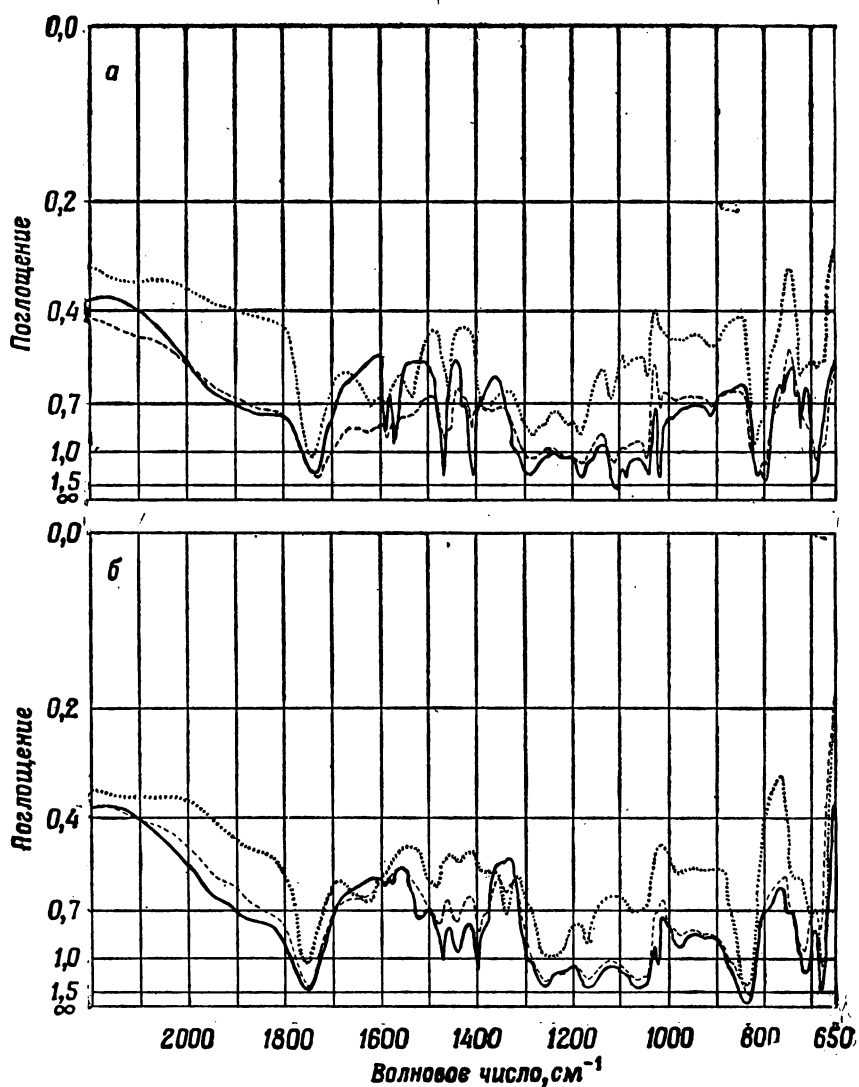


Рис. 107. Спектры безводных смесей с разным молярным составом. В скобках указана толщина слоя в микронах.

а — 3-хлорпиридин — дихлоруксусная кислота: — 2 : 1 (17,7); ---- 1 : 1 (11,3);
..... 1 : 2 (8,0).

б — 2-метилпирозин — трихлоруксусная кислота: — 2 : 1 (18,4); ---- 1 : 1 (12,0);
..... 1 : 2 (9,25).

Водные растворы смесей имидазола с карбоновыми кислотами

На рис. 108 приведены спектры водных растворов смесей имидазол—карбоновая кислота при молярном соотношении 1:1 и 4 молях воды.

Во всех системах вместо полосы валентных колебаний $C=O$ наблюдаются две полосы ионов $-CO_2^-$: одна в интервале

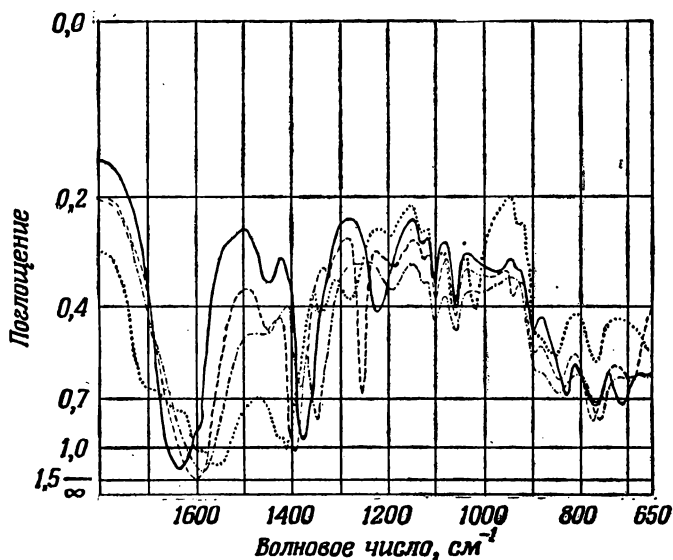


Рис. 108. Спектры водных растворов смесей имидазола с разными кислотами.
 — имидазол—уксусная кислота— $4H_2O$; --- имидазол—моноклоруксусная кислота— $4H_2O$; - · - · - · имидазол—муравьиная кислота— $4H_2O$; · · · · · имидазол—уксусная кислота— $4H_2O$.

$1640-1590\text{ см}^{-1}$, другая в интервале $1400-1350\text{ см}^{-1}$. Исключение составляет система имидазол—уксусная кислота—вода (1:1:4), в которой обнаружена полоса валентных колебаний $C=O$ около 1705 см^{-1} , но даже и в этой системе наблюдаются очень сильные полосы антисимметричных валентных колебаний иона $-CO_2^-$ при 1562 см^{-1} .

Во всех системах, кроме системы имидазол—уксусная кислота—вода (1:1:4), для которой затруднено опознание полос, наблюдается полоса деформационного колебания NH в области $1200-1190\text{ см}^{-1}$. Как и следовало ожидать, в системе имидазол—уксусная кислота—вода (1:1:4) эта полоса слабее. К внеплоскостным колебаниям NH -группы относится, по видимому, полоса около 980 см^{-1} .

Изменения, происходящие при протонировании полос, дают *Результат 129*. Если в неводных растворах перенос 50% протонов к основанию происходит при разности между pK_a кислоты и основания около 4, то в водных растворах такой же перенос осуществляется при ΔpK_a всего около 2. Различие между водными и неводными системами подтверждается при изучении неводного раствора имидазол—уксусная кислота, в котором в противоположность водному раствору перенос протонов не обнаружен.

Согласно сказанному выше, вода способствует переносу протона в водородной связи. Это понятно, поскольку молекула воды образует связь со вторым атомом кислорода карбоксильной группы. В результате симметрия молекулы возрастает и, следовательно, увеличивается энергия сопряжения карбоксильной группы. Этот механизм аналогичен уже рассмотренному механизму образования комплексов 2:1.

Так, величина $\Delta pK_a = 4$ необходима для переноса протонов только в неводных смесях 1:1. Избыток кислоты способствует переносу протона к основанию, что связано с образованием комплексов 2:1. То же происходит и в присутствии воды. В обоих случаях причина этого заключается в увеличении энергии сопряжения в карбоксильной группе. Следовательно, величина ΔpK_a , необходимая для переноса протона к основанию, очень чувствительна к окружению и особенно сильно зависит от степени гидратации.

V.11.3. ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕПРЕРЫВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ТУННЕЛЬНЫХ ПРОТОНОВ

Пленки полистиролсульфоновой кислоты, одинаковые по толщине, с одной и той же степенью сшивания и одинаковой степенью сульфирования были обработаны смесью водных растворов HCl и NaCl в разных пропорциях (разд. VI.3). Таким способом без особого труда были получены образцы, содержащие гидратированные группы $-\text{SO}_2\text{OH}$ и $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ в разных соотношениях. Концентрация кислотных групп была определена, как описано в разд. V.4. Истинную степень диссоциации определяли по интегральному поглощению полосы валентных

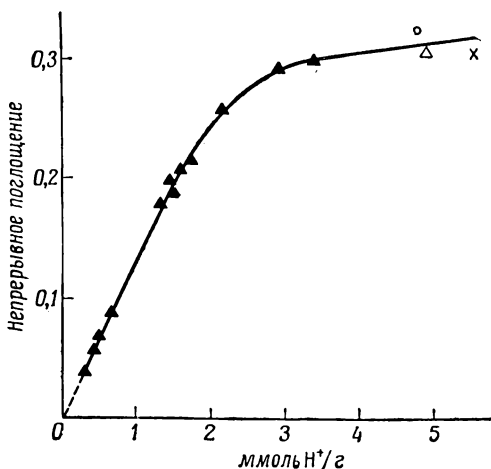
колебаний одинарной связи SO в группе $-\text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ = \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$. Отсюда

получали концентрацию туннельных протонов, которую в конечном счете пересчитывали на 1 г сухого вещества. Спектры всех пленок взяты при 71% относительной влажности. На

рис. 109 * интенсивность непрерывного поглощения нанесена против концентрации туннельных протонов.

Результат 130 [179]. Непрерывное поглощение, приходящееся на 1 туннельный протон (т. е. коэффициент непрерывного поглощения), возрастает с увеличением концентрации туннельных протонов линейно до величины 1,5 ммоль H^+ /г. При дальнейшем увеличении концентрации непрерывное поглощение увеличивается незначительно и наконец наступает насыщение. Аналогичный эффект наблюдал Аккерман [114] при изучении водных

Рис. 109. Непрерывное поглощение в зависимости от концентрации туннельных протонов. Данные относятся к пленкам полистиролсульфоновой кислоты, в которых одновременно содержатся гидратированные ионы H^+ и Na^+ .



растворов HCl ; он писал о непрерывном поглощении: «...концентрационная зависимость выражена меньше для растворов высокой концентрации, чем для разбавленных или умеренно концентрированных растворов».

Точно такой же результат получен и в другом опыте, в котором были использованы пленки с разной степенью сульфирования [разд. VI.2.A (3)]. Кривая зависимости коэффициента непрерывного поглощения от концентрации туннельных протонов почти такая же, как и на рис. 109. Однако изгиб выражен меньше, так как при низких степенях сульфирования ионы $-SO_3^-$ распределены внутри пленки неравномерно. Последнее было показано при изучении кинетики сульфирования [180] [см. разд. VI.2.A (4), результат 168].

Проведение этих экспериментов было вызвано следующими соображениями. В пленках полистиролсульфоновой кислоты, изученной в разд. V.4, концентрация туннельных протонов составляет более 1,5 ммоль H^+ /г при условии, что диссоциировано

* Три точки (O, Δ, X) взяты из серии измерений, описанных в разд. V.4.

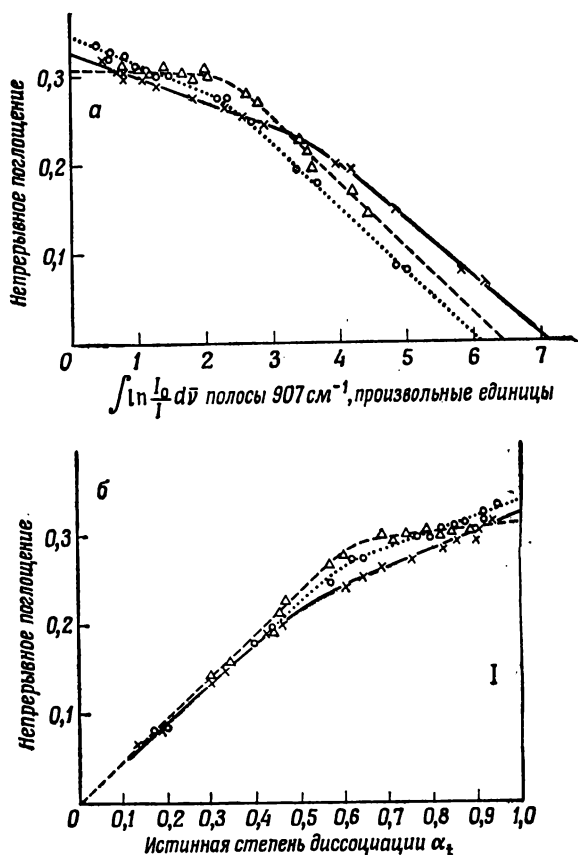
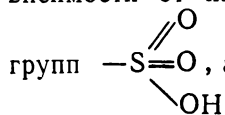


Рис. 110. Непрерывное поглощение.

a — в зависимости от интегрального поглощения полосы валентных колебаний одинарной

связи SO группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$; *b* — в зависимости от истинной степени диссоциации α_t .

достаточное количество кислотных групп. Следовательно, эффект насыщения можно понять, предположив, что коэффициент непрерывного поглощения является функцией диссоциации. На рис. 110, *a* коэффициент непрерывного поглощения нанесен в зависимости от интегрального поглощения одинарной SO-связи



групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$, а на рис. 110, *b* — в зависимости от α_t , истинной степени диссоциации.

Результат 131. При низкой концентрации туннельных протонов непрерывное поглощение последовательно возрастает с увеличением истинной диссоциации. При определенной степени диссоциации концентрация туннельных протонов достигает критической величины и наклон кривой заметно уменьшается.

Подводя итог, мы видим, что интенсивность непрерывного поглощения проявляет эффект насыщения в зависимости от концентрации туннельных протонов. Этот эффект объясняется в предположении, что коэффициент непрерывного поглощения является функцией истинной степени диссоциации при условии, что концентрация кислотных групп в образце достаточно велика.

Подобный эффект был обнаружен для раствора диметилсульфоксида (рис. 100, результат 112), однако причина его до конца не выяснена. Он будет рассмотрен в разд. V. 14.А.

V. 12. ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ВЫСОКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Водородные мостики с почти симметричной потенциальной функцией с двумя минимумами обуславливают непрерывное поглощение. И наоборот, непрерывное поглощение указывает на то, что туннельные протоны в этих системах имеют непрерывное распределение уровней энергии, т. е. существуют энергетические полосы.

Как возникают эти энергетические полосы? Уровни энергии частицы, находящейся в потенциальной яме и совершающей туннельный переход, всегда расщеплены (см. рис. 111). Однако для частиц, изолированных от окружающей среды, не может быть непрерывного распределения уровней энергии. Возникновение непрерывного поглощения должно быть связано с какими-то другими существенными причинами.

Хорошо известно [181], что основное состояние частицы в потенциальной яме типа показанной на рис. 111 является четной функцией ψ_s смещения от средней точки, а первое возбужденное состояние представляет собой нечетную функцию ψ_a . В обоих состояниях вероятность нахождения протонов в обеих ямах одинакова. Однако суперпозиция этих состояний приводит к несимметричному распределению. Разумеется, суперпозиция является нестационарным состоянием, в котором протон совершает периодические движения от одной ямы к другой с частотой туннельного перехода. Первое возбужденное состояние туннельного протона незначительно отделено от основного состояния. Следовательно, достаточно очень слабого электрического поля, чтобы перевести протон в возбужденное состояние. Мы увидим, что слабое электрическое поле может привести

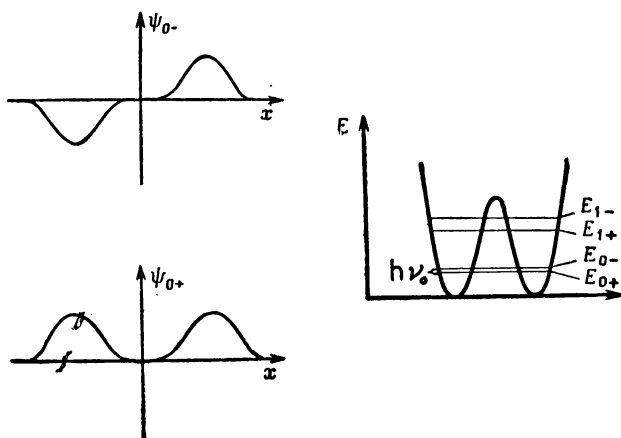


Рис. 111. Схематическое представление потенциальной ямы с двумя минимумами и волновых функций для уровней энергии E_{0+} и E_{0-} .

к несимметричному распределению зарядов, другими словами, проявится исключительно большая поляризуемость этих водородных связей. Кроме того, мы покажем, что электростатическое поле, направленное вдоль водородной связи, приводит к асимметрии потенциальной функции.

V. 12.A. ТУННЕЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Влияние поля на стационарные состояния можно легко установить [182] в приближении, которое в физике твердого тела называется туннельным [173]. В этом приближении пренебрегают всеми состояниями, кроме самых низших.

1) Сдвиг уровней энергии

Рассмотрим одну водородную связь с симметричной потенциальной функцией с двумя минимумами в статическом электрическом поле. Предположим, мостик связи расположен в направлении x , а его центр совпадает с началом системы координат. Пусть F — компонента напряженности электрического поля в положительном направлении оси x . Если e — заряд туннельного протона, то энергия взаимодействия W протона с электрическим полем будет равна

$$W = -eFx. \quad (1)$$

Уровни энергии туннельного протона показаны на рис. 111. Уровни 0 и 1 при туннельном переходе расщепляются на два

состояния с разной четностью, ν_0 — частота туннельного перехода.

Пренебрегая переходами на верхние уровни, представим стационарные состояния φ_{\pm} в поле F как суперпозицию состояний ψ_{0+} и ψ_{0-}

$$\varphi_{\pm} = c_+ \psi_{0+} + c_- \psi_{0-}. \quad (2)$$

Подставляя это выражение в уравнение для собственных значений

$$H\varphi = E\varphi, \quad (3)$$

умножая слева на ψ_{0+}^* и интегрируя, получим

$$\begin{aligned} \int \psi_{0+}^* H \psi_{0+} dx c_+ + \int \psi_{0+}^* H \psi_{0-} dx c_- = \\ = E \left[\int \psi_{0+}^* \psi_{0+} dx c_+ + \int \psi_{0+}^* \psi_{0-} dx c_- \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

После нормировки и ортогонализации невозмущенных собственных функций правая часть этого уравнения становится равной $E c_+$. Проведем аналогичную процедуру, используя в качестве множителя функцию ψ_{0-} . В сокращенном виде оба уравнения можно записать

$$\begin{aligned} H_{++} c_+ + H_{+-} c_- = E c_+, \\ H_{-+} c_+ + H_{--} c_- = E c_-. \end{aligned} \quad (5)$$

Диагональные элементы гамильтонианов H_{++} и H_{--} представляют уровни энергии в отсутствие электрического поля, которые имеют значения $\pm \hbar \nu_0 / 2$, если за нулевой уровень энергии выбрать среднее значение двух низших уровней 0_+ и 0_- .

$$H_{++} = -\frac{1}{2} \hbar \nu_0, \quad H_{--} = +\frac{1}{2} \hbar \nu_0. \quad (6)$$

Так как H аддитивно складывается из гамильтониана в отсутствие поля H^0 , собственные значения которого показаны на рис. 111, и оператора взаимодействия с электрическим полем W , то

$$H_{++} = H_{++}^0 + W_{++} = \int \psi_{0+}^*(x) H^0 \psi_{0+}(x) dx + \int \psi_{0+}^*(x) W \psi_{0+}(x) dx. \quad (7)$$

Поскольку ψ_{0+} — собственная функция гамильтониана H^0 для собственного значения $-\hbar \nu_0 / 2$, то $H_{++}^0 = -\hbar \nu_0 / 2$. Член W_{++} исчезает, так как его матричные элементы отличны от нуля только для состояний с разной четностью.

Последнее легко показать, заменив переменную x в подинтегральном выражении на $-x$:

$$\begin{aligned} W_{++} &= -eF \int \psi_{0+}^*(x) x \psi_{0+}(x) dx = \\ &= -eF \int \psi_{0+}^*(-x) (-x) \psi_{0+}(-x) dx. \end{aligned} \quad (8)$$

Последнее выражение равно $+eF \int \psi_{0+}^*(x) x \psi_{0+}(x) dx$, так как $\psi_{0+}(-x) = \psi_{0+}(x)$. Получается равенство $W_{++} = -W_{++}$, откуда следует, что $W_{++} = 0$. Аналогичное рассмотрение применим и ко второму диагональному элементу H_{--} .

H^0 не дает вклада в недиагональные элементы, поскольку

$$H_{+-}^0 = \int \psi_{0+}^* H^0 \psi_{0-} dx = +\frac{1}{2} \hbar \nu_0 \int \psi_{0+}^* \psi_{0-} dx = 0, \quad (9)$$

если учесть ортогональность собственной функции H^0 . Недиагональные матричные элементы

$$H_{+-} = W_{+-} = -eF \int \psi_{0+}^*(x) x \psi_{0-}(x) dx = H_{-+} \quad (10)$$

можно выразить через дипольный момент перехода, выбирая реальные значения собственных функций

$$p = e \int \psi_{0+}^*(x) x \psi_{0-}(x) dx. \quad (11)$$

Отсюда следует

$$H_{+-} = H_{-+} = -Fp. \quad (12)$$

Уравнения (5), (6) и (12) дают

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \hbar \nu_0 - E\right) c_+ - Fp c_- &= 0, \\ -Fp c_+ + \left(\frac{1}{2} \hbar \nu_0 - E\right) c_- &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

и соответствующее вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} \hbar \nu_0 - E & -Fp \\ -Fp & \frac{1}{2} \hbar \nu_0 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (14)$$

Результат 132. Уравнение (14) дает собственные значения

$$\begin{aligned} E_{0\pm} &= \mp \sqrt{\left(\frac{1}{2} \hbar \nu_0\right)^2 + (Fp)^2} = \mp \frac{1}{2} \hbar \nu_0 \sqrt{1 + Z^2}, \\ Z &= 2Fp/\hbar \nu_0. \end{aligned} \quad (15)$$

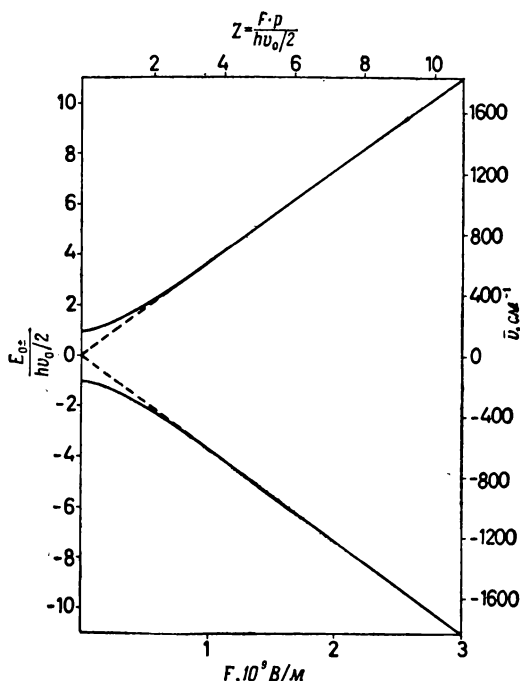


Рис. 112. Сдвиг двух низших уровней водородной связи с туннельным протоном под влиянием электрического поля.

Под действием поля F уровни сдвигаются таким образом, как это показано на рис. 112. При больших значениях параметра Z , $E_{0\pm}$ приблизительно равно $\mp Fr$, т. е. потенциальной энергии диполя p , который направлен в основном состоянии $0+$ параллельно полю, а в состоянии $0-$ антипараллельно полю. На второй шкале (правая шкала ординат на рис. 112) нанесены сдвиги уровней энергии в волновых числах, рассчитанные для случая, когда $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $p = 1,5 \text{ \AA} \frac{e}{2}$ [см. разд. V.13.Б (1)]. Очень важно правильно оценить величину дипольного момента перехода, при этом следует иметь в виду, что центр заряда смещается гораздо сильнее, чем протон, так как при туннельном переходе протона электроны сдвигаются в противоположном направлении. При поле 10^9 В/м расщепление электрических уровней больше 1000 см^{-1} , т. е. очень велико.

2) Изменение пропорции граничных структур протона

Относительные веса протонных граничных структур можно рассчитать по коэффициентам c_+ и c_- . Действительно, если мы выберем фазы стационарных волновых функций ψ_{0+} и ψ_{0-}

в отсутствие поля так, как показано на рис. 113, то состояния

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0+} + \psi_{0-}), \quad \psi_l = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0+} - \psi_{0-}) \quad (16)$$

будут соответствовать граничным структурам. Одна из них ψ_r описывает протон, полностью сдвинутый вправо, т. е. по направлению поля, другая ψ_l — протон, сдвинутый влево, т. е. в направлении, противоположном направлению поля. Теперь мы можем описывать стационарные состояния в электрическом поле в виде суперпозиции состояний ψ_r и ψ_l , а не ψ_{0+} и ψ_{0-} , как это было выше [см. выражение (2)].

$$\varphi_{\pm} = a_r \psi_r + a_l \psi_l. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (2) получаем следующую взаимосвязь между коэффициентами:

$$c_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_r + a_l), \quad c_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_r - a_l), \quad (18)$$

$$a_r = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_+ + c_-), \quad a_l = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_+ - c_-). \quad (19)$$

Веса граничных структур протона под действием поля определяются как

$$G_r = |a_r|^2, \quad G_l = |a_l|^2 \quad (20)$$

и из выражения (16) как

$$G_r = |c_+ + c_-|^2, \quad G_l = |c_+ - c_-|^2. \quad (21)$$

Смещение заряда в водородной связи равно

$$\Delta G = G_r - G_l. \quad (22)$$

Мы будем считать, что $\Delta G = +1$, когда протон полностью сдвинут в направле-

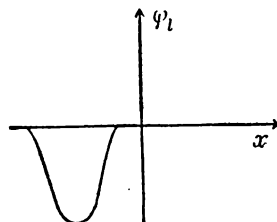
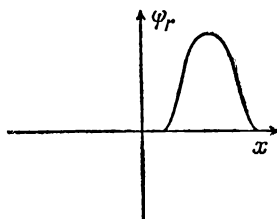
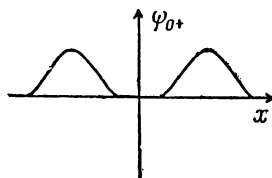
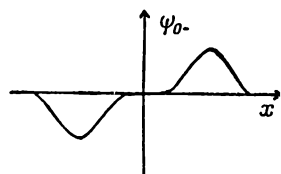


Рис. 113. Вид волновых функций ψ_{0+} , ψ_{0-} и ψ_r , ψ_l .

нии поля (вправо), $\Delta G = 0$, когда обе граничные структуры имеют один и тот же вес (в отсутствие поля), и $\Delta G = -1$ в случае поляризации в направлении, противоположном направлению поля. С помощью формулы (21) можно вычислить ΔG ,

зная коэффициенты, которые в свою очередь определяются уравнениями (13)

$$\Delta G = c_+^* c_- + c_-^* c_+. \quad (23)$$

Чтобы вычислить эти коэффициенты, мы решаем первое из двух уравнений (13) подстановкой

$$c_+ = -FpA; \quad c_- = \left(\frac{1}{2} h\nu_0 + E\right) A. \quad (24)$$

Второе уравнение (13) при этом также удовлетворяется, так как оно линейно связано с первым через вековое уравнение (14). Постоянная A вычисляется из условия нормировки $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$.

$$A = \frac{1}{\sqrt{(Fp)^2 + \left(\frac{1}{2} h\nu_0 + E\right)^2}} \quad (25)$$

В результате получаем

$$\Delta G = \left[-2Fp \left(\frac{1}{2} h\nu_0 + E \right) \right] / \left[(Fp)^2 + \left(\frac{1}{2} h\nu_0 + E \right)^2 \right] \quad (26)$$

или, используя величину Z , введенную в выражении (15) для сокращения записи,

$$\Delta G = \frac{-2Z \left(1 + E / \frac{1}{2} h\nu_0 \right)}{Z^2 + \left(1 + E / \frac{1}{2} h\nu_0 \right)^2}. \quad (27)$$

Таким образом, для обоих собственных значений (15) получаем

$$\Delta G_{0\pm} = \frac{-2Z (1 \mp \sqrt{1+Z^2})}{Z^2 + (1 \mp \sqrt{1+Z^2})^2} = \frac{-2Z (1 \mp \sqrt{1+Z^2})}{2\sqrt{1+Z^2} (\sqrt{1+Z^2} \mp 1)}. \quad (28)$$

Результат 133. Сдвиг относительных весов граничных структур в электронном поле равен

$$\Delta G = \pm Z / \sqrt{1+Z^2}. \quad (29)$$

Подставляя $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $p = 1,5 \text{ \AA} \frac{e}{2}$, мы получаем для поля напряженностью 100 В/м $\Delta G = \pm 3,6 \cdot 10^{-7}$.

Это значит, что при низких напряженностях поля сдвиг веса граничных структур протона чрезвычайно мал. Однако, если напряженность поля достигает величин порядка 10^8 В/м (например, между поверхностями электронов или в биологических мембранах), то вес граничной структуры, в которой протон сдвинут в направлении поля, становится преобладающим, т. е. протон с большей вероятностью перемещается в направлении поля.

3) Индуцированный дипольный момент

Характеристическая величина ΔG для сдвига весов граничных структур протона пропорциональна дипольному моменту μ , наведенному в водородной связи, так как момент, наведенный полем F , есть ожидаемая величина дипольного оператора ex по отношению к стационарным состояниям в этом поле.

$$\mu = e \int \varphi^*(x) x \varphi(x) dx. \quad (30)$$

Подставляя выражение (2) в (30), получаем

$$\mu = e \int (c_+ \psi_{0+} + c_- \psi_{0-})^* x (c_+ \psi_{0+} + c_- \psi_{0-}) dx, \quad (31)$$

и поскольку при переходах между состояниями с одинаковой четностью дипольный момент не меняется, то

$$\mu = e \int \psi_{0+}^*(x) x \psi_{0-}(x) dx (c_+^* c_- + c_-^* c_+). \quad (32)$$

Тогда для основного $0+$ и первого возбужденного $0-$ состояний с учетом выражений (11) и (13) получим выражение для наведенных дипольных моментов

$$\mu_{0\pm}(F) = p \Delta G_{0+}(F). \quad (33)$$

Заселенность этих состояний при данной температуре T , определяемая фактором Больцмана, равна

$$\omega_{0\pm}(T, F) = \exp\left(-\frac{E_{0+}(F)}{kT}\right) / \left[\exp\left(-\frac{E_{0+}(F)}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{0-}(F)}{kT}\right) \right]; \quad (34)$$

при этом мы пренебрегли остальными возбужденными состояниями. Это вполне допустимо, так как эти верхние состояния практически не заселены вследствие того, что

$$kT \ll E_{1+} - E_{0+}. \quad (35)$$

Заселенность зависит от напряженности поля и температуры, поскольку уровни энергии (15) зависят от напряженности поля. Таким образом, наведенный дипольный момент при данных T и F будет равен

$$\mu(T, F) = \mu_{0+}(F) \omega_{0+}(T, F) + \mu_{0-}(F) \omega_{0-}(T, F). \quad (36)$$

На основании выражений (33), (35) и (15) мы получаем следующий результат.

Результат 134. Дипольный момент водородной связи в электрическом поле равен

$$\mu(T, F) = p \frac{Z}{\sqrt{1+Z^2}} \operatorname{th} \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \sqrt{1+Z^2} \right), \quad (37)$$

$$Z = \frac{2pF}{h\nu_0}.$$

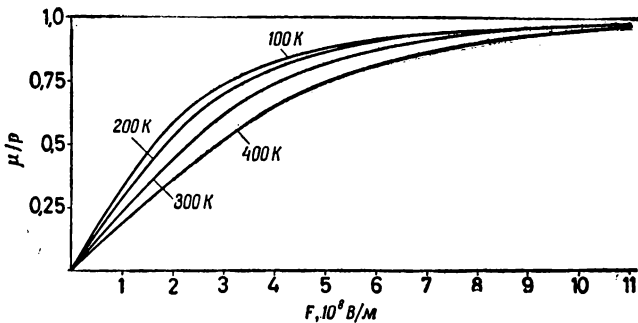


Рис. 114. Зависимость наведенного дипольного момента водородной связи от напряженности электрического поля при разных температурах для симметричной водородной связи с туннельным протоном. Дипольный момент дан в относительных единицах (по отношению к моменту p между двумя низшими уровнями).

На рис. 114 представлены зависимости μ от напряженности поля при разных температурах. Если $Z \ll 1$, т. е. если $pF \ll \ll \frac{h\nu_0}{2}$, то μ зависит от F практически линейно. При больших напряженностях поля $Z \gg 1$ и μ насыщается, стремясь к величине p .

4) Поляризуемость водородной связи, описываемой потенциалом с двумя минимумами

Линейный ход кривых на рис. 114 характеризует поляризуемость $\alpha(T)$ водородной связи

$$\alpha(T) = \left. \frac{\partial \mu(T, F)}{\partial F} \right|_{F=0} \quad (38)$$

Проводя дифференцирование выражения (37), имеем

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial F} \right|_{F=0} = \frac{2p}{h\nu_0} \left. \frac{\partial \mu}{\partial Z} \right|_{Z=0}$$

Результат 135. Поляризуемость водородной связи определяется выражением

$$\alpha(T) = 2p^2/h\nu_0 \operatorname{th}(h\nu_0/2kT). \quad (39)$$

Зависимость поляризуемости от частоты туннельного перехода ν_0 при разных температурах представлена на рис. 115. Отсюда следует очень важный результат: для не слишком больших значений частоты туннельного перехода поляризуемость симметричной водородной связи почти на два порядка больше обычной электронной поляризуемости. При низкой туннельной частоте можно считать, что α не зависит от ν_0 и равна величине

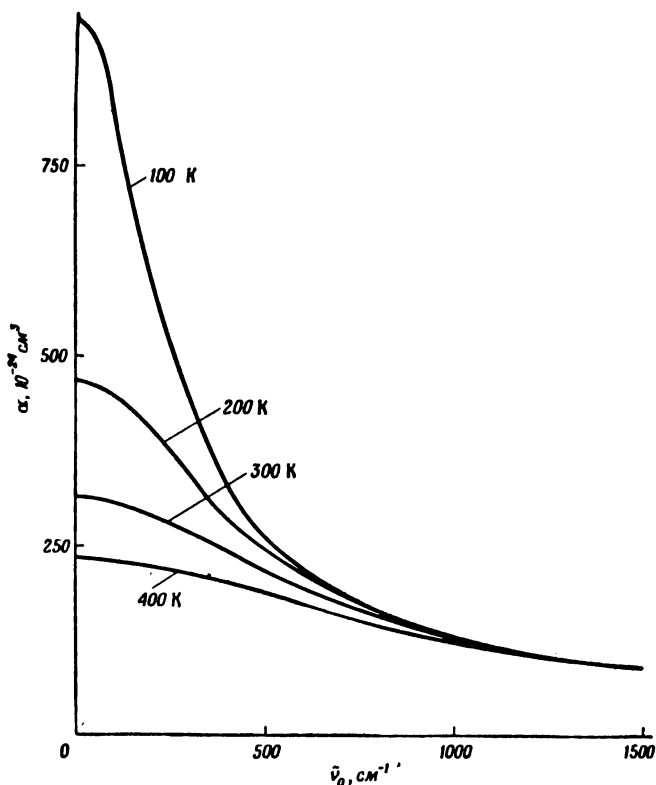


Рис. 115. Зависимость поляризуемости симметричной водородной связи с туннельным протоном от частоты туннельного перехода.

p^2/kT , а для высоких туннельных частот α подчиняется зависимости $2p^2/h\nu_0$. По мере увеличения туннельной частоты поляризуемость уменьшается, как это следует из формулы (39), которую можно представить в виде

$$\alpha(T) = \frac{p^2}{kT} \frac{\text{th } y}{y}, \quad y = \frac{h\nu_0}{2kT}. \quad (40)$$

Из этой формулы видно, что максимум уменьшается обратно пропорционально температуре, а полуширина кривой увеличивается пропорционально температуре T .

То, что максимум поляризуемости достигается согласно (40) при нулевой туннельной частоте ($\nu_0 = 0$), указывает на ограничения теории, о которых еще не говорилось. При расчетах предполагалось, что стационарное состояние возникает в электрическом поле, и, кроме того, имеется тепловое равновесие со сре-

дой, что было использовано в формуле (34). Величина $1/v_0$, обратная туннельной частоте, есть мера степени достижения стационарного состояния, во всяком случае, переход между граничными структурами протона должен произойти несколько раз. Таким образом, если величина v_0^{-1} сравнима с временем жизни τ водородных связей, то стационарного состояния уже не существует. Значит, для того чтобы выражение (40) имело смысл, должно быть выполнено условие

$$v_0 \gg \frac{1}{\tau}. \quad (41)$$

Время релаксации, необходимое для достижения теплового равновесия в смысле заселения уровней энергии E_{0+} и E_{0-} , не вносит дополнительных ограничений по частоте со стороны малых частот, так как при уменьшении расстояния между низшими уровнями равновесие между ними устанавливается быстрее.

V. 12.Б. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ГРУППИРОВКИ $H_5O_2^+$ КАК МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Расчет свойств симметричных водородных связей в туннельном приближении является существенным шагом вперед. Аналитическое описание соответствующих характеристик дано в формулах (15), (29), (37), (39). Однако при этом рассмотрении мы пренебрегли некоторыми важными факторами.

1. При туннельном переходе протона электроны сдвигаются в противоположном направлении. Этот вклад мы учли только формальным образом, выбрав при расчетах величину p больше, чем она была бы при учете смещения протона на расстояние между двумя минимумами потенциальной функции.

2. Мы пренебрегли более высокими возбужденными состояниями.

3. Не было принято во внимание взаимодействие колебаний протона с трансляционными колебаниями водородной связи.

Ниже мы рассмотрим модель реальной системы и покажем, как проявляются факторы, которыми мы ранее пренебрегали, и, кроме того, как деформируется потенциальная функция под действием электрического поля [184]. Соответствующие расчеты были проведены для группы $H_5O_2^+$ при равновесном расстоянии между атомами кислорода 2,39 Å [185, 186]. При этом расстоянии барьер между двумя минимумами очень низок. Согласно данным исследований [187, 188] он даже полностью исчезает, однако в этих работах рассматривалась «свободная» группа $H_5O_2^+$.

В растворах кислот эта группа связана водородными мостиками с сеткой сольватной структуры. Следовательно, молекулы

воды групп H_5O_2^+ поляризуются, так как они образуют с окружающими молекулами очень сильные водородные связи (разд. V.8). При этом увеличиваются расстояния $\text{O}—\text{O}$ и барьер между атомами кислорода. Рентгеноструктурные исследования [89, 94, 189, 190] показали, что расстояние $\text{O}—\text{O}$ в группе H_5O_2^+ возрастает с увеличением степени гидратации. В группе $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{Cl}^-$ расстояние $\text{O}—\text{O}$ равно 2,41 Å [189]. В группе $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ минимальное расстояние $\text{O}—\text{O}$ составляет уже 2,43 Å [190]. В комплексе $\text{H}_7\text{O}_3^+\text{H}_9\text{O}_4^+2\text{Br}^-\text{H}_2\text{O}$ расстояния $\text{O}—\text{O}$ в водородных связях между молекулами воды и группами H_3O^+ в группировке H_7O_3^+ равны 2,465 и 2,498 Å, а в группировке H_9O_4^+ 2,495, 2,587 и 2,588 Å [94]. Ли и Каплов [191] при помощи рентгеновского метода наблюдали в водных растворах HCl расстояния 2,56, 2,68 и 2,75 Å. По этому поводу они пишут: «Эти расстояния между атомами кислорода, по-видимому, обусловлены избыточными протонами, находящимися в водном растворе, и, более того, они должны становиться короче при увеличении концентрации протонов». Действительно, влияние молекул воды, окружающих группу H_5O_2^+ , нельзя прямо учесть при дальнейших расчетах. Итак, мы рассматриваем особые свойства водородных связей в зависимости от расстояния $\text{O}—\text{O}$. Проведенные ниже расчеты следует принимать как анализ общей модели, иллюстрирующей свойства симметричной водородной связи, которая описывается потенциальной функцией с двумя минимумами.

1) Метод расчета

Было принято (см. рис. 116), что оба фрагмента группы H_5O_2^+ имеют пирамидальную геометрию и обе молекулы воды находятся в *транс*-положении [90, 192]. Потенциальные кривые для движения протона, находящегося между двумя атомами кислорода, были рассчитаны при разных расстояниях $\text{O}—\text{O}$ (рис. 116). Для построения каждой кривой были вычислены по крайней мере 6 точек. Метод расчета изложен в работах [193—196], электронное распределение системы H_5O_2^+ описывали 67 сферическими гауссианами, которые сводились к 46 основным групповым функциям. Полученная в результате расчета потенциальная кривая для протона имела два минимума (рис. 116). Вместе с рассчитанными кривыми дипольного момента (рис. 117) полученных данных вполне достаточно, чтобы объяснить все спектральные результаты.

Численные расчеты уровней энергии для потенциала с двумя минимумами проводились и раньше [35, 50, 52, 55—57, 60, 66, 67, 197, 198]. Почти во всех случаях без исключения это были

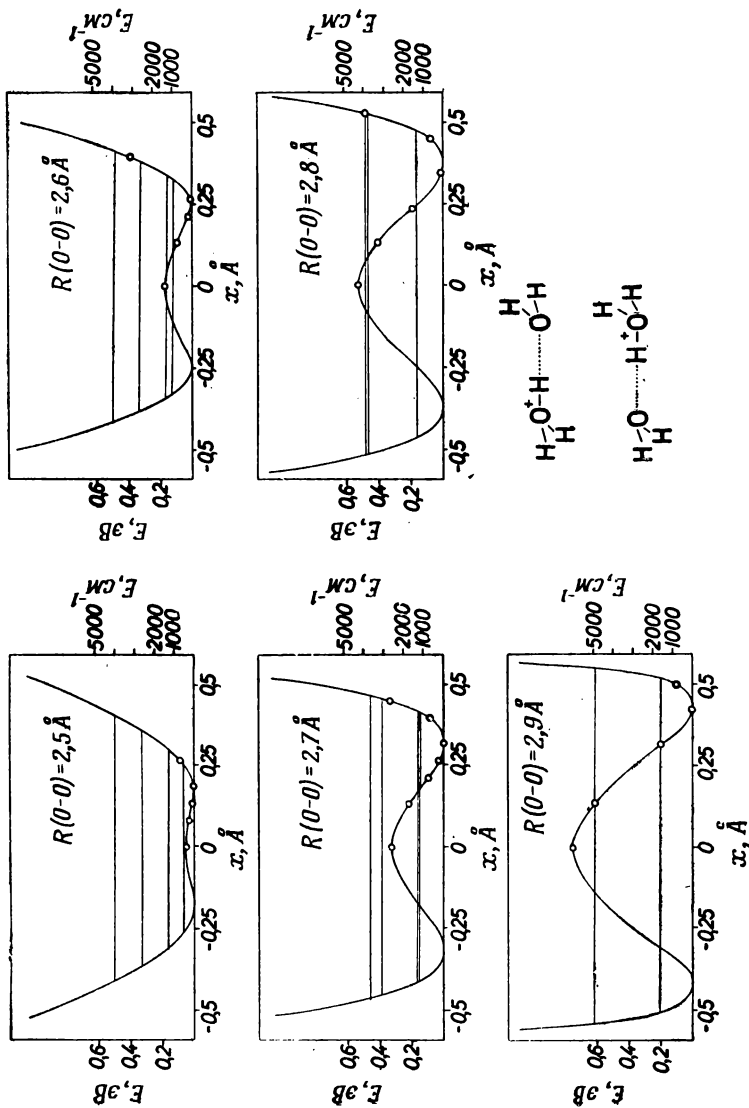


Рис. 116. Потенциальные функции для разных расстояний O—O между атомами кислорода. (Показано положение 4 нижних уровней энергии.) Схематически изображены две граничные структуры протона в группе H_5O_2^+ .

На кривых указаны точки, по которым строились потенциальные кривые. Геометрические параметры группы H_5O_2^+ использованные при расчете: длина OН-связи молекул H_2O 1 Å, угол между OН-связями 110° , угол между OН-связью и осью водородной связи 115° .

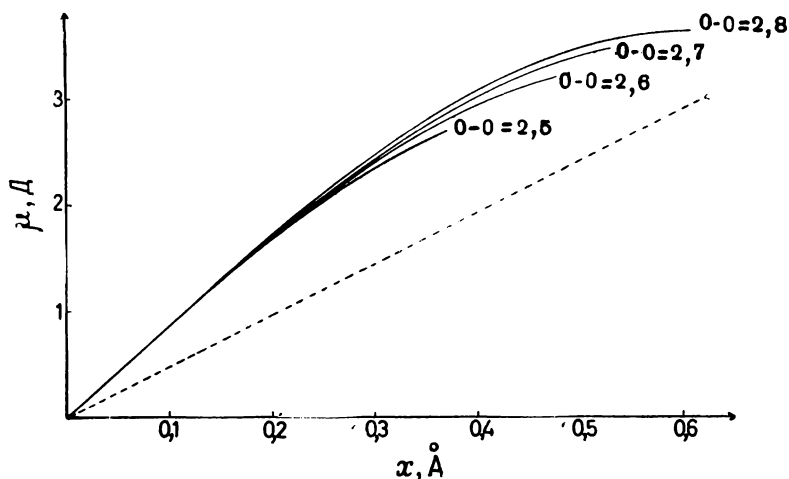


Рис. 117. Зависимость дипольного момента водородной связи от смещения протона (от центра связи) для разных расстояний O—O (Å). — общий дипольный момент; ---- вклад в дипольный момент только за счет протона. [1 Д (дебай) = $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (в единицах СИ).]

модельные расчеты. В симметричном потенциале с двумя минимумами важны три фактора: высота барьера, расстояние между минимумами энергии и силовая постоянная энергетического минимума. По трем точкам вблизи минимума можно рассчитать положение этого минимума, расстояние между минимумами и силовую постоянную. Четвертая точка в середине водородной связи определяет потенциальный барьер. Таким образом, по 4 параметрам можно получить полезное аналитическое выражение потенциала. Отсюда следует, что для описания такого потенциала недостаточно иметь функцию в виде полинома или двух кривых Морзе. Яношек [199] показал, что для описания симметричной потенциальной кривой с 4 уровнями энергии требуется 6 параметров. Поэтому мы использовали модификацию метода линейных комбинаций орбиталей [199], которая позволяет описать энергию по любому числу точек. Основная область координаты положения частицы была разделена на ряд интервалов, в каждом из которых потенциал аппроксимировался полиномом.

Уравнение Шредингера в атомных координатах имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_l \sum_k a_{kl} x^k \right) \Psi(x) = E \Psi(x), \quad (1)$$

где a_{kl} — полиномиальные коэффициенты, представляющие потенциальную энергию в l -м интервале координаты положения x ,

Для решения уравнения (1) необходимо представить волновые функции протона Ψ в виде линейных комбинаций L осцилляторных собственных функций потенциального минимума x_i ($i=1, 2$)

$$\varphi_j^{ni}(x - x_i) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \sqrt{\frac{\lambda_j}{\pi}} e^{\frac{1}{2} \lambda_j (x - x_i)^2} \left(\frac{-1}{\sqrt{\lambda_j}} \right)^n \frac{d^n e^{-\lambda_j (x - x_i)^2}}{d(x - x_i)^n}, \quad (2)$$

($j = 1, 2, \dots, L$)

где λ_j и x_i — свободно варьируемые параметры. В случае гармонического осциллятора [200]

$$\lambda_j = \frac{V m \bar{f}}{\hbar a^2}, \quad (3)$$

где \bar{f} — силовая постоянная гармонического осциллятора, a — боровский радиус. Таким образом, волновые функции зависят от положения (x_i) и формы (λ_j) кривой. Для малых n в формуле (2) величина λ_j вычисляется с помощью силовой постоянной потенциального минимума по формуле (3). Для больших n используется силовая постоянная широкого гармонического потенциала, включающего потенциальную функцию с двумя минимумами. Для некоторых промежуточных n можно использовать среднюю величину двух силовых постоянных для крайних случаев. Преимущество использования этой процедуры заключается в том, что нижние состояния (а только они и представляют интерес) особенно быстро достигают сходимости при увеличении числа базисных функций: для расчета четырех нижних состояний, например, достаточно 10 базисных функций, тогда как в других, ранее предложенных методах требуется от 40 до 120 функций.

Коэффициенты c_r линейных комбинаций функций (2), описывающие состояния протона, можно получить решением векового уравнения

$$\sum_{r=1}^L (H_{sr} - E S_{sr}) c_r = 0, \quad (4)$$

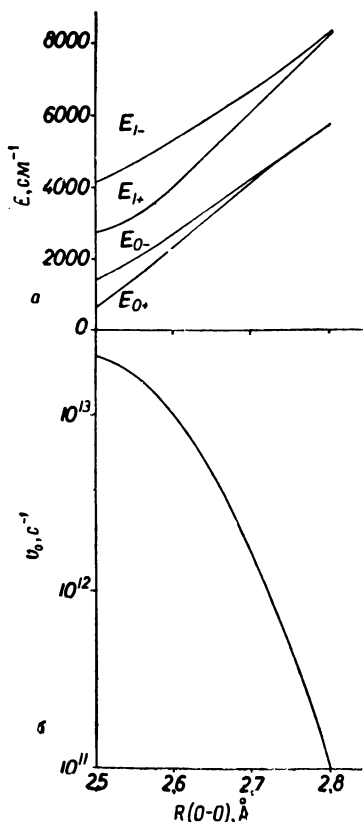
где H_{sr} — матрица энергии, вычисляемая с помощью уравнения (1); S_{sr} — матрица перекрытия базисных функций (2). В результате мы получаем схему энергетических уровней E_t и относительные собственные функции

$$\Psi_t = \sum_{r=1}^L c_{rt} \varphi_r. \quad (5)$$

С помощью этих функций можно рассчитать дипольные моменты, поляризуемости и моменты переходов,

2) Численные результаты

Потенциальные кривые протона в водородной связи для различных расстояний между атомами кислорода показаны на рис. 116. На рис. 118 представлены значения энергии уровней, а также частота туннельного перехода в зависимости от расстояния $O-O$. В табл. 17 приведены результаты расчетов энергий уровней и моментов переходов.



Дипольные моменты водородной связи

На рис. 117 представлен ход общего дипольного момента связи по отношению к центру связи в зависимости от положения протона. Пунктирная линия показывает вклад за счет протона, сплошная линия — общий дипольный момент [см. выражение (9)].

Результат 136. Общий дипольный момент почти вдвое больше дипольного момента, возникающего за счет протона, если смещение протона от центра водородной связи не слишком велико. Это обусловлено

Рис. 118. Зависимость энергии уровней и туннельной частоты ν_0 в симметричной потенциальной яме с двойным дном от расстояния $O-O$ между атомами кислорода

тем, что при смещении протона электроны сдвигаются в противоположном направлении, в результате центр зарядов перемещается гораздо сильнее, чем протон. При рассмотрении в туннельном приближении [разд. V. 12. А (1)] это было формально учтено тем, что расстояние между потенциальными минимумами было взято соответственно больше.

Рассчитаем влияние внешнего однородного электростатического поля F на водородную связь в направлении $O-O$. Дополнительный член в гамильтониане выражения (1) разд. V. 12. А (1) будет равен

$$W = -\mu(x)F, \quad (6)$$

где $\mu(x)$ — общий дипольный момент системы (рис. 117). На рис. 119 показаны изменения потенциальных кривых под влиянием электрического поля, а на рис. 120 — соответствующие изменения энергии 4 низших уровней.

Таблица 17

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И МОМЕНТОВ ПЕРЕХОДОВ
В ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ С ТУННЕЛЬНЫМИ ПРОТОНАМИ

Значения уровней энергии, см⁻¹

$R(O-O), \text{\AA}$	2,5	2,6	2,7	2,8
Уровень				
0+	508	939	1154	1287
0—	1267	1272	1207	1290
1+	2593	2613	3048	3741
1—	3976	3938	3647	3823

Момент перехода, Д^a

(В скобках указан вклад только за счет протона)

$R(O-O), \text{\AA}$	2,5	2,6	2,7	2,8
Переход				
0+ 0—	1,21 (0,70)	1,62 (0,94)	2,25 (1,35)	2,75 (1,69)
0+ 1+	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0+ 1—	0,05 (0,07)	0,22 (0,17)	0,46 (0,33)	0,47 (0,38)
0— 1+	1,23 (0,75)	1,13 (0,69)	0,74 (0,49)	0,50 (0,39)
0— 1—	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
1+ 1—	1,43 (0,90)	1,41 (0,87)	1,74 (1,06)	2,31 (1,44)

^a 1Д (дебай) = $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (в единицах СИ).

Для расчета 4 низших состояний протона было использовано 10 базисных функций. Дипольный момент $\mu(t)$, наведенный в связи, для отдельного состояния t был рассчитан с помощью результирующих собственных векторов

$$\mu_t(F) = \int \Psi_t^*(x, F) \mu(x) \Psi_t(x, F) dx. \quad (7)$$

Форма зависимости $\mu(x)$ (см. рис. 117) показывает, что в основном интервале, где находятся оба потенциальных минимума, кривую нельзя аппроксимировать линейной функцией. Нелинейную часть можно, как это обычно делают, описать кубической функцией. Разумеется, все это относится и к дипольному моменту перехода

$$\mu_{st} = \frac{d\mu(x)}{dx} \int \Psi_s^*(x) x \Psi_t(x) dx + \frac{1}{6} \frac{d^3\mu(x)}{dx^3} \int \Psi_s^*(x) x^3 \Psi_t(x) dx. \quad (8)$$

Таким образом, интенсивность уже не пропорциональна $(d\mu/dx)^2$.

Дипольные моменты для основного и первого возбужденного состояний приведены на рис. 121. В первом возбужденном состоянии дипольный момент наводится в направлении, противоположном направлению поля, для не слишком сильных полей. При напряженности поля около $3,7 \cdot 10^9$ В/м направление индуцированного дипольного момента первого возбужденного состояния изменяется на противоположное. На этом же рисунке приведена зависимость дипольного момента при различных температурах; среднее тепловое распределение было взято таким, как предложено в разд. V. 12. А (3). Во всех случаях дипольный момент μ отнесен к дипольному моменту граничной структуры протона, т. е. к общему дипольному моменту p_m , который бы получился при учете только протона, локализованного в минимумах потенциальной кривой в отсутствие поля. Поскольку минимум под действием поля сдвигается, μ/p_m становится больше 1 при очень сильных полях, особенно если дно потенциальной кривой является плоским, как это имеет место при расстоянии между атомами кислорода, равном 2,5 А.

Прямым влиянием внешнего поля на электроны можно пренебречь, так как индуцированный дипольный момент в свободной воде при внешнем поле $5 \cdot 10^9$ В/м составляет всего 0,004 Д [201]*. Дипольный оператор в выражении (6) для протона можно представить как

$$\mu(x) = e \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, x) \left(- \sum_{i=1}^N x_i + x \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, x) \times \\ \times d^3\mathbf{r}_1, \dots, d^3\mathbf{r}_N = \mu_{el}(x) + ex, \quad (9)$$

где $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ — векторы, определяющие координаты электронов; $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, x)$ — волновые функции электронов при фиксированном протоне; μ_{el} — вклад, обусловленный сдвигом электронов в направлении, противоположном направлению смеще-

* См. сноску в табл. 17. — Прим. ред.

ния протона. Мы пренебрегаем зависимостью волновых функций электронов от поля.

При расчетах в туннельном приближении учитываются только 2 низших уровня, однако при этом дипольный момент можно выразить формулой (37) разд. V. 12. А (3). Подставляя вместо p величину, равную моменту перехода между состояниями $0+$ и $0-$, можно получить кривую для туннельного приближения (см. рис. 121).

Результат 137. Кривая, рассчитанная в туннельном приближении, заметно отклоняется от кривой, рассчитанной с учетом высших энергетических состояний, только при полях, напряженность которых больше $5 \cdot 10^8$ В/м. Это можно также видеть при рассмотрении симметрии вкладов основного и первого возбужденного состояний. В туннельном приближении первый возбужденный уровень E_{0-} сдвигается вверх настолько же, насколько уровень E_{0+} сдвигается вниз. Отсюда следует, что туннельное приближение пригодно для не слишком сильных полей в противоположность расчетам, проведенным выше.

Поляризуемость

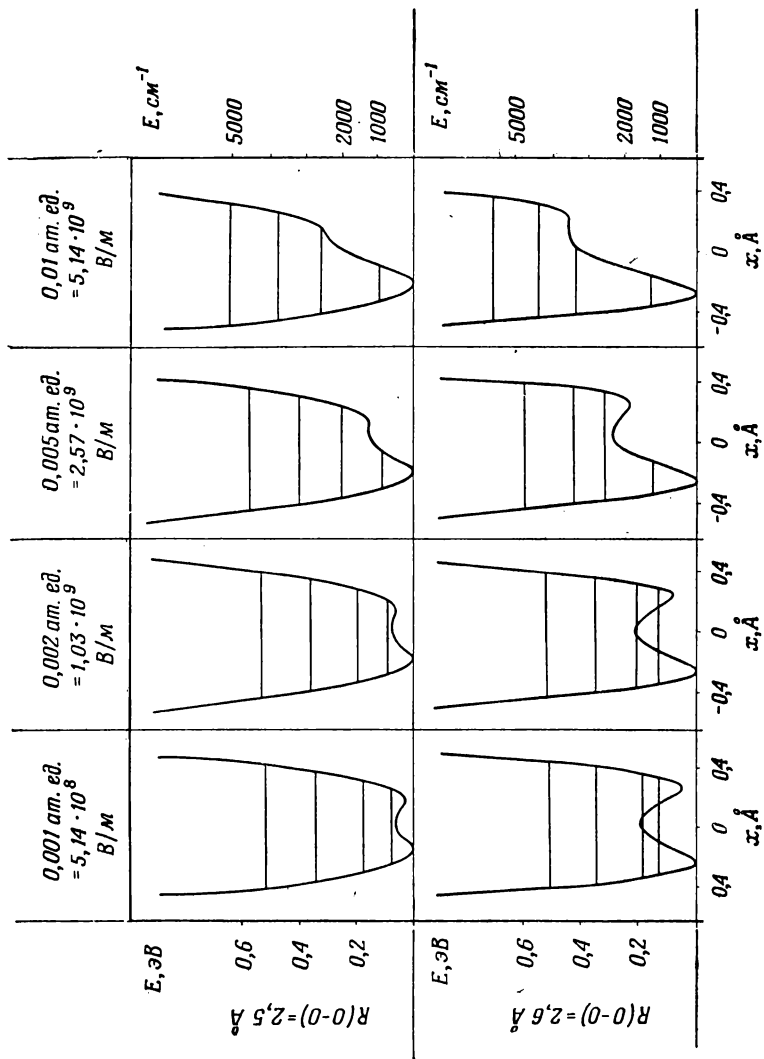
Зависимость поляризуемости от туннельной частоты ν_0 при нескольких температурах представлена на рис. 122.

Результат 138. Поляризуемость симметричной водородной связи приблизительно на два порядка выше обычной электронной поляризуемости и, таким образом, исключительно высока. Поляризуемость показывает, что непосредственное влияние внешнего поля на электроны пренебрежимо мало, поскольку, как мы уже упоминали, поляризуемость молекулы воды [202—204] приблизительно на два порядка меньше поляризуемости водородных связей.

Сильное возрастание поляризуемости с уменьшением туннельной частоты, т. е. с увеличением расстояния $O-O$, обусловлено тем, что к основному состоянию добавляется все в большей и большей степени антисимметричное состояние ψ_{0-} . Таким образом, поляризуемость сильно возрастает при увеличении высоты барьера в потенциальной яме с двойным дном, и, с другой стороны, поляризуемость становится очень малой, когда барьер исчезает.

В туннельном приближении для поляризуемости [разд. V. 12. А (4)] получена формула (40). Если в эту формулу подставить значения p и ν_0 из приведенных выше расчетов, то отклонения составят менее 3%.

На рис. 123 приведена зависимость поляризуемости (которая представляет собой производную общего дипольного момента по полю) от напряженности поля. Указана также



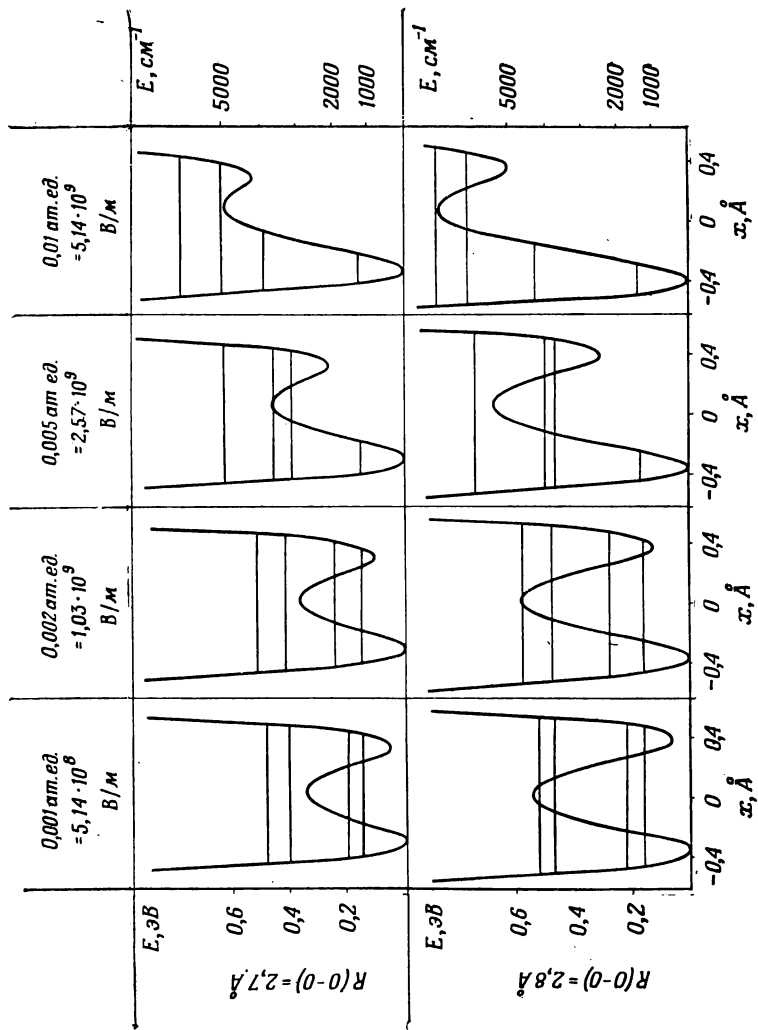


Рис. 119. Вид потенциальных функций водородной связи при разных расстояниях О—О и напряженностях электрического поля.

обусловленная полем разность энергии ΔV между двумя минимумами потенциальной кривой.

Результат 139. Когда поле усиливается, поляризуемость снижается, так как возрастает расстояние между уровнями. При более высоких напряженностях поля поляризуемость уменьшается несколько меньше, чем это следует из туннельного приближения, что особенно хорошо видно для случая малых расстояний О—О. Для полей с напряженностью около 10^9 В/м поляризуемость еще почти на порядок больше обычной электронной поляризуемости. При таких полях потенциальная функ-

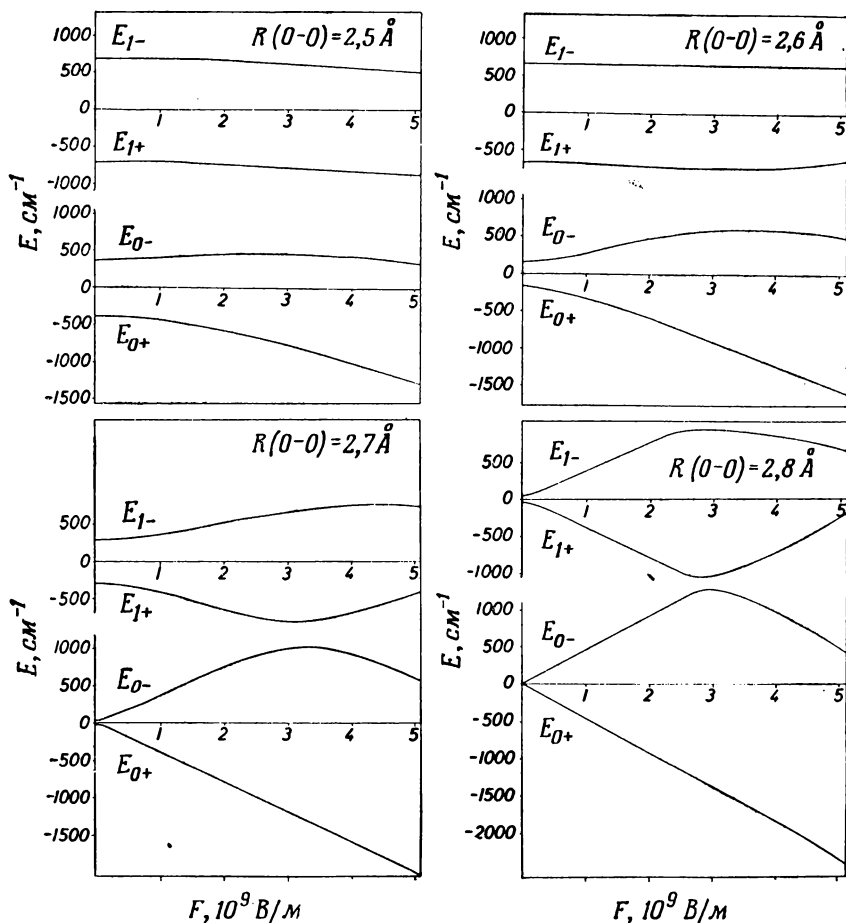


Рис. 120. Зависимость расстояния между нижними энергетическими уровнями водородной связи от напряженности поля.

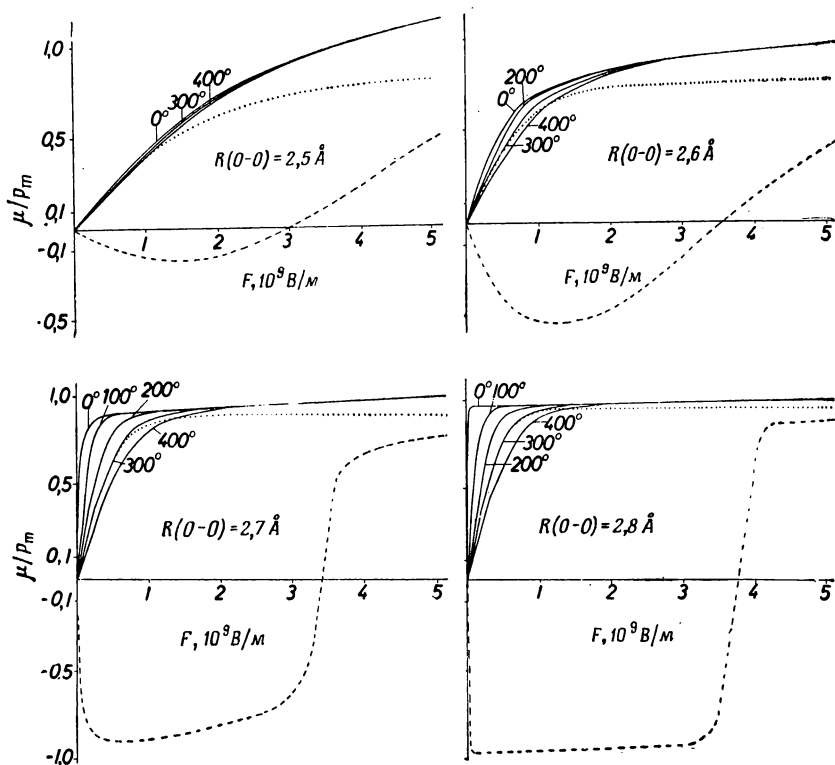


Рис. 121. Зависимость наведенного дипольного момента водородной связи от напряженности поля для разных расстояний О—О и при разных температурах (К). Дипольный момент дан в относительных единицах (по отношению к дипольному моменту ρ_m граничной структуры протона).
 --- дипольный момент для первого возбужденного состояния; туннельное приближение при температуре 300 K .

ция уже в какой-то степени несимметрична (рис. 119). Относительно большая поляризуемость в этом случае обусловлена тем, что протон еще может совершать туннельный переход в основном состоянии. Для полей с напряженностью около $2,5 \cdot 10^9 \text{ В/м}$ при расстояниях О—О $2,5$ и $2,6 \text{ \AA}$ поляризуемость водородной связи еще больше электронной поляризуемости. В этих случаях сдвиг зарядов в первом возбужденном состоянии в направлении поля гораздо больше, чем в основном состоянии. Как видно из рис. 119, в первом возбужденном состоянии протон еще может перейти во вторую яму. Однако должно быть выполнено следующее условие. Произведение напряженности поля на момент перехода должно быть сравнимо с разностью между уровнями энергии обоих состояний, так как

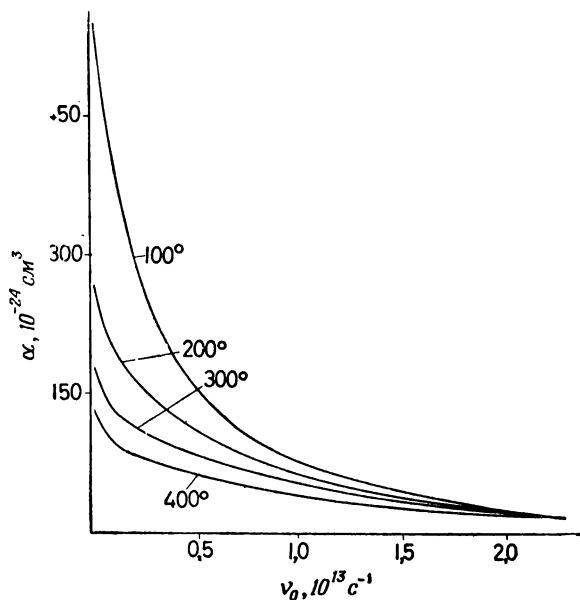


Рис. 122. Зависимость поляризуемости водородной связи от туннельной частоты при разных температурах (К).

только тогда вклад первого возбужденного состояния будет существенным по сравнению с вкладом основного состояния. При этом условии протон, находящийся в основном состоянии, может проникать через барьер во второй минимум, даже если последний сильно поднят; этим и объясняется относительно высокая поляризуемость.

Поляризуемость при более сильных полях тем больше, чем меньше расстояние О—О и выше температура. Для больших расстояний О—О поляризуемость наибольшая при слабых полях, когда потенциал симметричен, так как два низших уровня в этом случае расположены очень близко.

Сверхполяризуемость водородных связей

Нелинейная зависимость дипольного момента водородной связи от напряженности поля не может быть объяснена обычной поляризуемостью, и, следовательно, важную роль играет сверхполяризуемость [205]. Сверхполяризуемостью называется вторая производная дипольного момента по полю. В уравнении для дипольного момента при данном поле F_0 она обозначается величиной β .

$$\mu(F) = \mu(F_0) + \alpha(F - F_0) + \frac{1}{2}\beta(F - F_0)^2. \quad (10)$$

Необходимость наблюдения сверхполяризуемости нетрудно понять, так как при несимметричном потенциале водородная связь должна обладать разной поляризуемостью в прямом и обратном направлениях вдоль связи. Для описания такой поляризуемости требуется ввести нелинейную зависимость от поля, что и было сделано выше.

Зависимость сверхполяризуемости β от поля, а также от расстояния ΔV между потенциальными минимумами представлена на рис. 124.

Результат 140. Сверхполяризуемость в зависимости от напряженности поля проходит через максимум, который сдвигается в сторону меньших полей и одновременно становится острее, если расстояние О—О возрастает.

Такое поведение сверхполяризуемости нетрудно понять при рассмотрении зависимостей дипольного момента от

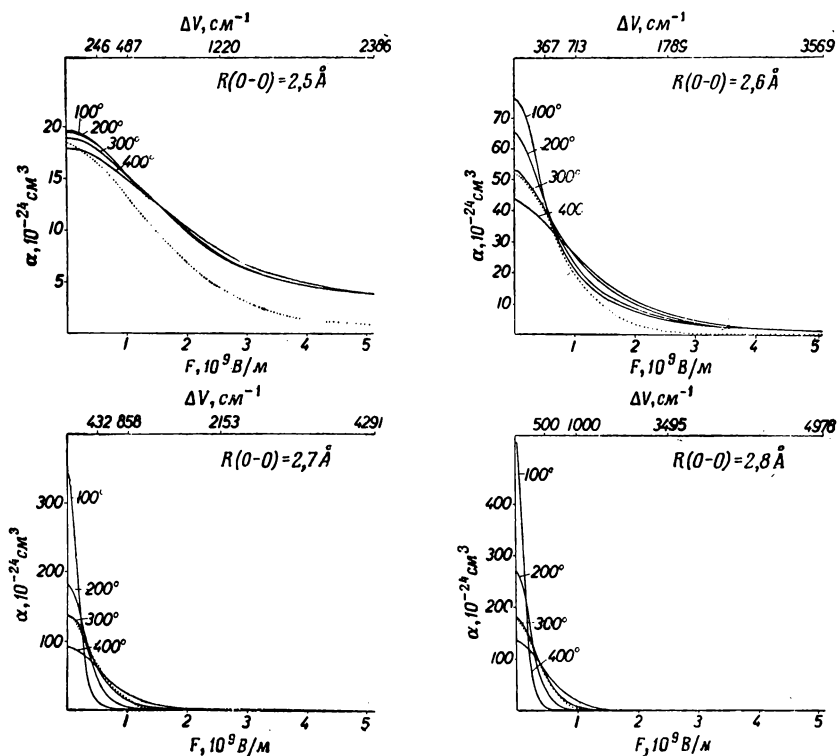


Рис. 123. Зависимость поляризуемости водородной связи от напряженности поля и от разности энергий ΔV между двумя минимумами для разных расстояний О—О и при разных температурах (К). Туннельное приближение при 300 К.

напряженности поля (рис. 121). При больших расстояниях, т. е. больших барьерах и малой туннельной частоте в невозмущенной потенциальной яме, достаточно слабого поля, чтобы вызвать почти полный сдвиг протона. Поэтому кривые поляризуемости на рис. 123 при больших расстояниях О—О быстро спадают, а сверхполяризуемость существенно отличается от 0 только в малом интервале в окрестности максимума. При малых расстояниях О—О уменьшение поляризуемости происходит только в случае сильных полей, но в меньшей степени и в большем интервале.

Зависимость общей энергии от расстояния между атомами кислорода

Зависимость общей энергии группы H_5O_2^+ в основном состоянии от расстояния О—О для полей разной напряженности приведена на рис. 125.

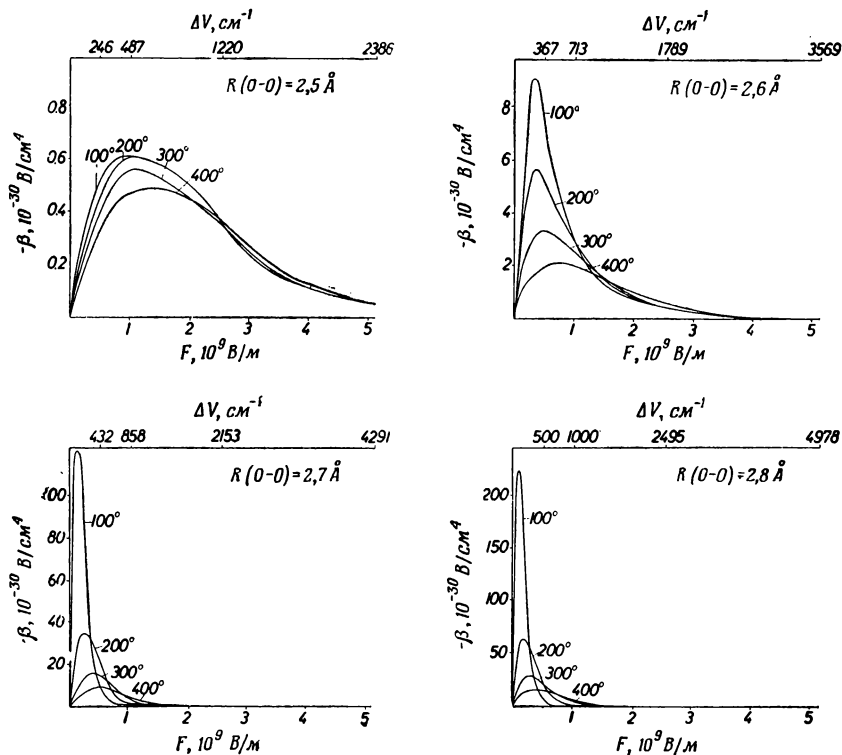


Рис. 124. Зависимость сверхполяризуемости водородной связи от напряженности поля и разности энергий ΔV между двумя минимумами для разных расстояний О—О и при разных температурах (K).

Результат 141. При увеличении напряженности поля энергия несколько меньше зависит от расстояния О—О. Вследствие уменьшения энергии под действием поля водородные связи

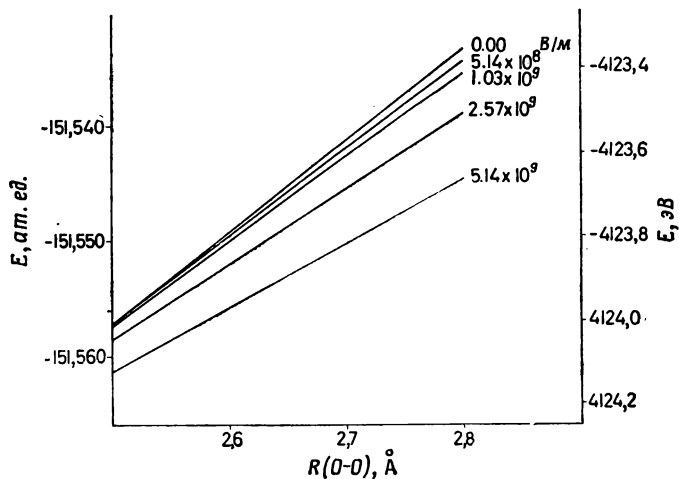


Рис. 125. Зависимость общей энергии водородной связи от расстояния О—О при разных значениях напряженности поля.

ослабляются, что приводит к сокращению времени жизни связи под влиянием полей соседних ионов.

Критика одномерного приближения

В проведенном рассмотрении не принималось во внимание, что движение протонов может зависеть от колебания О—О. Энергетическая поверхность для обоих типов колебаний схематически представлена на рис. 126. Здесь, как это обсуждалось в разд. V. 12. Б, предполагается, что минимум энергии находится на линии О—О, а водородная связь описывается потенциальной функцией с двумя минимумами. В гармоническом приближении два нормальных колебания происходят в ортогональных нормальных координатах, каждое в своем минимуме потенциальной энергии. Из рисунка следует, что каждое из этих колебаний является смешанным и включает в себя как колебание атома кислорода, так и колебание протона. В большинстве работ этот факт не учитывался. Батуев [206] впервые обсудил его, Хаас и Хорниг [57] сделали попытку учесть этот эффект усреднением по всем различным расстояниям. Братоз и Хадзи [53] формально учитывали это взаимодействие, вводя коэффициенты

ангармоничности, и этим объяснили уширение полосы при образовании водородных связей. Количественное рассмотрение этой задачи провели Маречал и Витковский [207]. Однако они предполагали, что колебание $O—O$ происходит слишком медленно по сравнению с колебанием протона, и использовали для описания движения последнего приближение Борна — Оппенгей-

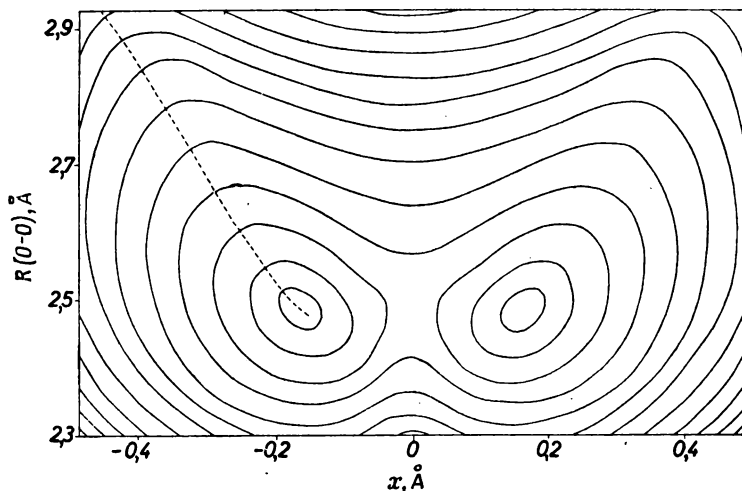


Рис. 126. Схематическое изображение потенциальной поверхности колебательного движения протона и колебаний $O—O$ в водородной связи.

мера. В этой работе потенциальная функция с двойным дном не рассматривалась, поэтому можно было считать колебание протона гармоническим.

Строгое рассмотрение взаимодействия колебаний $O—O$ и протона требует решения задачи в двухмерном приближении. Первая попытка такого рассмотрения для данной аналитической потенциальной поверхности была сделана Сингом и Вудом [208]. Оказалось, что пока на потенциальной поверхности имеется два минимума, в системе не должно произойти никаких изменений, которые бы могли существенно повлиять на поляризуемость.

V. 12.В. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Несимметричные потенциальные функции, изображенные на рис. 119, могут служить моделями водородных связей между разными группами, так как внешнее поле приводит к возникновению такой потенциальной функции, которая может существо-

вать в связи $\text{AH}^+ \cdots \text{B}$. Чтобы получить поляризуемость этих связей, нужно сдвинуть начало координат на рис. 123 в точку $F = F_0$.

Результат 142. Для потенциальной ямы с двойным дном и асимметрией, соответствующей наложению поля $F_0 = 10^9$ В/м, поляризуемость при комнатной температуре действительно имеет низкое значение, однако она еще приблизительно на порядок больше величины обычной электронной поляризуемости. Если асимметрия еще больше, так что точка перегиба или второй минимум в потенциальной яме находится близко к первому возбужденному уровню (как, например, для расстояний $\text{O} \cdots \text{O}$ 2,5 и 2,6 Å и поля $F_0 = 2,5 \cdot 10^9$ В/м), то и в этих случаях поляризуемость водородной связи больше обычной электронной поляризуемости.

Поляризуемость несимметричных связей изменяется в обоих направлениях по-разному, что обусловлено асимметрией потенциальной функции. Силы между асимметричными водородными связями имеют такую же природу, как и в случае симметричных водородных связей, хотя последние сильнее. Следовательно, силы между этими связями не могут привести к непрерывному поглощению в растворах, но они вызывают большее или меньшее уширение полос NH -валентных колебаний водородных связей (см. разд. V.15).

V. 13. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ БОЛЬШОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Исключительно высокая поляризуемость рассматриваемых водородных связей вызывает различные эффекты взаимодействия. Во-первых, электрические поля анионов и диполей молекул сольватирующей среды вблизи этих водородных мостиков поляризуют их очень сильно; это есть так называемое диполь-индуцированное взаимодействие. Во-вторых, эти связи оказывают друг на друга взаимное влияние, поскольку между туннельными протонами действуют протонные дисперсионные силы [210]. В-третьих, переходы протона в этих водородных связях взаимодействуют с низкочастотными колебаниями, в особенности с низкочастотными межмолекулярными колебаниями. Эти три эффекта не независимы, однако мы будем рассматривать их отдельно. Соответствующие расчеты будут опубликованы [209].

V. 13.A. ДИПОЛЬ-ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

На рис. 112 и 120 показаны зависимости энергетических уровней туннельных протонов от внешнего электрического поля.

Результат 143. Поле, создаваемое анионами вблизи водородной связи с туннельным протоном, имеет величину $1 \cdot 10^8$ — $2,5 \cdot 10^9$ В/м. Расщепление нижних энергетических уровней, обусловленное действием такого поля, может достигать 1000 см^{-1} . Основной уровень под влиянием поля понижается. Это показывает, что диполь-индуцированное взаимодействие ионов и дипольных полей сольватных молекул с туннельными протонами существует и оно проявляется в силе притяжения между взаимодействующими элементами.

V.13.B. ПРОТОННЫЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ СИЛЫ МЕЖДУ ВОДОРОДНЫМИ МОСТИКАМИ

Рассмотрим взаимодействие туннельных протонов друг с другом как взаимодействие двух водородных мостиков, находящихся рядом. На рис. 127 представлена одна протонная

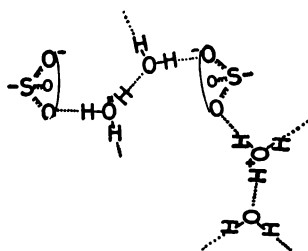


Рис. 127. Граничная структура двух избыточных протонов для полистирол-сульфоновой кислоты.

граничная структура для двух туннельных избыточных протонов. При переходе одного избыточного протона от одного граничного положения к другому электрическое поле в окружающей среде изменяется. Под влиянием этого поля потенциал в точке расположения другого протона изменяется, с одной стороны, непосредственно и, с другой стороны, косвенно, за счет перераспределения электронов в системе аниона. Переход другого протона от одной граничной структуры к другой сопровождается точно такими же явлениями. Существенно при этом, что центр заряда смещается больше, чем центр ядра туннельного протона, поскольку движение протона приводит к значительному смещению отрицательного заряда в противоположном направлении. Флуктуация поля, однако, определяется смещением центров зарядов, а не водородных ядер.

В результате соседние легко поляризуемые водородные связи с туннельными протонами находятся под влиянием этих флуктуирующих полей. Сила взаимодействия зависит от рас-

стояния между водородными связями, через которые протоны совершают туннельный переход, а также их взаимной ориентации. Если указанные характеристики распределены случайно, то возникает много близких по величине энергетических уровней, которые в случае сильного взаимодействия превращаются в энергетическую полосу. Описанные силы, возникающие за счет избыточных туннельных протонов, и являются причиной непрерывного поглощения при условии, конечно, что это взаимодействие достаточно велико. Ниже мы проведем оценку величины этих сил с помощью теории возмущений [210].

1) Сдвиг энергетических уровней

Рассмотрим два протона, совершающих туннельные переходы через водородные связи (рис. 127). Представим энерге-

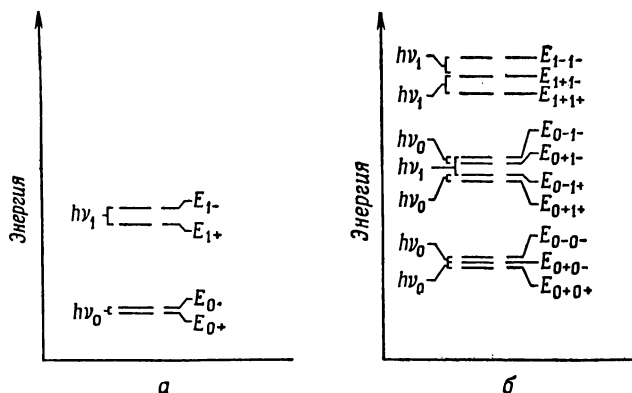


Рис. 128. Схема энергетических уровней.

а — симметричный водородный мостик с туннельным протоном. *б* — система двух симметричных водородных мостиков с туннельными протонами (в предположении, что последние не взаимодействуют).

тическую схему этой системы, предполагая вначале, что взаимодействие между этими связями отсутствует. В таком случае энергия системы равна сумме энергий двух протонов в отдельных водородных связях. Мы будем считать, что туннельный эффект только расщепляет уровни; при этом величина расщепления меньше, чем расстояние между невозмущенными уровнями E_{1+} и E_{0-} , т. е.

$$\nu_0 \text{ и } \nu_1 \ll \frac{E_{1+} - E_{0-}}{h}, \quad (1)$$

где ν_0 и ν_1 — частоты туннельных переходов (см. рис. 64, б). Исходя из этого предположения, мы получим набор энергетических уровней, показанный на рис. 128. На диаграмме $0+0$ —

обозначает, что один протон находится в состоянии ψ_{0+} , другой в состоянии ψ_{0-} ; индекс $1+1+$ обозначает, что оба протона находятся в возбужденном состоянии с квантовым числом $1+$. Последнее состояние крайне маловероятно при обычных условиях.

Система из двух водородных связей (рис. 128) характеризуется 10 энергетическими уровнями, если рассматривать протоны в основном и первом возбужденном состояниях. Всего же имеется $4 \times 4 = 16$ состояний, однако некоторые уровни дважды вырождены. В дальнейшем мы будем всегда иметь в виду, что

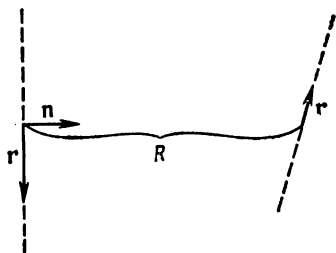


Рис. 129. Геометрия пары водородных мостиков.

— — — направление мостиков; \mathbf{r} — вектор протона в мостике (начало вектора находится в середине мостика); \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей середины мостиков; R — расстояние между серединами водородных мостиков.

при взаимодействии между водородными связями это вырождение снимается.

Соответствующие волновые функции системы представляют собой произведения волновых функций отдельных протонов; например, для группы нижних состояний

$$\begin{aligned} &\psi_{0+}(\mathbf{r}_1) \psi_{0+}(\mathbf{r}_2), \quad \psi_{0-}(\mathbf{r}_1) \psi_{0-}(\mathbf{r}_2), \\ &\psi_{0+}(\mathbf{r}_1) \psi_{0-}(\mathbf{r}_2) \quad \text{и} \quad \psi_{0-}(\mathbf{r}_1) \psi_{0+}(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — векторы, определяющие положение протонов (рис. 129). Не обязательно делать волновые функции антисимметричными, поскольку при обычных условиях они не перекрываются.

Ниже мы увидим, насколько велико влияние, которое оказывает взаимодействие между водородными связями на энергетические уровни. Рассмотрим нейтральные группы, как показано на рис. 127. В данном случае следует учесть в качестве аддитивного члена только кулоновское отталкивание.

Прежде всего мы должны определить оператор взаимодействия. Для этого рассмотрим кулоновское взаимодействие между зарядовым распределением двух водородных мостиков как взаимодействие между мультиполями [211]. Поскольку группы, содержащие водородные связи с туннельными протонами, в целом электрически нейтральны, первый неравный нулю член в выражении (3) представляет собой диполь-дипольное взаи-

модействие. Пренебрегая взаимодействиями мультиполей высших порядков, мы получим

$$W = \frac{1}{e} \frac{e^2}{R^3} [r_1 r_2 - 3 (r_1 n) (r_2 n)], \quad (3)$$

где \mathbf{n} — вектор в направлении линии, соединяющей средние точки центров водородных мостиков (рис. 129); e — элементарный заряд и ϵ — диэлектрическая проницаемость среды между туннельными протонами.

При расчете собственных значений энергии мы считаем взаимодействие возмущением. Тогда, согласно теории возмущений [212], можно записать интегралы

$$\int \int \psi_\alpha^*(r_1) \psi_\beta^*(r_2) W(r_1, r_2) \psi_\gamma(r_1) \psi_\delta(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 = \langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle. \quad (4)$$

Волновые функции мы записываем для краткости $\alpha\beta$ или $\gamma\delta$, что означает принадлежность определенным квантовым числам, например, $0+0-$. Эти интегралы представляют собой элементы матрицы W_{ik} ($i = \alpha\beta$ и $k = \gamma\delta$) оператора взаимодействия W (3) между состояниями невозмущенной системы (2).

Расчет собственных значений возмущенной системы существенно упрощается, если матрица имеет много нулевых элементов. Ввиду свойств симметрии оператора возмущения

$$W(r_1, r_2) = -W(-r_1, r_2) = -W(r_1, -r_2) \quad (5)$$

мы имеем

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = 0, \text{ если } P_\alpha = P_\gamma \text{ или } P_\beta = P_\delta, \quad (6)$$

т. е. когда совпадают четности P состояний α и γ или β и δ соответственно.

Действительно,

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = \int \int \psi_\alpha^*(r_1) \psi_\beta^*(r_2) W(r_1, r_2) \psi_\gamma(r_1) \psi_\delta(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Если переменную интегрирования r_1 заменить на $-r_1$, то

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = \int \int \psi_\alpha^*(-r_1) \psi_\beta^*(r_2) W(-r_1, r_2) \psi_\gamma(-r_1) \psi_\delta(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Согласно определению четности и условию (5), имеем

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = -P_\alpha P_\gamma \langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle,$$

а поскольку $P_\alpha P_\gamma$ всегда $+1$ при $P_\alpha = P_\gamma$, то отсюда и получаем приведенный выше результат.

На основании свойств симметрии (5) также имеем

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = 0, \text{ если } P_\alpha P_\beta \neq P_\gamma P_\delta, \quad (7)$$

т. е. члены матрицы взаимодействия, включающие два состояния с разной четностью, равны нулю.

Обычное уравнение Рэлея — Шредингера теории возмущений для невырожденных состояний [211] в нашем случае нельзя использовать, поскольку ряды сходятся недостаточно быстро в зависимости от расстояний между водородными мостиками. Плохая сходимость объясняется тем, что многие энергетические уровни находятся на близком расстоянии один от другого (рис. 128). Таким образом, мы будем применять теорию возмущений для приближенно вырожденных состояний [213]. При этом невырожденный случай превращается в вырожденный путем деления оператора возмущения на части таким образом, чтобы группы энергетических термов соответствовали вырожденным уровням. Это можно сделать, прибавив к собственным значениям E_i^0 невозмущенной системы такие величины D_i , чтобы для каждой группы термов $E_i^0 + D_i$ стало равным E^0 — величине, не зависящей от i . Для сохранения общего гамильтониана системы нужно точно такие же величины D_i вычесть из диагональных элементов W_{ii} матрицы возмущения. Таким образом, будет получена новая матрица возмущения с элементами

$$W'_{ii} = W_{ii} - D_i \quad \text{и} \quad W'_{ik} = W_{ik} \quad (i \neq k). \quad (8)$$

Если теперь провести расчет возмущений для вырожденных состояний в первом приближении для каждой отдельной группы термов, то мы получим вековое уравнение с детерминантом $m \times m$, где m — степень вырождения, соответствующая числу состояний в каждой отдельной группе термов [211].

$$\begin{vmatrix} E^0 + W'_{11} - E & W'_{12} & \dots & W'_{1m} \\ W'_{21} & E^0 + W'_{22} - E & \dots & W'_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ W'_{m1} & W'_{m2} & \dots & E^0 + W'_{mm} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Учитывая равенство $E_i^0 + D_i = E^0$ и условие (8), имеем

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + W_{11} - E & W_{12} & \dots & W_{1m} \\ W_{21} & E_2^0 + W_{22} - E & \dots & W_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ W_{m1} & W_{m2} & \dots & E_m^0 + W_{mm} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Эта процедура приводит к тому, что детерминант полного векового уравнения, корни которого в точности равны собственным значениям энергии, в первом приближении распадается на ряд детерминантов меньшего порядка, как это показано схематически:

$$\begin{vmatrix} \text{штрихованная} & 0 & 0 \\ 0 & \text{штрихованная} & 0 \\ 0 & 0 & \text{штрихованная} \end{vmatrix} = 0$$

Точность приближения определяется величиной возмущения относительно расстояния между энергетическими группами уровней.

Мы увидим, что вследствие симметрии оператора возмущения всегда остается только простейший детерминант 2-го порядка:

$$\begin{vmatrix} E_a^0 - E + W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & E_b^0 - E + W_{bb} \end{vmatrix} = 0, \quad (12)$$

который в каждом случае имеет два решения

$$E_{a,b} = \frac{E_a^0 + E_b^0}{2} + \frac{W_{aa} + W_{bb}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_a^0 - E_b^0 + W_{aa} - W_{bb}}{2}\right)^2 + |W_{ab}|^2}. \quad (13)$$

В пределе при $W=0$ мы получаем два значения энергии E_a и E_b . В частном случае

$$W_{aa} = W_{bb} \quad (14)$$

под влиянием возмущения получаем сдвиг уровней

$$\Delta E_a = E_a - E_a^0 = -\frac{E_a^0 - E_b^0}{2} + W_{aa} + \sqrt{\left(\frac{E_a^0 - E_b^0}{2}\right)^2 + |W_{ab}|^2}, \quad (15)$$

$$\Delta E_b = E_b - E_b^0 = +\frac{E_a^0 - E_b^0}{2} + W_{aa} - \sqrt{\left(\frac{E_a^0 - E_b^0}{2}\right)^2 + |W_{ab}|^2}. \quad (16)$$

Сдвиг и расщепление нижней группы уровней

Нижняя группа уровней описывается четырьмя функциями состояний (2). Вековой детерминант этой группы имеет 4-й порядок. Так как первые два состояния (2) симметричны, а вторые антисимметричны, то, согласно условию (7), все матричные элементы для взаимодействия состояний с разной симметрией равны нулю, в результате общий детерминант распадается на два детерминанта 2-го порядка типа (12). Каждый из них можно диагонализировать отдельно, т. е. сдвиг уровней E_{0+0+} и E_{0-0-} можно рассчитать независимо от расщепления терма E_{0+0-} .

Термы E_{0+0+} и E_{0-0-} . Из выражений (15) и (16) получаем

$$\Delta E_{0+0+} = h\nu_0 - \sqrt{(h\nu_0)^2 + |\langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle|^2}, \quad (17)$$

$$\Delta E_{0-0-} = -h\nu_0 + \sqrt{(h\nu_0)^2 + |\langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle|^2}, \quad (18)$$

поскольку $E_a^0 - E_b^0 = E_{0-0-}^0 - E_{0+0+}^0 = 2h\nu_0$ (рис. 128).

Далее,

$$W_{aa} = \langle 0-0- | W | 0-0- \rangle,$$

$$W_{bb} = \langle 0+0+ | W | 0+0+ \rangle.$$

Согласно условию (6), эти матричные элементы равны нулю, при этом условие (14) также выполняется.

Теперь необходимо вычислить матричный элемент $\langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle$, соответствующий оператору взаимодействия W , который описывается выражением (3). Мы имеем:

$$\begin{aligned} & \langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle = \\ & = \frac{1}{e} \frac{e^2}{R^3} \int \int \psi_{0+}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{0+}^*(\mathbf{r}_2) [\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_1 \mathbf{n})(\mathbf{r}_2 \mathbf{n})] \psi_{0-}(\mathbf{r}_1) \psi_{0-}(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (19)$$

В этом выражении мы используем разумные значения волновых функций

$$e\psi_{0+}(\mathbf{r}) \psi_{0-}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (20)$$

тогда матричный элемент примет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle = \\ & = \frac{1}{eR^3} \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) [\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_1 \mathbf{n})(\mathbf{r}_2 \mathbf{n})] d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (21)$$

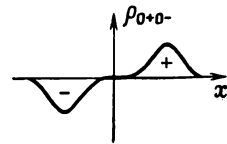
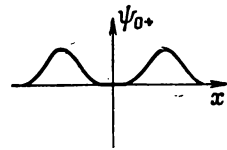
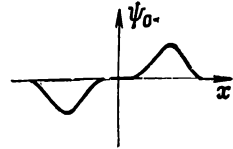
Величину $\rho(\mathbf{r})$ в выражении (20) можно рассматривать как зарядовую плотность. Таким образом, матричные элементы представляют собой взаимодействие распределений зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$ и $\rho(\mathbf{r}_2)$. Эти распределения в направлении водородной связи изображены на рис. 130. Величины зарядов $-\frac{e}{2}$ и $+\frac{e}{2}$ расположены по обе стороны потенциального

барьера. Для оценки матричного элемента мы можем заменить непрерывное распределение зарядов точечными зарядами $-\frac{e}{2}$ и $+\frac{e}{2}$, расположенными при $x = -\frac{d}{2}$ и $x = +\frac{d}{2}$, где $\frac{d}{2}$ — удаление центров зарядов от середины водородного мостика. Теперь мы можем аппроксимировать матричный элемент диполь-дипольным взаимодействием этих эквивалентных точечных зарядов. Следовательно, искомое взаимодействие соответствует взаимодействию двух диполей \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 величиной $p = ed/2$, направленных вдоль осей водородных связей и расположенных в центре связей. Мы получаем

$$\langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle = \frac{1}{eR^3} [\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \mathbf{n})(\mathbf{p}_2 \mathbf{n})]. \quad (22)$$

Соответственно величина матричного элемента зависит от положения центров зарядов в отдельных граничных структурах

Рис. 130. Волновые функции протона ψ_{0+} и ψ_{0-} в водородных связях и плотность заряда ρ_{0+0-} для состояния $\psi_{0+}\psi_{0-}$.



протона (рис. 89, 98) и взаимной ориентации водородных связей. Будем характеризовать ориентационную зависимость в формуле (22) фактором g :

$$g = \frac{1}{p^2} [\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \mathbf{n})(\mathbf{p}_2 \mathbf{n})], \quad (23)$$

тогда выражение (22) можно записать более кратко

$$\langle 0+0+ | W | 0-0- \rangle = \frac{p^2}{e} \frac{g}{R^3} \quad (24)$$

при $-2 < g < +2$ (25)

Подставляя выражение (24) в формулы (17) и (18), получим для сдвигов энергетических термов следующие формулы:

$$\Delta E_{0+0+} = h\nu_0 \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{p^2}{e h \nu_0} \frac{g}{R^3} \right)^2} \right], \quad (26)$$

$$\Delta E_{0-0-} = -h\nu_0 \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{p^2}{e h \nu_0} \frac{g}{R^3} \right)^2} \right]. \quad (27)$$

Оценим p . При этом следует иметь в виду, что, когда протон совершает туннельный переход, центр заряда смещается гораздо сильнее, чем протон, поскольку в противоположном направлении происходит значительный сдвиг электронов, как показано в разд. V. 12. Таким образом, мы будем считать, что центр заряда смещается на $1,5 \text{ \AA}$.

Мы приняли для ϵ значение между ϵ_∞ и n^2 , поскольку колебания поля, обусловленные туннельными переходами, происходят быстро, и диполи воды не успевают на них реагировать. Зависимость между ϵ и ν_0 обсуждается в следующем разделе. Диэлектрическая проницаемость воды в микроволновом диапазоне равна $5,25$ (это среднее значение, взятое по работам разных авторов [214]), квадрат показателя преломления $n^2 = 1,78$ [215—217]. На этом основании мы будем использовать при вычислениях значение диэлектрической проницаемости среды $\epsilon = 4$.

Частота туннельных переходов не может быть много меньше, чем частота деформационных колебаний групп « H_3O^+ » и H_2O , так как полосы группы « H_3O^+ » не наблюдаются, а молекула воды сохраняет свою индивидуальность как колебательная система (результаты 96 и 98). В соответствии с этим мы провели расчеты для туннельной частоты: $\nu_0 = 3 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ ($\bar{\nu}_0 = 100 \text{ см}^{-1}$). На рис. 131 представлены рассчитанные величины для E_{0+0+} и E_{0-0-} в зависимости от R . При расчете величина g была взята максимальной, равной 2.

Результат 144. При взаимодействии туннельных протонов уровень энергии E_{0+0+} туннельных протонов понижается, а уровень E_{0-0-} повышается на такую же величину. Если расстояние между туннельными протонами $4\text{--}5 \text{ \AA}$, то величина этого сдвига равна приблизительно 500 см^{-1} .

Поведение вырожденного уровня E_{0+0-} . Вследствие вырождения вместо простых произведений

$$\psi_{0+}(r_1)\psi_{0-}(r_2) \quad \text{и} \quad \psi_{0-}(r_1)\psi_{0+}(r_2)$$

нужно воспользоваться взаимно ортогональными линейными комбинациями этих состояний [211]. Если выбрать симметричную (индекс s) и антисимметричную (индекс a) линейные комбинации

$$\begin{aligned} \psi_{0+0-,s}(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{0+}(r_1)\psi_{0-}(r_2) + \psi_{0-}(r_1)\psi_{0+}(r_2)], \\ \psi_{0+0-,a}(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{0+}(r_1)\psi_{0-}(r_2) - \psi_{0-}(r_1)\psi_{0+}(r_2)], \end{aligned} \quad (28)$$

то недиагональные элементы детерминантов векового уравнения будут равны нулю. Это следует из симметрии оператора возмущения [см. выражение (3)].

$$W(r_1, r_2) = W(r_2, r_1), \quad (29)$$

Следовательно, элементы матрицы W для состояний с разной симметрией исчезают

$$\langle \alpha\beta, s | W | \gamma\delta, a \rangle = 0. \quad (30)$$

Доказательство:

Пусть

$$W_{sa} = \int \int \psi_s(r_1, r_2) W(r_1, r_2) \psi_a(r_1 r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

есть произвольно выбранный матричный элемент взаимодействия между симметричным и антисимметричным состояниями, в котором постоянные интегрирования можно поменять местами

$$W_{sa} = \int \int \psi_s(r_2, r_1) W(r_2, r_1) \psi_a(r_2, r_1) d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Однако вследствие симметрии ψ_s и W [см. выражение (29)] и антисимметрии ψ_a выражение в целом при замене r_1 на r_2 меняет знак. В результате $W_{sa} = -W_{sa} = 0$.

В частности,

$$W_{ab} = \langle 0+0-, s | W | 0+0-, a \rangle = 0.$$

Таким образом, согласно (12), расщепление уровня E_{0+0-} на два происходит со сдвигом

$$\begin{aligned} \Delta E_{0+0-, \frac{s}{a}} &= \left\langle 0+0-, \frac{s}{a} | W | 0+0-, \frac{s}{a} \right\rangle = \\ &= \langle 0+0- | W | 0+0- \rangle \pm \langle 0+0- | W | 0-0+ \rangle. \end{aligned} \quad (31)$$

При этом преобразовании использовано равенство

$$\left\langle \alpha\beta, \frac{s}{a} | W | \gamma\delta, \frac{s}{a} \right\rangle = \langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle \pm \langle \alpha\beta | W | \delta\gamma \rangle, \quad (32)$$

которое следует из выражений (28) и условия

$$\langle 0+0- | W | 0+0- \rangle = 0,$$

вытекающего из выражения (6). Следовательно, расщепление уровня E_{0+0-} определяется выражением

$$\Delta E_{0+0-} = \pm \langle 0+0- | W | 0-0+ \rangle. \quad (33)$$

Подстановка в эту формулу величины матричного элемента W , которая была оценена в (24), дает

$$\Delta E_{0+0-} = \pm \frac{p^2}{\epsilon} \frac{g}{R^3} = \pm 8,1 \frac{g}{R^3} [\text{эВ}]^*, \quad (34)$$

где R имеет размерность \AA , а p и ϵ взяты такими же, как при численных расчетах по формулам (26) и (27). Расщепление энергетических уровней показано на рис. 131.

* $1 \text{ эВ} = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (в единицах СИ). — *Прим. ред.*

Результат 145. Вырождение уровня энергии E_{0+0-} туннельных протонов снимается при их взаимодействии. Когда расстояние между туннельными протонами уменьшается, уровень расщепляется. Расщепление приблизительно в два раза больше сдвига уровней E_{0+0+} и E_{0-0-} .

Сдвиг и расщепление верхней группы уровней

Верхняя группа уровней (рис. 128) включает уровни E_{0+1+} , E_{0-1+} , E_{0+1-} и E_{0-1-} . Они характеризуются тем, что один протон находится в каждом из двух состояний с квантовыми числами 0 и 1. Все эти состояния дважды вырождены, поскольку в возбужденном состоянии может находиться каждый из двух протонов. Общий детерминант векового уравнения имеет 8-й порядок, он распадается на два детерминанта 4-го порядка, один из которых описывает термы с одинаковой четностью E_{0+1+} и E_{0-1-} , а другой — с разной четностью E_{0-1+} и E_{0+1-} . Вследствие симметрии оператора возмущения (29) эти детерминанты в свою очередь распадаются на два простых детерминанта 2-го порядка, если волновые функции выбраны в виде симметричной и антисимметричной линейных комбинаций аналогично (28). Для этих простых детерминантов мы можем снова использовать выражения (15) и (16), если выполнено условие (14). В табл. 18 приведены все значения, необходимые для проведения оценок изменения энергетических уровней. Величины, указанные в столбце 4, графически представлены на рис. 128; для расчета величин последних трех столбцов мы использовали равенства (30) и (6).

Заметим, что для состояний с (+)-четностью выполняется условие (14). Для состояний с (—)-четностью это условие вы-

Величины, необходимые для оценки сдвигов

a	b	Четность	$E_a^0 - E_b^0$
1	2	3	4
$0-1-, s$	$0+1+, s$	+	$h(v_1 + v_0)$
$0-1-, a$	$0+1+, a$	+	$h(v_1 + v_0)$
$0+1-, s$	$0-1+, s$	—	$h(v_1 - v_0)$
$0+1-, a$	$0-1+, a$	—	$h(v_1 - v_0)$

полняется приближенно, как мы увидим при оценке величин матричных элементов [см. абзац, следующий за выражением (37)]. В результате для сдвига и расщепления ΔE уровней верхней группы мы получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{0+1+} &= + \frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2} - \\ &- \sqrt{\left(\frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2}\right)^2 + |\langle 0-1- | W | 0+1+ \rangle \pm \langle 0-1- | W | 1+0+ \rangle|^2}, \\ \Delta E_{0-1-} &= - \frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2} + \\ &+ \sqrt{\left(\frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2}\right)^2 + |\langle 0-1- | W | 0+1+ \rangle \pm \langle 0-1- | W | 1+0+ \rangle|^2}, \\ \Delta E_{0-1+} &= + \frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2} \pm \\ &\pm \langle 0+1- | W | 1-0+ \rangle - \sqrt{\left(\frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2}\right)^2 + |\langle 0+1- | W | 0-1+ \rangle|^2}, \\ \Delta E_{0+1-} &= - \frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2} \pm \\ &\pm \langle 0+1- | W | 1-0+ \rangle + \sqrt{\left(\frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2}\right)^2 + |\langle 0+1- | W | 0-1+ \rangle|^2}. \end{aligned}$$

Теперь мы должны оценить матричные элементы. Положим, что

$$\begin{aligned} e\psi_\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_\gamma(\mathbf{r}_1) &= \rho_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1), \\ e\psi_\beta(\mathbf{r}_2) \psi_\delta(\mathbf{r}_2) &= \rho_{\beta\delta}(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (36)$$

Тогда матричные элементы примут следующий вид:

$$\langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle = \frac{1}{\varepsilon R^3} \int \int \rho_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1) \rho_{\beta\delta}(\mathbf{r}_2) W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (37)$$

Таблица 18

энергетических уровней по формулам (15) и (16)

W_{aa}	W_{bb}	W_{ab}
5	6	7
0	0	$\langle 0-1- W 0+1+ \rangle$ $+ \langle 0-1- W 1+0+ \rangle$
0	0	$\langle 0-1- W 0+1+ \rangle$ $- \langle 0-1- W 1+0+ \rangle$
$\langle 0+1- W 1-0+ \rangle$ $- \langle 0+1- W 1-0+ \rangle$	$\langle 0-1+ W 1+0- \rangle$ $- \langle 0-1+ W 1+0- \rangle$	$\langle 0+1- W 0-1+ \rangle$ $\langle 0+1- W 0-1+ \rangle$

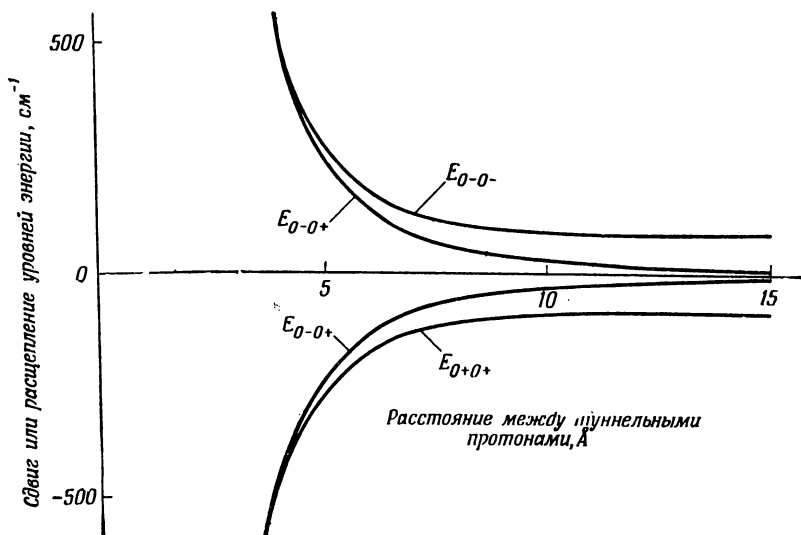
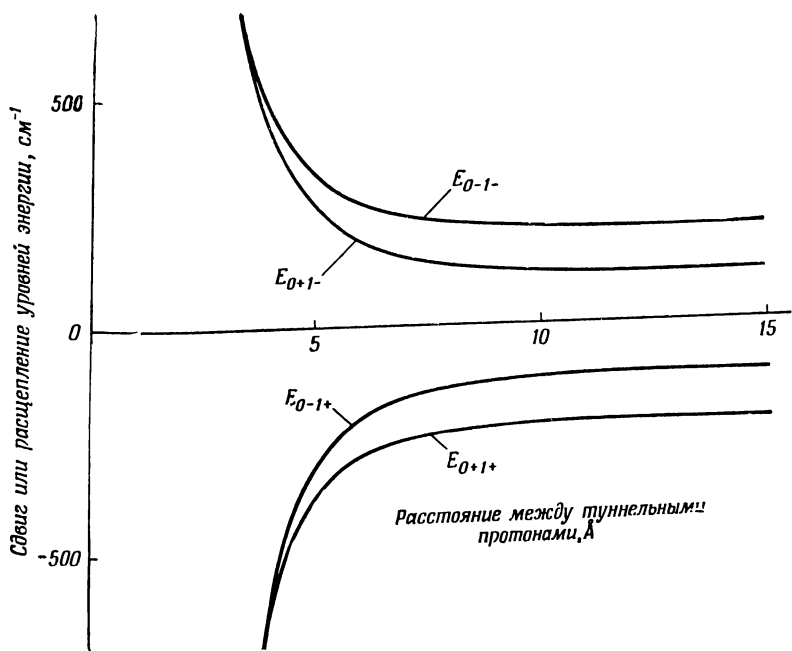


Рис. 131. Сдвиг и расщепление ΔE энергетических термов туннельных протонов в зависимости от расстояния между средними точками водородных мостиков.

Величины (36) мы опять можем рассматривать как распределение зарядов. Матричный элемент тогда представляет диполь-дипольное взаимодействие $\rho(r_1)$ и $\rho(r_2)$. Вид волновых функций и распределение зарядовой плотности схематически

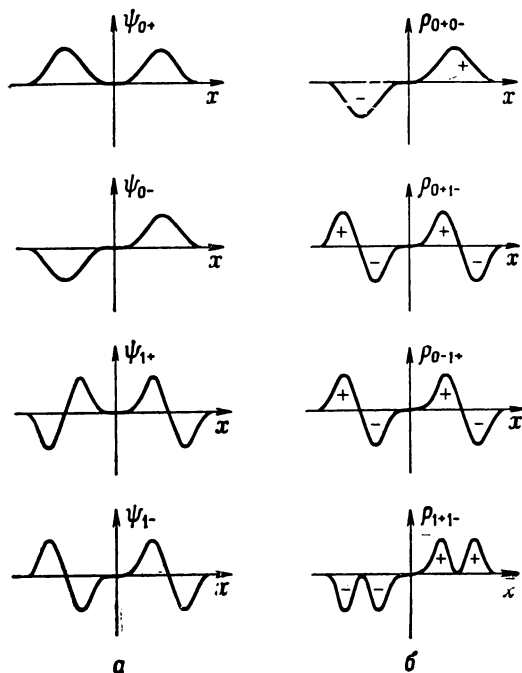


Рис. 132. Волновые функции ψ_a , ψ_b , ψ_γ , ψ_δ (сверху вниз) протонов в водородных мостиках (а) и соответствующие переходам зарядовые плотности (б).

изображены на рис. 132. Рисунок показывает, что дипольные моменты зарядовой плотности ρ_{1+1-} и ρ_{0+0-} приблизительно равны и что дипольные моменты ρ_{0+1-} и ρ_{0-1+} значительно меньше ρ . Следовательно, два последних дипольных момента можно не учитывать. Это вполне допустимо, потому что при расчете сдвига термов нижних групп уровней следовало иметь в виду, что при туннельном переходе центр заряда смещается гораздо сильнее, чем протон. В таком приближении величина

расщепления термов меньше их сдвига.

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{0+1+} &= + \frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2} - \sqrt{\left(\frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2}\right)^2 + \frac{p^4 g^2}{\varepsilon^2 R^6}}, \\
 \Delta E_{0-1-} &= - \frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2} + \sqrt{\left(\frac{h(\nu_0 + \nu_1)}{2}\right)^2 + \frac{p^4 g^2}{\varepsilon^2 R^6}}, \\
 \Delta E_{0-1+} &= + \frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2} - \sqrt{\left(\frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2}\right)^2 + \frac{p^4 g^2}{\varepsilon^2 R^6}}, \\
 \Delta E_{0+1-} &= - \frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2} + \sqrt{\left(\frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{2}\right)^2 + \frac{p^4 g^2}{\varepsilon^2 R^6}}.
 \end{aligned} \tag{38}$$

Мы приняли $\nu_1 = 10^{13}$ Гц, что соответствует 333 см^{-1} . Величина сдвига ΔE уровней нижней группы, рассчитанная при этих предположениях в зависимости от R , представлена на рис. 131.

Результат 146. Некоторые из энергетических уровней верхней группы под влиянием взаимодействия туннельных протонов поднимаются выше, другие понижаются. Величины сдвигов равны приблизительно 500 см^{-1} при расстоянии между туннельными протонами $4\text{--}5 \text{ \AA}$ (рис. 131).

2) Протонные и дефект-протонные дисперсионные силы

Уровень E_{0+0+} , который предпочтительно занимают туннельные протоны, при их взаимодействии друг с другом понижается (результат 144). На этом основании мы можем сделать следующие выводы.

Результат 147. Группы туннельных протонов притягивают друг друга. Силы притяжения между туннельными протонами, называемые протонными или дефект-протонными дисперсионными силами, подобны по своей природе силам Ван-дер-Ваальса. Физический смысл этих сил станет понятным, если учесть, что их действие непосредственно связано с туннельными переходами протонов.

Чтобы оценить значение протонных дисперсионных сил, мы сравним их с дисперсионными силами между атомами ртути*.

Результат 148. При расстоянии между атомами ртути $3,5 \text{ \AA}$ дисперсионная сила по Лондону [222] равна $0,15 \text{ эВ/\AA}$ **. При этом же расстоянии между центрами водородных мостиков дисперсионная сила протонов будет равна $0,08 \text{ эВ/\AA}$. Видно, что эти силы сравнимы с дисперсионными силами между атомами ртути, несмотря на то что расчет проводили для ртути в вакууме, тогда как туннельные протоны взаимодействуют в среде с $\varepsilon = 4$. Таким образом, протонные дисперсионные силы зна-

* О вандерваальсовых силах см. в работах [218—229].

** $1 \text{ эВ} = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (в единицах СИ).

чительно больше других межмолекулярных сил. Поэтому весьма вероятно, что H^+ -гидратированные анионные группы в растворах кислот объединяются в пары. То же относится к OH^- -гидратированным катионным группам в растворах щелочей. Протонные дисперсионные силы противодействуют электростатическому отталкиванию протонов. Эти силы относительно сильнее электрических сил, потому что диэлектрическая проницаемость для протонных дисперсионных сил определяется значением, соответствующим частоте туннельных переходов, тогда как напряженность поля электростатических сил связана с существенно большим статическим значением диэлектрической проницаемости.

3) Зависимость протонных дисперсионных сил от туннельной частоты

Из выражения (26) разд. V. 13. Б(1) следует, что протонные дисперсионные силы зависят от частоты туннельного перехода. Помимо этого прямого влияния, существенна также зависимость от диэлектрической проницаемости [230].

Процесс перестройки в сетке водородных связей сольватной структуры определяет частотную зависимость диэлектрической проницаемости в области дисперсии ориентационной поляризации. Если две группы туннельных протонов окружены сольватными молекулами так, как это показано на рис. 95, то в первом приближении диэлектрическая проницаемость в выражении (26) может быть заменена диэлектрической проницаемостью чистого растворителя; поскольку сила водородных связей в гидратной сетке вокруг группы $H_9O_4^+$ приблизительно такая же, как и в чистой воде, частоты перестроек также близки (разд. V. 10).

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электромагнитного поля в области дисперсии описывается [217] формулой

$$\epsilon = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2). \quad (39)$$

Предполагается, что область дисперсии можно определить только одним временем релаксации τ . Это вполне допустимо для воды и метанола. Поскольку мы должны рассмотреть взаимодействие флуктуирующего поля, обусловленного туннельными переходами и сольватными молекулами, то $\omega = 2\pi\nu_0$, где ν_0 — туннельная частота. Заменяя в соответствии с выражением (39) ϵ в выражении (26), получаем

$$\Delta E = h\nu_0 \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{p^2}{h\nu_0 \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + 4\pi^2\nu_0^2\tau^2} \right) \frac{g}{R^3}} \right)^2} \right]. \quad (40)$$

Это выражение описывает зависимость сдвига энергетических уровней от частоты туннельных переходов в области дисперсии ориентационной поляризации.

В случае, когда молекулы растворителя малы, область дисперсии находится в интервале частот 10^8 — 10^{11} с⁻¹. Этой частоте соответствует критическая длина волны λ_m (при 20° С), которая равна для воды 1,78 см, т. е. $\nu = 1,7 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ [217], для метанола 13 см, т. е. $\nu = 2,3 \cdot 10^9$ с⁻¹ [231], для *n*-бутилового спирта 120 см,

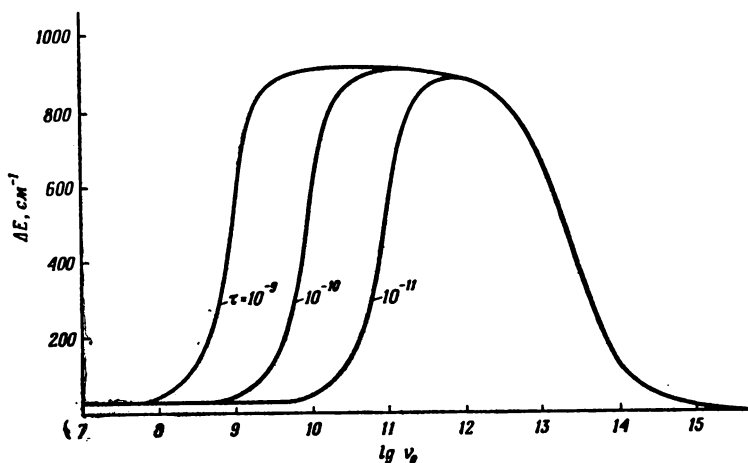


Рис. 133. Зависимость энергетического сдвига ΔE низших уровней двух туннельных протонов, обусловленного протонными дисперсионными силами, от частоты туннельных переходов ν_0 . Рассчитана для разных времен релаксации τ (с) молекул, окружающих группу с туннельным протоном.

т. е. $\nu = 2,5 \cdot 10^8$ с⁻¹ [231]. Для других соединений значение критической длины волны можно найти в книге [217]. В этом интервале диэлектрическая проницаемость сильно увеличивается с уменьшением частоты, так как молекулы растворителя успевают следовать за изменениями поля.

Диэлектрическая проницаемость в миллиметровом диапазоне длин волн равна ϵ_∞ . В диапазоне видимого света $\epsilon \neq \epsilon_\infty$, но $\epsilon = n^2$ (где n — показатель преломления). Вообще говоря, ϵ_∞ не сильно отличается от n^2 . Так, например, при 20° С для метанола $n^2 = 1,78$ и $\epsilon_\infty = 1,95$, тогда как $\epsilon_0 = 32,2$ [231]. Однако для воды значение диэлектрической проницаемости в диапазоне между оптическими и миллиметровыми длинами волн уменьшается гораздо больше. Так, $n^2 = 1,78$ [215], а $\epsilon_\infty = 5,25$ (среднее значение по работам разных авторов [214]), тогда как при 25° С $\epsilon_0 = 78,2$ [217]. Поскольку зависимость диэлектрической проницаемости

от частоты в инфракрасном диапазоне обычно не измеряют и, как правило, n^2 не сильно отличается от ϵ_∞ , различием между n^2 и ϵ_∞ пренебрегают. Поэтому мы рассмотрим отклонения в исследуемых нами зависимостях, обусловленные тем, что n^2 всегда несколько меньше ϵ_∞ . На рис. 133 приведена зависимость ΔE от $\lg \nu_0$. При вычислении кривых было принято $g=2$, $R=5 \text{ \AA}$, $p=4,8 \text{ Д}$ ($1 \text{ Д}=3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$), $\epsilon_\infty=2$ и $\epsilon_0=50$; параметром этих кривых было выбрано время релаксации τ (10^{-11} , 10^{-10} , 10^{-9} с). Используя эти кривые и выражение (40), мы обсудим зависимость протонных дисперсионных сил от туннельной частоты.

Обсуждение низкочастотного спада ΔE

В случае, когда туннельные частоты меньше 10^{12} с^{-1} , зависимость ΔE (а следовательно, и протонных дисперсионных сил) от частоты определяется зависимостью диэлектрической проницаемости от частоты. При уменьшении туннельной частоты ΔE уменьшается, поскольку ϵ возрастает. Если, как, например, для воды, ϵ_∞ больше n^2 , уменьшение происходит с некоторой задержкой, т. е. кривая в этом интервале несколько поднимается вверх по сравнению с тем, как это изображено на рис. 133.

В области дисперсии ориентационной поляризации, где ν_0 уменьшается, ΔE и, следовательно, протонные дисперсионные силы почти полностью исчезают. Это подобно влиянию диэлектрической проницаемости, т. е. среды, окружающей связи с туннельными протонами, так как теперь молекулы растворителя успевают следить за флуктуациями поля и ослабляют флуктуации, вызванные туннельным переходом. Поскольку $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$, ΔE очень мало, когда туннельная частота меньше частоты перестройки молекул растворителя, т. е. протонные дисперсионные силы практически полностью исчезают и непрерывное поглощение в ИК-спектрах уже не наблюдается.

Величина ΔE уменьшается при меньших туннельных частотах, когда время релаксации ориентационной поляризации становится больше; другими словами, в системах, в которых процессы перестройки происходят относительно медленнее, протонные дисперсионные силы имеют место при относительно низких частотах туннельных переходов.

Вторая причина уменьшения протонных дисперсионных сил, не связанная с выражением (40), заключена во времени жизни водородной связи. Если время жизни меньше величины, обратной туннельной частоте, то протонные дисперсионные силы также исчезают. Кроме этого, нужно учесть, что туннельная частота не независима от обсуждаемых взаимодействий, она уменьшается под влиянием обоих эффектов.

Обсуждение высокочастотного спада ΔE

В случае, когда туннельные частоты больше 10^{12} с^{-1} , сдвиг уровней и протонные дисперсионные силы уменьшаются с увеличением туннельной частоты. Это обусловлено тем, что уровни энергии E_{0+} и E_{0-} туннельного протона сильно раздвигаются при увеличении туннельной частоты, поскольку $\hbar\nu_0 = E_{0-} - E_{0+}$ (рис. 111). При этом перекрывание состояний ψ_{0+} и ψ_{0-} сильно уменьшается. Флуктуация дипольного момента исчезает, так как состояние ψ_{0+} становится полностью симметричным (рис. 111).

Для проявления флуктуаций дипольного момента требуется перекрывание состояний ψ_{0-} и ψ_{0+} . Это можно показать следующим рассуждением. Волновую функцию $\psi(x, t)$ протона в водородной связи можно представить в виде суперпозиции (рис. 111) основного состояния $\psi_{0+}(x) \exp(+i\omega_0 t/2)$ и первого возбужденного состояния $\psi_{0-}(x) \exp(-i\omega_0 t/2)$ (нулевое значение энергии — на половине расстояния между уровнями 0+ и 0—):

$$\psi(x, t) = c_+(t) \psi_{0+}(x) \exp(+i\omega_0 t/2) + c_-(t) \psi_{0-}(x) \exp(-i\omega_0 t/2). \quad (41)$$

Коэффициенты c_+ и c_- зависят от времени и удовлетворяют условию нормировки

$$|c_+(t)|^2 + |c_-(t)|^2 = 1. \quad (42)$$

Ожидаемая величина $\mu(t)$ дипольного оператора ex (e — заряд протона, x — смещение от центра отрицательного заряда) в этом состоянии с учетом того, что дипольные переходы между состояниями с одной и той же четностью запрещены, равна

$$\begin{aligned} \mu(t) &= e \int \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx = \\ &= e \int [c_+ \psi_{0+} \exp(+i\omega_0 t/2) + c_- \psi_{0-} \exp(-i\omega_0 t/2)]^* x \times \\ &\quad \times [c_+ \psi_{0+} \exp(+i\omega_0 t/2) + c_- \psi_{0-} \exp(-i\omega_0 t/2)] dx = \\ &= e \int \psi_{0+}(x) x \psi_{0-}(x) dx [c_+^* c_- \exp(-i\omega_0 t) + c_-^* c_+ \exp(+i\omega_0 t)]. \end{aligned} \quad (43)$$

Мы выбрали действительные значения ψ_{0+} и ψ_{0-} . При этом момент перехода равен

$$p = e \int \psi_{0+}(x) x \psi_{0-}(x) dx \quad (44)$$

и

$$\mu(t) = p [c_+^* c_- \exp(-i\omega_0 t) + c_-^* c_+ \exp(+i\omega_0 t)]. \quad (45)$$

Это показывает, что флуктуация дипольного момента исчезает, когда c_- стремится к нулю, т. е. когда состояния ψ_{0+} и ψ_{0-} перестают перекрываться.

Результат 149. Зависимость сдвига энергетических уровней и, следовательно, протонных дисперсионных сил от частоты туннельного перехода описывается выражением (40), если принять, что область дисперсии ориентационной поляризации определяется одним временем релаксации. Низкочастотный спад обусловлен процессом перестройки в сольватной структуре, т. е. зависимостью диэлектрической проницаемости от частоты. Вторая причина исчезновения дисперсионных сил, не связанная с выражением (40), обусловлена слишком малым временем жизни водородных мостиков. Высокочастотный спад возникает вследствие исчезновения флуктуаций дипольного момента; последнее связано с устранением перекрывания состояний ψ_0+ и ψ_0- .

V. 14. ПРИЧИНЫ НЕПРЕРЫВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

В разд. V. 13. А мы видели, что расщепление энергетических уровней обусловлено, во-первых, электростатическим полем анионов, а именно взаимодействием индуцированный диполь аниона — водородная связь, и, во-вторых, дипольными полями сольватирующих молекул. При этом расщепление может достигать 1000 см^{-1} и более (результат 143). Далее, в разд. V. 13. Б(1) было показано, что протонные дисперсионные силы между водородными мостиками приводят к расщеплению энергетических уровней приблизительно на 1000 см^{-1} при расстоянии между водородными связями $4\text{--}5\text{ \AA}$. Рис. 112, 120 и 131 показывают, что указанные взаимодействия вызывают расщепление энергетических уровней на такую величину, которая объясняет возникновение непрерывного поглощения, наблюдаемого на опыте.

В жидкости имеется статистическое распределение ориентаций водородных связей и расстояний между ними, а также между водородными связями и ионами.

Выражения (26), (27), (34) и (38) разд. V. 13. Б(1) и рис. 131 показывают, что если расстояния и ориентации распределены статистически, то сдвиги уровней за счет дисперсионных сил и, следовательно, расстояния между энергетическими уровнями также будут распределены статистически. Это справедливо и для случая индуцированного дипольного взаимодействия, так как напряженность поля анионов и диполей сольватирующих молекул в месте расположения водородного мостика имеет статистическое распределение. Это следует из выражения (15) разд. V. 12. А и рис. 112 и 120. Такая непрерывность энергетической полосы обнаруживается в ИК-спектре в виде непрерывного поглощения, когда в жидкости водородные связи имеют практически «симметричную» потенциальную функцию с двумя минимумами.

С другой стороны, это непрерывное поглощение указывает на присутствие водородных связей с туннельными протонами и очень высокой поляризуемостью, т. е. связей, обусловленных обусловленными взаимодействиями.

Симметрия потенциальной функции заметно не нарушается (рис. 119) полями с напряженностью около $5 \cdot 10^8$ В/м. В противоположность этому индуцированные дипольные моменты достаточно велики, особенно для больших расстояний между атомами кислорода (рис. 121). Протон еще может совершить туннельный переход под влиянием поля 10^9 В/м, хотя он уже значительно сдвинут в одну сторону.

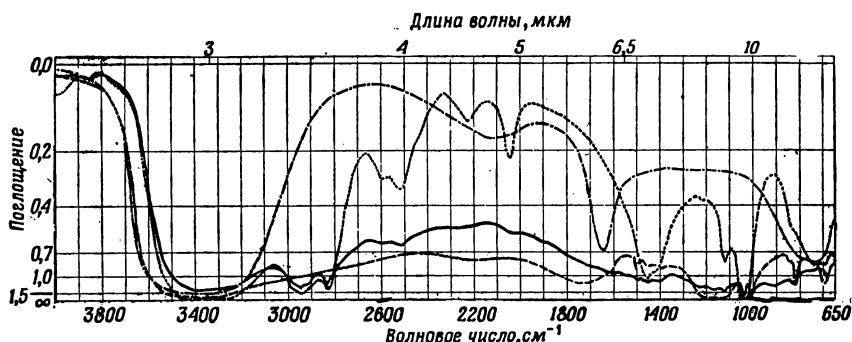


Рис. 134. ИК-спектры поглощения.

— · — · — вода; — — — *p*-толуолсульфоновая кислота в воде; · · · · метанол; — *p*-толуолсульфоновая кислота в метаноле.

Поскольку в растворах поля на водородных связях обычно имеют величину такого порядка, протонные дисперсионные силы, так же как и индуцированное дипольное взаимодействие, существенны и обуславливают наблюдаемое в ИК-спектрах непрерывное поглощение.

Третий тип взаимодействия также важен для возникновения непрерывного поглощения. Рассмотрение рис. 134 дает

Результат 150. Полоса крутильных колебаний молекул H_2O при 710 см^{-1} исчезает с увеличением концентрации кислоты, т. е. по мере того, как увеличивается число поляризуемых связей. Полоса деформационных колебаний ОН-группы метанола при 1425 см^{-1} сильно уширяется. Напротив, полоса ножничных деформационных колебаний H_2O при 1640 см^{-1} становится лишь несколько шире. Точно так же ведут себя полосы валентных колебаний при более высоких значениях волновых чисел.

Это понятно, поскольку высокая поляризуемость обусловлена сильным взаимодействием водородных связей не только за счет протонных дисперсионных сил индуцированного дипольно-

го взаимодействия между водородными связями и ионами, между водородными связями и полями диполей сольватирующих молекул, но также сильным взаимодействием с другими колебаниями, в особенности с межмолекулярными колебаниями. Классическая теория связывает каждое колебание с колебаниями дипольного момента, поле которого вызывает исключительно большой дипольный момент водородных связей вследствие их высокой поляризуемости. В квантовой механике момент перехода, осциллирующий с частотой колебания, соответствует колеблющемуся диполю и взаимодействие с дипольным моментом, наведенным в водородной связи, соответствует взаимодействию моментов перехода. Оно особенно сильно в том случае, когда волновые числа этих переходов сравнимы по величине.

Валентное колебание имеет разные значения частот переходов вследствие взаимодействия связей через протонные дисперсионные силы и взаимодействия индуцированных диполей, поэтому сказанное в предыдущем абзаце имеет отношение ко многим самым различным колебаниям. Решающее значение для взаимодействия имеет поляризуемость при данном волновом числе. Это взаимодействие проявится главным образом для переходов в первое возбужденное состояние, в связи с тем, что последнее в основном определяет степень поляризуемости. В соответствии с этим можно ожидать, что взаимодействие с переходами при низких волновых числах будет особенно существенным, т. е. будет иметь место взаимодействие главным образом с межмолекулярными колебаниями.

Отсюда понятно, почему исчезают крутильные колебания при низких волновых числах. Они просто становятся частью непрерывного спектра, а деформационные колебания при более высоких волновых числах более или менее ушिरяются.

Факт исчезновения полосы воды при 2120 см^{-1} с увеличением концентрации кислоты также хорошо укладывается в эту картину. Это колебание обычно относят к комбинационному колебанию, в котором участвует крутильное колебание молекулы воды. Последнее может сильно взаимодействовать с валентным колебанием протона в водородной связи, при этом оно уже не может участвовать в комбинационном колебании с другим колебанием.

Результат 151. Протонные дисперсионные силы между водородными связями, индуцированное дипольное взаимодействие и взаимодействие переходов протонов с другими колебаниями, особенно с межмолекулярными, обуславливает большое разнообразие энергетических уровней. Последнее проявляется в виде непрерывного поглощения в ИК-спектрах растворов с водородными связями, потенциальная энергия которых описывается

«симметричной» функцией с двумя минимумами. Главная причина возникновения непрерывного энергетического спектра заключается в исключительно сильной поляризуемости этих симметричных водородных связей. И обратно, непрерывный спектр указывает на сильную поляризуемость водородных связей с туннельными протонами.

V. 14.A. БОЛЬШАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА

Результат 152. По сравнению с другими инфракрасными полосами интегральное непрерывное поглощение часто оказывается очень интенсивным. Важной причиной этого является взаимодействие с межмолекулярными колебаниями, поскольку интенсивность межмолекулярных колебаний вносит при этом свой вклад. Вторая, также существенная причина заключается в относительно большом моменте переходов валентных колебаний протона в симметричных водородных связях.

Эффект насыщения непрерывного поглощения

В разд. V. 11.3 мы видели, что в полистиролсульфоновой кислоте непрерывное поглощение имеет насыщение (результаты 130, 131). То же наблюдалось с растворами кислот в диметилсульфоксиде (рис. 100). Попробуем понять происхождение этого эффекта.

Выше были приведены результаты расчетов, сделанных в предположении, что взаимодействует только пара туннельных протонов. Если концентрация туннельных протонов увеличивается, то взаимодействует уже не только пара протонов, а все туннельные протоны. В этом случае, однако, среду вокруг протонов уже нельзя рассматривать как чистую воду. Диэлектрическая проницаемость резко возрастает, когда избыточные протоны удаляются от анионов [232], т. е. при увеличении числа избыточных туннельных протонов. Теперь между парами туннельных протонов находятся другие туннельные протоны, а не только вода. Диэлектрическая проницаемость такой среды значительно больше и в соответствии с выражениями (26), (27), (34) и (38) разд. V. 13. Б(1) взаимодействие между протонами существенно меньше. По всей вероятности, именно этим и обусловлен эффект насыщения интенсивности непрерывного поглощения и, следовательно, он связан с переходом от взаимодействия пары протонов к взаимодействию всех туннельных протонов.

V. 14.Б. «СИММЕТРИЧНЫЕ» ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

В кристаллах нет разброса по расстояниям между водородными связями и их ориентациям, расположение ионов также закономерно. Кроме того, ионы часто находятся вблизи водородных связей. Если поля ионов в кристаллах в месте расположения водородной связи нескомпенсированны, то некоторые водородные связи могут иметь сильно деформированную потенциальную функцию (рис. 119). Вследствие различной напряженности поля на водородной связи в разных кристаллах потенциальная функция будет несколько различаться от кристалла к кристаллу даже для водородной связи одного и того же типа. Хорошим примером могут быть кристаллы с группой H_5O_2^+ , исследованные Уильямсом и сотр. [192, 233—235]. Эти авторы наблюдали в кристаллах с H_5O_2^+ совершенно различные распределения плотности протонов в водородных связях. В частности, когда анионы расположены симметрично, как в $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, можно было наблюдать потенциальную функцию с двумя минимумами [192]. Таким образом, в некоторых кристаллах с «симметричными» водородными связями непрерывный спектр не наблюдается, происходит лишь значительное уширение полос.

Связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ в полупротонированной двойной спирали солей полицитидиловой кислоты находятся в очень сходных условиях. Водородные связи поляризуют друг друга настолько, что перенос протона происходит крайне редко. В этом случае наблюдается очень широкая полоса [236].

V. 15. УШИРЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Точно так же, как высокая поляризуемость симметричных водородных связей с двумя минимумами вызывает непрерывное поглощение в ИК-спектрах растворов, меньшая поляризуемость несимметричной водородной связи с перегибом на потенциальной кривой или с двумя минимумами является причиной уширения полос. Иногда такое уширение наблюдается, например, для валентных колебаний NH , образующих водородную связь. Фолдес и Сандорфи [237], рассматривая ангармоничность колебаний связи $\text{NH} \cdots \text{N}$, пришли к заключению, что потенциальная кривая имеет именно такой вид. Шульман [238] считает, что в полинуклеотидах несимметричная потенциальная кривая имеет место для водородной связи между атомами $\text{N}_{(3)}$ тимина и $\text{N}_{(1)}$ аденина (см. также разд. V. 17). Сильное уширение в действительности наблюдается для полос валентных колебаний NH -группы, образующей указанную водородную связь, так же как

и для полос с соответствующей водородной связью в паре оснований гуанин — цитозин [236]. Это уширение не зависит от температуры. Взаимодействие, обусловленное поляризуемостью, практически не зависит от температуры в случае коротких несимметричных водородных связей (рис. 123).

Дисперсионное взаимодействие протонов с соседними водородными связями, индуцированное дипольное взаимодействие с ионами и диполями сольватирующих молекул, а также взаимодействие с межмолекулярными колебаниями ответственны за уширение, которое в общем обусловлено поляризуемостью. Влияние последней проявляется через указанные взаимодействия. Уширение полосы вследствие поляризуемости соответствует эффекту уширения за счет ангармоничности, обнаруженному в работе Братоза и Хадзи [53], которые отмечали, что большая ангармоничность всегда отражается в высокой поляризуемости.

Второй механизм уширения полос, рассмотренный указанными авторами [53], не зависит от поляризуемости и обусловлен взаимодействием валентных колебаний с колебаниями водородной связи, обсуждаемыми в разд. V. 12. Б. Положив в основу этот механизм, Маречал и Витковский [207] рассчитали контур широкой полосы для димеров карбоновых кислот в газообразном состоянии, а также для имидазола в твердом состоянии.

Симметричные водородные связи с потенциалом без барьера должны также обладать относительно высокой поляризуемостью, хотя она может быть значительно меньше, чем в случае потенциала с двумя минимумами. Потенциал без барьера существует в ионе $(\text{FH} \cdots \text{F})^-$ [185, 187, 239]. Действительно, в этом случае наблюдается исключительно интенсивная полоса; она становится гораздо уже и менее интенсивной, когда эти ионы растворяются в KCl [240]. Это показывает, что уширение обусловлено поляризуемостью водородной связи.

V. 16. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ

Можно ожидать, что протонные дисперсионные силы между туннельными протонами и взаимодействия ион — индуцированный диполь и анион — туннельный протон оказывают влияние на структуру сольватной оболочки. Это влияние можно заметить, если сравнить непрерывное поглощение для раствора кислоты в диметилсульфоксиде (рис. 99, а) с непрерывным поглощением для раствора в воде (рис. 95) и для раствора в метаноле (рис. 99, б) [152].

Результат 153. В растворах в воде и метаноле интенсивность непрерывного поглощения не зависит от волнового числа в диа-

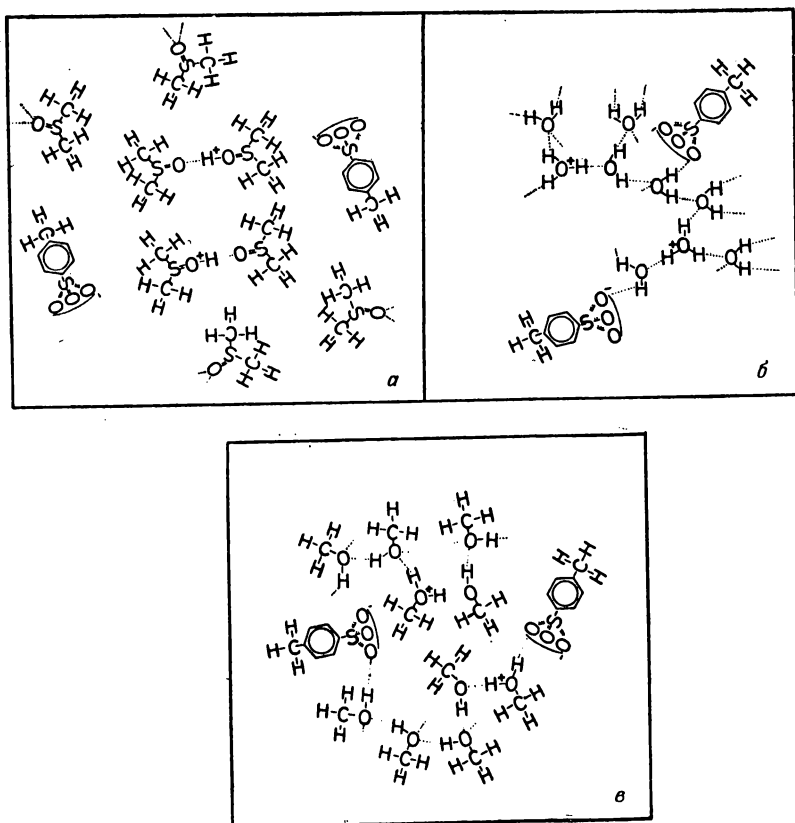


Рис. 135. Структура сольватной оболочки в растворах *p*-толуолсульфоновой кислоты в диметилсульфоксиде (а), воде (б) и метаноле (в).

пазоне 2500—650 см^{-1} . Напротив, в растворе в диметилсульфоксиде непрерывное поглощение при больших волновых числах гораздо менее интенсивно, чем при малых волновых числах (рис. 100, а), и, кроме того, оно имеет более или менее четко выраженную структуру контура полосы. Этот факт легко понять, сопоставив структуры этих растворов (рис. 135).

В водном растворе молекулы воды групп H_5O_2^+ связаны с другими молекулами воды или с акцепторными группами анионов.

Сетка водородных связей раствора в CH_3OH незначительно отличается от сетки водного раствора, так как в спектре (рис. 99, б) отсутствуют полосы свободных ОН-групп. Таким образом, группы с избыточным протоном связаны в растворе с молекулами метанола или с акцепторными группами анионов.

Связывание молекул CH_3OH с аминами подтверждается дублетной структурой полосы антисимметричного валентного колебания аниона при 1200 см^{-1} , которая свидетельствует о снятии вырождения для соответствующего колебания. Это является результатом неэквивалентности положения атомов кислорода иона $-\text{SO}_3^-$, к которому через водородную связь присоединена молекула метанола.

Природа сольватной структуры в растворе в диметилсульфоксиде (ДМСО) существенно иная; это следует прежде всего из того, что полоса иона около 1200 см^{-1} не имеет дублетной структуры (рис. 99, а) и, значит, комплексы $\text{ДМСО}-\text{H}^+-\text{ДМСО}$ не связаны с кислотой. В противоположность растворам в воде и метаноле сетка водородных связей в растворе в ДМСО не испытывает напряжений и группировки с туннельными протонами образуются легко. Они могут достаточно свободно ориентироваться одна по отношению к другой под влиянием протонных дисперсионных сил и по отношению к анионам под влиянием взаимодействия ион — индуцированный диполь. Следовательно, реализуется достаточно большое количество вполне определенных расстояний и ориентаций, выгодных с энергетической точки зрения. Необходимым же условием образования непрерывного спектра является статистическое распределение расстояний между водородными связями и их ориентациями.

Таким образом, если, как это имеет место в растворе в ДМСО, группы с туннельными протонами не испытывают пространственных напряжений под влиянием сольватной оболочки, то эти группы могут ориентироваться в данном месте пространства более или менее определенным образом. В результате реализуются предпочтительные ориентации и расстояния, и как следствие этого энергетические уровни образуют достаточно узкие полосы. Следовательно, в таких случаях, как раствор в ДМСО, непрерывное поглощение характеризует структуру группировок в растворе. Кроме того, эта структура указывает взаимную ориентацию мостиков с туннельными протонами, обусловленную протонными дисперсионными силами, и их ориентацию по отношению к анионам, обусловленную ион-индуцированным дипольным взаимодействием аниона с туннельным протоном.

Таким образом, рассмотренные взаимодействия стремятся ориентировать водородные связи друг относительно друга и по отношению к анионам.

V. 17. ПОЛЯРИЗУЕМЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Встречаются ли поляризуемые водородные связи в биологических системах и какую роль могут играть специфические характеристики этих связей в биологических процессах?

Почти 20 лет назад Кирквуд и Шумейкер [241] постулировали существование сил, возникающих между молекулами белка за счет перемещения протонов.

Эти авторы пишут: «Рассмотрим другой тип электростатического взаимодействия между молекулами белка — взаимодействие, которое возникает из-за флуктуаций зарядов и их распределений, связанных с флуктуациями числа и конфигураций протонных связей с молекулами. Белки как амфолиты содержат большое количество нейтральных и отрицательно заряженных основных групп, таких, например, как $-\text{NH}_2$ и COO^- , к которым присоединяются протоны. Число основных мест в общем превышает среднее число протонов, связанных с молекулами (исключение составляют сильно кислые растворы). Поэтому существует много возможных протонных конфигураций, мало отличающихся по свободной энергии от других форм, возникающих в процессе флуктуации. Флуктуации числа и конфигурации подвижных протонов наводят в молекулах флуктуации зарядов и электрических мультипольных моментов. В предыдущих исследованиях [242] мы показали, что для объяснения инкремента диэлектрической проницаемости многих белков вполне достаточно флуктуации дипольного момента, возникающей за счет конфигурационных флуктуаций протонов, без постулирования существования постоянных дипольных моментов». (См. также [243, 244].)

Имеется, однако, одно важное различие между силами, существование которых постулировали Кирквуд и Шумейкер, и протонными или дефект-протонными дисперсионными силами. Кирквуд и Шумейкер предполагали тепловое движение протонов, тогда как смещение зарядов в случае протонных дисперсионных сил обусловлено туннельными переходами протонов.

Поляризуемые водородные связи и рассмотренные выше эффекты взаимодействия за счет флуктуаций протонов могут иметь место в биологических системах при условии, что имеется достаточное число акцепторных групп с величиной pK_a в физиологическом интервале pH.

Рассмотрим с этой точки зрения некоторые аминокислотные остатки [153]. Остатки гистидина, например, протонируются (и депротонируются) в физиологическом интервале pH, поэтому они должны образовывать связи, включающие туннельные протоны. Функциональной группой гистидина является имидазольная группа, которая, как мы знаем, в присутствии избыточных протонов образует симметричные водородные связи, включающие туннельные протоны.

Результат 154. В поли-L-гистидине при увеличении степени протонирования действительно наблюдается непрерывное поглощение [153, 247]. Это было показано при изучении пленок

поли-L-гистидина с разной степенью протонирования (рис. 136). Если степень протонирования становится больше 50%, то непрерывное поглощение начинает исчезать, потому что водородные связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ разрываются и образуются асимметричные связи $\text{NH}^+ \cdots \text{Cl}^-$, что обнаруживается по увеличению интенсивности широкой полосы валентных колебаний NH около 2600 см^{-1} . Таким образом, поляризуемые водородные связи с двумя минимумами на потенциальной кривой для избыточного туннельного протона наблюдаются в поли-L-гистидине при увеличении степени протонирования, причем, поскольку между ними действуют протонные дисперсионные силы, переходы протона коррелированы с влиянием этих сил (см. также исследования в ультрафиолетовой области спектра [248]).

Имеются ли наблюдения, указывающие на существование водородных связей типа $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ в реальных биологических системах? Такие водородные связи были обнаружены методом ядерного магнитного резонанса между остатками гистидина в активном центре фермента — панкреатической рибонуклеазе [249]. В дальнейшем ЯМР-методом было показано, что в полупротонированном гистидине в водном растворе при этих условиях проявляется характерный «стэкинг»-эффект [250] (стопкообразная упаковка. — *Прим. ред.*). Последний может быть обусловлен взаимодействием между связями $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$. Олдридж и Розе [251] на основании большого числа экспериментальных работ рассматривали водородные связи между имидазольными группами гистидиновых остатков белков в мембранах митохондрий.

Такие водородные связи с их характерными свойствами могут играть важную роль в протонной проводимости в биологических мембранах, детальнее эта проводимость будет обсуждаться в разд. V. 23. А. При рассмотрении взаимодействий внутри макромолекул или взаимодействий макромолекул с окружающей средой этим водородным связям с сильной поляризуемостью следует уделять особое внимание. В работах [252—255] детально обсуждается роль обычных дисперсионных сил при взаимном узнавании подобных макромолекул. Вполне понятно, что сильно поляризуемые водородные связи имеют решающее значение для взаимодействия белковых субъединиц, и в частности, например, для аллостерических эффектов.

В этих процессах могут играть роль не только симметричные водородные мостики $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ с потенциальной кривой с двумя минимумами, но также и менее симметричные водородные связи, в которых, однако, возможен перенос протона, как это было видно в разд. V. 11. Ж(1). Перенос протона может быть вызван, с одной стороны, изменением окружения водородной связи, особенно при изменении степени гидратации (результат 129),

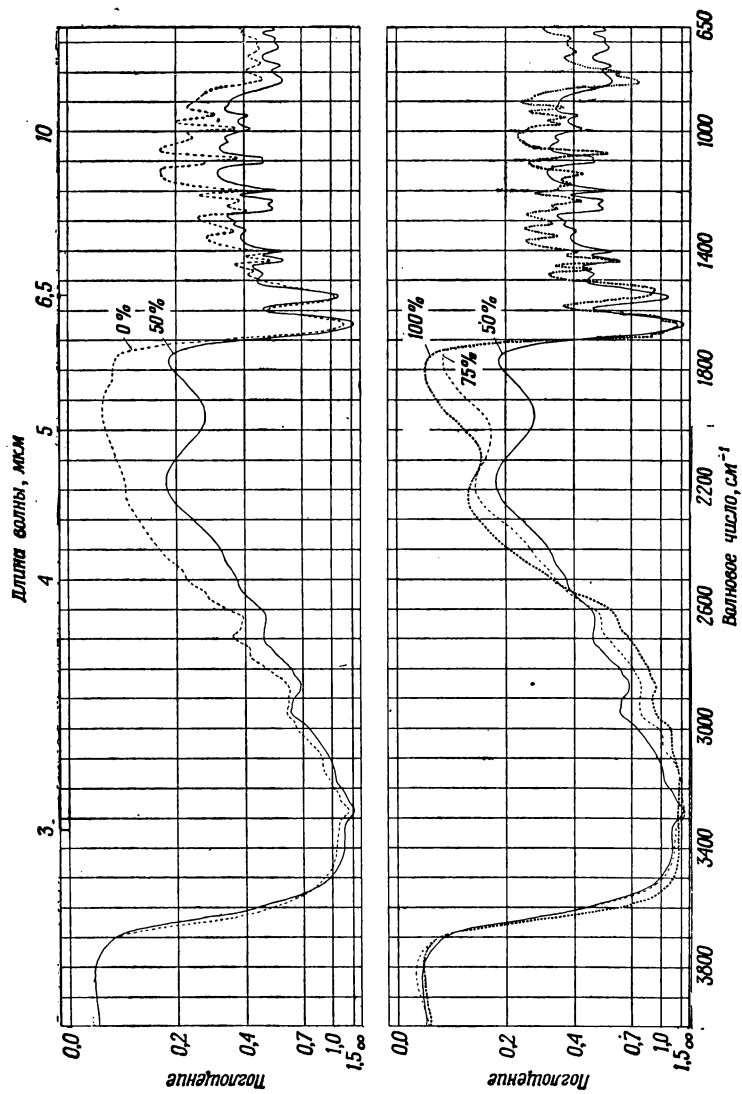


Рис. 136. ИК-спектры пленок поли-L-гистидина при разной степени протонирования (%).

с другой стороны, непосредственно наложением электрического поля [177, 256]. Биологические аспекты индуцированного полем переноса протонов обсуждены Дэвисом [257, 258].

Тот факт, что перенос протона в водородных связях между карбоксильной кислотной группой и азотным основанием происходит, когда кислотность кислотной группы на ΔpK_a больше кислотности основания, и что величина ΔpK_a зависит от окружения, имеет особое значение, поскольку в белках pK_a остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот на несколько единиц меньше pK_a основных остатков лизина и аргинина. Следовательно, в безводной среде водородные связи, образованные между кислыми и основными остатками, могут быть в высокой степени симметричными. Симметрия этих связей и перенос протона в них, как мы видели выше, зависят от степени гидратации. Гидратация внутри белковых молекул исключительно мала. При конформационных переходах степень гидратации индивидуальных групп может значительно изменяться, однако в соответствии с результатами, полученными выше, тогда может произойти перенос протона. Весьма вероятно, что это играет существенную роль в регуляторных механизмах в белках.

Действительно, имеются исследования, которые показывают, что в белках регуляция переноса протона за счет изменения степени гидратации может быть в некоторых случаях очень важной.

Методом ЯМР было показано, что в ферменте рибонуклеазе T_1 имеется водородная связь между карбоксильной группой и имидазольным остатком гистидина [259, 260]. В тех же работах было сделано заключение, что в этих водородных связях протон с наибольшей вероятностью находится на карбоксильной группе. В противоположность этому при исследовании соответствующих модельных систем, например имидазолилпропионовой кислоты в водной среде, было обнаружено, что протон с большей вероятностью находится на атоме азота имидазольного остатка. Это различие легко понять, поскольку в ферментах в воде (в противоположность модельным соединениям) вследствие пространственных препятствий доступ к карбоксильной группе, а следовательно, и перенос протона затруднен [261].

Индуктируемый полем перенос протона безусловно играет столь же важную роль в биологических регуляторных механизмах, поскольку, если водородные связи достаточно симметричны, они могут сильно поляризоваться (см. разд. V. 12. B).

Результат 155. Таким образом, в регуляторных механизмах в биологических системах должны играть роль, с одной стороны, специфические водородные связи $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ между остатком гистидина и средой и, с другой стороны, индуцируемый полем перенос протона в водородных связях между кислыми и основ-

ными аминными остатками и между кислыми остатками и остатком гистидина.

Поляризуемые водородные связи имеют важное значение, по видимому, не только для белков, но также и для полинуклеотидов.

Многочисленными исследованиями было показано [262—267], что молекулы соли полицитидиловой кислоты (полиЦ) в не слишком кислой среде образуют двойную спираль, при этом два остатка основания связаны посредством симметричного мостика $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ между атомами $\text{N}_{(1)}$ азотистых оснований.

Результат 156 [236]. Для полупротонированной полицитидиловой кислоты в противоположность тому, что было обнаружено для непротонированной кислоты, наблюдается очень широкая полоса, простирающаяся от полос колебаний группы NH_2 в сторону меньших волновых чисел вплоть до 2100 см^{-1} . Это поглощение обусловлено водородными связями $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$, между которыми действуют протонные дисперсионные силы, вызывающие уширение. Следует отметить, что эти водородные связи более или менее сильно поляризуются полями диполей гидратных мо-

лекул воды и ионов PO_2^- основной цепи. Напряженность поля

фосфатных ионов зависит от степени экранирования их катионами. Это также приводит к взаимодействию индуцированных диполей и, конечно, вызывает значительное уширение полос поглощения, наблюдаемое на опыте. Сильное электростатическое отталкивание избыточных протонов двойной спирали полицитидиловой кислоты снижает стабильность вторичной структуры, если только взаимная поляризация связей $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ не дает значительного выигрыша энергии. Таким образом, рассмотренные взаимодействия имеют важное значение для стабильности вторичной структуры полупротонированной цитидиловой кислоты.

В полупротонированной полиЦ расстояние между водородными связями $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ всего около $3,5 \text{ \AA}$, поэтому связи сильно поляризуют друг друга. Если протон одной из связей находится справа, то в соседней связи он находится слева и т. д. Ввиду такого сильного взаимодействия туннельная частота становится исключительно малой. Это видно по полосам валентных колебаний CO -групп оснований: полоса протонированного основания наблюдается около 1725 см^{-1} , а полоса непротонированного остатка — около 1660 см^{-1} , т. е. туннельная частота очень мала.

Водородные связи в структуре ДНК и РНК несимметричны. Однако в разд. V. 15 мы видели, что сильно несимметричные водородные связи могут поляризоваться больше, чем электронные системы. Действительно, полоса валентных колебаний NH в водородной связи между атомами $\text{N}_{(3)}$ тимина и $\text{N}_{(1)}$ аденина

очень широкая и это уширение не зависит от температуры. Это справедливо и для полосы NH в водородной связи между гуанином и цитозином [236]. Является ли причиной уширения большая поляризуемость и какие взаимодействия осуществляются при этом, неясно, поскольку экспериментальные результаты находятся в противоречии с формой потенциальной кривой в этих водородных связях. Шульман [238] постулировал потенциальную функцию с двумя минимумами, при этом протон, находящийся в первом возбужденном состоянии, может переходить от тимина к аденину. Квантовомеханические расчеты [268—271] приводят к противоположным выводам о форме потенциальной ямы. Следует, однако, учесть, что пары оснований при этих расчетах рассматривались изолированно от окружающей среды. Гидратация ДНК и стопкообразная упаковка пар оснований оказывают определяющее влияние на форму потенциала водородных связей.

В любом случае понятно, что в ДНК и РНК поляризуемость водородных связей вносит существенный вклад в поляризуемость полинуклеотида в направлении, перпендикулярном оси двойной спирали, и это имеет важное значение для стабилизации водородной структуры этих молекул.

V. 18. ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

Вернемся опять к полиэлектролитам. На рис. 137 и 138 представлены спектры полистиролселеноновой кислоты [272]. Сравнивая эти спектры со спектрами полистиролсульфоновой кислоты на рис. 69, 70 и 73, мы можем отметить

Результат 157. Интенсивность полосы OH-группы около

2385 см⁻¹ в водородных связях между группами $\text{—Se} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$ уменьшается при увеличении степени гидратации, т. е. мо-

стики типа $\text{—Se} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \text{OH} \dots \text{O} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \text{Se—}$ сильно «деассоциируют»

(разд. V. 2. А). Если пленку сушить медленно, то возникают полосы валентных колебаний OH- или OD-групп в водородных мостиках, что связано с присоединением последней молекулы

воды к атому водорода группы $\text{—Se} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$, как и в полистиролсульфоновой кислоте (разд. V. 5). При гидратации тяжелой

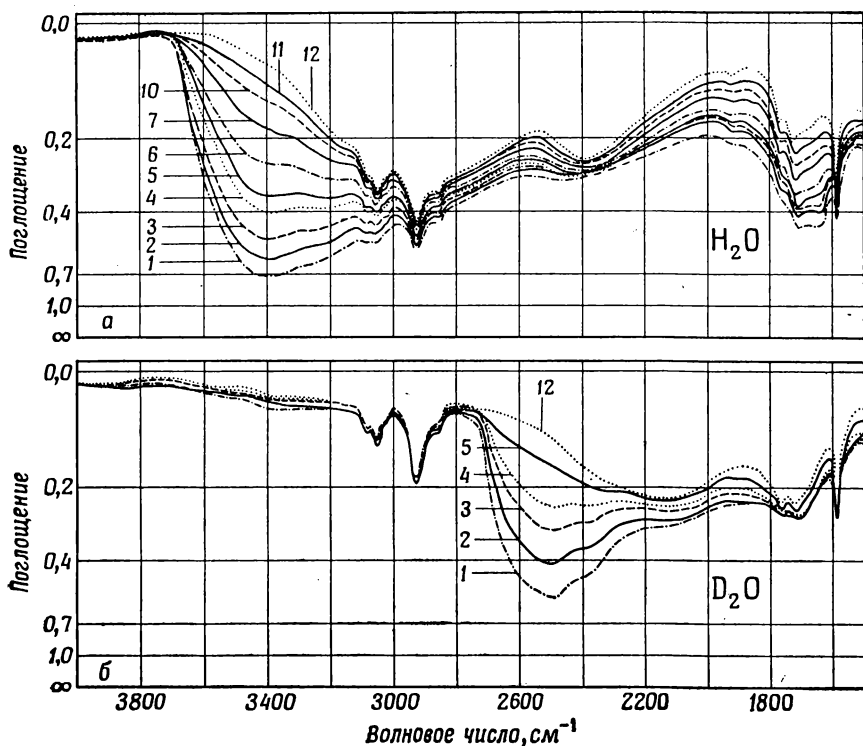
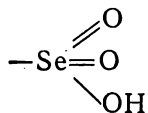


Рис. 137. Полистиролселеноновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

а — гидратация H_2O , выдержка 2 сут: 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5% относительной влажности; 10, 11 — не полностью высушенные пленки; 12 — полностью высушенные пленки; *б* — гидратация D_2O : 1 — 100% влажности; 2 — 5 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

водой эти полосы наблюдаются около 2350 и 2225 cm^{-1} (рис. 138). Из того же рисунка видно, что если пленку высушить быстро, полосы не появляются (объяснение см. в разд. V.5). При диссоциации групп, т. е. когда группы



перестраиваются вследствие удаления протона кис-

лоты (разд. V.1.Б), возникает непрерывное поглощение. Оно все же менее интенсивно, поскольку истинная степень диссоциации меньше. Полосы валентных колебаний OH- или OD-групп в водородных мостиках, посредством которых эти группы

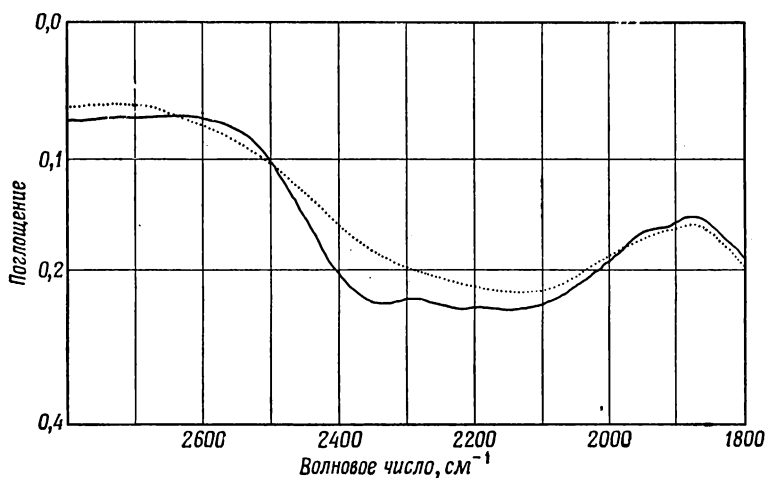


Рис. 138. Полистиролселеноновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования). Спектры получены после гидратации D_2O полностью высушенных пленок.

..... быстрая сушка; — медленная сушка.

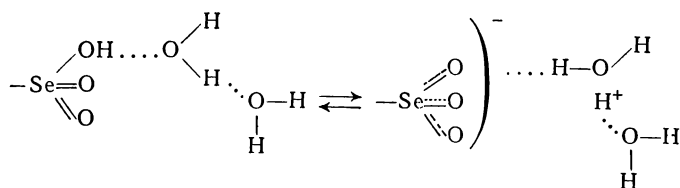
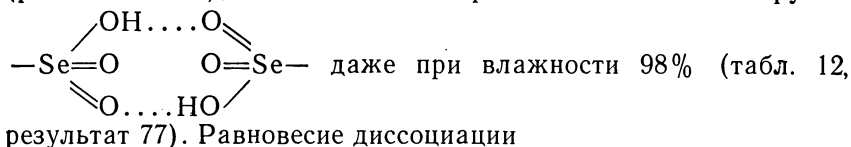
связаны с атомами кислорода ионов $-Se \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{pmatrix}^-$ или других моле-

кул воды, должны находиться около $2900 (H_2O)$ или $2100 \text{ см}^{-1} (D_2O)$, как это следует из сравнения с полистиролсульфоновой кислотой (разд. V. 8). Однако в данном случае их нельзя выделить, так как даже при большом содержании гидратной воды имеется определенное количество водородных мостиков между кислотными группами, OH- или OD-группы которых поглощают в той же области. В то же время нельзя ожидать, чтобы эти полосы как-то отличались по положению от полос, наблюдавшихся в спектре полистиролсульфоновой кислоты. Далее, из рис. 137 видно, что при увеличении степени гидратации возникает интенсивная полоса около $3400 (H_2O)$ и $2500 \text{ см}^{-1} (D_2O)$ *. Наконец, обратим внимание на то, что полоса свободных (не связанных водородной связью) групп OH около 3600 см^{-1} едва заметна при высокой степени гидратации.

Отсюда следует, что в целом гидратация и поведение кислотных протонов в полистиролселеноновой кислоте точно такие же, как и в полистиролсульфоновой кислоте. Существенное отличие было рассмотрено в разд. V. 1. Б, где было показано, что истинная степень диссоциации полистиролселеноновой кислоты

* О дублетном расщеплении этих полос см. в разд. V. 19.

меньше, чем полистиролсульфоновой (результат 59), и что недиссоциированные кислотные группы присутствуют даже при 98% относительной влажности. Кроме того, мы видели (разд. V. 2. А), что диссоциированы не все группы



смещается в сторону диссоциации (вправо) не так сильно, как в случае полистиролсульфоновой кислоты. Это будет обсуждаться в связи с анализом потенциальной функции водородной связи в разд. V. 22.

V. 19. ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНИНОВАЯ И ПОЛИСТИРОЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТЫ

Было обнаружено [272], что спектральные характеристики этих двух кислот сильно отличаются. Из спектров, приведенных на рис. 139 и 140, мы получаем

Результат 158. Ни полистиролселениновая, ни полистиролфосфиновая кислоты не имеют непрерывного поглощения. Обе они даже при влажности 98% имеют всего несколько протонов, совершающих туннельные переходы в сетке гидратных структур. Точно такой результат следовало ожидать на основании разд. V. 1. Б, где было показано, что эти кислотные группы диссоциированы не сильно. С учетом данных, приведенных в разд. V. 6, это свидетельствует о том, что группы H_5O_2^+ вряд ли образуются и что равновесие почти полностью смещено в сторону, противоположную диссоциации. Причина этого различия подробнее будет рассмотрена в разд. V. 16.

В разд. V. 2. Б мы видели, что еще оставшиеся кислотные группы этих кислот ассоциированы сильными водородными связями даже при 98% влажности. При рассмотрении гидратации мы должны принять это во внимание. На основании рис. 139 и 140 мы получаем

Результат 159. В спектрах полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислот при увеличении степени гидратации

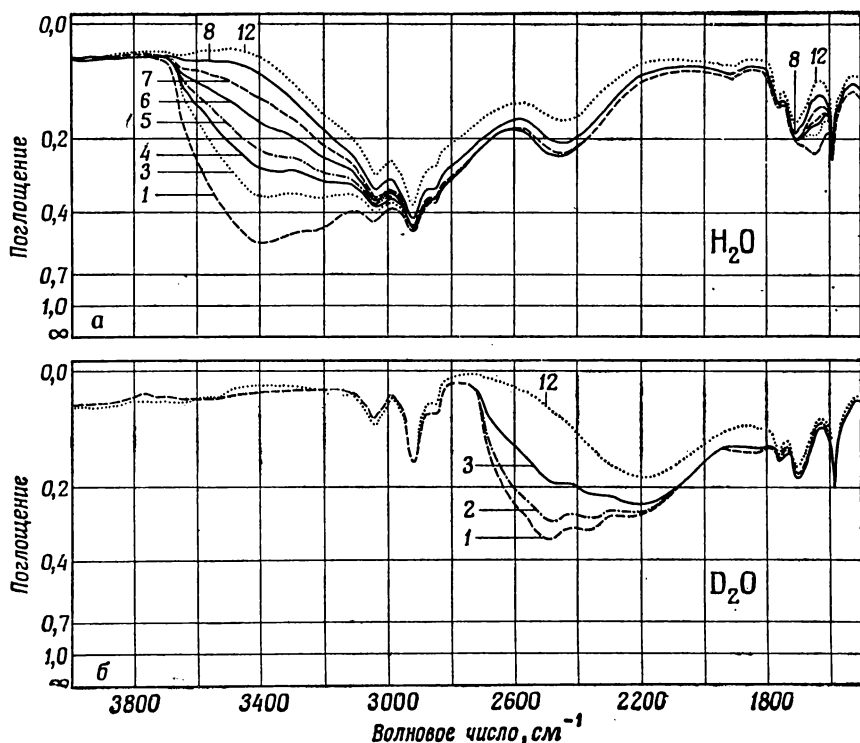


Рис. 139. Полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка; б — гидратация D_2O : 1 — атмосфера паров над насыщенным раствором BaCl_2 в D_2O ; 2, 3 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

возникает полоса 3390 (H_2O) или 2490 cm^{-1} (D_2O). В спектре полистиролселениновой кислоты полоса 2490 cm^{-1} имеет широкое плечо со стороны больших волновых чисел. Кроме того, для обеих кислот наблюдается плечо около 3200 (H_2O) или 2365 cm^{-1} (D_2O).

Чтобы выяснить, не относится ли это плечо к обертому ножничных колебаний, мы сравнили спектры полистиролселениновой кислоты, гидратированной H_2O и HDO . Спектры представлены на рис. 141.

Результат 160. При гидратации HDO плечо около 3200 cm^{-1} не наблюдается. Следовательно, оно обусловлено обертоном ножничных колебаний молекулы H_2O (разд. III.2.А). Аналогичным образом плечо около 2365 cm^{-1} при гидратации D_2O следует приписать обертому ножничных колебаний молекулы D_2O .

Полосу 3390 (ОН) или 2390 см^{-1} (OD) следует отнести, исходя из положения полосы и зависимости ее интенсивности от степени гидратации, к валентному колебанию ОН- или OD-групп в водородных связях. Так как кислотные протоны, фиксированные в водородных связях, не гидратируются, молекулы воды

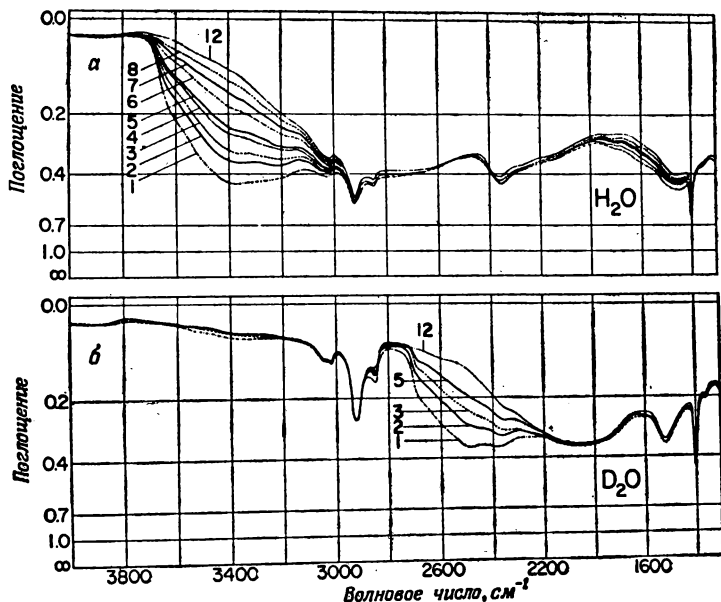


Рис. 140. Полистиролфосфиновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут фосфорирования).

a — гидратация H_2O : 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 22%; 6 — 11%; 7 — 5%; 8 — 1% относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка; *b* — гидратация D_2O : 1 — атмосфера паров над насыщенным раствором BaCl_2 в D_2O ; 2–5 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.

могут образовать водородные связи с атомами кислорода анионов или же друг с другом. Это позволяет нам понять происхождение широкого плеча у полосы OD со стороны больших волновых чисел. Расщепление* возникает вследствие образования водородных связей с акцепторами разной силы (с атомами кислорода ионов и других молекул воды). В случае гидратации H_2O такая дублетная структура полосы не наблюдается, так как каждая из полос очень широка.

* В спектре полистиролселеноновой кислоты полоса 2490 см^{-1} также расщепляется при гидратации D_2O (рис. 137), хотя это менее выражено. Причина расщепления та же.

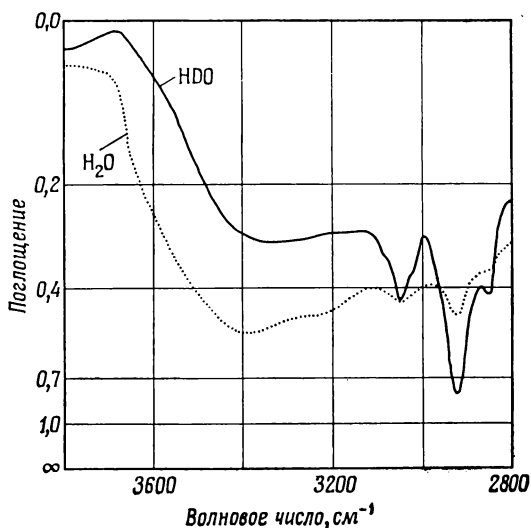


Рис. 141. Полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования).

— гидратация HDO в атмосфере паров над насыщенным раствором BaCl_2 в $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ (смесь около 7 мол. % H_2O и 93 мол. % D_2O); гидратация H_2O , влажность 98%.

Результат 161. При гидратации H_2O обнаруживается плечо при 3640 см^{-1} , при гидратации D_2O — при 2680 см^{-1} . Оно хорошо заметно в спектре как в полистиролселениновой, так и полистиролфосфиновой кислот.

Это плечо находится в области, в которой не проявляются валентные колебания OH- или OD-групп водородных связей. Отсюда следует, что его можно отнести к валентным колебаниям свободных OH- или OD-групп молекул воды.

На рис. 142 представлены спектры пленки полистиролселениновой кислоты при 292 и 85 К. Сравнивая их, мы приходим к следующему выводу.

Результат 162. При 85 К спектр имеет в общем такой же вид, как и при 292 К, за исключением того, что полосы становятся более резкими. Следовательно, при низкой температуре гидратация такая же, как и при комнатной температуре.

Результирующая схема присоединения молекул гидратной воды может быть такой, как показано на рис. 143. Кроме водородной связи между молекулами воды и ассоциированными кислотными группами, имеются водородные связи между молекулами собственно воды и между молекулами воды и атомами кислорода кислотных групп. Свободные OH-группы молекул воды также должны быть, т. е. сетка водородных связей имеет

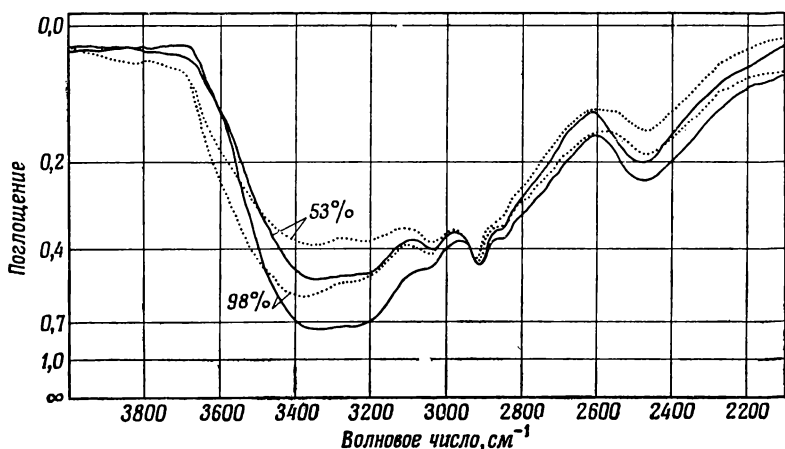


Рис. 142. Полистиролселениновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут селенирования). Гидратация H_2O при 98 и 53% влажности и различной температуре.
 — 85 К; 292 К.

большое количество разрывов. В частности, в полистиролфосфиновой кислоте обнаружено больше свободных OH -групп, чем в чистой жидкой воде (рис. 11). Ассоциированные кислотные группы и полимерная сетка стремятся разорвать гидратную

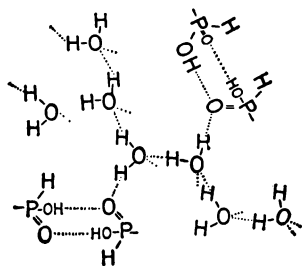


Рис. 143. Гидратные структуры полистиролфосфиновой кислоты (см. примечание на стр. 83).

структуру. Это понятно, так как одна из неподеленных электронных пар атома кислорода иона, которая может служить акцептором при образовании водородной связи с молекулами воды, уже участвует в водородной связи между двумя кислотными группами.

V. 20. ПОЛИСТИРОЛТИОФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

На рис. 144 представлен спектр пленки полистиролтиофосфоновой кислоты. В гл. II при отнесении полос РО-валентных ко-

лебаний мы уже предположили, что часть групп $\text{—P}(=\text{S})(\text{OH})_2$ находится в таутомерном равновесии с группами $\text{—P}(=\text{O})(\text{SH})(\text{OH})$ (см. также [273]). Это подтверждается данными, которые мы можем извлечь из рис. 144. Мы знаем (разд. V.2.Б), что группы

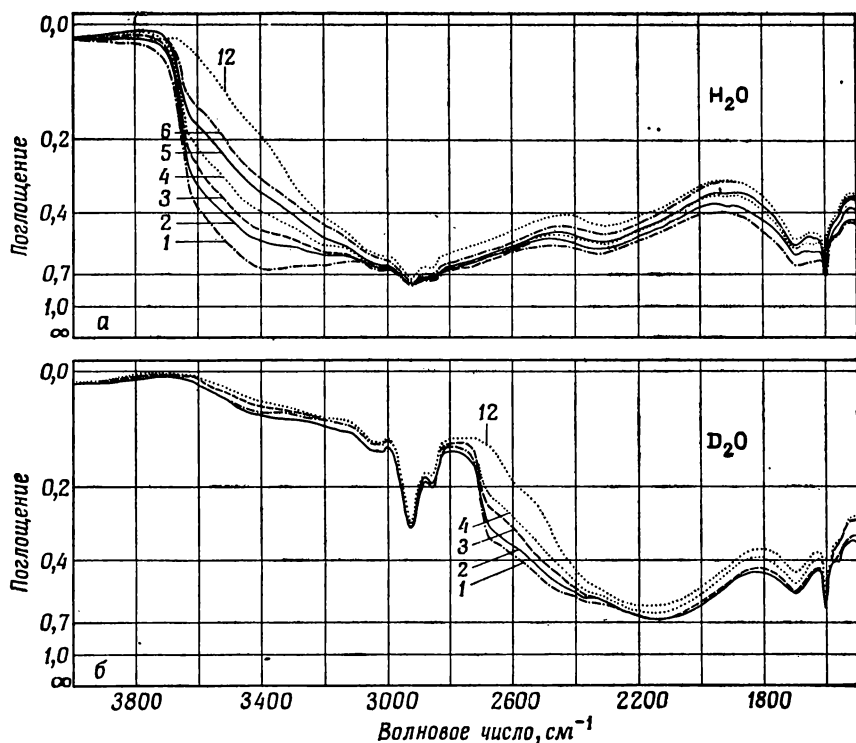
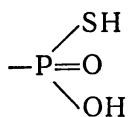
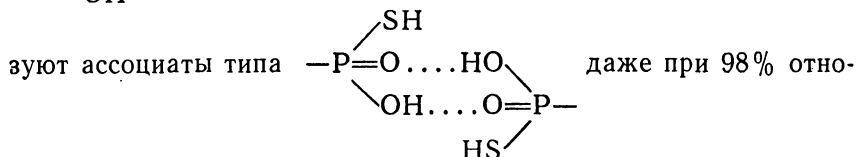


Рис. 144. Полистиролтиофосфоновая кислота (степень сшивания 7%, 3 сут тиофосфирования).

а — гидратация H_2O : 1 — 98%; 2 — 71%; 3 — 53%; 4 — 33%; 5 — 24%; 6 — 11% относительной влажности; 12 — полностью высушенная пленка; б — гидратация D_2O : 1 — 100% влажности; 2 — 4 — уменьшение влажности; 12 — полностью высушенная пленка.



связаны прочными водородными мостиками и обра-



сительной влажности.

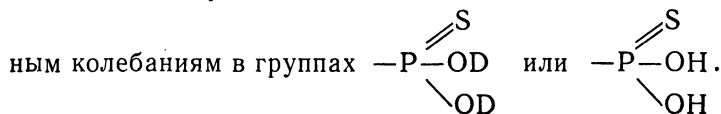
Результат 163. В гидратированной полистиролтиофосфоновой кислоте имеется слабое непрерывное поглощение, которое исчезает при постепенном высушивании.

Отсюда следует, что при увеличении степени гидратации кислотные протоны отрываются от анионов и могут перемещаться в гидратных структурах посредством туннельных переходов. На полосе РО-валентных колебаний при увеличении степени гидратации не наблюдается каких-либо изменений; следовательно, кислотные протоны, удаляемые от анионов, относятся к SH-группам.

Однако в спектре тщательно высушенной пленки SH-валентные колебания не обнаружены. Согласно Беллами [274], полосы SH находятся около 2550 (SH) или 1900 см⁻¹ (SD). При образовании водородной связи не следует ожидать сильного сдвига этой полосы в сторону меньших волновых чисел [274], так как группа SH образует слабые водородные связи. Мы не смогли обнаружить в спектре соответствующих полос. По всей вероятности, эти полосы замаскированы широкими и сильными полосами OH- или OD-валентных колебаний связей РОН...ОР или РОD...ОР. Это не удивительно, так как Беллами [274, стр. 500] пишет: «Полосы SH не всегда интенсивны, и, хотя обычно они хорошо определяются, при применении разбавленных растворов или очень тонких слоев исследуемых образцов их часто трудно обнаружить».

Результат 164. Если пленку высушить после гидратации D₂O, то ясно обнаруживается плечо около 2580 см⁻¹. При высушивании после гидратации Н₂O следовало бы ожидать появления плеча около 3500 см⁻¹. Форма склона интенсивной полосы ОН в этой области заставляет нас предположить, что слабая полоса около 3500 см⁻¹ действительно присутствует.

По-видимому, эта полоса относится к OD- или ОН-валент-



Результат 165. В спектре полистиролтиофосфоновой кислоты, гидратированной H_2O , наблюдается полоса около 3400 см^{-1} , а при гидратации D_2O — около 2500 см^{-1} .

Результат 166. В спектре полистиролтиофосфоновой кислоты, гидратированной H_2O , наблюдается сильно выраженное плечо около 3640 см^{-1} , а при гидратации D_2O — около 2680 см^{-1} .

Полоса около 3400 см^{-1} (ОН) или 2500 см^{-1} (OD) обусловлена соответственно ОН- или OD-валентными колебаниями водородных связей, образованных молекулами гидратной воды. По всей вероятности, сюда включаются «внешние» молекулы гидратной воды, окружающие туннельный протон (разд. V. 10, рис. 95), а также молекулы воды, образующие водородные связи друг с другом или с атомами кислорода кислородных групп.

Плечо около 3640 (ОН) или 2680 см^{-1} (OD) указывает на то, что в этом случае в сетке гидратных структур имеется много свободных групп ОН или OD, т. е. в полистиролтиофосфоновой кислоте сетка гидратной структуры очень сильно разорвана. Этот результат объясняется таким же образом, как и в предыдущем разделе. Кроме того, следует иметь в виду, что атом серы имеет меньшую протоноакцепторную способность по сравнению с атомами кислорода [275]. Таким образом, природа сетки гидратных структур в данном случае может быть объяснена влиянием структуры анионов.

V. 21. ОБЗОР ГИДРАТАЦИИ КИСЛОТ

Особенности поведения кислотных протонов и гидратации отдельных кислот суммированы в табл. 19*.

V. 22. ПРОЦЕСС ДИССОЦИАЦИИ

Изменение электронной конфигурации, а следовательно, увеличение сопряжения связей в анионах и образование группы H_5O_2^+ определяют изменение энтальпии и энтропии в процессе диссоциации.

Молекулярные процессы при диссоциации изучены достаточно хорошо. Для полистиролсульфоновой кислоты они схематически изображены на рис. 145, а. Принимая их за основу, мы обсудим процесс диссоциации.

Начнем с полистиролсульфоновой кислоты. Мы будем опираться на результаты, рассмотренные в разд. V. 1, V. 2, V. 5, V. 6 и V. 8, не ссылаясь на них в каждом отдельном случае. На рис. 145, а на схеме α представлена потенциальная функция

* О гидратной структуре в растворе гидроокиси поли-*n*-триметиламмоний-стирола [группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$] см. в разд. V. 11. Б.

Таблица 19

ГИДРАТАЦИЯ КИСЛОТ

Кислоты	Водородные связи между кислотными группами	Истинная степень диссоциации α_i при влажности 98%	Непрерывное поглощение	Гидратные структуры при влажности 98%	Разрывы в сетке гидратной структуры
1	2	3	4		6
Полистиролсульфоновая	Образуются только при полном высушивании, но все разрушаются при относительной влажности 98%	Почти все кислотные группы диссоциированы (α_i почти 1)	Сильное	Сетка гидратной структуры окружает туннельные протоны, связанные водородными мостиками с атомами кислорода анионов (рис. 96)	Очень мало
Полистиролселененовая	Образуются только при полном высушивании; при влажности 98% разрушаются, но не все	Часть кислотных групп еще не диссоциирована	Среднее	Как в полистиролсульфоновой кислоте, но некоторые кислотные группы при влажности 98% еще ассоциированы	Очень мало
Полистиролселеново-ролфосфиновая	Еще имеются при влажности 98%	α_i очень мало	Отсутствует	Молекулы воды локализованы около ассоциированных кислотных групп, образуют водородные связи друг с другом и с атомами кислорода кислотных групп	Мало
Полистиролтиофосфоновая	Еще имеются при влажности 98%	α_i мало	Слабое	Сетка гидратной структуры, окружающая избыточные туннельные протоны; независимо от избыточных протонов молекулы воды образуют водородные связи друг с другом и с атомами кислотных групп	Очень много

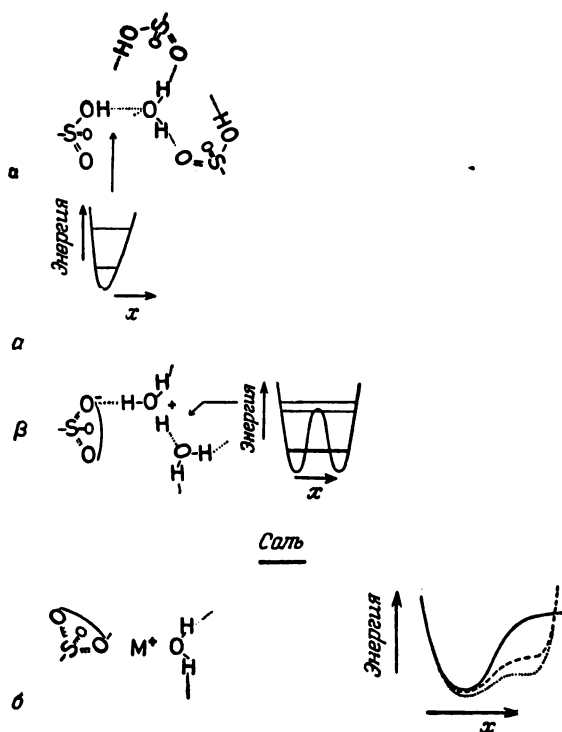


Рис. 145. Схематическое представление процесса диссоциации — гидратные структуры и потенциал водородной связи в кислотах (а) и солях (б).

водородной связи, образованной группами кислоты, когда к кислотному протону присоединена только одна молекула воды. Если протон находится в основном состоянии, он располагается на анионе. При присоединении второй молекулы воды существенное изменение может произойти только в том случае, когда кислотный протон оторвется от аниона. Если протон достигает молекулы воды, то потенциал между двумя молекулами воды становится симметричным (см. схему б на рис. 145, а). Кислотный протон выполняет теперь свою функцию, находясь на молекуле воды; образуется группа H_5O_2^+ . При удалении избыточного протона от аниона электроны связей аниона перестраиваются. Потенциальная функция водородного мостика между атомами кислорода и молекулой воды изменяется. Теперь протон в основном состоянии большей частью локализован на молекуле воды.

Истинная степень диссоциации полистиролселеноновой кислоты несколько меньше, т. е. равновесие не так сильно смещено

в сторону диссоциации (разд. V. 1. Б), поскольку акцепторные свойства атомов кислорода иона $-\text{Se} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)^-$, как известно, сильнее, чем иона $-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)^-$ (разд. IV. 8). Это не удивительно,

поскольку связь SeO более полярна, чем связь SO [276]. Отсюда можно полагать, что при переходе от SO к SeO протоноакцепторная способность по отношению к образованию водородной связи возрастает. Таким образом, потенциальная функция водородной связи между молекулой воды и атомом кислорода аниона полистиролселеноновой кислоты отличается от соответствующей потенциальной функции для полистиролсульфоновой кислоты. Это отличие выражается в том, что во втором случае кислотный протон труднее отрывается от аниона и легче возвращается к нему, чем в первом случае. Это объясняет сдвиг равновесия в сторону, противоположную диссоциации, хотя и не в очень большой степени.

Мы знаем, что в полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислотах истинная степень диссоциации очень мала (разд. V. 1. Б). Причину этого следует искать в природе кислотных групп, так как для обеих кислот изменение энтальпии и энтропии, обусловленное образованием групп H_5O_2^+ , практически одинаково.

Гиллеспи [277] разделил неорганические оксикислоты на разные группы. Эти кислоты можно представить общей формулой $\text{XO}_n(\text{OH})_m$. Чем больше n , тем более сильно диссоциирует кислота.

По поводу диссоциации и природы аниона Кортум [4, стр. 332] пишет: «Чем больше число двойных связей, тем проще заряду распределиться по аниону за счет сопряжения, тем стабильнее анион по сравнению с кислотой и тем меньше энергия отрыва протона».

Как мы видели, при диссоциации групп $-\text{Se} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)$ или $-\text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)$ заряд распределяется почти полностью на двух сопряженных связях. Связь PH (или PS) практически не принимает участия в сопряжении. В группах $-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)$ или $-\text{Se} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} \right)$

заряд распределяется по трем связям. Это объясняет различие в истинной степени диссоциации этих кислот.

Подводя итог, мы видим, что процессы, происходящие при диссоциации, можно объяснить перераспределением электронной плотности в анионах и образованием групп H_5O_2^+ . Разли-

чие в истинной степени диссоциации групп $\text{—S(=O)}_2\text{OH}$ и $\text{—Se(=O)}_2\text{OH}$

объясняется разными протоноакцепторными свойствами атомов кислорода анионов. Отличие между $\text{—S(=O)}_2\text{O}^-$ и $\text{—Se(=O)}_2\text{O}^-$, с

одной стороны, и $\text{—Se(=O)}_2\text{OH}$ и $\text{—P(=O)}_3\text{H}_2$, с другой, следует объ-

яснять разным характером сопряжения связей в соответствующих анионах.

V. 22.A. СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ И СОЛЕЙ

Ознакомившись с процессами, происходящими при диссоциации кислот, мы можем теперь рассмотреть диссоциацию солей, которая уже обсуждалась в разд. IV. 21 с несколько другой точки зрения.

В солях катион находится в потенциальной яме около одного из атомов кислорода аниона, соответствующая потенциальная функция показана на рис. 145, б сплошной линией. При присоединении к катиону молекулы воды потенциальная кривая опускается, как показано на рисунке пунктирной линией. Присоединение второй молекулы воды искажает потенциал еще больше, и т. д. В конце концов, при большом количестве молекул воды катион может легко оторваться.

Сопоставляя сказанное с обсуждением, проведенным в предыдущем разделе, можно видеть, что процессы диссоциации в солях и кислотах существенно различны.

V. 23. МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНО БОЛЬШОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПРОТОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В разд. V. 6 — V. 14 мы видели, что природа гидратации избыточного протона в полиэлектролитах практически такая же, как и в концентрированных электролитах. Это было пока-

зано особенно хорошо путем сравнения спектров концентрированной *n*-толуолсульфоновой и полистиролсульфоновой кислот (рис. 96). Используя это как основу для обсуждения, мы рассмотрим процесс аномальной проводимости протонов.

В последние годы многие авторы [98, 101—103, 278—282] интересовались процессом, определяющим скорость аномальной проводимости протонов. Большинство из них пришло к заключению, что при 20°С этот процесс не имеет прямого отношения к избыточному протону в водородных связях, а определяется миграцией структуры.

Эйген [102] пишет: «Механизм проводимости за счет избыточных протонов и протонных дефектов в жидкой воде может осуществляться двумя способами:

а) Стадия, определяющая скорость процесса, заключается в переходе протона от группы H_3O^+ к молекуле H_2O второго слоя гидратной структуры. Затем переход должен произойти в третьем слое гидратной структуры (имеется в виду переход к вторичной и образование новой, третичной гидратной структуры), прежде чем протон или дефект протона совершит скачок обратно в свое прежнее центральное положение.

б) Стадия, определяющая скорость процесса, заключается во внедрении в структуру (диффузия в структуре). В этом случае протон будет флуктуировать между первичной и вторичной структурами достаточно долго, прежде чем центр комплекса сместится на расстояние, равное длине водородной связи.

Выбор между двумя этими механизмами можно сделать после сравнения дрейфовой подвижности протонов в жидкой и кристаллической воде. В последнем случае, когда концентрация протонов крайне низка, а дезориентацией решетки при перескоках протона можно пренебречь, имеет место механизм «а». Правильная тетраэдричная решетка структуры из водородных мостиков дает возможность протонам свободно проникать через нее.

Подвижность протонов в кристалле льда можно непосредственно определить кинетическими методами [138, 283]. Она на один или два порядка выше, чем в жидкой фазе. Отсюда можно сразу заключить, что в жидкой воде осуществляется механизм «б».

Рассмотрим механизм проводимости, обусловленный электрическим полем (рис. 146).

Процесс структурной диффузии заключается в следующем. Когда избыточный протон находится в граничной структуре (как показано на нижней части 2 рис. 146), все три водородные связи, образуемые группировкой H_3O^+ , имеют высоко симметричную потенциальную функцию с двумя минимумами. Однако ввиду того, что связи *b* в той или иной степени изогнуты, про-

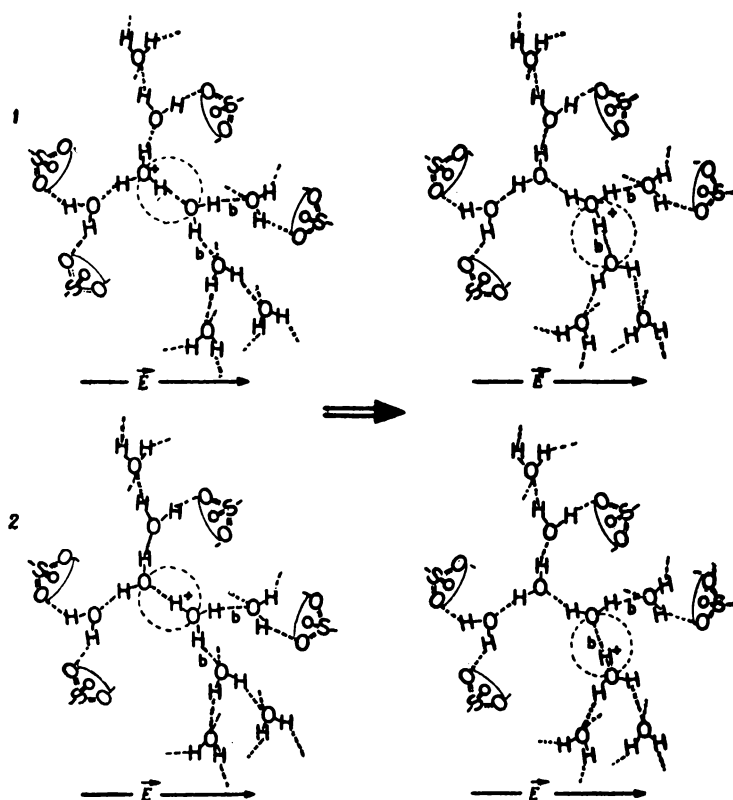


Рис. 146. Схемы гидратных структур.

Слева: две протонные граничные структуры избыточного протона в группе H_9O_4^+ для полистиролсульфоновой кислоты; *справа:* две протонные граничные структуры избыточного протона после того, как завершилась одна стадия структурной диффузии. E — вектор напряженности внешнего электрического поля.

тон не может легко совершать в них туннельные переходы, поскольку энергетический барьер слишком велик. Если вследствие теплового движения молекул воды один из мостиков выпрямится, он перестанет отличаться от туннельного мостика в группе H_5O_2^+ . После того как протон в одном из мостиков b совершит переход и соответствующая связь снова изогнется, можно считать, что произошла структурная диффузия. Это показано на рис. 146.

В разд. V. 12. А(2) (результат 133) мы видели, что при увеличении внешнего поля, например в растворе кислоты, относительное содержание протонных граничных структур в направ-

лении поля возрастает незначительно. Однако расчеты, проведенные в работе [182], показывают, что этого небольшого увеличения протонных граничных структур оказывается достаточно для осуществления структурной диффузии в направлении поля; это и проявляется в водных растворах кислот в виде аномально большой проводимости протонов.

Результат 167. Таким образом, исключительно большая поляризуемость водородной связи в группе H_5O_2^+ обуславливает аномально большую проводимость водных растворов кислот. В соответствии с тем, что мы теперь знаем, аномально большая протонная проводимость может быть не только в водных системах. На самом деле она всегда должна наблюдаться при выполнении следующих условий: во-первых, если система содержит симметричные водородные связи и, во-вторых, если молекулы системы образуют по крайней мере две водородные связи, так что избыточный протон может совершать туннельный переход в любой из них. Оба эти условия выполняются, например, в спиртах или в азотистых основаниях — имидазоле, пиразоле и триазоле.

Действительно, большая протонная и дефект-протонная проводимость была исследована в глицерине [284] и метаноле [285]. Аномально большая протонная проводимость была обнаружена в кристаллах имидазола [286] и кристаллической решетке $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [287].

V. 23.A. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОЙ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Многие авторы [288—305] обнаружили в биологических мембранах перепад в величине pH на несколько единиц. Витт и сотр. [291, 292], например, нашли, что на мембране хлоропластов тилакоидов образуются градиенты поля и pH, а Мураками и сотр. [306] обсудили этот эффект. Чанс и сотр. [294] изучили связывание протонов в хроматофорах водоросли *Chromatium*. На внутренней мембране митохондрий при окислительном фосфорилировании образуется градиент pH [305, 307]. Палмиери и сотр. [293] обнаружили корреляцию между распределением анионов и перепадом pH на мембранах митохондрий.

В своей химическо-осмотической теории окислительного фосфорилирования Митчел [308] постулировал, что необходимая для синтеза АТФ свободная энергия может быть получена за счет уменьшения энергии протонов при их «спуске» по градиенту их плотности и градиенту поля через мембрану. Олдридж и сотр. [251] предположили, что транспорт протонов в мембранах митохондрий осуществляется через гистидиновые остатки белка мембраны. Это предположение основано на том факте, что триме-

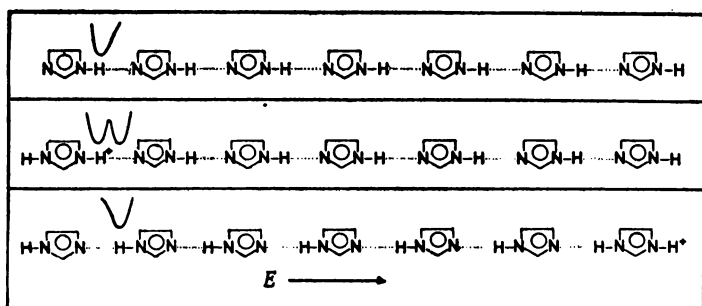


Рис. 147. Схема, объясняющая протонную проводимость через цепочку из имидазольных остатков. (E — направление электрического поля.)

тилолово, ингибирующее окислительное фосфорилирование, связывает гистидиновый остаток белка мембраны [251, 309].

Для полупротонированных водных растворов имидазола (разд. V.11.Б) наблюдается непрерывное поглощение. Поскольку имидазольный остаток является функциональной группой гистидина, мы исследовали поли-L-гистидиновые пленки в зависимости от степени протонирования и получили точно такой же результат [153, 247] (см. результат 154). Следовательно, избыточные протоны образуют водородные связи с исключительно большой поляризуемостью. Специфические свойства этих связей проявляются также и в поли-L-гистидине.

Во-первых, мы знаем, что протонные дисперсионные силы действуют между связями $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ и переходы протонов в них коррелированы. Во-вторых, известно, что электрическое поле поляризует эти связи очень сильно. Поле 10^8 В/м вызывает уже заметные сдвиги протонов в направлении поля.

На рис. 147 показано, как может осуществляться механизм проводимости через имидазольные группы гистидина [310]. При отсутствии избыточного протона водородная связь $\text{NH} \cdots \text{N}$ имеет несимметричную потенциальную функцию. При добавлении избыточных протонов потенциал становится почти симметричным и имеет два минимума. Переходы протонов в этих связях скоррелированы. Если на эту цепочку наложить электрическое поле, то протоны сместятся в направлении поля вследствие высокой поляризуемости этих водородных связей. Избыточный протон в конце цепи может быть удален.

Это значит, что если такие водородные связи имеются в мембране, то под влиянием электрического поля рН уменьшится по одну сторону и увеличится по другую сторону от мембраны. Таким образом, электрическое поле может вызвать протонный ток в мембране, как это и следует из экспериментов на хлоропластах и митохондриях и как это полагает Митчел в своей теор-

рии. Следует подчеркнуть, что рассмотренный механизм является основным по важности при объяснении появления протонного тока под действием поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zundel G., Z. Naturforsch., **22a**, 199 (1967).
2. Кабачник М. И., Матрюкова Т. А., Матросов Е. И., Фишер Б., Ж. структ. хим., **6**, 691 (1965).
3. Gramstad T., Spectrochim. Acta, **19**, 829 (1963).
4. Kortuem G., Lehrbuch der Elektrochemie, 3rd Ed. Verlag. Chemie, Weinheim, 1962.
5. Mock R. A., Marshall C. A., Slykhouse T. E., J. Phys. Chem., **58**, 498 (1954).
6. Mock R. A., Marshall C. A., J. Polymer Sci., **13**, 263 (1954).
7. Clarke J. H. R., Woodward L. A., Trans. Faraday Soc., **62**, 2226, 3022 (1966).
8. Zundel G., Die Hydratation der Ionen, Habilitationsschrift, University of Munich, 1966.
9. Kresze G., Ropte E., Schrader B., Spectrochim. Acta, **21**, 1633 (1965).
10. Mecke R., Rossmly G., Z. Elektrochem., **59**, 866 (1955).
11. Zundel G., Metzger H., Scheuing I., Z. Naturforsch., **22b**, 127 (1967).
12. Miller F. A., Wilkins C. H., Anal. Chem., **24**, 1253 (1952).
13. Bellamy L. J., Beecher L., J. Chem. Soc. (London), 1952, 1701.
14. Bellamy L. J., Beecher L., J. Chem. Soc. (London), 1953, 728.
15. Daasch L. W., Smith D. C., Anal. Chem., **23**, 853 (1951).
16. Detoni S., Hadži D., J. Chem. Soc. (London), 1955, 3163.
17. Detoni S., Hadži D., in Colloq. Spectroscopicum Intern., 6th, Amsterdam, 1956, Macmillan (Pergamon), New York, 1957, p. 601.
18. Detoni S., Hadži D., J. Chim. Phys., **53**, 760 (1956).
19. Falk M., Giguere P. A., Can. J. Chem., **36**, 1680 (1958).
20. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **303**, 46 (1960).
21. Simon A., Paetzold R., Z. Elektrochem., **64**, 209 (1960).
22. Braunholtz J. T., Hall G. E., Mann F. G., Sheppard N., J. Chem. Soc. (London), 1959, 868.
23. Blinc R., Hadži D., Spectrochim. Acta, **16**, 852 (1960).
24. Thomas L. C., Chittenden R. A., Hartley H. E. R., Nature, **192**, 1283 (1961).
25. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 231 (1958).
26. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 60 (1959).
27. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 246 (1961).
28. Lovejoy R. W., Wagner E. L., J. Phys. Chem., **68**, 544 (1964).
29. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta, **20**, 467 (1964).
30. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta, **20**, 489 (1964).
31. Detoni S., Hadži D., Spectrochim. Acta, **20**, 949 (1964).
32. Chapman D., J. Chem. Soc., 1956, 225.
33. Лазарев А. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 322 (1957).
34. Лазарев А. Н., Журн. техн. физ., **27**, 426 (1957).
35. Blinc R., Hadži D., Mol. Phys., **1**, 391 (1958).
36. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П., Опт. и спектр., **7**, 488 (1959).
37. Steger E., Lunkwitz K., Naturwissenschaften, **48**, 522 (1961).
38. Steger E., Stopperka K., Naturwissenschaften, **48**, 523 (1961).
39. Steger E., Z. Anorg. Allgem. Chem., **309**, 304 (1961).

40. Steger E., Z. Anorg. Allgem., **325**, 89 (1963).
41. Hadži D., Pure Appl. Chem., **11**, 435 (1965).
42. Hadži D., Kobilarow N., J. Chem. Soc. (London), 1966, 439.
43. Stopperka K., Z. Anorg. Allgem. Chem., **344**, 263 (1966).
44. Stopperka K., Z. Anorg. Allgem. Chem., **345**, 264 (1966).
45. Klages F., Lehrbuch der organischen Chemie, vol. 2, de Gruyter, Berlin, 1954, p. 429.
46. Meyer H., Ann. Chem. Liebigs, **433**, 327 (1923).
47. Simon A., Kriegsmann H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **204**, 369 (1955).
48. Herzberg H., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1962. Есть перевод 1-го издания: Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
49. Baker A. N., Jr., J. Chem. Phys., **22**, 1625 (1954).
50. Oshida J., Ooskika Y., Miyasaka R., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 849 (1955).
51. Lippincott E. R., Schroeder R., J. Chem. Phys., **23**, 1099 (1955).
52. Heilbronner E., Guenthard H. H., Gerdil R., Helv. Chem. Acta, **39**, 1171 (1956).
53. Bratož S., Hadži D., J. Chem. Phys., **27**, 991 (1957).
54. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **301**, 246 (1959).
55. Heilbronner E., Rutishauser H., Gerson F., Helv. Chim. Acta, **42**, 2286, 2304 (1959).
56. Reid C., J. Chem. Phys., **30**, 182 (1959).
57. Haas C., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **32**, 1763 (1960).
58. Bellamy L. J., Rogasch P. E., Proc. Roy. Soc. (London), **A257**, 98 (1960).
59. Zimmermann H., Z. Elektrochem., **65**, 821 (1961).
60. Gerson F., Helv. Chim. Acta, **44**, 471 (1961).
61. Somorjai R. L., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **36**, 1980 (1962).
62. Rein R., Harris E. F., Preprint QB 12, Quantum Chemistry Group, Uppsala, Sweden, 1964.
63. Zimmermann H., Angew. Chem., **76**, 1 (1964).
64. Weissmann M., Cohan N. V., J. Chem. Phys., **43**, 119 (1965).
65. Weissmann M., Cohan N. V., J. Chem. Phys., **43**, 124 (1965).
66. Brickmann J., Zimmermann H., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **70**, 157 (1966).
67. Brickmann J., Zimmermann H., J. Chem. Phys., **50**, 1608 (1969).
68. Rein R., Harris F. E., J. Chem. Phys., **45**, 1797 (1966).
69. Zundel G., Metzger H., Spectrochim. Acta, **23A**, 759 (1967).
70. Zundel G., Metzger H., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **58**, 225 (1968).
71. Zundel G., Metzger H., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **59**, 225 (1968).
72. Zundel G., Metzger H., Z. Naturforsch., **22a**, 1412 (1967).
73. Volmer M., Ph. D. Thesis, Leipzig University, 1910.
74. Predvoditelev A., Witt A., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **132**, 47 (1928).
75. Rodin T. N., Advan. Catalysis, **5**, 39, (1953).
76. Sansoni B., Angew. Chem., **75**, 164 (1963).
77. Sansoni B., Neue chemische Arbeitsmethoden durch heterogene Reaktionen Redoxaustauscher und nummerometrische Titration Uni-Druck, Munchen, 1968, p. 195.
78. Metzger H., Ph. D. Thesis, University of Munich, 1966.
79. Dickel G., Bunzl K., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **39**, 198 (1963).
80. Bethell D. E., Sheppard N., J. Chim. Phys., **50**, C72 (1953).
81. Bethell D. E., Sheppard N., J. Chem. Phys., **21**, 1421 (1953).
82. Ferriso C. C., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **23**, 1464 (1955).
83. Ferriso C. C., Hornig D. F., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4113 (1953).
84. Mullhaupt J. T., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **24**, 169 (1956).
85. Taylor R. C., Vidalle G. L., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5999 (1956).
86. Curtis N. F., Proc. Chem. Soc., 410 (1960).

87. *Giguere P. A., Savoie R.*, Can. J. Chem., **38**, 2467 (1960).
88. *Savoie R., Giguere P. A.*, J. Chem. Phys., **41**, 2698 (1964).
89. *Lundgren J.-O., Olovsson I.*, Acta Cryst., **23**, 966, 971 (1967).
90. *Olovsson I.*, J. Chem. Phys., **49**, 1063 (1968).
91. *Gillard R. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (London), **1964**, 1640.
92. *Falk M., Giguere P. A.*, Can. J. Chem., **35**, 1195 (1957).
93. *Rudolph J., Zimmermann H.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **43**, 311 (1964).
- 93a. *Fournier M., Mascherpa G., Rousselet D., Potier J.*, C. R., Acad. Sci. Paris, C 269, 279 (1969).
- 93b. *Fournier M., Roziere J.*, C. R. Acad. Sci. Paris, C 270, 729 (1970).
- 93b. *Chemouni E., Fournier M., Roziere J., Potier J.*, J. Chim. Phys., **67**, 717 (1970).
94. *Lundgren J.-O., Olovsson I.*, J. Chem. Phys., **49**, 1068 (1968).
95. *Suhrmann R., Breyer F.*, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **B23**, 193 (1933).
96. *Wicke E., Eigen M., Ackermann T.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **1**, 340 (1954).
97. *Eigen M., De Maeyer L.*, Naturwissenschaften, **42**, 413, (1955).
98. *Eigen M., De Maeyer L.*, Z. Elektrochem., **59**, 986 (1955).
99. *Eigen M., De Maeyer L.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A 247**, 505 (1958).
100. *Eigen M.*, Z. Elektrochem., **64**, 115 (1960).
101. *Ertel G., Gerischer H.*, Z. Elektrochem., **66**, 560 (1962).
102. *Eigen M.*, Angew. Chem., **75**, 489 (1963).
103. *Eigen M., De Maeyer L., Spatz H. C.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 19 (1964).
104. *Caldin E. F.*, Fast Reactions in Solution, Blackwell, Oxford, 1964.
105. *Ducros P., Dupont M.*, Compt. Rend., **254**, 1409 (1962).
106. *Zundel G., Schwab G.-M.*, J. Phys. Chem., **67**, 771 (1963).
107. *Zundel G., Noller H., Schwab G.-M.*, Z. Elektrochem., **66**, 129 (1962).
108. *Zimmermann H.*, Angew. Chem., **76**, 1 (1964).
109. *Biermann W. J., Gilmour J. B.*, Can. J. Chem., **37**, 1249 (1959).
110. *Meerlender G.*, Ph. D. Thesis, under R. Suhrmann, Technische Hochschule, Braunschweig, 1959.
111. *Walrafen G. E., Dodd D. M.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1286 (1961).
112. *Falk M., Giguere P. A.*, Chem. Eng. News, **35** (40), 59 (1957).
113. *Giguere P. A., Savoie R.*, Can. J. Chem., **38**, 2467 (1960).
114. *Ackermann T.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **27**, 253 (1961).
115. *Ackermann T.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **41**, 113 (1964).
116. *Walrafen G. E.*, J. Chem. Phys., **40**, 2326 (1964).
117. *Stopperka K.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **345**, 277 (1966).
118. *Busing W. R., Hornig D. F.*, J. Phys. Chem., **65**, 284 (1961).
119. *Grahn R.*, Arkiv Fysik, **19**, 147 (1961).
120. *Grahn R.*, Arkiv Fysik, **21**, 1 (1962).
121. *Grahn R.*, Arkiv Fysik, **21**, 13 (1962).
122. *Grahn R.*, Arkiv Fysik, **21**, 81 (1962).
123. *Grahn R.*, On the hydration of the proton, Ph^d D. Thesis, Uppsala University, Sweden, 1962.
124. *Grahn R.*, Arkiv Fysik, **28**, 85 (1964).
125. *Grahn R.*, Acta Chim. Scand., **19**, 153 (1965).
126. *Hartert E., Glemser O.*, Z. Elektrochem., **60**, 746 (1956).
127. *Ulich H.*, Z. Elektrochem., **36**, 497 (1930).
128. *Azzam A. M.*, Z. Elektrochem., **58**, 889 (1954).
129. *Azzam A. M.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **32**, 309 (1962).
130. *Glueckauf E.*, Trans. Faraday Soc., **51**, 1235 (1955).
131. *Tuck D. G., Diamond R. M.*, Proc. Chem. Soc., 236 (1958).
132. *Diamond R. M.*, J. Phys. Chem., **63**, 659 (1959).
133. *Tuck D. G., Diamond R. M.*, J. Phys. Chem., **65**, 193 (1961).

134. *Laurene A. H., Campbell D. E., Wiberley S. E., Clark H. M.*, J. Phys. Chem., **60**, 901 (1956).
135. *Baldwin W. H., Higgins C. E., Soldano B. A.*, J. Phys. Chem., **63**, 118 (1959).
136. *Bascombe K. N., Bell R. P.*, Discussions Faraday Soc., **24**, 158 (1957).
137. *Bell R. P.*, The Proton in Chemistry, Methuen, London, 1959.
138. *Eigen M., De Maeyer L.*, in «The Structure of Electrolytic Solutions», Wiley, New York, 1959, p. 64.
139. *Beckey H. D.*, Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie 4, Berlin, 1958, Ver-handl (1960).
140. *Beckey H. D.*, Z. Naturforsch., **14a**, 712 (1959).
141. *Beckey H. D.*, Z. Naturforsch., **15a**, 822 (1960).
142. *Knewstubb P. F., Tickner A. W.*, J. Chem. Phys., **38**, 464 (1963).
143. *Perrault G.*, Compt. Rend., **256**, 4203 (1963).
144. *Clever H. L.*, J. Chem. Educ., **40**, 637 (1963).
145. *Sutra G., Darmois E.*, Compt. Rend., **222**, 1286 (1946).
146. *Darmois-Sutra G., Darmois E.*, Z. Elektrochem., **59**, 659 (1955).
147. *Schmid E. D., Hoffmann V., Joeckle R., Langenbucher F.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1615 (1966).
148. *Schmid E. D., Hoffmann V.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1621 (1966).
149. *Schmid E. D., Hoffmann V.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1633 (1966).
150. *Ackermann T., Zundel G., Zwernemann K.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **49**, 331 (1966).
151. *Ackermann T., Zundel G., Zwernemann K.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 446 (1969).
152. *Kampschulte-Scheuing I., Zundel G.*, J. Phys. Chem., **74**, 2364 (1970).
153. *Zundel G., Muehlinghaus J.*, Z. Naturforsch., **26b**, 546 (1971).
154. *Hodgman C. D.*, (ed.), Handbook of Chemistry and Physics. 49 th Ed. Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland Ohio, 1968/69.
155. *Andersen K. K., Edmonds W. H., Biasotti J. B., Strecker R. A.*, J. Org. Chem., **31**, 2859 (1966).
156. *Arnett E. M.*, Progr. Phys. Org. Chem., **1**, 223 (1963).
157. *Weston R. E., Ehrenson S., Heinzinger K.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 481 (1967).
158. *Weidemann E. G., Zundel G.*, Z. Physik, **198**, 288 (1967).
159. *Low M. J. D., Subba Rao V. V.*, Canad. J. Chem., **47**, 1281 (1969).
160. *Knoezinger H., Stolz H., Bühl H., Clement G., W. Meye*, Chem.-Ing. Techn., **42**, 548 (1970).
161. *Noller H., Mayerboeck B.*, в печати.
162. *Fripiat J. J., Van der Meersche C., Touillaux R., Jelli A.*, J. Phys. Chem., **74**, 382 (1970).
163. *Katritzky A. R.*, Physical Methodes in Heterocyclic Chemistry, Vol. I, Academic Press, New York, 1963.
164. *Sessler W., Zundel G.*, в печати.
165. *de Cordes M., Walter N. D. and J. L.*, C. S. C. Spectrochim. Acta (London), **24a**, 237 (1968).
166. *Barrow G. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5802 (1956).
167. *Barrow G. M., Yerger E. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5247 (1954).
168. *Barrow G. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5802 (1956).
169. *Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М.*, ДАН СССР, **193**, 1065 (1970).
170. *Smith J. W., Vitoria M. C.*, J. chem. Soc. (London), **A 1968**, 2468.
171. *Szafran M., Dega-Szafran Z.*, Roc. Chem. Ann. Soc. Chim. Polonorum, **44**, 793 (1970).
172. *Hadži D., Novak A.*, Infrared Spectra of, and Hydrogen Bonding in Some Acid Salts of Carboxylic Acids, University of Ljubljana, 1960.
173. *Johnson S. L., Rumon K. A.*, J. Phys. Chem., **69**, 74 (1965).

174. Hadži D., Sheppard N., Proc. Roy. Soc., A216, 247 (1953).
175. Hadži D., Kobilarov N., J. Chem. Soc. (London), A 1966, 439.
176. Lindemann R., Zundel G., в печати.
177. Ratajczak H., Sobczyk L., J. Chem. Phys., 50, 556 (1969).
178. Almasi L., Hantz A., Weissmann E., Hamburg E., Rev. Roumaine Chim., 12, 1269 (1967).
179. Zundel G., Metzger H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 235, 333 (1967).
180. Zundel G., Metzger H., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 240, 90 (1969).
181. Hund F., Z. Physik, 43, 805 (1927).
182. Weidemann E. G., Zundel G., Z. Naturforschg., 25a, 627 (1970).
183. Narayanamurti V., Pohl R. O., Rev. Mod. Phys., 42, 201 (1970).
184. Janoschek R., Weidemann E. G., Pfeiffer H., Zundel G., в печати.
185. Kollman P. A., Allen L. C., J. Amer. Chem. Soc., 92, 6101 (1970).
186. Kraemer W. P., Dierksen G. H. F., Chem. Phys. Letters, 5, 463 (1970).
187. Schuster P., Theoretica Chim. Acta, 19, 212 (1970).
188. De Paz M., Ehrenson S., Friedman L., J. Chem. Phys., 52, 3362 (1970).
189. Lundgren J.-O., Olovsson I., Acta Cryst., 23, 966 (1967).
190. Lundgren J.-O., Olovsson I., Acta Cryst., 23, 971 (1967).
191. Lee S. C., Kaplow R., Science, 169, 477 (1970).
192. Williams J. M., Peterson S. W., J. Amer. Chem. Soc., 91, 776 (1969).
193. Boys S. F., Proc. Roy. Soc. (London), A200, 542 (1950).
194. Preuss H., Z. Naturforschg., 11a, 823 (1956).
195. Roothaan C. C. Y., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
196. Preuss H. Z. Naturforschg., 20a, 1290 (1965).
197. Manning M. F., J. Chem. Phys., 3, 136 (1935); Wall F. T., Glockler G., J. Chem. Phys., 5, 314 (1937).
198. Baker A. N., Jr., J. Chem. Phys., 22, 1625 (1954).
199. Janoschek R., Internat. J. Quantum. Chem., 2, 707 (1968).
200. Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1955, p. 64.
201. Schmittinger P., Thesis Technical University Munich (1968).
202. Moccia R., Theoret. Chim. Acta, 8, 192 (1967).
203. Arrighini G. P., Maestro M., Moccia R., Chem. Phys. Letters, 1, 242 (1967).
204. Harrison J. F., J. Chem. Phys., 49, 3321 (1968).
205. Buckingham A. D., in «Quarterly Reviews», Vol. XIII, R. S. Cahn (ed.), Chem. Soc. London, 1959, p. 183.
206. Батыев М. И., ЖФХ, 23, 1399 (1949).
207. Marechal Y., Witkowski A., J. Chem. Phys., 48, 3697 (1968).
208. Singh T. R., Wood J. L., J. Chem. Phys., 50, 3572 (1969).
209. Weidemann E. G., Pfeiffer H., Zundel G., в печати.
210. Weidemann E. G., Zundel G., Z. Physik, 198, 288 (1967).
211. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теория поля, изд-во «Наука», М., 1967.
212. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, изд-во «Наука», М., 1963.
213. Dalgarno A., in «Quantum Theory», (D. R. Bates, ed.), Academic Press, New York, 1961, Pt. 1, p. 202.
214. Eisenberg D., Kauzmann W., Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford, 1969.
215. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd. Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. Есть перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
216. Smith J. W., Electric Dipole Moments, Butterworths, London, 1955.
217. Smyth C. P., Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York, 1955.
218. Kallmann H., London F., Z. Physik. Chem., B2, 207 (1929).
219. Eisenschitz R., London F., Z. Physik, 60, 491 (1930).
220. London F., Z. Physik, 63, 245 (1930).
221. London F., Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).

222. London F., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **B11**, 222 (1930).
223. Margenau H., Rev. Mod. Phys., **11**, 1 (1939).
224. Dalgarno A., Davison W. D., Advan. Atomic Molecular Phys., **2**, 1 (1966).
225. London F., J. Phys. Chem., **46**, 305 (1942).
226. McLachlan A. D., Mol. Phys., **6**, 423 (1963).
227. Луфшуй Е. М., ЖЭТФ, **2**, 73 (1956).
228. Blinc R., Svetina S., Phys. Rev., **147**, 423, 430 (1966).
229. Linder B., J. Chem. Phys., **40**, 2003 (1964).
230. Zundel G., Weidemann E. G., Trans. Faraday Soc., **66**, 1941 (1970).
231. Mme Dalbert, Magat M., Surdut A., Bull. Soc. Chim., **D345**, 1949; Polarisation de la Matière, Centre Nat. Recherche Sci., Paris, 1949 p. 20.
232. Dickel G., Bunzl K., Makromol. Chem., **79**, 54 (1964).
233. Williams J. M., Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 297 (1967).
234. Williams J. M., Molecular Dynamics and Structure of Solids (Carter R. S., Rush J. J., eds.), Nat. Bureau Standards Spec. Publ., 1969, p. 301.
235. Williams J. M., Peterson S. W., Internat. Union Crist. 8th General Assembly and Internat. Congress Collected Abstracts, August (1969).
236. Zundel G., Lubos W. D., Koelkenbeck K., в печати.
237. Foldes A., Sandorfy C., Canad. J. Chem., **48**, 2197 (1970).
238. Shulman R. G., Ann. New York Akad. Sci., **158**, 96 (1969).
239. Hadži D., Pure Appl. Chem., **11**, 435 (1965).
240. Salthouse J. A., Waddington T. C., J. Chem. Phys., **48**, 5274 (1968).
241. Kirkwood J. G., Shumaker J. B., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **38**, 863 (1952).
242. Kirkwood J. G., Shumaker J. B., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **38**, 855 (1952).
243. Takashima S., J. Phys. Chem., **69**, 2281 (1965).
244. Scheider W., Biophys. J., **5**, 617 (1965).
245. Orttung W. H., J. Phys. Chem., **72**, 4066 (1968).
246. Breuer M. M., Nature, **218**, 1076 (1968).
247. Zundel G., Muehlinghaus J., Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem., **351**, 138 (1970).
248. Shinitzky M., Israel J. Chem., **6**, 525 (1968).
249. Rueterjans H., Witzel H., Europ. J. Biochem., **9**, 118 (1969).
250. Rueterjans H., частное сообщение.
251. Aldridge W. N., Rose M. S., Febs letters, **4**, 61 (1969).
252. Jehle H., Yos J. M., Bade W. L., Phys. Rev., **110**, 793 (1958).
253. Jahle H., Proc. Nat. Acad. Sci., **50**, 516 (1963).
254. Jehle H., Parke W., Salysers A., in «Biophysics», Pergamon Press, London, 1965, Vol. 9, p. 433.
255. Jehle H., Ann. New York Acad. Sci., **158**, 240 (1969).
256. Malecki J., Chem. Physics, **36**, 2144 (1963); Piekara A., J. Chem. Physics, **36**, 2145 (1962); Malecki J., Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polonorum, **43** 185 (1969); Malecki J., J. Chem. Physics, **43**, 1351 (1965).
257. Davies M., J. Chem. Educ., **46**, 17 (1969).
258. Davies M., Lecture on «The Leeds meeting of the British Biophys. Soc.», April, 1971.
259. Rueterjans H., Witzel H., Pongs O., Biochem. Biophys. Res. Comm., **37**, 247 (1969).
260. Rueterjans H., Pongs O., Eur. J. Biochem., **18**, 313 (1971).
261. Rueterjans H., Habilitationsschrift University Münster, FRG, 1971.
262. Langridge R., Rich A., Nature, **198**, 725 (1963).
263. Akinrimisi E. O., Sander C., Ts'o P. O. P. Biochemistry, **2**, 340 (1963).
264. Ts'o P. O. P., Helmkamp G. K., Cander C., Biochim. Biophys. Acta, **55**, 584 (1962).

265. *Helmkamp G. K., Ts'o P. O. P.*, Biochim. Biophys. Acta, **55**, 601 (1962).
266. *Hartmann K. A., Rich A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2033 (1965).
267. *Guschlbauer W.*, Proc. Nat. Akad. Sci., **57**, 1441 (1967).
268. *Rein R., Harris F. E.*, J. Chem. Phys., **45**, 1797 (1966).
269. *Blizzard A. C., Santry D. P.*, J. Theoret. Biol., **25**, 461 (1969).
270. *Blizzard A. C., Santry D. P.*, J. Theoret. Biol., **25**, 461 (1969).
271. *Clementi E., Mehl J., von Niessen W.*, J. Chem. Phys., **54**, 508 (1971).
272. *Zundel G., Metzger H.*, Z. Physik Chem. (Leipzig), **240**, 50 (1969).
273. *Землянский Н. И., Климовская Л. К.*, ЖОХ, **30**, 4056 (1960).
274. *Беллами Л.*, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
275. *Пиментел Д., Мак-Клеллан А. Л.*, Водородная связь, изд-во «Мир», М., 1967.
276. *Paetzold R.*, Z. Anorg Allgem. Chem., **325**, 47 (1963).
277. *Gillespie R. J.*, J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2537.
278. *Conway B. E., Bockris J. O'M., Linton H.*, J. Chem. Phys., **24**, 834 (1956).
279. *Horne R. A., Courant R. A.*, J. Phys. Chem., **69**, 2224 (1956).
280. *Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S.*, Electrochim. Acta, **11**, 987 (1966).
281. The Kinetics of Protons Transfer Processes, Discussions Faraday Soc., **39** (1965).
282. *Наберухин Ю. И., Шуйский С. И.*, Ж. структ. хим., **11**, 197 (1970).
283. *Eigen M., De Maeyer L.*, Z. Elektrochem., **60**, 1037 (1956).
284. *Erdey-Grúz T., Kugler E.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, **57**, 301 (1968).
285. *Grunwald E., Jumper C. F., Meiboom S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4664 (1962).
286. *Kawada A., McGhie A. R., Labes M. M.*, J. Chem. Phys., **52**, 3121 (1970).
287. *Glieseke W., Naegerl H.*, Naturwissenschaften, **57**, 493 (1970).
288. *Izawa S., Hind G.*, Biochim. Biophys. Acta, **143**, 377 (1967).
289. *Lynn W. S.*, J. Biol. Chem., **243**, 1060 (1968).
290. *Lynn W. S.*, Biochemistry, **7**, 3811 (1968).
291. *Schliephake W., Junge W., Witt H. T.*, Z. Naturforschg., **23b**, 1571 (1968).
292. *Witt H. T., Rumberg B., Junge W.*, 19. Colloquium der Ges. f. Biol. Chem. Mosbach (Baden), Springer Berlin (1968).
293. *Palmieri F., Quagliariello E., Klingenberg M.*, Eur. J. Biochem. **17**, 230 (1970).
294. *Chance B., Crofts A. R., Nishimura M., Price B.*, Eur. J. Biochem., **13**, 364 (1970).
295. *Carmeli C.*, Febs Letters, **7**, 297 (1970).
296. *Pittman M. G.*, Plant. Physiol., **45**, 787 (1970).
297. *Grinius L. L., Jasaitis A. A., Kadziauskas Yu. P., Liberman E. A., Skulachev V. P., Topali V. P., Tsofina L. M., Vladimorova M. A.*, Biochim. Biophys. Acta, **216**, 1 (1970).
298. *Bakeeva L. E., Grinius L. L., Jasaitis A. A., Kuliene V. V., Levitsky D. O., Liberman E. A., Severina I. I., Skulachev V. P.*, Biochim. Biophys. Acta, **216**, 13 (1970).
299. *Isaev P. I., Liberman E. A., Samuilov V. D., Skulachev V. P., Tsofina L. M.*, Biochim. Biophys. Acta, **216**, 22 (1970).
300. *Liberman E. A., Skulachev V. P.*, Biochim. Biophys. Acta, **216**, 30 (1970).
301. *Throm G.*, Z. Pflanzenphysiol., **63**, 162 (1970).
302. *Katou K., Okamoto H.*, Plant. Cell. Physiol., **11**, 385 (1970).
303. *Lannoye R. J., Tarr S. E., Dainty J.*, J. Exp. Botany, **21**, 543 (1970).
304. *Dainty J., Lannoye R. J., Tarr S. E.*, J. Exp. Botany, **21**, 558 (1970).
305. *Papa S., Guerrieri F., Lorusso M., Quagliariello E.*, Febs Letters, **10**, 295 (1970).
306. *Murakami S., Packer L.*, J. Cell. Biol., **47**, 332 (1970).

307. *Mitchell P., Moyle J.*, Biochem. J., 105, 1147 (1967).
308. *Mitchell P.*, Nature (London), 191, 144 (1961); Biol. Rev. Cambridge philos. Soc., 41, 445 (1966); Chemiosmotic Coupling and Energy Transduction, Glynn Research Bodmin, 1968.
309. *Aldridge W. N., Street B. W.*, Biochem. J., 118, 171 (1970).
310. *Zundel G., Weidemann E. G.*, First European Congress of Biophysics, Baden near Vienna, September, 1971.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

311. *Пшеничников Е. А., Соколов Н. Д.*, Опт. и спектр., 11, 16 (1961).
312. *Соколов Н. Д.*, в сб. «Водородная связь», изд-во «Наука», М., 1964.
313. *Грибов Л. А.*, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, М., 1963.
314. *Хайкин С. Я.*, в сб. «Спектроскопия взаимодействующих молекул», Изд. ЛГУ, Л., 1970, стр. 150.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ИОНООБМЕННИКОВ

Существуют два возможных метода приготовления пленок ионообменных смол путем полимеризации. В первом методе для этих целей используют мономеры, уже содержащие фиксированные ионы [1], тогда как во втором методе эти ионы присоединяются после процесса полимеризации [2].

Мы использовали второй метод [3].

Процесс приготовления пленок состоит из четырех последовательных этапов.

1. Полимеризация — получение полистирольной пленки определенной толщины и степени поперечного сшивания. Под степенью поперечного сшивания мы понимаем количество дивинилбензола, добавляемое к стиролу перед полимеризацией. На рисунках указана весовая доля дивинилбензола в процентах.

2. Введение фиксированных ионов в полистирольную пленку.

3. Присоединение необходимых противоионов путем обмена, т. е. приготовление различных форм ионообменника.

4. Приготовление пленок для исследования методом ИК-спектроскопии.

VI. 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛА

Для проведения исследований методом ИК-спектроскопии обычно, за исключением особо указанных случаев, готовили пленки толщиной около 5—6 мкм. Ниже будет описан процесс получения полистирольных пленок толщиной 5 мкм и более, которые могут быть поперечно сшиты, если это потребуется.

VI. 1.A. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным компонентом в процессе полимеризации с целью получения полистирольных пленок служит мономерный стирол, к которому для образования поперечных сшивок добавляют дивинилбензол (количество последнего определяется требуемой степенью сшивания) и 0,8% перекиси бензоила в качестве инициатора. Процесс полимеризации происходит в специальной камере (рис. 148) вначале в течение 5 сут при 75° С, затем в течение 2 сут при 90° С.

Следует обратить особое внимание на следующие обстоятельства.

Чтобы удалить ингибитор, а также любые димерные и полимерные примеси, перед полимеризацией необходимо провести перегонку стирола под вакуумом (т. кип. около 34°C при 11 мм рт. ст.). Последующее хранение очищенного перегонкой стирола в течение нескольких недель при -20°C не отражается на качестве получаемых пленок.

Продажный препарат дивинилбензола, как правило, бывает недостаточно очищенным и содержит примеси этилвинилбензола. Необходимо либо учитывать это при расчете степени сшивания, либо удалять приме-

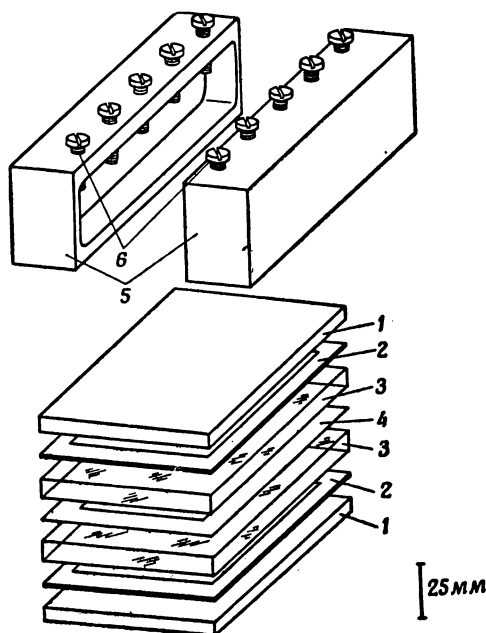


Рис. 148. Камера для полимеризации пленок.

1 — металлические пластины толщиной 6 мм; 2 — рамки из термостойкой (100°C) резины толщиной 1 мм; 3 — пластины из кристаллического стекла толщиной 8 мм; 4 — рамки из алюминиевой фольги; 5 — металлические держатели; 6 — винты.

си методом, предложенным Блазиусом и Бойсхаузенем [4]. Срок хранения дивинилбензола очень невелик. Свежеприготовленный дивинилбензол мы рекомендуем хранить в тефлоновых бутылках. Ни в коем случае не следует хранить его в стеклянной посуде.

Во избежание взрыва продажный препарат перекиси бензоила смешивают с водой, которая должна быть полностью удалена перед процессом полимеризации; в противном случае пленка получается мутной. Для этого небольшие количества перекиси бензоила сушат над P_2O_5 в течение 10 сут при остаточном давлении в 10^{-1} мм рт. ст.

Процесс полимеризации полистирольных пленок происходит в камере, изображенной на рис. 148.

Толщина полученных пленок определяется соответствующим выбором толщины алюминиевых рамок 4, служащих прокладками между стеклянными пластинами. Эти рамки вырезаны из алюминиевой фольги толщиной 5 мкм или более.

Рамки 2 из термостойкой резины толщиной 1 мм служат для равномерной упругой передачи давления металлических пластин 1 (толщина 6 мм) на стеклянные пластины 3 (толщина 8 мм). Внешние размеры деталей 1, 2 и 3 составляют 140×80 мм. Форма резиновых прокладок 2 та же, что и у алюминиевых рамок.

Смесь стирола, дивинилбензола и перекиси бензоила вливали в пространство между стеклянными пластинками 3 и прокладками 4 с помощью шприца, после чего стопку из деталей 1, 2, 3 и 4 помещали в латунный держатель 5 и зажимали винтами 6, которые должны быть закручены плотно и равномерно. Неравномерное сжатие держателя винтами может привести к образованию пленки переменной толщины. В этом случае в инфракрасном спектре пленки будут отсутствовать интерференционные полосы (см. ниже).

Прокладки из алюминиевой фольги не обеспечивают необходимого уплотнения, которое препятствовало бы испарению стирола. Поэтому сразу после сборки всю камеру погружали в воду в герметически закрытом сосуде, чтобы вода не испарялась. Этот сосуд с камерой помещали в сушильный шкаф, где поддерживали температуру в течение 5 сут 75°C , а затем в течение 5 сут 90°C .

При подготовке камеры к работе следует обратить внимание на ряд моментов.

Необходимо тщательно очистить стеклянные пластины 3, особенно при многократном использовании, для чего их лучше всего поместить на 2—3 сут в раствор хромпика при 75°C . Иногда, уже после однократного использования, стеклянные пластины деформируются и становятся непригодными для дальнейшего употребления. Перед наливанием исходной смеси в камеру необходимо тщательно проверить, чтобы стеклянные пластины, вынутые перед этим из сушильного шкафа, полностью остыли. В противном случае стирол начинает испаряться быстрее дивинилбензола и степень сшивания невозможно будет определить.

Прокладки 4 из алюминиевой фольги можно брать только пинцетом и ни в коем случае до них нельзя дотрагиваться пальцами. Малейшее загрязнение их сразу же проявится в помутнении полистирольной пленки.

Необходимо избегать контакта резиновых прокладок 2 со стиролом. Весьма удобными являются прокладки из силиконовой резины, на которую стирол не действует.

При вливании смеси в камеру нужно избегать появления воздушных пузырьков.

Держатель камеры лучше всего делать из некорродирующего металла.

Винты 6 со временем могут начать «заедать», что приводит к неравномерному сжатию камеры держателем. Этого можно избежать смазыванием винтов силиконовым маслом.

После нагрева в течение 7 сут камеру извлекают из водной бани, ослабляют винты держателя и стеклянным пластинам вместе с заключенной между ними алюминиевой фольгой и полистирольной пленкой дают остыть, а затем их помещают в воду. Стеклянные пластины легко разделить лезвием бритвы, после чего полистирольная пленка свободно отделяется от них и всплывает на поверхность воды. Если пленка с трудом отрывается от стекла, то это может свидетельствовать о том, что полимеризация прошла не полностью. Отделившуюся полистирольную пленку извлекают из воды с помощью листа бумаги, на котором она и высыхает.

Причиной образования мутной пленки, как правило, является загрязнение алюминиевой фольги или стеклянных пластин.

Если степень поперечного сшивания пленки окажется меньше рассчитанной по количеству добавляемого дивинилбензола, то в дальнейшем при одних и тех же условиях реакции (разд. VI.2. А) к ней будет присоединяться большее число фиксированных ионов. Это легко обнаруживается по значительно большей способности к набуханию солей таких пленок, в особенности содержащих одновалентные противоионы. Существуют две возможные причины уменьшения степени сшивания: частичная предварительная полимеризация исходного дивинилбензола и неполная полимеризация полистирольной пленки.

ИК-спектры полистирольных пленок, полученных изложенным выше путем, представлены на рис. 1, а.

Определение толщины полистирольных пленок

Точная толщина пленок может быть легко определена по интерференционным полосам в инфракрасном спектре (см. рис. 1, а). Толщина пленки d в микронах определяется выражением

$$d = \frac{1000(m+1)}{2n(\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_k)},$$

где $\bar{\nu}_i$, $\bar{\nu}_k$ — волновые числа i -го и k -го интерференционных максимумов, m — число максимумов между i -м и k -м максимумом, n — коэффициент преломления полистирола в инфракрасной области ($=1,43$).

Желательно отбирать пленки, в спектре которых отсутствуют интерференционные полосы, которые в большинстве случаев остаются и после введения фиксированных ионов и, накладываясь на полосы поглощения вещества, создают большие труд-

ности при изучении спектров пленки, как это видно, например, на рис. 37 и 38. Толщина пленок, в спектре которых интерференционные полосы отсутствуют или проявляются слабо, может быть определена по интегральной интенсивности полосы полистирола. На основе данных для полистирольных пленок, в спектре которых наблюдаются интерференционные полосы, или пленок, которые могут быть точно взвешены (плотность равна $1,05 \text{ г/см}^3$ [5]), строится калибровочная кривая для интегральной интенсивности. С ее помощью легко определить толщину любой полистирольной пленки.

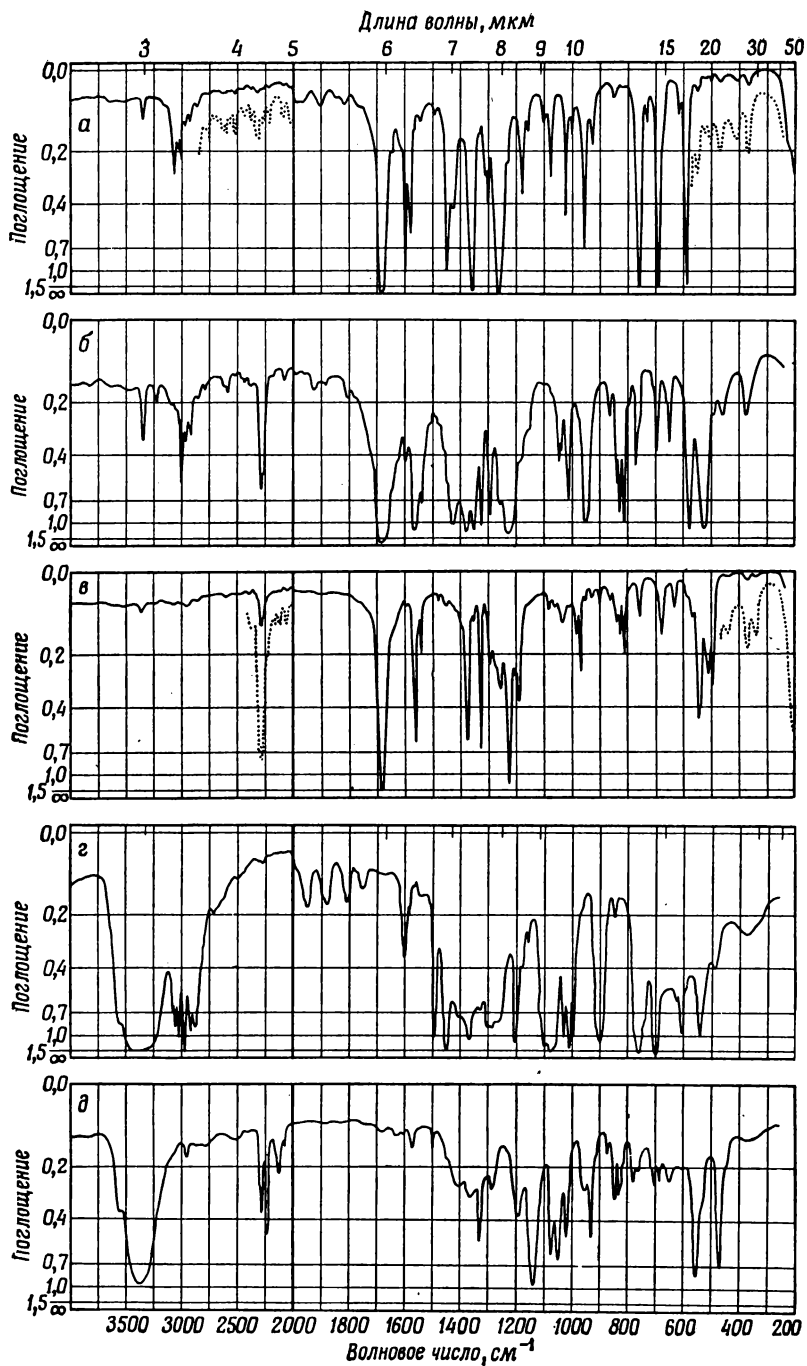
VI.1.Б. ПЛЕНКИ ПОЛНОСТЬЮ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Так как в продаже нет d_8 -стирола, нам пришлось приготовить его самим [6]. При выборе метода синтеза следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, исходные дейтерированные материалы должны иметься в продаже. Во-вторых, избранный метод должен давать высокий выход синтезируемого вещества. Нами была выбрана такая последовательность реакций: d_3 -ацетилхлорид \rightarrow d_8 -ацетофенон \rightarrow d_{10} - α -метилбензиловый спирт \rightarrow d_8 -эфир фенилдиэтилкарбоновой кислоты \rightarrow d_8 -стирол \rightarrow дейтерополистирол. Спектры всех этих соединений представлены на рис. 149*, а спектр полностью дейтерированного полистирола — на рис. 1, ж.

d_3 -Ацетилхлорид. Реакция d_4 -уксусной кислоты с тионилхлоридом давала почти количественный выход этого вещества. Этому способствовала конденсация SO_2 и завершение реакции в жидкой двуокиси серы, так как этот сильно полярный растворитель ускоряет реакцию и в то же время обеспечивает ее протекание в достаточно мягких условиях.

Методика проведения реакции. К 1,05 молю тионилхлорида, очищенного путем перегонки над хинолином и льняным маслом [8], добавляют по каплям 1 моль уксусной кислоты. Обычно вначале температура смеси повышается на $1\text{--}2^\circ\text{C}$, а через некоторое время спадает до -12°C , одновременно из смеси выделяется газ. Выделившуюся SO_2 охлаждают в холодильнике (в качестве охлаждающей жидкости служит метанол при -50°C), после чего реакция завершается в образовавшейся жидкой двуокиси серы. После завершения реакции смесь нагревают, SO_2 испаряют и полученный d_3 -ацетилхлорид очищают перегонкой. Имеющиеся следы SOCl_2 не препятствуют протеканию последующих реакций. Остаточные вещества в реакционном сосуде состоят из небольшого количества уксусного ангидрида и продуктов разложения тионилхлорида, образовавшихся в результате реакции диспропорционирования. Суммарный выход реакции составляет 98% в пересчете на CD_3COOD (т. кип. ацетилхлорида 54°C , а т. кип. d_3 -ацетилхлорида 56°C).

* По поводу отнесения полос в этих спектрах см. работу Мросса и Цунделя [7].



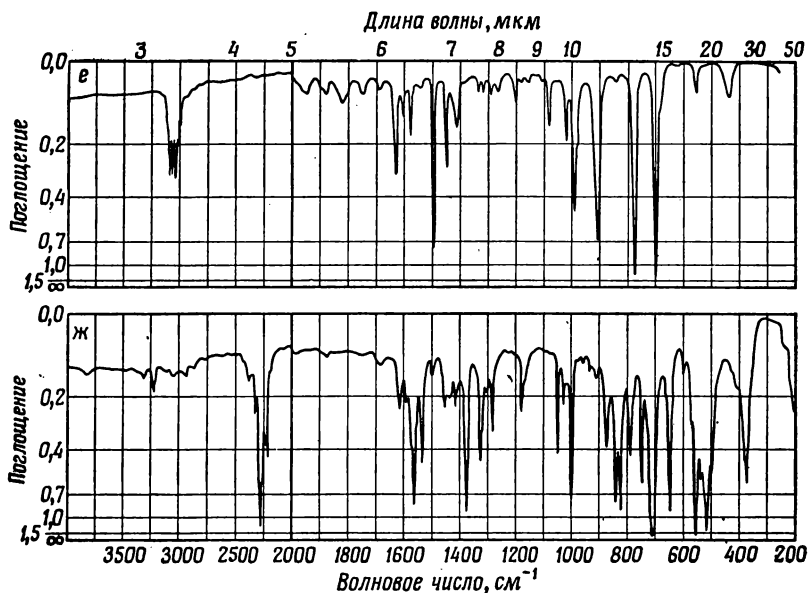


Рис. 149. ИК-спектры поглощения промежуточных продуктов синтеза дейтерированного полистирола (отнесение полос дано в работе [7]).
 а — ацетофенон; б — d_5 -ацетофенон; в — d_5 -ацетофенон; г — карбинол; д — d_5 -карбинол (с небольшим содержанием бензола); е — стирол; ж — d_8 -стирол.

d_8 -Ацетофенон. Для реакции ацетилирования по Фриделю — Крафтсу [9] мы подобрали оптимальные условия в отношении каждого индивидуального параметра реакции. Лучшим катализатором реакции, как показал Калловэй [10], является хлорид алюминия. Для иницирования реакции необходимо добавлять к катализатору небольшое количество воды, так как в соответствии с данными работы [11] активной кислотой Льюиса является $H(AlCl_3 \cdot OH)$. Катализатор добавляли в избытке (1,25 молей $AlCl_3$ на 1 моль ацетилхлорида), так что дальнейшей конденсации двух молекул ацетофенона до дипнона препятствует образование комплекса с ацетофеноном [12]. Задача изготовления полностью дейтерированного вещества, естественно, сильно ограничивала нас в выборе растворителя, так как можно было использовать лишь те из них, которые в этих условиях не содержали протонов. В качестве такого растворителя был использован сероуглерод. В этой среде реакция протекает очень медленно, так как и катализатор, и его комплексы с ацетилхлоридом и ацетофеноном плохо растворимы в сероуглероде. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя. Максимальный выход (85%) был достигнут по истечении почти 6 ч. После

этого периода выход продуктов реакции сократился, так как конденсировалось больше вещества, чем получалось при реакции. Весьма неожиданным оказалось существенное влияние количества растворителя на выход продуктов реакции: наиболее выраженный максимум выхода был получен при молярном соотношении сероуглерода и ацетилхлорида 2:1. Температура мало влияет на максимальный выход реакции и лишь изменяет время, при котором он достигается.

Принимая во внимание все это, мы выбрали следующие условия реакции. 1,2 моля безводного хлорида алюминия суспендируют в 70 мл сероуглерода, к которому добавляют затем каплю D_2O , после чего быстро приливают по каплям 1 моль d_3 -ацетилхлорида. При нагреве часть хлорида алюминия растворяется. Сразу после того, как смесь закипит, в нее добавляют 1 моль d_6 -бензола, растворенного в 50 мл сероуглерода, а затем смесь оставляют медленно кипеть. Через 6 час смесь принимает лимонно-желтый цвет. При загрязнении катализатора примесями хлорида железа(III) цвет реагирующей смеси принимает в большей или меньшей степени кроваво-красный оттенок. Теплый раствор наливают в капельную воронку и по каплям добавляют в охлажденную суспензию 6 молей D_2O (замороженной) в 20 мл CS_2 , в результате чего выпадают крупные кристаллы $Al(D_2O)_6Cl_x(OD)_3$. Раствор сероуглерода удаляют, погружая фриттованный диск, а оставшиеся кристаллы несколько раз промывают сероуглеродом. Для удаления DCl в раствор добавляют несколько капель пиридина, после чего выпавший в осадок комплекс пиридина с хлоридом удаляют. Раствор сушат над безводным сульфатом натрия, выпаривают сернистый углерод, и, наконец, оставшийся ацетофенон очищают вакуумной перегонкой. Выход реакции составляет 85% в пересчете на использованный d_6 -бензол или d_3 -ацетилхлорид (т. кип. ацетофенона $76,5^\circ C$ при 11 мм рт. ст., плотность 1,026 г/мл; т. кип. d_8 -ацетофенона $78^\circ C$ при 10 мм рт. ст., плотность 1,1216 г/мл).

(d_{10})- α -Метилбензиловый спирт. Этот карбинол приготавливали в соответствии с методикой, приведенной в книге [8]. d_8 -Ацетофенон восстанавливали с помощью $LiAlD_4$ в эфире при $34^\circ C$. После завершения реакции в реакционную массу добавляли количество тяжелой воды, необходимое для образования смешанной окиси (т. е. 2 моля D_2O на 1 моль $LiAlD_4$), после чего быстро выпадал осадок этого соединения. Оставшийся эфирный раствор легко удаляли с помощью погруженного фриттованного диска. Выход реакции составлял 95% в пересчете на d_8 -ацетофенон (т. кип. α -метилбензинового спирта $87^\circ C$ при 11 мм рт. ст., плотность 1,008 г/мл; т. кип. соответствующего d_{10} -карбинола $92,5^\circ C$ при 11 мм рт. ст., плотность 1,093 г/мл).

d_8 -Стирол. Прямой метод дегидратации [13] дает относительно низкий выход целевого продукта с примесями полимеров и продуктов окислительно-восстановительной реакции независимо от того, проводится дегидратация кислотой, щелочью или с помощью катализатора в газообразном состоянии. Однако при реакции пиролиза сложного эфира получается стирол высокой

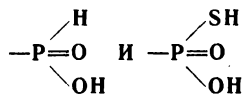
чистоты. Для реакции пиролиза мы использовали сложный эфир этанкарбоновой кислоты [14, 15], так как он легко синтезируется на основе карбинола и этилового эфира хлормуравьиной кислоты в пиридине с 90%-ным выходом. Пиролиз протекает весьма быстро при 300°С с выходом продукта реакции, близким к 100%.

Методика получения этилового эфира этанкарбоновой кислоты $C_6H_5CH(CH_3)COOC_2H_5$. 2 моля предварительно перегнанного этилового эфира хлормуравьиной кислоты добавляют в охлажденный льдом раствор 1 моля α -метилбензилового карбинола в 400 мл пиридина. Полученную смесь оставляют на 1 сут при комнатной температуре, а затем смешивают с 500 мл разбавленного раствора уксусной кислоты. Образующийся сложный эфир выпадает в осадок и его отделяют. Водную фазу встряхивают три раза с диэтиловым эфиром. После этого эфир вместе с эфирным экстрактом трижды промывают сначала разбавленным раствором уксусной кислоты, затем насыщенным раствором K_2CO_3 и, наконец, насыщенным раствором KCl , а затем сушат над обезвоженным Na_2SO_4 . Диэтиловый эфир выпаривают и продукт очищают перегонкой (т. кип. этилового эфира 123°С при 11 мм рт. ст.; т. кип. соответствующего d_9 -эфира 127°С при 11 мм рт. ст.).

Пиролиз. Аппарат для пиролиза конструируют таким образом, чтобы продукты распада эфира не конденсировались, для чего температуру в обратном холодильнике поддерживают на уровне 55°С с помощью термостата. Продукты реакции вымораживают в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Содержимое ловушки медленно оттаивают, при этом улетучивается углекислый газ. В качестве ингибитора добавляют 0,1% пирокатехина, и спирт (C_2H_5OD) выпаривают при 200 мм рт. ст. и 60°С, после чего реакционную смесь перегоняют под вакуумом с помощью водоструйного насоса. Несмотря на предосторожности при перегонке к продукту примешивается 3% диэтилкарбоната, возникающего в результате перегруппировки; эту примесь можно уменьшить до 0,5% повторной перегонкой (т. кип. стирола 38°С при 12 мм рт. ст.; т. кип. d_8 -стирола 52°С при 14 мм рт. ст.).

Полимеризация. Получение полностью дейтерированных полистирольных пленок. Полимеризацию дейтерированных полистирольных пленок проводили строго в соответствии с процедурой, описанной в разд. VI. 1. А. Следует, однако, иметь в виду, что d_8 -стирол полимеризуется значительно медленнее, чем стирол [16]. В нашем случае полимеризацию смеси проводили сначала в течение 4 сут при 80°С, а затем еще 10 сут при 95°С. Тем не менее полученные пленки оказались менее поперечно сшитыми, чем можно было ожидать исходя из количества добавленного дивинилбензола, что проявляется в наблюдаемом после сульфирования набухании пленок. Инициатором реакции полимеризации служила недейтерированная перекись бензоила, а в качестве связующих звеньев в поперечных швах был использован недейтерированный дивинилбензол. Во избежание образования протонированных примесей все пленки имели только 2% поперечных швов. Спектр поглощения полученной таким образом пленки представлен на рис. 1, ж.

VI.2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИОНОВ $-\text{SO}_3^-$ И ГРУПП $-\text{SeO}_2\text{OH}$, $-\text{SeOON}$,



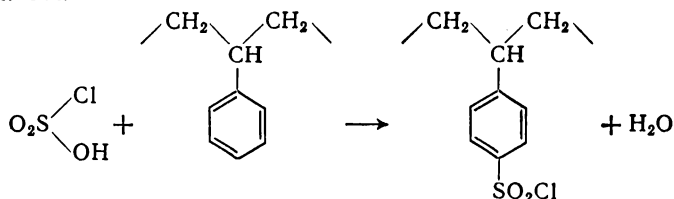
VI.2.A. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИОНОВ $-\text{SO}_3^-$

Для сульфирования пленок применяли хлорсульфоновую кислоту ([3], см. также [17—19]). В процессе сульфирования внедрение ионов $-\text{SO}_3^-$ в пленку проходило в два этапа: присоединение $-\text{SO}_2\text{Cl}$ - групп, а затем их гидролиз и немедленная гидратация [о сульфировании дейтерированных пленок см. разд. VI. 2. А (2)].

Сульфирование проводили главным образом при 25°C , как это будет описано подробнее в следующем разделе. Обработанные в этих условиях пленки содержали в среднем от 0,5 до 1,5 групп $-\text{SO}_3^-$ на бензольное кольцо в полимерной сетке. Для получения образцов с более или менее равномерным распределением присоединенных ионов, но со степенью сульфирования ниже чем 0,5 групп $-\text{SO}_3^-$ на бензольное кольцо пленки сульфировали при 0°C [разд. V. 2. А (3)].

1) Сульфирование пленок при 25°C

Первый этап



Как уже указывалось выше, пленки погружали в чистую хлорсульфоновую кислоту и сульфировали при 25°C на протяжении от 12 ч до 2 нед в зависимости от степени сшивания пленок и от необходимой степени сульфирования.

Весь процесс разбивают на следующие отдельные операции.

Полистирольную пленку перед сульфированием разрезают на куски необходимого размера, которые тщательно сушат в течение почти 3-х сут над P_2O_5 при остаточном давлении 10^{-1} мм рт. ст. Необходимость тщательного высушивания пленок обусловлена тем, что помещение не до конца высушенного образца в хлорсульфоновую кислоту приводит к сворачиванию пленки и делает ее непригодной для дальнейшего использования.

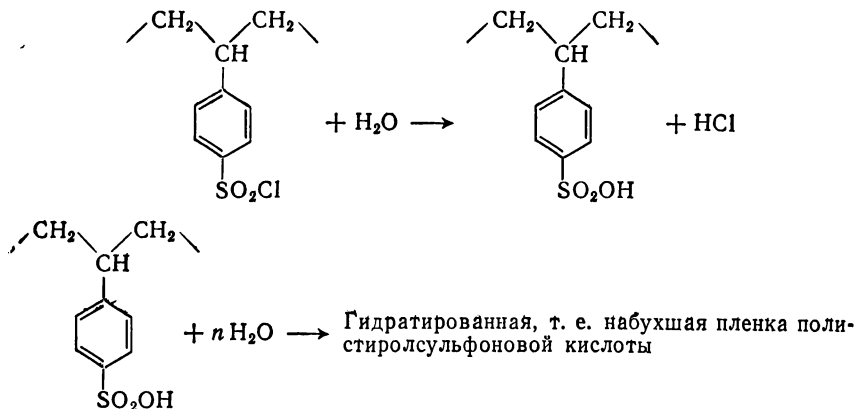
Сульфирование проводят в стеклянном бьюксе, который закрывается снаружи колпачком со шлифом. Бьюкс помещают в хорошо высушенный эксика-

тор, который во избежание повышения давления в нем (в результате выделения HCl) соединяется трубкой с сосудом, содержащим P_2O_5 ; последний в свою очередь сообщается с атмосферой посредством капилляра. В процессе сульфирования эксикатор осторожно встряхивают один или два раза в сутки.

Перед тем как перенести пленку в водную среду, ее как можно тщательнее очищают пипеткой от хлорсульфоновой кислоты. Затем на некоторое время оставляют на воздухе, при этом остатки хлорсульфоновой кислоты разлагаются под действием атмосферной влаги*. Вслед за этим пленка помещается на 1 ч в атмосферу паров воды при давлении 12 мм рт. ст. в эксикатор над сосудом с водой. Образовавшаяся при этом серная кислота оказывается настолько сильно разбавленной, что пленку можно без всякого опасения поместить в воду, а потом промыть дистиллированной водой.

ИК-спектр поглощения полученной таким образом пленки представлен на рис. 1, б. Как и следовало ожидать (см. [20] и [21, стр. 530]), в конечном итоге был получен полистиролсульфохлорид, что подтверждается, во-первых, отнесением полос в спектре поглощения (см. гл. II и табл. I приложения) и, во-вторых, сопоставлением этого спектра с кривой поглощения толуолсульфохлорида [22].

Второй этап — гидролиз и гидратация



Гидролиз полистиролсульфохлорида в чистой воде при 18°C протекает очень медленно. В щелочной среде этот процесс значительно ускоряется [21]. Так, гидролиз пленки полистиролсульфохлорида в 2 н. растворе NaOH при 18°C завершается за 2—10 ч в зависимости от степени поперечного сшивания, тогда как в 0,1 н. растворе NaOH этот процесс протекает при 18°C в течение 1—3 сут.

* Хлорсульфоновую кислоту можно также смыть хлористым метиленом или этиленом, однако оставшийся при этом в пленке растворитель может давать сильный ИК-спектр поглощения, что затруднит исследование.

По следующим причинам гидролиз лучше проводить в 0,1 н. растворе NaOH. Во-первых, в более концентрированном растворе NaOH гидролиз происходит настолько быстро, что в результате быстрого набухания в пленке возникают резкие напряжения, которые порождают трещины, уменьшающие механическую прочность образца. Аналогичным образом действует на пленку высокое осмотическое давление, мгновенно возникающее в момент переноса образца из 2 н. раствора в ионизованную воду. Во-вторых, 0,1 н. раствор NaOH оказывается более подходящим для последующего приготовления различных солей (разд. VI.3). С одной стороны, при использовании 0,1 н. растворов в случае ионообменных смол со степенью сшивания более 5% последние практически не впитывают нейтральной соли [23, 24], что делает ненужной последующую промывку пленок водой. С другой стороны, в солевых растворах с концентрацией значительно ниже 0,1 н. ионный обмен происходит существенно медленнее в силу того, что скорость обмена возрастает с концентрацией раствора вплоть до 0,05 н., тогда как выше этого значения она достигает своего предела и не зависит от концентрации [25].

В процессе гидролиза пленка сильно набухает в результате одновременной гидратации гидролизованых групп. Если пленки неравномерно сульфированы, то по мере гидратации они сморщиваются или сворачиваются в трубочку.

Подтверждением того, что описанным выше способом мы действительно получаем пленки полистиролсульфоновой кислоты и ее натриевой соли, служат их ИК-спектры поглощения. Спектры этих образцов, подготовленных для исследования описанным в разд. VI.3 и VI.4 способом, приведены на рис. 1, *в—е*.

Доказательством того, что мы имеем дело с пленками полистиролсульфоновой кислоты и ее натриевой соли в первую очередь является отнесение полос поглощения, в особенности полос ионов $-\text{SO}_3^-$ (разд. II.2 и табл. I приложения). Кроме того, это также подтверждается прямым сопоставлением этих спектров со спектрами поглощения водных растворов толуолсульфоновой кислоты на рис. 3 и 9б.

Весьма важно также показать, что в пленке, кроме ионов $-\text{SO}_3^-$, нет каких бы то ни было групп $-\text{SO}_2-$. На возможность присутствия этих групп указывает следующая фраза в книге Губена — Вейля [21, стр. 531] по поводу сульфирования полистирола в чистой хлорсульфоновой кислоте: «... В ходе сульфирования полистирола... происходит... сильное разложение с образованием сульфона». Полосы групп $-\text{SO}_2-$ сразу бы проявлялись в области $1350-1300\text{ см}^{-1}$ [26—28]. Как видно из спектров этих пленок (рис. 1, *д, е*), указанные полосы, если они

и обнаруживаются, очень слабы, что говорит о присутствии в образце лишь очень малого числа групп $-\text{SO}_2-$.

Спектры поглощения позволяют, кроме того, судить об ориентации заместителей в бензольном кольце. Эту информацию можно получить по изменению полос внеплоскостных деформационных колебаний $\gg \text{CH}$ -групп бензольного кольца при суль-

фировании (разд. II.2 и табл. I приложения). Если в полистироле (рис. 1, а) внеплоскостные деформационные колебания этой группы характеризуются волновым числом 760 см^{-1} , то в спектре натриевой соли полистиролсульфоновой кислоты они проявляются в виде полос поглощения при 836 и 776 см^{-1} . Полоса 836 см^{-1} указывает на n -присоединение ионов $-\text{SO}_3^-$ к бензольному кольцу, а полоса 776 см^{-1} — на o -присоединение (ср. рис. 1, в — e и рис. 3). Полоса 836 см^{-1} обнаруживается и в том случае, когда две группы $-\text{SO}_3^-$ присоединяются к одному бензольному кольцу: одна в o - и другая в n -положении.

Это указывает на то, что пары $\gg \text{CH}$ -групп колеблются почти независимо друг от друга, а также на то, что большая часть ионов $-\text{SO}_3^-$ в пленке присоединена к бензольному кольцу в n -положении и лишь незначительная часть в o -положении.

2) Сульфирование дейтерированных полистирольных пленок

Сульфирование пленок может быть проведено не только хлорсульфоновой, но и концентрированной серной кислотой [29]. Чтобы установить, имеется ли различие между пленками, сульфированными этими способами, мы сульфировали недейтерированные полистирольные пленки со степенью сшивания 6% с помощью H_2SO_4 при 60°C с добавлением 0,1 мол. % Ag_2SO_4 в качестве катализатора. Сопоставление спектров поглощения пленок, сульфированных хлорсульфоновой кислотой и серной кислотой, показало, что они полностью совпадают.

Проведя это предварительное исследование, мы сульфировали пленки полностью дейтерированного полистирола чистой дейтерированной серной кислотой (полученной по реакции D_2O с SO_3) с добавлением 1 мол. % Ag_2SO_4 . Пленки с очень низкой степенью сшивания обрабатывали сульфлирующей смесью в течение 2 сут при 40°C . После этого смесь сливали, пленку помещали на 1 сут в эксикатор рядом с сосудом, содержащим D_2O , в результате чего оставшаяся на пленке серная кислота разбавлялась за счет поглощаемых ею паров воды. После этого пленку промывали в чистой D_2O . Спектры поглощения таких пленок, подготовленных для ИК-исследования описанным

в разд. VI.3 и VI.4 способом, приведены на рис. 1, 3, и. При высушивании готовых пленок следует принять определенные меры предосторожности, так как атомы дейтерия в полимерной сетке с большой вероятностью могут довольно быстро обмениваться на кислотные протоны.

3) Сульфирование при 0° С

Равномерность распределения фиксированных ионов в пленке уменьшается с понижением степени сульфирования, так как за то короткое время, при котором достигается низкая степень сульфирования, хлорсульфоновая кислота не успевает проникнуть во все внутренние участки пленки. Значительно большей равномерности распределения заместителей можно достичь путем сильного увеличения скорости диффузии кислоты внутрь пленки по сравнению со скоростью реакции сульфирования.

Необходимое соотношение скоростей можно получить, предоставив пленке возможность предварительно набухнуть в растворе тетрахлорэтилена, толуола или ксилола [18, 19, 29]. Недостаток этого метода заключается в том, что все перечисленные соединения имеют сильное ИК-поглощение, препятствующее дальнейшим исследованиям пленок.

Кроме того, нужного соотношения скоростей можно достичь путем разбавления хлорсульфоновой кислоты серной кислотой. На первый взгляд такая процедура может показаться малоэффективной, поскольку естественно предположить, что в такой системе процессы диффузии и присоединения заместителей одинаково зависят от концентрации. Однако в действительности в ходе реакции все происходит значительно сложнее. Скорость реакции сульфирования убывает не так сильно (в особенности в пленках с низкой степенью сшивания), как мы рассчитывали, поскольку пленки немного набухают даже за счет одного сульфирования. Но даже несмотря на то, что скорость сульфирования снижается меньше, чем можно было ожидать, эффект набухания пленки оказывается сильнее и приводит к увеличению однородности распределения групп $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

Гидролиз и набухание таких сульфированных пленок проходит в дальнейшем значительно скорее. Очевидно, набухание при сульфировании вызвано частичным сольволизом групп $-\text{SO}_2\text{Cl}$. Это предположение подтверждают ИК-спектры.

Наконец, скорость присоединения заместителей можно уменьшить по сравнению со скоростью диффузии путем проведения реакции сульфирования при более низкой температуре, например, при 0° С.

Сульфированию подвергали пленки со степенью сшивания 5%, которые в последующем использовались в серии опытов, уже обсуждавшихся в разд. V.11.3.

Сульфирование. Приготавливают смесь из 8 об. % хлорсульфоновой кислоты и 92 об. % безводной серной кислоты. Смесь охлаждают до возможно более низкой температуры и затем выливают на предварительно охлажденную пленку. Очень важно, чтобы при удалении сульфующей смеси пленки не подвергались нагреву. Для этого после удаления смеси открытый бюкс с пленкой помещают надо льдом, и оставшаяся хлорсульфоновая кислота разлагается под воздействием атмосферной влаги.

4) Кинетика реакции сульфирования

Мы исследовали кинетику реакции сульфирования [30] на серии пленок со степенью сшивания 5%; пленки сульфировали

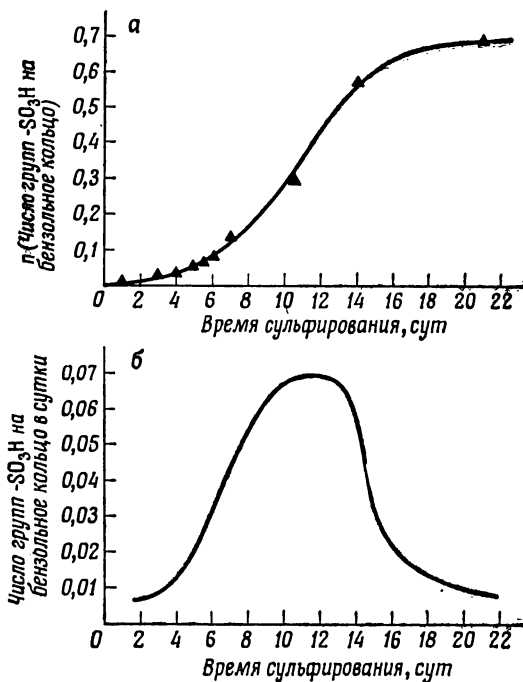


Рис. 150. Кинетика реакции сульфирования.

a — зависимость числа присоединенных ионов $-SO_3^-$, приходящихся на бензольное кольцо, от времени; *b* — зависимость скорости сульфирования от времени.

способом, описанным в предыдущих разделах. Микротитрование пленок проводили по методу Сансона [31, 32]. Пленки взвешивали с помощью весов с кварцевой нитью, впервые описанных Вольмером [33] (см. также [34, 35]). Учитывая максимальную нагрузку на весы и требуемую чувствительность при измерении, применяли кварцевую нить длиной 30 см и диаметром 200 мкм.

Результаты исследований представлены на рис. 150. На рис. 150, *a* изображена кривая зависимости числа групп

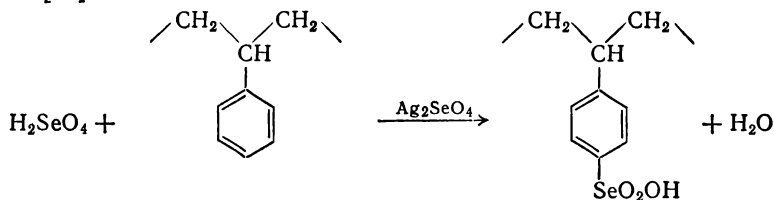
—SO₂OH на бензольное кольцо, а на рис. 150, б — кривая зависимости скорости реакции от времени сульфирования.

Результат 168. В начале сульфирование протекает медленно, затем скорость реакции быстро нарастает, проходит через максимум и, наконец, экспоненциально уменьшается. Все эти этапы легко объяснимы. Сначала смесь хлорсульфоновой и серной кислот лишь смачивает поверхность пленки. Последующее медленное проникновение смеси в пленку вызывает ее набухание, в результате чего слой пленки, в котором протекает реакция, все более утолщается со временем. Это в свою очередь приводит к наблюдаемому нами увеличению скорости реакции. Однако, с другой стороны, скорость реакции начинает падать по мере уменьшения в пленке числа несulfированных бензольных колец. Поэтому в целом скорость реакции после периода быстрого роста достигает максимума, а потом начинает убывать.

Таким образом, ход реакции наглядно показывает, что при низкой степени сульфирования создаются весьма неблагоприятные условия для равномерного распределения групп —SO₂OH в образце. Равномерного распределения заместителей можно добиться только в том случае, если ход реакции не будет зависеть от процесса диффузии сульфировуемой смеси. По этой же причине, даже при очень благоприятных условиях протекания реакции, равномерного распределения ионов в пленке можно ожидать только при степени сульфирования, превышающей 0,65 групп —SO₂OH на бензольное кольцо в полимерной сетке.

VI. 2. Б. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГРУПП —SeO₂OH

Группы —SeO₂OH были внедрены в полистирольные пленки путем обработки последних H₂SeO₄ [36] (в качестве катализатора использовали Ag₂SeO₄) в соответствии с методикой Бореша [37].



Селенирование. Пленку, приготовленную тем же способом, что и перед сульфированием [см. разд. VI. 2. А(1)], помещают в бюкс с H₂SeO₄, содержащей 3 мол. % Ag₂SeO₄. Большая концентрация катализатора благоприятствует реакции, так как при этом присоединение групп —SeO₂OH происходит быстрее процесса окисления под воздействием H₂SeO₄, разрушающего структуру полимерной сетки. Пленку погружают в реакционную смесь с помощью стеклянной палочки до тех пор, пока полностью не будет смочена раствором. Так как H₂SeO₄ имеет большую плотность, то, чтобы толстые пленки не всплывали

на поверхность, их следует на время взаимодействия придавить книзу. Во время погружения в H_2SeO_4 пленки необходимо прикрыть от прямого воздействия света, которое способствует окислению и разрушению полимера, а также образованию красного и серого сelenового осадков, которые в дальнейшем вносят большое рассеяние в ИК-спектрах поглощения, что затрудняет проведение исследований. После удаления пленок из H_2SeO_4 эти предосторожности становятся излишними.

Катализатор Ag_2SeO_4 готовят по методике Ленера [38] растворением порошка серебра в сelenиновой кислоте, нагретой выше 200°C . При приготовлении катализатора Ag_2SeO_4 на основе AgNO_3 [37] в продукте реакции остаются примеси ионов NO_3^- , которые невозможно удалить никакими способами, даже тщательной промывкой. Оставшиеся группы $-\text{NO}_2$ внедряются в пленки и существенно препятствуют присоединению групп $-\text{SeO}_2\text{OH}$. В случае использования в реакции избытка раствора катализатора в пленке обнаруживаются лишь группы $-\text{NO}_2$.

Бюкс с пленкой, помещенный в хорошо высушенный эксикатор, ставят в сушильный шкаф. Пленки со средней степенью сшивания (3—10%) вначале нагревают при температуре $60\text{--}65^\circ\text{C}$ до тех пор, пока не начинается реакция сelenирования, что обычно обнаруживается через несколько часов по появлению волнистости в пленках. После этого температуру пленок понижают до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и поддерживают на этом уровне на протяжении от 12 ч до 5 сут в зависимости от числа присоединяемых групп $-\text{SeO}_2\text{OH}$ на каждое бензольное кольцо в полимере. Пленки с большей или меньшей степенью сшивания сelenируют соответственно при более высокой или более низкой температуре.

По окончании реакции необходимо как можно аккуратнее удалить реакционную смесь из пленки, избегая выпадения в осадок Ag_2SeO_4 . Для этого раствор полностью сливают, а затем пленку многократно промывают чистой H_2SeO_4 , погружая ее каждый раз на несколько минут в кислоту до тех пор, пока используемая для промывки кислота не перестает давать помутнение при смешивании ее с водой.

После этой процедуры пленку помещают на полчаса в вакуумный эксикатор над сосудом с водой при остаточном давлении 12 мм рт. ст. В результате этого оставшаяся в пленке кислота настолько разбавляется поглощенной ею водой, что пленку можно смело опустить в воду, а затем многократно промыть дистиллированной водой.

Подтверждением того, что в конечном итоге получаются пленки полистиролселеноновой кислоты, служат ИК-спектры поглощения этих образцов. Примеры спектров пленок, приготовленных изложенным выше методом и подготовленных для спектроскопических исследований по описанному в разд. VI.3 и VI.4 способу, представлены на рис. 4, а — г.

Отнесение полос в спектрах (разд. II.3 и табл. II приложения) показывает, что мы действительно имеем дело с пленкой полистиролселеноновой кислоты. Это прежде всего подтверждается наличием лишь одной полосы поглощения валентных колебаний C—Se в области $625\text{--}425\text{ см}^{-1}$ (см. разд. II.3, а также [39]), что указывает на отсутствие в пленке ионов пироселеноновой кислоты.

Однако в спектре натриевой соли полистиролселеноновой кислоты (рис. 4, в, г) наблюдается полоса около 803 см^{-1} при гидратации пленки H_2O или две полосы 803 и 776 см^{-1} при

гидратации D_2O . Эти полосы, обнаруживаемые в спектре почти всех пленок, вызваны присутствием ионов $-SeO_2^-$ (разд. VI. 2. В). Соответствующие группы $-SeOOH$ образуются в результате распада групп $-SeO_2OH$ в процессе присоединения последних. В нашем случае число таких ионов в пленках очень мало*.

В разд. V. 2. Б. было показано, что группы $-Se \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$ в пленках сильно связаны водородными связями даже в гидратированных образцах. Поэтому присутствие в пленке групп $-Se \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$ наряду с ионами $-SeO_3^-$ приводит к дополнительному поперечному сшиванию полимера в зависимости от числа примесных групп. Так как избирательность ионообменника зависит от его степени сшивания, то и избирательная способность ионообменной смолы с ионами $-SeO_3^-$ существенно изменяется в зависимости от числа присутствующих групп $-Se \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$.

Спектры, представленные на рис. 4, с учетом отнесений, приведенных в табл. II приложения, позволяют судить об ориентации заместителей в полимере. В отличие от полистиролсульфоновой кислоты полистиролселеноновая кислота имеет в ИК-спектре лишь одну полосу внеплоскостных колебаний $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ бензольного кольца. Эта полоса обнаруживается при 831 см^{-1} в спектре самой кислоты и при 823 см^{-1} в спектре ее натриевой соли и относится к колебанию двух пар $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ -групп в бензольном кольце. Все это указывает на то, что все группы $-SeO_2OH$ присоединяются к бензольным кольцам полимера в *n*-положении. Аналогичным образом присоединяются и группы $-SeOOH$ (см. следующий раздел).

Почти полное исчезновение полос 760 и 698 см^{-1} полистирола в спектрах на рис. 4, в, г и на рис. 5, а — г говорит о том, что

* В справочнике Губена — Вейля [21] содержится следующее утверждение: «Селениновую кислоту окисляют горячим щелочным раствором перманганата калия [40] или нейтрализуют аммиаком, а затем подогревают в течение короткого времени до кипения с соответствующим количеством водного раствора перманганата калия [41]». Таким образом, можно окислить имеющиеся в пленке ионы $-SeO_2^-$, однако мы этого не делали.

в условиях проведенной нами реакции почти к каждому бензольному кольцу в пленке присоединяется по крайней мере по одной группе заместителя.

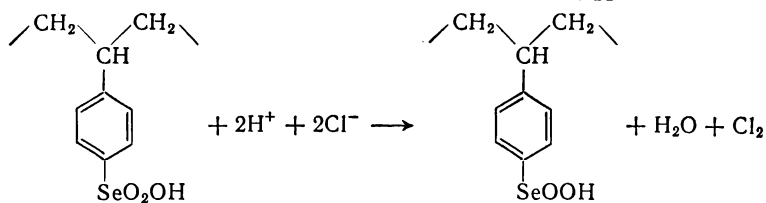
VI.2.B. ПРЕВРАЩЕНИЕ ГРУПП $-\text{SeO}_2\text{OH}$ В ГРУППЫ $-\text{SeOOH}$

В справочнике Губена — Вейля [21] можно прочитать: «Ароматические селеноновые кислоты отличаются от соответствующих сульфоновых кислот хорошо выраженной окислительной способностью, такой же, как у H_2SeO_4 . Поэтому все они под действием концентрированной HCl превращаются в соответствующие ароматические селениновые кислоты с выделением хлора [42—46], точно так же, как селеноновая кислота при обработке концентрированной HCl превращается в селениновую».

Полистиролселеноновая кислота относительно легко переходит в полистиролселениновую кислоту под действием 12 н. HCl в течение 1—2 сут при 20°C . ИК-спектры пленок полистиролселениновой кислоты, полученных таким путем и подготовленных к спектроскопическим исследованиям в соответствии с описанной в разд. VI.3 и VI.4 методикой, изображены на рис. 5, *a—г*.

Сопоставим спектры рис. 5, *a—г* со спектрами полистиролселеноновой кислоты на рис. 4, *a—г* в области $900\text{—}800\text{ см}^{-1}$. Учитывая ранее проведенное отнесение полос (разд. II.3 и II.4, табл. II и III приложения), можно прийти к выводу, что

в пленке присутствуют только группы $-\text{Se}=\text{O}$, т. е. реакция



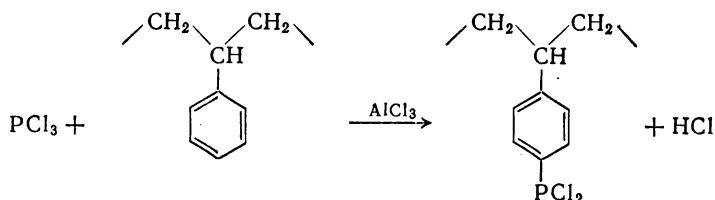
при заданных условиях прошла полностью.

VI.2.Г. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГРУПП $-\text{P}=\text{O}$

Присоединение групп $-\text{P}=\text{O}$ к пленке осуществляли

в два этапа [47] в соответствии с методом Крессмана и Тийе [48], а также Мак-Мастера и Глеснера [49]: сначала присоединяли группы $-\text{PCl}_2$, а затем проводили гидролиз.

Первый этап. Присоединение групп $-PCl_2$



Пленки, приготовленные точно так же, как и для сульфирования [разд. VI. 2. А. (1)], помещали в бюкс, содержащий 10 мл перегнанного PCl_3 (т. кип. $75,5^\circ\text{C}$). Полистирольные пленки очень быстро набухают; набухание происходит тем быстрее, чем меньше степень сшивания пленок. Чтобы пленки в процессе набухания не разрушались, их следует как можно скорее равномерно смочить PCl_3 . (Пленки со степенью сшивания менее 3% набухают в PCl_3 при 20°C столь быстро, что сразу же разрушаются.) Бюкс ставили в эксикатор, шлиф которого предварительно был хорошо смазан тефлоновой смазкой. Пленки оставляли набухать при комнатной температуре в PCl_3 в течение нескольких минут (при низкой степени сшивания) или нескольких часов (при высокой степени сшивания).

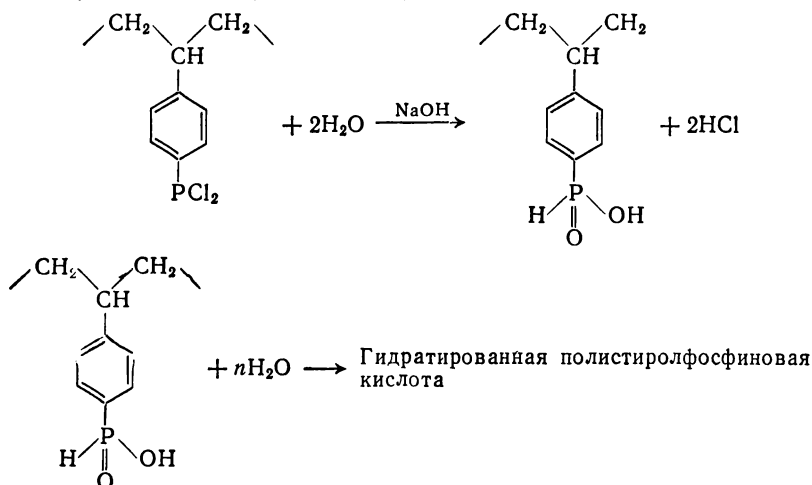
После этого осторожно добавляли в бюкс 1—2 г $AlCl_3$ и оставляли смесь около 15 мин на открытом воздухе, встряхивая время от времени. Часть $AlCl_3$ взаимодействовала с атмосферной влагой, что значительно способствовало дальнейшей реакции [11]. Эксикатор помещали в сушильный шкаф, где реакция протекала при $60\text{—}65^\circ\text{C}$. Для уменьшения избыточного давления в эксикаторе, возникающего в ходе реакции, кран эксикатора многократно открывали на короткое время. Длительность протекания реакции составляла от 1 до 4 сут в зависимости от требуемой степени фосфирования. Во время реакции всегда испаряется некоторое количество PCl_3 , поэтому бюкс с реагирующей смесью лучше всего помещать в автоклав, выполненный из кислотоустойчивого материала. За неимением такого оборудования выделения паров PCl_3 из сушильного шкафа можно в значительной мере избежать, поместив в сушильный шкаф сосуд с концентрированным раствором щелочи.

Перед тем как переносить пленку в воду, стеклянный бюкс охлаждали до 0°C , раствор PCl_3 по возможности полностью сливали, а затем осторожно по каплям добавляли ацетон*. Для

* Следует иметь в виду, что, если раствор $AlCl_3$ оставить при комнатной температуре, то через короткий промежуток времени $AlCl_3$ начинает бурно реагировать с ацетоном.

этих же целей рекомендуется использовать CCl_4 [48, 49], однако мы не стали этого делать, так как не были уверены, что сможем впоследствии полностью удалить растворитель из пленки. Ацетон сливали после того, как он растворял остатки AlCl_3 в пленке. Эту процедуру повторяли также при комнатной температуре, в результате чего AlCl_3 полностью удаляли из пленки вместе с ацетоном. После этого пленку погружали в воду и осторожно промывали.

Второй этап. Гидролиз и гидратация



Гидролиз групп $-\text{PCl}_2$ в воде при 18°C протекает очень медленно независимо от того, подкислен раствор или нет. Однако в 0,1 н. растворе NaOH при 18°C гидролиз этих групп проходит очень быстро. В связи с этим пленки первоначально обрабатывали водой с небольшой примесью NaOH , чтобы они не разрушались в процессе быстрого набухания при гидролизе. Концентрацию раствора NaOH выбирали таким образом, чтобы пленка набухала за 15–20 мин. В сильно фосфорированных и особенно слабо сшитых пленках это может вызвать значительные напряжения. Затем пленки помещали на несколько часов в 0,1 н. раствор NaOH , чтобы все группы в полимере гидролизовались. Пленки, слабо фосфорированные или с высокой степенью сшивания, можно помещать сразу в 0,1 н. раствор NaOH .

Спектры полученных таким образом пленок, обработанных для спектроскопических исследований по описанному в разд. VI. 3 и VI. 4 методу, представлены на рис. 6, а — г.

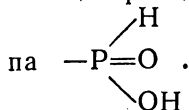
Изучение этих спектров показывает, что нами были действительно получены пленки полистиролфосфиновой кислоты или ее натриевой соли. Это следует в первую очередь из отнесения

полос колебаний групп $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ (разд. II.4 и табл. IV прило-

жения), а также из непосредственного сопоставления спектров на рис. 6, а, б с кривой поглощения водного раствора бензолфосфиновой кислоты (рис. 9, а).

В спектре полистиролфосфиновой кислоты обнаруживается лишь одна полоса около 830 см^{-1} , относящаяся к внеплоскостным деформационным колебаниям двух пар $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ -групп бензольного кольца. Это указывает на то, что в полистиролфосфиновой кислоте все ионы заместителя фиксированы в *n*-положении.

О существовании незамещенных бензольных колец в пленке обычно можно судить по появлению в спектре полос при 760 и 698 см^{-1} . Отсутствие этих полос в спектре на рис. 6 означает, что в пленке со степенью сшивания 7% и фосфированной в течение 3 сут описанным выше способом на каждое бензольное кольцо приходится по крайней мере одна присоединенная группа



Попытки присоединить группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ к полимеру ана-

логичным путем окончились неудачей, так как POCl_3 не взаимодействует с полистиролом даже при температуре кипения ($105,3^\circ\text{C}$).

Пленки полистиролфосфоновой кислоты получали путем окисления пленок полистиролфосфиновой кислоты под действием H_2O_2 . В спектре полученных таким путем пленок (рис. 8) наблюдаются полосы РН-валентных колебаний при 2310 см^{-1} (в случае солей) и при 2365 см^{-1} (в случае кислоты), которые проявляются слабо, но полностью не исчезают. Это говорит

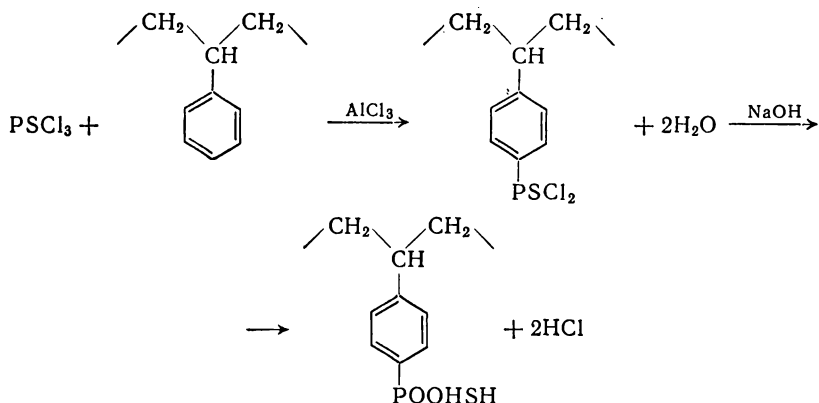
о том, что в пленке наряду с группами $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ все же со-

храняется небольшое число неокисленных групп $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Од-

нако такой процесс приготовления пленок полистиролфосфиновой кислоты сопровождается, кроме того, слишком сильным механическим воздействием на структуру полимерной сетки в пленке и поэтому мало пригоден для наших целей.

VI. 2.Д. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГРУПП $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

Пленки полистиролтиофосфоновой кислоты могут быть приготовлены тем же способом, что и пленки полистиролфосфиновой кислоты [47] в соответствии с процедурой Мак-Мастера и Глезнера [50], поэтому мы остановимся лишь на некоторых отличиях.



В реакции использовали очищенный перегонкой препарат PSCl_3 (т. кип. 125°C). При помещении в раствор PSCl_3 пленки набухают значительно медленнее, чем в PCl_3 , поэтому такое набухание не вызывает разрушения даже слабо сшитых пленок. Вследствие этого пленки оставляли набухать в растворе несколько дольше, после чего добавляли 10 мл PSCl_3 и 2 г AlCl_3 и поддерживали температуру смеси во время реакции $80\text{—}90^\circ\text{C}$.

Процесс гидролиза в рассматриваемом случае также протекал значительно медленнее. Пленки со степенью сшивания больше 8% гидролизovali сразу в 2 н. растворе NaOH , тогда как слабо сшитые образцы перед этим обрабатывали слабо концентрированным раствором NaOH .

На рис. 8, а—г представлены спектры поглощения пленок, полученных таким способом и подготовленных для спектроскопических исследований по методу, описанному в разд. VI. 3 и VI. 4.

Отнесение полос поглощения в этих спектрах (разд. II. 4 и табл. V приложения) указывает на то, что нами действительно получены пленки полистиролтиофосфоновой кислоты, в которых,

однако, группы $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ находятся в таутомерном равновесии с группами $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{=P—OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Проведение реакции замещения при более высокой температуре, а также недостаточная очистка PSCl_3 перед началом реакции приводят к появлению в спектре натриевой соли полосы при 1435 см^{-1} и плеча при 1060 см^{-1} , значительно более интенсивных, чем на представленных спектрах. Причина этого явления до сих пор не выяснена. С одной стороны, можно предположить, что в этих условиях на каждое бензольное кольцо прихо-

дится две группы $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, так как в спектре одновременно

наблюдается полоса около 880 см^{-1} , характерная для внеплоскостных деформационных колебаний одиночной >CH- группы бензольного кольца, т. е. для 1,2,4-замещения. С другой стороны, появление слабого плеча со стороны более высоких волновых чисел у полосы валентных колебаний $\text{—CH}_2\text{—}$ около 2926 см^{-1} может говорить о нарушении структуры полимерной сетки. Все эти данные требуют дальнейшего исследования.

Не принимая во внимание обсуждавшиеся выше отдельные отклонения от правила, в спектре поглощения полученных пленок следует отметить присутствие полос 830 см^{-1} (для кислоты) и 835 см^{-1} (для солей), которые относятся к внеплоскостным

деформационным колебаниям двух пар >CH- групп в бензольном кольце. Это указывает на то, что заместители обычно присоединены к бензольным кольцам полистиролтиофосфоновой кислоты также в *п*-положении. Более того, как и в предыдущих случаях, в описанных условиях по меньшей мере одна кислотная группа присоединяется почти к каждому бензольному кольцу в пленке, на что указывает исчезновение полос поглощения при 760 и 698 см^{-1} .

VI.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК КИСЛОТ И СОЛЕЙ

Процесс приготовления пленок несколько зависит от того, имеем ли мы дело со слабой или сильной кислотой.

В случае полистиролсульфоновой кислоты, для которой истинная степень диссоциации близка к единице, обмен катионов проводили в 0,1 н. солевом растворе. Доводы в пользу выбора именно такой концентрации раствора изложены в разд. VI. 2. А(1). Мы использовали всегда, когда это было возможно*, растворы хлоридов металлов, так как остающиеся в пленках ионы хлора не дают в спектре полос поглощения. При обмене некоторых солей, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, происходит более или менее сильный гидролиз. Во избежание этого растворы солей несколько подкисляли, однако в такой мере, чтобы концентрация водородных ионов оставалась значительно ниже концентрации внедряемых в пленку ионов.

В случае более слабых кислот обмен катионов проводили посредством реакции нейтрализации. Для получения солей полистиролтиофосфоновой кислоты, полистиролселениновой и полистиролфосфиновой кислот использовали не 0,1 н., а 2 н. растворы щелочи. Вторичные ОН-группы полистиролтиофосфоновой кислоты являются слабо кислотными, поэтому часть этих групп не нейтрализуются, как это видно из спектра поглощения натриевой соли этой кислоты.

Процесс обмена ионов проводили следующим образом. Растворы готовили на основе ионизованной воды в полиэтиленовых бутылках. Пленки сначала помещали в кислоты по причине, которая будет объяснена ниже. После этого они восьмикратно обрабатывались в полиэтиленовых чашках Петри, каждый раз от 15 мин до 4 ч в зависимости от размеров ионов и степени поперечного сшивания образца. Пленки со степенью сшивания от 5% и более обрабатывались 0,1 н. растворами и не требовали последующей промывки ионизованной водой, так как при этих концентрациях образцы адсорбируют лишь незначительное количество нейтральной соли [23, 24].

Полноту обмена можно контролировать с помощью ИК-спектров поглощения. Спектры кислот отличаются от спектров солей лишь тем, что в первых наблюдается либо область интенсивного непрерывного поглощения (разд. V. 11), либо широкая полоса в районе $3100\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ (разд. V. 2). Поэтому, чтобы иметь хороший критерий полного обмена ионов, всегда необходимо готовить соли из кислот, а затем сопоставлять их спектры. При приготовлении солей описанным выше путем в спектре полностью исчезают характерное для кислот непрерывное поглощение и ряд полос поглощения. Другими словами, при этом

* Этого нельзя было сделать в случае ионов Pb^{2+} , поэтому мы использовали для замещения катионов раствор нитрата. Перед этим пленки тщательно промывали от ионов Cl^- водным раствором HNO_3 , чтобы в последующем в них не отложился осадок PbCl_2 , приводящий к сильному рассеянию в спектрах.

всегда * происходит почти полное замещение ионов водорода. Некоторые соли протолитически разлагают воду, поэтому спектры поглощения этих солей всегда следует снимать для полностью высушенных пленок, в которых не происходит разложения молекул воды (разд. IV. 19). В противном случае присутствие в спектре полос поглощения гидролизных протонов может создать впечатление неполного завершения процесса обмена катионов.

Приготовление пленок, содержащих одновременно различные катионы, проводили описанным выше способом путем обработки образцов растворами, содержащими требуемые катионы в нужных пропорциях.

Соотношение концентраций катионов в растворе определяется, во-первых, требуемой количественной пропорцией внедренных в пленку катионов и, во-вторых, избирательной способностью ионообменника по отношению к этим катионам. Нами были приготовлены пленки, содержащие смесь ионов Na^+ и H^+ (разд. V. 11. 3); при этом мы использовали данные об избирательной способности ионообменника по отношению к этим ионам, приведенные в статье [51]. Количественное соотношение ионов Na^+ и H^+ в пленках определялось с помощью весьма точного метода кулонометрического микротитрования Сансони [31, 32].

VI. 4. ПОДГОТОВКА ПЛЕНОК К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для изучения пленок методом инфракрасной спектроскопии их необходимо извлечь из растворов. Это можно сделать разными способами в зависимости от природы пленки.

Первый способ. (Этим способом приготавливали все пленки полистиролсульфоновой, полистиролселеноновой и полистиролселениновой кислот и их солей, а также полистиролфосфиновой и полистиролтиофосфиновой кислот.) Прежде всего пленку извлекают из раствора с помощью листа хроматографической бумаги. Весьма существенно при этом, чтобы бумага была с короткими волокнами и обладала слабыми капиллярными свойствами. Извлеченную из раствора пленку помещают на хроматографическую бумагу и оставляют медленно сохнуть. После этого угол пленки отделяют от бумаги шпателем и пленку осторожно снимают пинцетом. При этой операции легко можно разорвать пленку, поэтому требуются определенные навыки. Важно, чтобы пленка перед отделением от бумаги была слегка вы-

* Среди исследованных нами форм ионообменников только Ti^{3+} -соль отличается некоторой особенностью своего поведения при обмене (разд. IV. 20).

сушена, но не пересушена, тогда легко будет избежать загрязнения образца.

Второй способ. (Этим способом подготавливали пленки солей полистиролтиофосфоновой и полистиролфосфиновой кислот, так как при высушивании на бумаге эти пленки очень сильно сморщиваются.) Первоначально пленку освобождают от воды путем переноса в другую жидкость, смешиваемую с водой, например, ацетон. Если при этом пленка сжимается все же слишком быстро, то эту процедуру проводят в несколько этапов с использованием смеси подходящей жидкости и воды, постепенно уменьшая концентрацию воды в смеси после каждого этапа. Для приготовления натриевой соли полистиролфосфиновой кислоты мы использовали ацетон, а для натриевой соли полистиролтиофосфоновой кислоты — раствор эфира, высушенного над натрием. Важно, чтобы используемая для обезвоживания пленок жидкость в последующем легко удалялась из пленки.

После всех перечисленных приготовлений пленку можно закрепить в держателе образца и поместить в специальную камеру для исследования методом ИК-спектроскопии.

Следует обратить внимание на то, что поглощение пленками из атмосферы небольших количеств аммиака может легко превратить образцы кислот в соли NH_4^+ . Полоса деформационных колебаний иона NH_4^+ характеризуется волновым числом около 1440 см^{-1} . При дейтерировании атомы водорода иона NH_4^+ также обмениваются, в результате чего полоса 1440 см^{-1} исчезает, а вместо нее появляется соответствующая полоса иона ND_4^+ около 1070 см^{-1} . Таким образом, эти полосы могут служить показателем изменений, происшедших в пленках кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spinner H., Ciric J., Graydon W. F., Can. J. Chem., **32**, 143 (1954).
2. Griessbach R., Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie Verlag, Berlin, 1957, p. 50.
3. Zundel G., Noller H., Schwab G.-M., Z. Naturforsch., **16b**, 716 (1961).
4. Blasius E., Beushausen J., Z. Anal. Chem., **197**, 228 (1963).
5. Staude H., Phys.-Chem. Taschenbuch, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1945, Vol. 1, p. 1008.
6. Mross W. D., Zindel G., Chem. Ber., **101**, 2865 (1968).
7. Mross W. D., Zundel G., Spectrochim. Acta, **26A**, 1097, 1109, 1113 (1970).
8. Organicum, 6th Ed., VEB Verlag Wiss., Berlin, 1967, Chapter F, p. 615.
9. Olah G. A., Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley (Interscience), New York, 1963, vol. 1.
10. Calloway N. O., Chem. Rev., **17**, 327 (1935).
11. Nenitzesco C. D., Auram M., Sliam E., Bull. Soc. Chim. France, 1266 (1955).
12. Calloway N. O., Green L. D., J. Am. Chem. Soc., **59**, 809 (1937).
13. Banthorpe D. V., Elimination Reactions, Elsevier, Amsterdam, 1963.
14. O'Connor G. L., Nace H. R., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2118 (1953).

15. *de Puy C. H., King R. W.*, Chem. Rev., **60**, 431 (1960).
16. *Kirchner A.*, Makromol. Chem., **96**, 179 (1966).
17. *D'Alelio F.*, International General Electric Co., пат. США 2366007 (1942).
18. *Boyer R. F.*, Dow Chemical Co., пат. США 2500149 (1947).
19. *Abbey A.*, Dow Chemical Co., англ. пат. 670145 (1949).
20. *Wertheim E.*, Textbook of Organic Chemistry, 2nd Ed., Mc Graw-Hill (Blakiston), New York, 1945.
21. *Höuben J., Weyl Th.*, Methoden der organischen Chemie, Vol. 9, Thieme, Stuttgart, 1955.
22. *Zundel G.*, IR-Untersuchungen von Ionenaustauschern auf Polystyrolbasis, insbesondere in Hinblick auf die Ionenhydratation und Protonenbeweglichkeit, Ph. D. Thesis, University of Munich, 1960.
23. *Gregor H. P.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 642 (1951).
24. *Pepper K. W., Reichenberg D., Hale D. K.*, J. Chem. Soc. (London), **1952**, 3129.
25. *Hale D. K., Reichenberg D.*, Discussions Faraday Soc., **7**, 79 (1949).
26. *Беллами Л.*, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
27. *Schreiber K. C.*, Z. Anal. Chem., **21**, 1168 (1949).
28. *Barnard D., Fabian J. M., Koch H. P.*, J. Chem. Soc. (London), **1949**, 2442.
29. *Pepper K. W.*, J. Appl. Chem., **1**, 124 (1951).
30. *Zundel G., Metzger H.*, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **240**, 90 (1969).
31. *Sansoni B.*, Angew. Chem., **75**, 164 (1963).
32. *Sansoni B.*, Neue chemische Arbeitsmethoden durch heterogene Reaktionen Redoxaustauscher und nummerometrische Titration, Uni-Druck, München, 1968.
33. *Volmer M.*, Photographische Umkehrungserscheinungen, Ph. D. Thesis, Leipzig University, 1910.
34. *Rhodin T. N.*, Advan. Catalysis, **5**, 39 (1953).
35. *Predwoditelew A., Witt A.*, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **132**, 47 (1928).
36. *Zundel G.*, Z. Naturforsch., **23b**, 119 (1968).
37. *Boresch C.*, Farbenfabrik Bayer AG, Levenkusen-Bayerwerk, West Germany, пат. ФРГ 942624 (1956).
38. *Lenher V.*, J. Am. Chem. Soc., **24**, 355 (1902).
39. *Simon A., Paetzold R.*, Z. Anorg. Allgen. Chem., **303**, 39 (1960).
40. *Pyman F. L.*, J. Chem. Soc., **115**, 170 (1919).
41. *Rao P. L. N.*, J. Indian Chem. Soc., **18**, 1 (1941).
42. *Stoecker M., Krafft F.*, Ber. Deut. Chem. Ges., **39**, 2201 (1906).
43. *Doughty H. W.*, Am. Chem. J. Baltimore, **41**, 329 (1909).
44. *Lesser R., Weiss R.*, Ber. Deut. Chem. Ges., **46**, 2644 (1913).
45. *Michaelis A., Langenkamp P.*, Ann. Chem. Liebigs, **404**, 32 (1914).
46. *Doughty H. W., Elder F. R.*, Intern. Congr. Appl. Chem., 8th, New York, Washington Section IV Organic Chemistry, **6**, 93 (1912).
47. *Zundel G.*, Kunststoff-Rundschau, **15**, 166 (1968).
48. *Kressman R. E., Tye F. L.*, Permutit Co., Ltd., London, англ. пат. 726918 (1955).
49. *McMaster E. L., Glesner W. K.*, Dow Chemical Co., пат. США 2764563 (1956).
50. *McMaster E. L., Glesner W. K.*, Dow Chemical Co., пат. США 2764564 (1956).
51. *Myers G. E., Boyd G. E.*, J. Phys. Chem., **60**, 521 (1956).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

VII. 1. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследование пленок следует проводить при определенной степени гидратации и определенной температуре.

Определенной степени гидратации пленок можно достигнуть, поместив образец в кювету с постоянной и воспроизводимой влажностью, которая обеспечивается атмосферой паров воды над сосудом с насыщенным раствором той или иной соли [1—3] (соответствующее давление паров воды приведено в табл. 20)

Таблица 20

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ВЛАЖНОСТЬ АТМОСФЕРЫ
НАД НАСЫЩЕННЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ПРИ 25° С
(по данным Стокса и Робинсона [1])

Соль	Относительная влажность атмосферы, %	Соль	Относительная влажность атмосферы, %
$K_2Cr_2O_7$	98,00	$NaBr \cdot 2H_2O$	57,7
KNO_3	92,48	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52,86
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	90,19	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	47,06
KCl	84,26	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	42,76
KBr	80,71	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33,00
NaCl	75,28	$K(C_2H_3O_2) \cdot 1,5H_2O$	22,43
$NaNO_3$	73,79	LiCl	11,05
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	70,83	NaOH	7,03

или растворами серной кислоты различной концентрации [4]. Перед гидратацией пленки сушили при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в вакуумной системе с ловушкой, наполненной жидким азотом и помещенной между насосом и измерительной камерой. Достигаемую таким путем степень высушивания образцов при 25° С мы называли «полной». Метод гидратации пленок тяжелой водой описан в разд. VII. 2. А (2). Аналогичным образом осуществляют гидратацию образцов НДО с помощью смеси H_2O и D_2O (см. разд. III. 2. А). Так как интенсивность ОН- и OD-полос НДО в этих условиях очень слабая, то необходимо снимать спектры более толстых пленок. Нужную интенсивность

полос поглощения можно получить, сложив несколько пленок в стопку; однако при этом возникают большие потери энергии излучения за счет многократного отражения от поверхностей пленок, а также появляются интерференционные полосы, накладывающиеся на спектр образца и затрудняющие его изучение.

Для исследования пленок при температуре, близкой к комнатной, использовали кювету, описанную в разд. VII. 2. А (2). Кювета для низкотемпературных исследований (вплоть до 85 К) описана в разд. VII. 3. А.

Исследование образцов при комнатной температуре проводили следующим образом. Пленку закрепляли в держателе образца (описанном в разд. VII. 2. Б), который затем помещали в кювету. Предварительно перед этим к кювете подсоединяли небольшой сосуд с соответствующим раствором, с помощью которого поддерживали необходимое давление паров воды в кювете [см. разд. VII. 2. А (2)]. Скорость установления равновесия между парами воды над солевым раствором и пленкой зависит от степени поперечного сшивания образца, от природы ионов и их концентрации в образце, а также от требуемой степени увлажнения его, т. е. от самого равновесия. Как правило, в предварительно вакуумированной кювете равновесие достигается в зависимости от условий за время от 6 ч до нескольких суток. На этот период кювету помещали в термостат. После установления равновесия перекрывали кран на линии, соединяющей кювету с солевым раствором (рис. 152); затем кювету переносили в спектрофотометр и записывали спектр пленки. Метод исследования пленки при низких температурах описан в разд. VII. 3. В.

Спектры записывали на ИК-спектрофотометре модели 221 фирмы «Perkin Elmer» (ФРГ) со сменным монохроматором на призме и решетке. В тех случаях, когда спектры снимали на других спектрофотометрах, это особо указывалось. В последующем изложении мы не только подробно остановимся на вспомогательных приспособлениях, но и на их назначении и особенностях, что позволит легко изготовить аналогичные приспособления для других спектрофотометров.

С целью достижения точности измерений, требуемой для описанных в гл. IV исследований, необходимо было осуществлять более тщательный контроль термостатирования спектрофотометра, чем позволяли приборы, на которых мы работали. Большинство существующих в настоящее время приборов лишено этого недостатка.

Если в спектре исследуемых образцов наблюдаются полосы воды и углекислого газа, находящихся в воздухе, то это происходит вследствие нарушения симметрии пучков образца и сравнения в спектрометре, получившее название разбаланса ком-

пенсации. Этот разбаланс можно ликвидировать путем установления в пучке сравнения герметичной кюветы с соответствующей длиной оптического пути, в которой поддерживается то же давление паров воды, что и в кювете с образцом. Желательно, чтобы кювета в пучке сравнения имела окошки из того же материала, что и кювета с образцом, так как в этом случае компенсируются также потери энергии пучка на отражении от поверхностей окошек. В пучке сравнения мы помещали обычную газовую кювету с соответствующими окошками, к которой подсоединяли небольшой (легко отсоединяемый) сосуд с раствором для поддержания необходимого давления паров воды в кювете.

VII. 2. КЮВЕТА И ДЕРЖАТЕЛИ ОБРАЗЦА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Описываемые ниже кювета и держатели образца служат для исследований при комнатной температуре [5].

VII. 2.A. КЮВЕТА ДЛЯ ИК-ИССЛЕДОВАНИЙ

1) Особенности кюветы

а) Исследование пленок в кювете можно проводить при определенном давлении паров, в частности при определенном давлении паров воды.

б) Кювета может быть откачана для быстрого достижения равновесия давления паров. Используемая для поддержания определенного давления жидкость может быть временно заморожена, что позволяет при необходимости не извлекать сосуд с жидкостью.

в) Имеется возможность отделить пространство, в котором находится образец, от пространства, где располагается сосуд с жидкостью для поддержания давления паров воды. Это дает три преимущества. Во-первых, в момент измерения пространство, где находится образец, можно отделить от стеклянной части кюветы (рис. 152), что предотвращает нарушение равновесного давления паров при измерении. Во-вторых, при смене раствора, служащего для поддержания определенного давления паров в кювете, не происходит неконтролируемого изменения этого давления вокруг пленки. Это особенно важно тогда, когда требуется достижение равновесия давления паров в одном и том же направлении, т. е. при адсорбции или десорбции. В-третьих, это весьма существенно при гидратации D_2O или HDO (см. следующий раздел).

г) Кювета обладает большой теплоемкостью (водяной рубашкой) и хорошей тепловой изоляцией. Поэтому кювета может

быть извлечена из термостата, куда она предварительно помещается, и установлена в спектрофотометр для записи спектра без дальнейшего термостатирования.

д) Окошки кюветы изготавливаются из негигроскопичного материала, прозрачного в ИК-области спектра.

е) Пленки в держателях можно быстро установить в кювете.

ж) Кювету легко закрепить в спектрофотометре.

2) Конструкция кюветы

Кювета состоит главным образом из металлических и стеклянных частей.

На рис. 151 изображены различные сечения металлических деталей кюветы. Наиболее существенные конструктивные элементы кюветы 3, 4 и 6 обозначены на рисунке более крупными цифрами.

Направление пучка света прибора, проходящего через кювету, обозначено на рисунке цифрами 1 и 2.

Деталь 3 представляет собой обычную для жидкостных кювет пластину из некорродирующего металла, служащую для быстрого закрепления кюветы в спектрофотометре (ж)*. Эта пластина должна точно подходить к пазам в спектрофотометре так, чтобы положение кюветы в спектрофотометре всегда было одним и тем же при всех измерениях (ж). Пластина 3 прикреплена к корпусу кюветы четырьмя винтами.

Корпус кюветы 4 закрыт с одной стороны окошком 5, которое приклеивается синтетической смолой. Другое отверстие кюветы, через которое вводят держатель образца (е), оформляется штуцером 6, прижимаемым к корпусу кюветы навинчиваемой крышкой 8 через прокладку 10. Герметизация осуществляется с помощью резинового кольца 7.

6 — цилиндрически симметричная алюминиевая деталь с внутренней резьбой 11 для укрепления второго окошка кюветы 13 с помощью нарезного кольца 12. Деталь 14 — герметизирующее резиновое кольцо, 15 — прокладка.

Корпус кюветы 4 сделан из латуни. Для обеспечения хорошей вакуумной изоляции (б) между внутренним объемом кюветы и рубашкой, в которой содержится жидкость для термостатирования кюветы, проводили следующую операцию. Перед использованием кюветы рубашку наполняли вакуумным изоляционным лаком, после чего внутренний объем кюветы откачивали. Через несколько часов в кювету впускали воздух, лак сливали, в результате на внутренних стенках рубашки оставался слой лака.

* Буквы в скобках указывают на перечисленные в предыдущем разделе особенности конструкции кюветы.

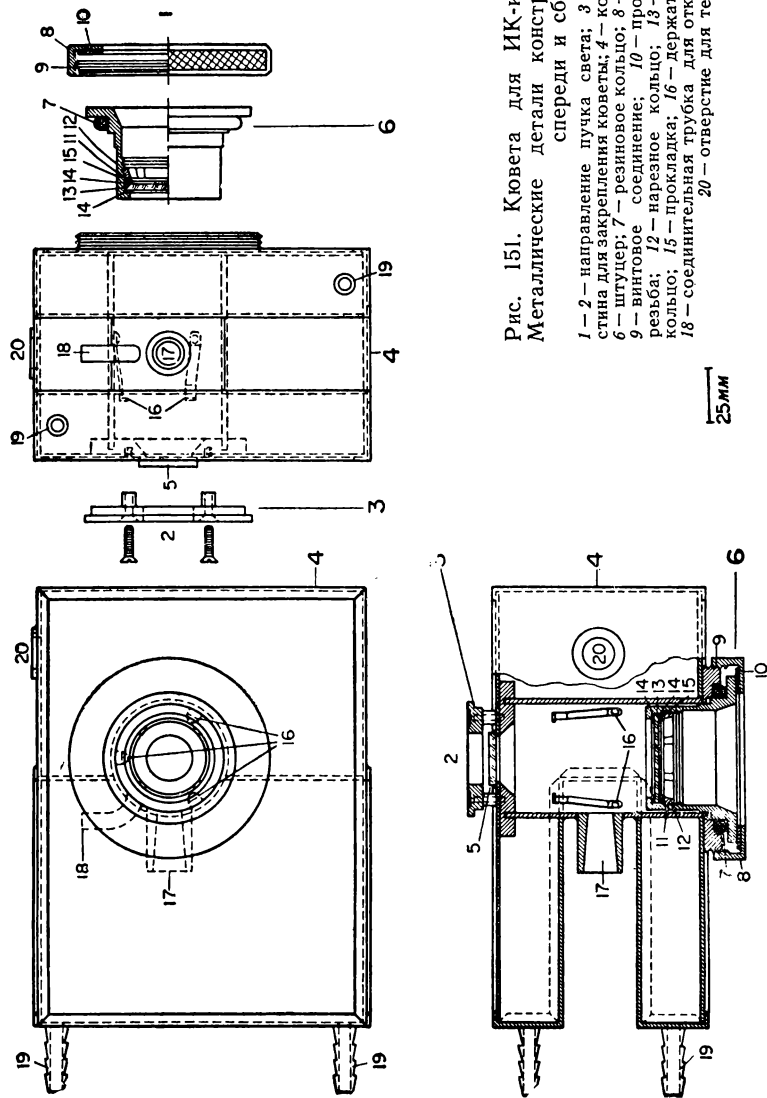
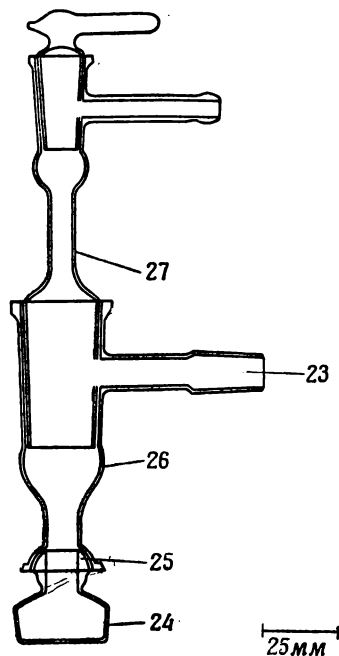


Рис. 151. Кювета для ИК-исследований пленок. Металлические детали конструкции. Вид сверху, спереди и сбоку.

Используемая для термостатирования кюветы жидкость (г) поступала в рубашку либо через оливы 19, либо через отверстие 20, оставленное для термометра. В качестве термостатирующей жидкости можно рекомендовать воду, обладающую большой теплоемкостью (г). Можно также использовать вазелиновое масло, обладающее достаточно большой теплоемкостью. Преимущество использования вазелинового масла заключается в том, что проникновение небольшого количества его во внутрен-



ний объем кюветы через зазоры в местах спая не мешает проведению измерений. Оливы (19) позволяют пропускать внутри кожуха кюветы циркулирующую жидкость. Однако при проведении измерений при 25°С в этом нет необходимости и оливы легко закрыть резиновыми пробками или же совсем исключить из конструкции кюветы. К шлифу 17 подсоединяют стеклянную часть кюветы, которая описана ниже. Откачка внутреннего объема кюветы (б) производится через трубку 18, которая соединена полихлорвиниловым шлангом с высоко-

Рис. 152. Кювета для ИК-исследований пленок. Стеклянные детали конструкции. 23 — стеклянный шлиф; 24 — сосуд с солевым раствором; 25 — сферический шлиф; 26, 27 — поперечные вакуумные краны.

вакуумным краном (со шлифом типа шлифа Шиффа, на рисунке не изображен). Кювету 4 вместе с присоединенной к ней стеклянной частью окружали пенопластом (г) (не изображено на рисунке).

Держатель образца закрепляли с помощью прижимов 16 (е).

Материалом окошек кюветы 5 и 13 служил KRS-5 (кристаллы иодида и бромиды таллия в соотношении 44% TlBr , 56% TlI) (д).

На рис. 152 изображена стеклянная часть кюветы, которую присоединяли к входному отверстию 17 металлического корпуса с помощью стеклянного шлифа 23. Без вакуумного уплотнения при таком соединении обычно обнаруживается течь. Для предотвращения утечки шлиф цементировали с помощью растворимой замазки.

Стеклоанная часть служит для поддержания в кювете необходимого давления паров (а). Используемую для этого жидкость наливают в сосуд 24, который может быть охлажден для временного замораживания жидкости (б). Сосуд с жидкостью 24 присоединяли к части 26 с помощью сферического шлифа 25.

26 и 27 — поперечные вакуумные краны, позволяющие при необходимости отделить (в) объем, в котором находится жидкость для поддержания давления паров, от объема, где расположен образец.

Высоковакуумный кран (со шлифом типа шлифа Шиффа), установленный в конус части 27, дает возможность производить откачку всей кюветы или только стеклянной части (б) при закрытом поперечном вакуумном кране 26.

Гидратация D_2O или HDO

Для гидратации образцов в парах D_2O или HDO в сосуд 24 наливали соответствующие растворы в D_2O или в смеси H_2O и D_2O . После этого кювету осторожно откачивали через кран 27 до тех пор, пока жидкость не начинала закипать. Верхний кран закрывали, а через несколько минут перекрывали и поперечный кран между стеклянной частью и объемом образца. Вслед за этим образец высушивали путем откачки через кран трубки 18, а затем объем образца вновь соединяли со стеклянной частью. После такой процедуры образец начинает гидратироваться. Эту операцию повторяли несколько раз, в результате чего происходило полное замещение воды в пленке.

Ступенчатую дегидратацию пленки, гидратированной D_2O , осуществляют путем проведения следующего ряда операций. Сначала открывают верхний кран и производят откачку кюветы до достижения требуемой степени гидратации. Затем кран закрывают и ожидают установления в кювете с образцом равновесия паров. Требуемое давление паров в кювете устанавливают с помощью соответствующих насыщенных солевых растворов точно так же, как и при гидратации H_2O . К сожалению, точные значения давления паров D_2O над такими солевыми растворами неизвестны, однако они мало отличаются от величины давления паров воды над соответствующими растворами тех же солей в H_2O .

VII.2.Б. ДЕРЖАТЕЛЬ ОБРАЗЦА

В зависимости от характера проводимого исследования мы использовали держатели образца различных типов [5]. Первый тип держателя [разд. VII.2.Б(1)] применяли в экспериментах, в которых относительная влажность вокруг образца в кювете мало отличалась от атмосферной влажности в лаборатории.

Второй тип держателя [разд. VII.2.Б(2)] использовали при тщательном высушивании образца. Применение особого типа держателя в этом случае вызвано тем, что в процессе высушивания пленки несколько сжимаются, и возникшие при этом напряжения могут привести к повреждению образца. При изучении спектров пленок в таких условиях не следует забывать, что по мере высушивания происходит некоторое сжатие пленок (рис. 75).

1) Конструкция держателя образца первого типа

На рис. 153 изображен держатель первого типа, в котором пленка закрепляется с помощью магнитного зажима (а)*.

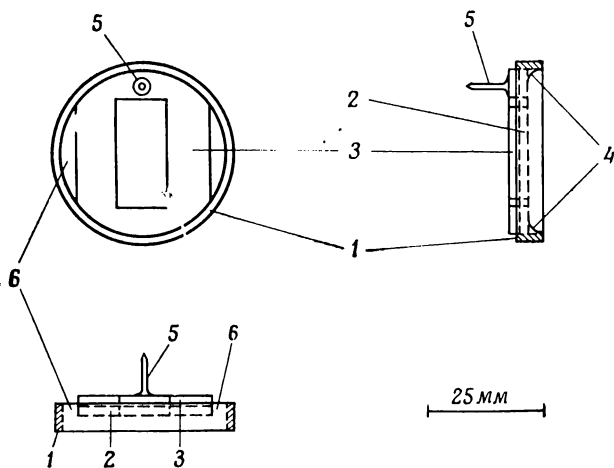


Рис. 153. Держатель образца первого типа.

1 — стеклянное кольцо; 2 и 3 — пластины магнитного зажима; 4 — крепление детали 2 к кольцу 1; 5 — латунный штырек; 6 — прорези.

Детали 2 и 3 сделаны из магнитного сплава магнетифлекс 35 (52% Co, 13% V, 35% Fe)**. Обе детали продольно намагничены и прилегают друг к другу. Деталь 2 приклеивается при помощи 4 к стеклянному кольцу 1 таким образом, что прикрепленная к ней деталь 3 фиксируется этим кольцом 1, которое для этих целей должно выступать на 0,2—0,5 мм над деталью 2. Исследуемая пленка зажимается между деталями 2 и 3 за счет возникающих между ними сил магнитного притяжения (а). Чтобы деталь 3 можно было легко прикрепить к детали 2 или

* Буква в скобках указывает на перечисляемые в разд. VII.2.Б(3) особенности держателей образцов.

** Изготовитель: W. C. Heraeus GmbH, Hanau (ФРГ).

отделить от нее, к детали 3 прикреплен короткий и толстый латунный штырек 5.

Во избежание контакта с пленкой (б) некоторые металлические части держателя покрывают тонким слоем полиэтилена. Прорези 6 оставляют для того, чтобы держатель образца можно было зажать и установить в кювету с помощью пинцета (в).

2) Конструкция держателя образца второго типа

Этот тип держателя образца изображен на рис. 154.

Держатель изготавливают следующим образом. Сначала стеклянное кольцо 1 наполняют замазкой из синтетической

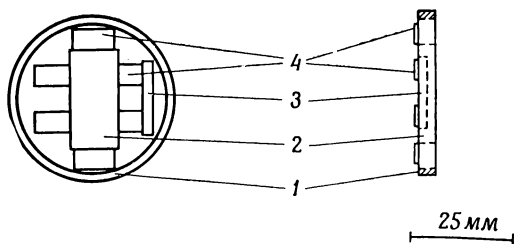


Рис. 154. Держатель образца второго типа.

1 — стеклянное кольцо; 2 — окошко; 3 — зазор; 4 — платиновая фольга.

смолы, которая затвердевала. После этого в ней вырезают «окошко» 2 и зазор 3, а затем к смоле приклеивают листки платиновой фольги 4.

Исследуемую пленку зажимают между платиновой фольгой (б) и слоем синтетической смолы (а). Зазор 3 позволяет зажимать и устанавливать держатель образца в кювету с помощью пинцета (в).

3) Особенности держателей образца

а) Исследуемую пленку можно быстро укрепить в держателе и вынуть из него, не повреждая образца. В держателе первого типа это достигается с помощью магнитного зажима. В держателе второго типа пленку зажимают между платиновой фольгой и пластиком, ее можно легко закрепить или удалить путем слабого поджатия или разгибания платиновой фольги.

б) Некоторые пленки, в особенности пленки кислот, могут взаимодействовать с металлами. По этой причине держатели первого типа были покрыты тонким слоем полиэтилена (покрытие слоем родия оказалось в этом случае недостаточным).

в) Держатели можно легко и быстро установить в кювету.

VII.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При низкотемпературных исследованиях первоначально достигали определенной воспроизводимой степени гидратации пленки при 25°С описанным выше способом. После этого пленку быстро охлаждали до низкой температуры. Быстрое охлаждение пленки необходимо для того, чтобы сохранить неизменной степень ее гидратации. Описание конструкции кюветы для исследований при низких температурах вплоть до 85 К дано в разд. VII.3.А, а описание соответствующего держателя образца — в разд. VII.3.Б. В разд. VII.3.В описана процедура проведения эксперимента с такой кюветой.

VII.3.А. КОНСТРУКЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЮВЕТЫ [6]

На рис. 155 *а, б* изображены два поперечных сечения низкотемпературной кюветы. Чтобы не усложнять чертеж, на рисунках опущены контуры деталей, находящихся за плоскостями сечения. Цифрами в тексте даны номера описанных деталей, камер, а индексы «а» и «б» при них указывают на рисунок, на котором наиболее отчетливо просматривается соответствующая деталь.

Непосредственно корпус кюветы представляет собой цилиндр 3_б, окруженный U-образным кожухом 4_а, в котором содержится охлаждающая среда. Отверстия цилиндра закрыты двумя пустотелыми крышками 1_б и 2_б, которые при необходимости могут быть вакуумированы. В крышки вставлены окошки из прозрачных в ИК-области материалов 19_б и 20_б, и пучок света прибора проходит сквозь кювету вдоль оси 5_б — 6_б. Держатель образца, в котором закрепляется исследуемая пленка, устанавливается внутри кюветы 3_б при помощи пружинных зажимов 31_б. Благодаря специальному приспособлению 7_а можно манипулировать образцом в держателе, находящемся в закрытой и охлажденной кювете.

Вакуумируемые крышки 1 и 2 имеют следующую конструкцию. Каждая крышка состоит из вращаемой части 25_б, изготовленной из стали марки V 4А, с толщиной стенок 3 мм, к которой приварена пластина в виде сферического сегмента 24_б толщиной 1 мм из того же материала. Сварку всех стальных деталей проводили в пламени дуги в атмосфере аргона. Среди всех других металлов мы предпочли взять в качестве материала крышек сталь несмотря на трудность ее обработки. Это связано не только с низкой теплопроводностью стали, но и с особыми свойствами ее теплоемкости, которая убывает значительно медленнее с уменьшением температуры, чем у других металлов.

Вакуумная откачка крышек осуществляется через томбаковые трубки 11_б длиной 500 мм и с внутренним диаметром 10 мм, вклеенные в крышки в местах 12_б при помощи синтетической смолы. Трубки эти достаточно гибки, чтобы не мешать установке кюветы в спектрофотометр или удалению ее в ходе эксперимента. Во избежание утечек крышки покрывали лаком, в особенности в местах сварочных швов. В полостях крышек создавали вакуум 10^{-3} мм рт. ст., что почти полностью прекращало теплообмен между кюветой и окружающей средой за счет теплопроводности воздуха. Кроме того, для уменьшения теплообмена за счет излучения поверхность крышек была посеребрена снаружи и внутри.

Наружные окошки 20_б в крышках изготавливались из NaCl, а внутренние 19_б — из германия (проводимость *n*-типа, удельное сопротивление порядка 50 ом·см). Все окошки вклеивались в крышки при помощи замазки из синтетической смолы. При прохождении через четыре окошка кюветы терялось около 80% интенсивности светового пучка, однако оставшейся энергии все же было достаточно для получения хороших спектров. В ходе эксперимента внутренние окошки подвергаются воздействию большого перепада температур. Так как германий и сталь имеют различные коэффициенты теплового расширения, то для предотвращения повреждения окошек при изменении температуры стальные пластинки, к которым крепятся окошки, были изогнуты вблизи окошек, как это показано на рисунке [7]. Кроме того, окошки приклеивались такой замазкой из синтетической смолы, которая сохраняла некоторую эластичность при затвердевании.

Наружные окошки кюветы подогревали во избежание конденсации на них влаги. Для этой цели вокруг окошек были вырезаны две кольцевые канавки 21_б и 22_б: по наружной канавке 22_б циркулировала подогретая вода при 30° С, а внутренняя канавка (21_б) служила для продувки окошек газообразным азотом. Расположение этих отверстий вокруг окошка и их применение показано на рис. 156, где представлен разрез А — А в плоскости окошка. Кольцевые канавки закрывали пластинкой 23_б, которую крепили винтами 15_б и одновременно замазкой для уплотнения канавок.

Кювету укрепляли в спектрофотометре при помощи пластины 17_б. Между пластиной 17 и крышкой 1 ставили прокладку 16_б, обеспечивающую необходимый для установления кюветы зазор. Здесь же ставили уплотнительное резиновое кольцо 18_б, которое препятствовало утечке сухого азота из спектрофотометра.

К шести сквозным отверстиям в крышках 1 и 2 приваривали стальные трубки 13_б, сквозь которые проходили винты 14_б, по-

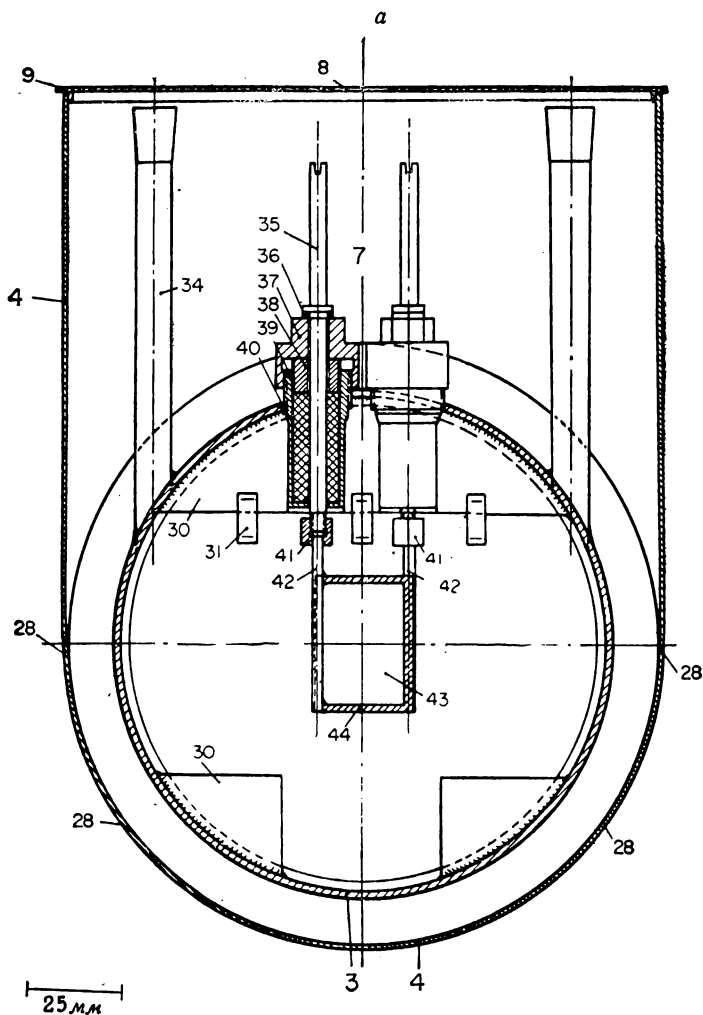
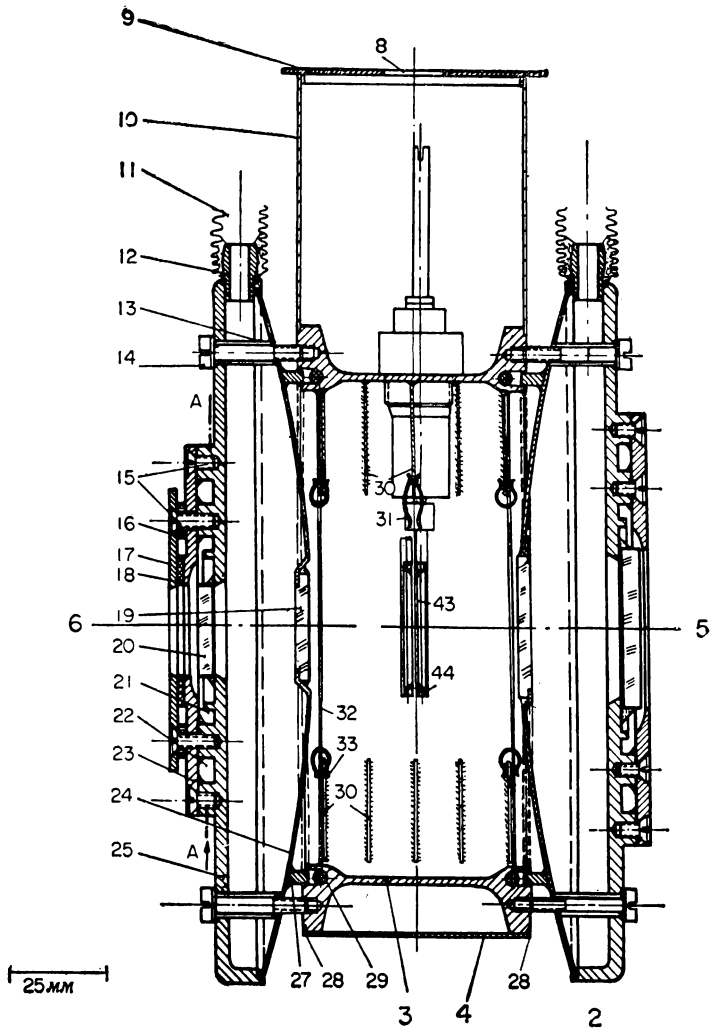


Рис. 155. Кювета для низко

a — разрез плоскостью, перпендикулярной направлению пучка света;
 1 и 2 — стальные крышки; 3 — корпус кюветы; 4 — охлаждающий кожух; 5 — ось прохождения жидким азотом; 9 — крышка кожуха; 10 — стальная стенка кожуха; 11 — томбаковые трубки; крепящие крышки к корпусу кюветы; 15 — винты; 16 — прокладка; 17 — пластина для укрепления; 20 — наружные окошки; 21 и 22 — кольцевые канавки; 23 — пластина, закрывающая канавки; 28 — места сварки стального цилиндра 3 с U-образным листом стали, образующим кожух 4; 32 — отражательные пластины; 33 — пружинные зажимы; 34 — трубки для продувки кюветы сульфидной прокладкой; 39 — стальная муфта; 40 — тефлоновая уплотнительная втулка;



температурных исследований.

6 — разрез плоскостью, параллельной направлению пучка света (вид сбоку).

пучка света; 7 — манипуляторы образца в держателе; 8 — отверстие для заполнения кожуха; 12 — шов соединения томбаковых трубок с крышками 1 и 2; 13 — стальные трубки; 14 — винты, кюветы в спектрофотометре; 18 — уплотнительное резиновое кольцо; 19 — внутренние окошки; 24 — стальная сферическая пластина; 25 и 26 — вращаемая часть крышки; 27 — стальные кольца; 29 — уплотнительные тефлоновые кольца; 30 — охлаждающие пластины; 31 — пружинные зажимы; хим азотом; 35 — латунные стержни; 36 — шайба; 37 — латунная накидная гайка; 38 — поливинил-41 — гайка; 42 — короткий латунный стержень; 43 — платиновая фольга; 44 — латунная рамка.

средством которых крышки приворачивали к корпусу кюветы 3. В специальных канавках корпуса 3 кюветы укладывали уплотнительные тефлоновые кольца 29_б; их поджимали стальными кольцами 27_б, приваренными к крышкам, в результате чего создавали уплотнение между корпусом кюветы и крышками.

Корпус кюветы 3 и кожух для охлаждающей среды 4 устроен следующим образом. Корпус кюветы состоит из выточенного из стали цилиндра 3 с толщиной стенок 1,2 мм, который приварен в местах 28_б к U-образному листу стали толщиной в 1 мм.

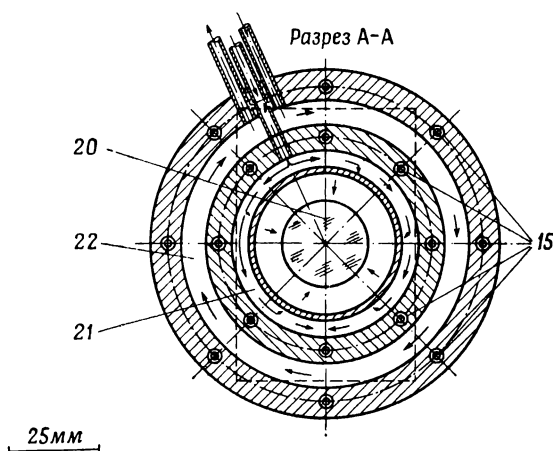


Рис. 156. Вид нагревателя окошка в низкотемпературной кювете (разрез А — А).

На рис. 155, а эти места сварки не указаны, так как находятся спереди и сзади плоскости рисунка. Торцы образовавшегося таким путем U-образного кожуха вокруг корпуса кюветы закрывали стальными стенками 10_б толщиной 0,5 мм. Кожух заполняли жидким азотом сквозь отверстие 8_б в крышке 9_б. Для лучшего охлаждения образца внутри корпуса кюветы приваривали пластины 30 наподобие ребер радиатора. Для предотвращения возникновения потока тепла от крышек внутрь кюветы к крайним из этих ребер с помощью пружинных зажимов 33_б прикрепляли две дополнительные отражательные полированные пластины 32_б из меди.

Для уменьшения теплообмена за счет излучения наружные стенки кожуха отполированы с обеих сторон. Кроме того, весь U-образный кожух вместе с крышкой 9 теплоизолировали слоями пенопласта (не изображены на рисунке).

Через трубки 34_б можно продувать кюветы сухим газообразным азотом и, если необходимо, откачивать ее. Наконец, через

одну из этих трубок можно ввести термометр или термопару для измерения низких температур. На рис. 155, *a* эти трубки располагаются спереди и сзади плоскости рисунка. Всего к нашей кювете 3 было приварено три такие трубки, каждая из которых была изготовлена из стали марки V 4A и имела на конце стандартный конический медный раструб. Эти же трубки могут послужить клапанами при случайном проникновении жидкого азота во внутренний объем кюветы и испарении его при последующем нагреве кюветы.

Держатель образца (разд. VII. 3. Б) вводят в кювету после удаления крышки 2 и закрепляют с помощью пружинных зажимов 31_б.

На рис. 155, *a* изображены два манипулятора 7 для управления образцом, один из них — в разрезе. На этом же рисунке видно их относительное взаимное расположение 42_б — 44_б.

Две стальные муфты 39_а приварены к цилиндрическому корпусу кюветы. Возможно, лучше несколько приподнять муфты, т. е. приварить их к цилиндру лишь нижними концами. Это позволило бы уменьшить радиус цилиндра, что облегчило бы работу с кюветой. В каждую муфту вставлена V-образная тефлоновая уплотнительная втулка 40_а, которую через твердые поливинилхлоридные прокладки 38 поджимает латунная накидная гайка 37_а. Сквозь уплотнительные втулки пропущены латунные стержни 35_а диаметром 4 мм. Необходимую высоту этих стержней, а значит, и манипуляторов, можно устанавливать с помощью шайб 36. Латунные стержни можно относительно легко поворачивать даже при 85 К, что позволяет регулировать положение образца.

К каждому латунному стержню 35_а прижимали накидной латунной гайкой 41_а короткий круглый латунный стержень 42_а диаметром 3 мм. К этим стержням была припаяна латунная рамка 44_а, к которой в свою очередь приклеивали при помощи синтетической смолы кусок платиновой фольги толщиной 10 мкм 43_б (на рис. 155*б* изображен только в виде линии). Контакт исследуемой пленки с этой фольгой позволяет мгновенно охлаждать образец. Описанное выше специальное приспособление можно удалить, отвернув гайку 41.

VII. 3.Б. ЗАКРЕПЛЕНИЕ ОБРАЗЦА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проектировании держателя образца для низкотемпературных исследований необходимо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, пленка должна быть охлаждена мгновенно, поэтому величина теплоемкости держателя должна быть по возможности меньше. Во-вторых, пленка не должна испытывать

слишком большого растяжения в держателе при охлаждении, что может привести к ее повреждению. С учетом всего этого нами был спроектирован держатель, изображенный на рис. 157. Держатель образца состоит из двух латунных пластин 45, скрепленных винтами 46. Эти пластины можно закрепить в кювете при помощи пружинных зажимов 31, специально установленных для этих целей (см. рис. 156, б). Между пластинами 45

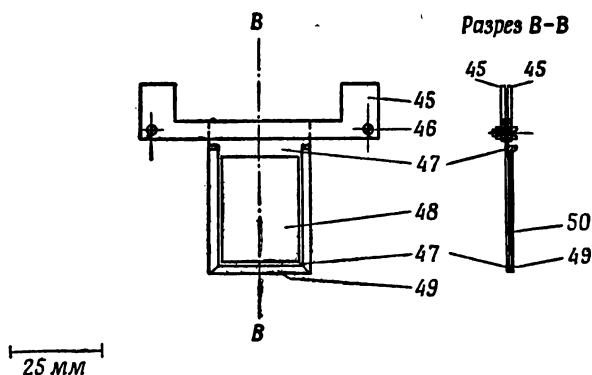


Рис. 157. Держатель образца в низкотемпературной кювете.

45 — латунные пластины; 46 — винты; 47 — платиновая фольга; 48 — вырез в фольге; 49 — зазор для пленки; 50 — пленка.

закладывают платиновую фольгу 47. На рис. 157 изображен контур внутреннего выреза 48 платиновой фольги, которая загнута по краям. В образовавшийся таким образом зазор 49 вставляют пленку 50, которую затем вместе с держателем устанавливают в кювете.

VII. 3.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПРИ 85 К

Описанный в предыдущем разделе держатель с закрепленной в нем пленкой устанавливают в кювете. Затем в кювету помещают сосуд с водным раствором соли или раствором серной кислоты, кювету закрывают вакуумируемой крышкой 2, и пленка гидратируется при определенной степени влажности. После установления равновесного давления паров в кювете пленку накрывают второй платиновой фольгой 43_б с помощью манипулятора 7. Кювету открывают, сосуд с насыщенным соевым раствором удаляют, а образец быстро погружают в сосуд с жидким азотом и мгновенно охлаждают. Одновременно включают обогрев теплой водой и продувку азотом окошек кюветы, в U-образный кожух наливают жидкий азот, и кювета охлаждается. После этого из нее удаляют сосуд с жидким азотом,

в котором охлаждался образец, затем устанавливают на место второй тепловой отражатель и вновь закрывают кювету вакуумируемой крышкой. Через 15 мин пленка охлаждается до 85 К. Кювету устанавливают в спектрофотометр, исследуемую пленку освобождают с помощью манипулятора от покрывающей ее платиновой фольги и записывают спектр образца. При проведении каждого эксперимента, т. е. на охлаждение кюветы и за 1 ч работы, расходуется около 5 л жидкого азота.

VII. 4. ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

Калибровка спектрофотометра

Для получения по возможности более точных значений волновых чисел данные, полученные из спектров, корректировали при помощи калибровочной кривой. Это имеет особенно важное значение для исследований, описанных в гл. IV.

Калибровочную кривую спектрофотометра строили на основе калибровочных полос поглощения, указанных в табл. 21 [8—11].

Таблица 21

ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ДЛЯ КАЛИБРОВКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРА [8—10]

Полоса	Волновое число, см ⁻¹	Полоса	Волновое число, см ⁻¹
Воздух ^а	3904,2±0,1	Воздух	1395,8±0,1
Воздух	3852,1±0,1	Воздух	1336,6±0,1
Воздух	3567	Полистирол	1154,3±0,3
NH ₃ ^б	3333,5	Полистирол	1028,0±0,3
Полистирол	3083	NH ₃	908,2±0,1
Полистирол	2850,7±0,3	Воздух	721
Воздух ^в	2349,9	Воздух	667,3
Полистирол	1601,4±0,3		
Воздух	1436,7±0,1		

^а Полосы поглощения «воздуха» обусловлены парами атмосферной воды и углекислого газа. — *Прим. ред.*

^б Данные взяты из работы [11].

^в Острый минимум между сильными полосами поглощения CO₂.

Положение максимума широких полос

Во многих случаях ширина исследуемых полос была весьма велика. Для точного определения волнового числа максимума такой полосы мы вычерчивали линию, на которую ложатся средние точки хордовых отрезков прямых, параллельных оси

волновых чисел. Точка пересечения этой линии с кривой поглощения и определяет точное положение максимума полосы. Необходимым условием успешного проведения такой процедуры является отсутствие перекрывания изучаемой полосы другими сильными полосами поглощения или интерференционными полосами.

Перекрывание широких полос

При наложении в спектре двух близлежащих полос максимумы полос слегка смещаются навстречу друг другу. Так как полуширина полос, а следовательно, и характер их наложения, зависят в определенной степени от разрешающей силы спектрофотометра, то для точного сопоставления весьма важно указывать условия записи спектра. Мы записывали спектры на спектрофотометре модели 221 с монохроматором на призме и решетке, изготовленным фирмой «Perkin-Elmer» (ФРГ). Исследования с кюветой, описанной в разд. VII. 2. А(2), проводили при щелевой программе 960, а исследования с низкотемпературной кюветой при щелевой программе 980. Проведение записей спектров на других спектрофотометрах особо отмечалось в тексте.

Форма отдельных полос поглощения может быть представлена различными функциями, описанными Джонсом и Сандорфи [12]. Если предположить, что каждая из перекрывающихся полос имеет определенную форму, и, кроме того, известны некоторые дополнительные сведения об этих полосах, то такой комплекс полос можно разложить на составляющие полосы, как это было сделано Бусингом и Хорнигом [13], а также Шульцем и Хорнигом [14] (см. также [15—18]). Однако мы не проводили разложения сложного контура на составляющие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stokes R. H., Robinson R. A., Ind. Eng. Chem., **41**, 2013 (1949).
2. Wexler A., Hasegawa S., J. Res. Natl. Bur. Std., **53**, 19 (1954).
3. Pfennig H., Naturwissenschaften, **49**, 81 (1962).
4. Glueckauf E., Kitt G. P., Trans. Faraday Soc., **52**, 1074 (1956).
5. Zundel G., Murr A., Schwab G.-M., Z. Naturforsch., **17a**, 1027 (1962).
6. Zundel G., Chem.-Ingr.-Tech., **35**, 306 (1963).
7. Roberts V., Rev. Sci. Instr., **31**, 251 (1954).
8. Tables of Wavenumbers for Calibration of Infrared Spectrometers, Butterworths, London and Washington, D. C., 1961.
9. Instruction Manual Model 221 Prism-Grating Interchange, Instrument Div., Perkin-Elmer Co., Norwalk, Connecticut, 1960.
10. Instruction Manual Ultrared-Spectrophotometer 221 UR-G-105/61. Bodenseewerk Perkin-Elmer and Co., Ueberlingen — Bodensee, West Germany, 1961.
11. Plyler K., Blaine L. R., Nowak M., J. Res. Natl. Bur. Std., **58**, 195 (1957).

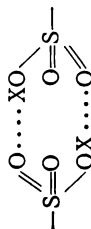
12. Джонс Р. Н., Сандорфи К., в книге «Применение спектроскопии в химии», под ред. Веста., Издательство, М., 1959.
13. Busing W. R., Hornig D. F., J. Phys. Chem., **65**, 284 (1961).
14. Schultz J. W., Hornig D. F., J. Phys. Chem., **65**, 2131 (1961).
15. Pitha J., Jones R. N., Can J. Chem., **44**, 3031 (1966).
16. Jones R. N., Venkataraghavan R., Hopkins J. W., Spectrochim. Acta, **23A**, 925 (1967).
17. Jones R. N., Venkataraghavan R., Hopkins J. W., Spectrochim. Acta, **23A**, 941 (1967).
18. Pitha J., Jones R. N., Can. J. Chem., **45**, 2347 (1967).

OH OD
2950 и - 2240 и
2405 б 1805 б

Рис. 61

2950 (OH) 2240 (OD)

Валентные колебания
в водородных связях типа



2405 (OH) 1805 (OD)

Первый обертон деформационных
колебаний OH (OD) этих групп

2750—1850

Валентное колебание групп OD
молекул D₂O и непрерывное
поглощение в области меньших
волновых чисел (гл. V)

2750—2200

Валентное колебание групп OD
молекул D₂O
Детали см. в гл. IV

Около 1690

Около 1641

При 11% относительной влаж-
ности

Ножничные колебания молекул H₂O


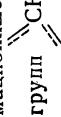


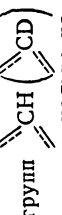
2000—1700

Четыре слабые полосы
комбинационных коле-
баний или обертонов
внеплоскостных дефор-
мационных колебаний


групп $\text{CH} \begin{array}{c} \parallel \\ \parallel \end{array}$ бензольного
кольца

Продолжение табл. I

Полистирол и дейтеро-полистирол (рис. 1, а, ж)	Полистиролсульфохлорид (рис. 1, б)	Полистиролсульфоновая кислота и дейтерополистиролсульфоновая кислота (рис. 1, в, г, з)	Натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты и дейтерополистиролсульфоновой кислоты (рис. 1, д, е, и)
1601, 1583, 1494 и 1453 (H) 1568, 1540, 1376 и 1323 (D, d ₈) ^в	1594, 1487 и 1412	1601, 1495 и 1413 (H) 1568, 1544 и 1320 (D, d ₇) ^в	1602, 1496 и 1411 (H) 1568, 1544 и 1316 (D, d ₇) ^в
Маскирована 1051 (D, d ₈)	1452	Скелетные валентные колебания бензольного кольца 1451 —CH ₂ — 1040 —CD ₂ — 1451 —CH ₂ — 1044 —CD ₂ — плоскостные деформационные колебания	
Ножничные колебания групп —CH ₂ — (—CD ₂ —), антисимметричные (1350), симметричные (1374), валентные колебания SO-двойных связей (1172) в группах γ			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}=\text{O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	
Дублет около 1200		Дублет около 1200	
Антисимметричные валентные колебания иона $-\text{S}(\text{O})_2^-$			
Расщепление на две полосы для различных форм колебаний в результате снятия вырождения (разд. IV. 1 и IV. 2)			
1034 (H)		1040 (H)	
1015 (D, d ₇)		1016 (D, d ₇)	
Симметричные валентные колебания иона $-\text{S}(\text{O})_2^-$			

1069	1081	1128 (H) (1090 D, d_7) 1097 (H) (1056 D, d_7)	1128 (H) (1090 D, d_7)
		Исчезает при высушивании образца	
		Возникает при высушивании образца ⁶	
		Плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителей (разд. II. 2 и V. 1.B) 1181, 1154, 1069 и 1028 (H) 866, 839, 820 и 786 (D, d_8)	1009 (H) 826 (D, d_7)
		Сдвиг с ростом степени гидратации. Рис. 2.	
		826 (D, d_7)	
			
		Плоскостные колебания групп	бензольного кольца (разд. V. 1.B)
		907 и 841 (H) 759 и 655 (D, d_8)	
		Внеплоскостные деформационные колебания групп 	
		бензольного кольца	
		907 ⁶	
		Валентные колебания одинарной связи SO в группе 	
		836	836 (H) 732 (D, d_7)
		Внеплоскостные деформационные колебания пар групп 	836 (H) 732 (D, d_7) в бензольном кольце
		760 (H) 675 (D, d_8)	
		Внеплоскостные деформационные колебания пяти групп 	
		в бензольном кольце, характерные для монозамещенных бензольных колец	

Продолжение табл. I

Полистирол и дейтеро-полистирол (рис. 1, а, ж)	Полистиролсульфохлаора (рис. 1, б)	Полистиролсульфоновая кислота и дейтерополистиролсульфоновая кислота (рис. 1, в, г, з)	Натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты и дейтерополистиролсульфоновой кислоты (рис. 1, д, е, и)
698 (H) 549 (D, d_8) Внеплоскостные скелетные деформационные колебания, характерные для монозамещенных бензольных колец	773	777 (H) 684 (D, d_7)	776 (H) 684 (D, d_7)
		 Внеплоскостные деформационные колебания четырех групп CH (CD) в бензольном кольце	
	Плечо при 688	671 (H) 649 (D, d_7)	676 (H) 649 (D, d_7)
	Сдвигается в сторону меньших волновых чисел приблизительно на 10 см^{-1} при тщательном высушивании		
	Колебания кольца с сильным участием заместителей (главным образом CS-валентных колебаний)		

^а Положение этих полос тщательно определялось путем увеличения масштаба оси ординат. Измерения всегда проводились на полностью высушенных пленках.

^б Исследовали полностью высушенные пленки.

^в Полосы колебаний d_8 -полистирола и d_7 -полистиролсульфоновой кислоты соответственно.

^г В присутствии группы —S=O эта полоса находится не при 1350, а около 1340 см^{-1} .



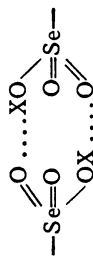
Таблица II

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ

Полистиролселееновая кислота (рис. 4, а, б)	Натриевая соль полистиролселееновой кислоты (рис. 4 б, в)
3700—2500 Валентные колебания ОН-групп молекул Н ₂ О и непрерыв- ное поглощение в области меньших волновых чисел (гл. V)	3700—3000 Валентные колебания ОН-групп молекул Н ₂ О (гл. IV)
3083 оч. сл	Плечо при 3087 сл
3055 ср	3047 сл
Плечо при 3026 оч. сл	Плечо при 3017 оч. сл
Валентные колебания \gg СН-групп бензольного кольца а	

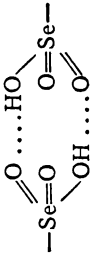
2926 и 2855
Антисимметричные и симметричные валентные колебания групп —СН₂—

ОН
2880 и 2385 б
ОД
2160 б
Слабая полоса при высокой степени гидратации, интенсив-
ность возрастает при высушивании
2880 (ОН) и 2160 (ОД) — валентные колебания в водородных
связях димеров



2385 (ОН) — первый оборотон ОН-деформационных колебаний
этих групп

Рис. 114. Детали см. в разд. V.2 и V.3

Полистиролселееновая кислота (рис. 4, а, б)	Натриевая соль полистиролселееновой кислоты (рис. 4, в, г)
2750—1850 Валентные колебания OD-групп молекул D ₂ O и непрерывное поглощение в области меньших волновых чисел Детали см. в гл. V	2750—2200 Валентные колебания OD-групп молекул D ₂ O (гл. IV)
1766 и 1722 б См. разд. II.3	
Около 1650	1642 при 11% относительной влажности Ножничные колебания молекул H ₂ O
1589, 1485 и 1412	1591, 1488 и 1411 Скелетные валентные колебания бензольного кольца
1449	1448 Ножничные колебания групп—CH ₂ —
В области 1260 широкая полоса OH-колебаний в водородных связях димеров	
	
1200	1206 Ножничные колебания молекул D ₂ O

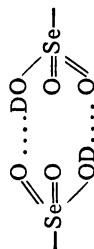
1187⁶ и 10111184⁶ и 1012Плоскостные деформационные колебания групп $\text{C}\equiv\text{N}$ бензольного кольца

- 1072

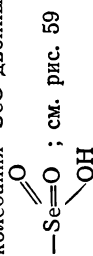
1074

Плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителей

OD-деформационные колебания в водородных связях димеров

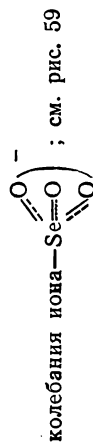


перекресты полосами валентных колебаний селеновой группы

965⁶ (антисимметричные) и 911 (симметричные) валентные колебания SeO-двойных связей в группе в

-Se=O ; см. рис. 59

879 (антисимметричные) и 847 (симметричные) валентные

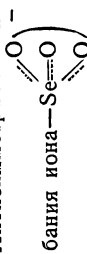


колебания иона-Se=O ; см. рис. 59

909 и 860⁶

[899 и 855 при 98% относительной влажности, см. разд. IV.4 (6)]

Антисимметричные и симметричные валентные коле-



бания иона-Se=O

Полистиролселееновая кислота (рис. 4, а, б)	Натриевая соль полистиролселееновой кислоты (рис. 4, а, в)
<p>831^б</p> <p>Внеплоскостные деформационные колебания пар $\gg \text{CH}$-групп</p>	<p>823</p>
<p>Полоса 831 сравнительно интенсивна, так как в этой области находятся полосы поглощения небольшого числа $-\text{SeO}_2\text{H}$-групп, имеющих в образце См. табл. III</p>	<p>810—780</p> <p>Плеcho или слабая полоса валентных колебаний не-большого числа групп $-\text{SeO}_2^-$</p> <p>См. табл. III</p>
<p>725^б</p> <p>Валентное колебание SeO-одинарной связи в группе—</p> <p>$-\text{Se}=\text{O}$; см. рис. 59</p> <p>$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{Se} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$</p>	<p>547</p> <p>Колебание кольца с сильным участием заместителей (CSe-валентные колебания)</p>

^а Положение этих полос тщательно определялось путем увеличения масштаба оси ординат. Измерения всегда проводились на полностью высушенных пленках.

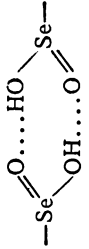
^б Исследовались полностью высушенные пленки.

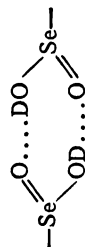
В эти две полосы смещались на несколько обратных сантиметров в сторону больших волновых чисел при высушивании D_2O -гидратированной пленки.

Таблица III

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛСЕЛЕНИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ

Полистиролселениновая кислота (рис. 5 а, б)	Натриевая соль полистиролселениновой кислоты (рис. 5, в, г)
3700—3000 Валентные колебания OH-групп молекул H ₂ O (гл. IV и V)	3700—3000
3042 см	3037 см
3015 оч. сл	Плечо 3016 см
Валентные колебания \gg CH-групп бензольного кольца ^а	
2924 и 2852 Антисимметричные и симметричные валентные колебания групп —CH ₂ —	2926 и 2854
OH 2960 и 2420 ^б Интенсивность зависит от степени гидратации; 2960 (OH) и 2195 (OD) — валентные колебания в водородных связях димеров	OD 2195 ^б
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Se} \quad \text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	
2420 (OH) — первый обертон OH-деформационных колебаний этих групп. Детали см. в разд. V.2 и V.3	
2750—2200 Валентные колебания OD-групп молекул D ₂ O. Подробности даны в гл. IV и V	2750—2200
1765 и 1705 ^б См. разд. II.3	

Полистиролселеениновая кислота (рис. 3, а, б)	Натриевая соль полистиролселеениновой кислоты (рис. 5, в, г)
Около 1640	Около 1650 ^в
Ножничные колебания молекул H ₂ O	при 11% относительной влажности
1591, 1485 и 1409	1592, 1487 и 1408
Скелетные колебания бензольного кольца	
1449	1449
Ножничные колебания групп —CH ₂ —	
Около 1260	
Широкая полоса OH-деформационных колебаний в водородных связях димеров	
	
1205	1209
Ножничные колебания молекулы D ₂ O	
1187 ^б и 1014	1187 сл ^б и 1015
Плоскостные деформационные колебания	CH-групп бензольного кольца
1069	1069
Плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителей	
Плечо около 940	
OD-деформационные колебания в водородных связях димеров	

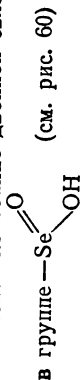


839

слегка смещается в сторону меньших волновых чисел по мере высушивания

803 симметричное } валентные колебания иона
776 антисимметричное } $-\text{Se}=\text{O}-$

Валентное колебание двойной связи SeO



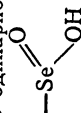
828; см. рис. 60

(Эту полосу удаётся выделить из комплекса полос SeO-валентных колебаний только после полного высушивания образца)

Внеплоскостное деформационное колебание пар $\equiv\text{CH}$ -групп бензольного кольца

658

Валентное колебание SeO-одинарной связи в группе



Поглощение, резко возрастающее от 900 cm^{-1} в сторону меньших волновых чисел при высоких степенях гидратации. Обусловлено полосой крутильных колебаний молекул H_2O

550

550

Колебания кольца с сильным участием заместителей (главным образом CSe-валентные колебания)

а Положение этих полос тщательно определяли путем увеличения масштаба оси ординат. Измерения всегда проводили на полностью высушенных пленках.

б Исследовали полностью высушенные пленки.

в При 11% относительной влажности эта полоса имеет слабую интенсивность, поэтому ее положение указано приближенно.

Таблица IV
ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ

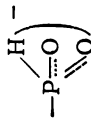
Полистиролфосфиновая кислота (рис. 6, а, б)	Натриевая соль полистиролфосфиновой кислоты (рис. 6, в, г)
3700—3000	3700—3000
Валентные колебания OH-групп молекул H ₂ O (гл. IV и V)	
3056 оч. сл	Плечо около 3060 оч. сл
3039 оч. сл	Широкая полоса 3030 сл
Резкая полоса 3025 сл	Резкая полоса 3016 сл
Валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп бензольного кольца ^а	
2927 и 2854	2926 и 2856
Антисимметричные и симметричные валентные колебания групп —CH ₂ —	
OH 2750 в	OD 2060 в
Широкая и очень сильная полоса	Широкая и сильная
2750 (OH) 2060 (OD) — валентные колебания в водородных связях димеров	
$ \begin{array}{c} \text{X} \quad \quad \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ -\text{P}=\text{O} \dots \text{XO} \quad \quad \text{O}=\text{P}- \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{OX} \dots \quad \quad \quad \text{X} \end{array} $	
(разд. V.2 и V.3)	

2180^б

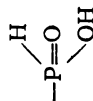
Широкая и очень слабая полоса первого обертона OH-деформационных колебаний этих групп (см. также разд. V.3)

2750—2200	2750—2200	
Валентные колебания OD-групп молекул D ₂ O (гл. IV и V)		
2365	2304	По мере увеличения степени гидратации эта полоса смещается в сторону больших волновых чисел, достигая 2312 см ⁻¹ при 98% относительной влажности
		РН-валентные колебания
1722		Полоса отсутствует, так как в Na ⁺ -соли при 25°С не происходит обмена Н на D молекул тяжелой воды
		$\begin{array}{c} \text{D} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OD} \end{array}$
1655 б		
См. разд. II.4		
	Около 1650 б	1645
Очень слабая полоса даже при 98% относительной влажности. Четко опознается лишь по исчезновению по мере высушивания образца (рис. 140)	При 11% относительной влажности	
	Ножничное колебание молекул Н ₂ О	
1602, 1495 (оч. сл) и 1407	1602, 1495 (оч. сл) и 1405	
Скелетные валентные колебания бензольного кольца		
1450	1450	
	Ножничные колебания группы —CH ₂ —	
Около 1170	1183 б	
Широкая интенсивная дублетная полоса РО-двойной связи	1056	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—P=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$		С увеличением степени гидратации первая полоса смещается к 1162 см ⁻¹ , а вторая — к 1045 см ⁻¹ при 98% относительной влажности [разд. IV.4 (6)]
		Антисимметричное и симметричное РО-валентное колебание иона $\text{—P}^{\text{H}}(\text{O})$

Полистиролфосфиновая кислота (рис. 6, а, б)	Натриевая соль полистиролфосфиновой кислоты (рис. 6, в, г)
<p>Перекрыта широкой полосой при 1170 см⁻¹</p> <p>1131</p> <p>Плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителей</p> <p>Маскирована</p> <p>Плоскостные деформационные колебания =CH- групп бензольного кольца</p> <p>См. разд. II.4</p>	<p>Плечо при 1200 см⁻¹</p> <p>Ясно выделяется только при 100 % относительной влажности</p> <p>Ножничные колебания молекул D₂O</p> <p>1131</p> <p>Плечо 1080 см⁻¹, исчезает при высушивании</p> <p>1016</p> <p>985</p> <p>969</p> <p>977</p> <p>РН-деформационные колебания группы —P=O</p> <p>Полоса, характерная для Р-фенильной группы</p> <p>Наблюдаются лишь при особых условиях гидратации [см. рис. 20 и разд. IV.4 (г)]. Возможно, РН-деформационное колебание иона</p>



(Получена в спектре дейтерированной пленки, где эта полоса не перекрыта полосой РН-деформационных колебаний)
Валентное колебание РО-одинарной связи группы



830

829

Внеплоскостные деформационные колебания пар $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп бензольного кольца

716

Полоса отсутствует, так как в Na^+ -соли при 25°C не происходит обмена Н на D



PD-деформационное колебание группы

704

708

Вероятно, скелетное деформационное колебание бензольного кольца

При больших степенях гидратации наблюдается резкий подъем поглощения в области от 900 см^{-1} в сторону меньших волновых чисел. Полоса круглиньных колебаний молекул H_2O

^a Положение этих полос тщательно определяли путем увеличения масштаба оси ординат. Измерения всегда проводили на полностью высушенных пленках.

^б Исследовали полностью высушенные пленки.

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛТИОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ

Полистиролтиофосфовая кислота (рис. 7, а, б)	Натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (рис. 7, в, г)
---	--

3700—3000

3700—3000

Валентное колебание OH-групп молекул H₂O и непрерыв- Валентное колебание OH-групп молекул H₂O (гл. IV)
ное поглощение в области меньших волновых чисел (гл. V)

Широкая полоса 3045 оч. сл
Резкая полоса 3025 оч. сл

Широкая и очень слабая полоса 3045

Валентное колебание $\text{CH-групп бензольного кольца}^a$

2926 и 2858

2926 и 2858

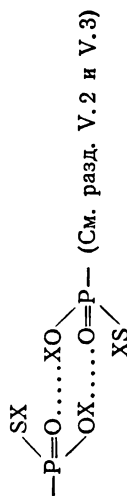
Антисимметричное и симметричное валентные колебания групп $-\text{CH}_2-$

OH

OD

Широкая и очень сильная Широкая и сильная полоса
полоса 2855 б, в 2155 б, в

2855 (OH) и 2155 (OD) — валентные колебания в водородных
связях димеров



Широкая и очень слабая полоса 2290 см⁻¹ — первый обер-
тон OH-деформационных колебаний этих групп (см.; однако,
также разд. V. 3)

2750—2200

Валентные колебания OD-групп молекул D₂O и слабое непрерывное поглощение в области меньших волновых чисел (гл. V)

2750—2200

Валентные колебания OD-групп молекул D₂O (гл. IV)

1690 б

См. разд. II. 4

1690 б

Слабое плечо

Около 1650

Ясно опознается лишь по исчезновению по мере высушивания перекрыта другими полосами

Около 1640

1603 и 1412

Ножничные колебания молекул H₂O
Скелетные валентные колебания бензольного кольца

Около 1590 и 1412

1449

1450

Ножничное колебание группы —CH₂—
Зачастую полностью перекрыта полосой при 1435 см⁻¹

Около 1435

Очень широкая и иногда интенсивная полоса, характерная, по-видимому, для многих Р-фенильных соединений (?)

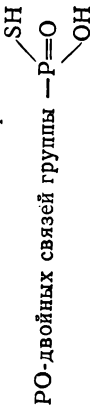
Около 1170

1218 б
1037 б

Очень интенсивная и широкая полоса валентных колебаний

При полном высушивании полоса 1218 см⁻¹ распадается на две. С ростом степени гидратации обе полосы смешаются на 5 см⁻¹ в сторону меньших волновых чисел [см. рис. 21 и разд. IV. 4 (б)]

Антисимметричное и симметричное РО-валентные колебания иона —P(=O)(OH)₂⁻



Полосы ножничных колебаний молекулы D₂O перекрыты соответственно широкими полосами около 1170 или 1218 см⁻¹

Полистиролтиофосфовая кислота (рис. 7, а, б)	Натриевая соль полистиролтиофосфоновой кислоты (рис. 7, а, з)
Около 1130	1123 Возникает при высушивании При высоких степенях гидратации возникает плечо при 1070 см ⁻¹ (рис. 21) Плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителей (см. разд. IV. 4)
906 и плечо при 940 ^б Антисимметричное и симметричное валентное колебания группы $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ разд. II. 4 и V. 19)	979 ^б Смещается с ростом степени гидратации до 970 см ⁻¹ при 98% относительной влажности Полоса характерна для Р-фенильных групп
830	Слабая широкая полоса 890 Около 835
Внеплоскостные деформационные колебания пары $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \end{array}$ -групп в бензольном кольце	
	При больших степенях гидратации наблюдается резкий подъем поглощения в области от 900 см ⁻¹ в сторону меньших волновых чисел Полоса крутильных колебаний молекул Н ₂ О (см. рис. 41)

^а Положение этих полос тщательно определяли путем увеличения масштаба оси ординат. Измерения всегда проводились на полностью высушенных пленках.

^б Исследовали полностью высушенные пленки.
в Положение этих полос зависит от степени тиофосфорирования. Их волновые числа были измерены на спектрах пленок, представленных на рис. 7, а, б.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к английскому изданию	10
Глава I. ВВЕДЕНИЕ	11
Литература	14
Глава II. ОТНЕСЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ	15
II. 1. Полистирол	15
II. 2. Полистиролсульфохлорид, полистиролсульфоновая кислота и ее соли	19
II. 3. Полистиролселеноновая и полистиролселениновая кислоты и их натриевые соли	23
II. 4. Полистиролфосфиновая и полистиролтиофосфоновая кислоты и их натриевые соли	29
Литература	36
Глава III. ВОДА	40
III. 1. Свободные молекулы воды	40
III. 2. Связанные молекулы воды	41
III. 2. А. Межмолекулярное взаимодействие и типы нормальных колебаний	41
III. 2. Б. Ограниченные крутильные и трансляционные колебания	46
Литература	47
Глава IV. ГИДРАТАЦИЯ СОЛЕЙ	49
IV. 1. Электронная структура анионов в солях	49
IV. 2. Снятие вырождения антисимметричных валентных колебаний ионов —S(=O)_2^- и —Se(=O)_2^- при их взаимодействии с катионами	49
IV. 3. Местоположение катиона относительно атомов кислорода в ионах —SO_3^- и —SeO_3^-	60
IV. 4. Изменение полос ИК-поглощения анионов в зависимости от степени гидратации	62
IV. 5. Полосы поглощения гидратной воды в области $4000\text{—}2000\text{ см}^{-1}$ при малой степени гидратации	69
IV. 5. А. Объяснение дублетной структуры полосы D_2O	74
IV. 6. Положение полос гидратной воды	76
IV. 6. А. Зависимость положения полос гидратной воды от природы катиона при высоких степенях гидратации	76
IV. 6. Б. Зависимость положения полос гидратной воды от природы аниона	79

IV. 7. Присоединение молекул воды при малых степенях гидратации . . .	83
IV. 8. Положение полосы гидратной воды и акцепторная способность анионов к образованию водородной связи . . .	84
IV. 9. Взаимодействие катион — вода. Валентное колебание и донорная способность OH-групп к образованию водородной связи . . .	84
IV. 9. А. Связь взаимодействий катион — вода и анион — вода . . .	90
IV. 9. Б. Структура чистой жидкой воды . . .	90
IV. 10. Гидратация в присутствии ионов переходных металлов . . .	91
IV. 11. Полоса деформационных колебаний воды . . .	96
IV. 12. Полоса 3615 см ⁻¹ и свободные OH-группы молекул воды . . .	100
IV. 12. А. Зависимость от природы катионов . . .	100
IV. 12. Б. Зависимость от природы анионов . . .	101
IV. 12. В. Полоса 3615 см ⁻¹ и процессы перестройки гидратной структуры . . .	103
IV. 12. Г. Слабая полоса 3530 см ⁻¹ . . .	104
IV. 13. Равновесные конфигурации гидратных структур при низких степенях гидратации . . .	105
IV. 14. Структура воды. Соли полистиролсульфоновой кислоты и щелочных металлов, (CH ₃) ₄ N ⁺ и (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ . . .	107
IV. 15. Процесс диссоциации, ионные пары и проводимость . . .	111
IV. 16. Зависимость взаимодействия ион — вода от степени гидратации . . .	115
IV. 17. Обертон ножничных колебаний 2ν ₂ . . .	120
IV. 18. «Вторая гидратная оболочка» . . .	122
IV. 19. Гидролиз . . .	127
IV. 20. Аномальность TI-формы ионообменника . . .	130
Литература . . .	132

Глава V. КИСЛОТЫ 137

V. 1. Полосы анионов	137
V. 1. А. Перераспределение электронной плотности при присоединении протона	137
V. 1. Б. Удаление протона от аниона	142
V. 1. В. Другие изменения, зависящие от степени гидратации	145
V. 2. Ассоциация кислотных групп	147
V. 2. А. Полистиролсульфоновая и полистиролселеноновая кислоты	147
V. 2. Б. Полистиролтиофосфоновая, полистиролселениновая и полистиролфосфиновая кислоты	155
V. 2. В. Зависимость ассоциации кислотных групп от степени гидратации	157
V. 3. Наблюдаемые полосы и потенциальная функция водородных мостиков ассоциированных кислотных групп	158
V. 4. Исследование полистиролсульфоновой кислоты в зависимости от степени гидратации	165
V. 5. Присоединение последних порций воды к группе $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	172
V. 6. Природа групп H ₅ O ₂ ⁺ и туннельный эффект	183
V. 6. А. Полосы H ₃ O ⁺ в кристаллах	187
V. 6. Б. Избыточный протон в H ₅ O ₂ ⁺	188
1) Туннельный эффект и потенциальная функция в H ₅ O ₂ ⁺	190
2) Граничные структуры протона	190
3) Туннельный эффект протона и сохранение колебательных свойств индивидуальных молекул воды в группе H ₅ O ₂ ⁺	192

V. 7. Гомогенные растворы жидких кислот и оснований	194
V. 8. Группа H_5O_2^+ в полистиролсульфоновой кислоте	196
V. 9. Природа группы H_9O_4^+	200
V. 10. Сетка гидратных структур в полистиролсульфоновой кислоте при высокой степени гидратации	204
V. 10. А. Зависимость коэффициента поглощения молекул воды от степени гидратации	206
V. 11. Непрерывное поглощение в инфракрасных спектрах. Экспериментальные данные	207
V. 11. А. Кислоты	207
V. 11. Б. Основания	208
V. 11. В. Неводные системы	210
V. 11. Г. Непрерывное поглощение адсорбированных молекул	215
V. 11. Д. Энергетические полосы туннельных протонов или дефектов протонов	220
V. 11. Е. Показатель pK_a акцепторной группы и непрерывное поглощение	220
V. 11. Ж. Симметрия водородной связи, непрерывное поглощение и перенос протона	230
1) Перенос протона	239
2) Зависимость потенциала водородной связи от окружения	241
V. 11. З. Интенсивность непрерывного поглощения и концентрация туннельных протонов	244
V. 12. Исключительно высокая поляризуемость водородных связей	247
V. 12. А. Туннельное приближение	248
1) Сдвиг уровней энергии	248
2) Изменение пропорции граничных структур протона	251
3) Индуцированный дипольный момент	254
4) Поляризуемость водородной связи, описываемой потенциалом с двумя минимумами	255
V. 12. Б. Поляризуемость группировки H_5O_2^+ как модельной системы	257
1) Метод расчета	258
2) Численные результаты	262
V. 12. В. Несимметричные водородные связи	274
V. 13. Межмолекулярные взаимодействия, обусловленные большой поляризуемостью водородной связи	275
V. 13. А. Диполь-индуцированное взаимодействие	275
V. 13. Б. Протонные дисперсионные силы между водородными мостиками	276
1) Сдвиг энергетических уровней	277
2) Протонные и дефект-протонные дисперсионные силы	290
3) Зависимость протонных дисперсионных сил от туннельной частоты	291
V. 14. Причины непрерывного поглощения	295
V. 14. А. Большая интенсивность непрерывного спектра	298
V. 14. Б. «Симметричные» водородные связи в кристаллах	299
V. 15. Уширение инфракрасных полос поглощения	299
V. 16. Влияние структуры сольватной оболочки	300
V. 17. Поляризуемые водородные связи и перенос протона в биологических системах	302
V. 18. Полистиролселеноновая кислота	308
V. 19. Полистиролселениновая и полистиролфосфиновая кислоты	311
V. 20. Полистиролтиофосфовая кислота	316
V. 21. Обзор гидратации кислот	318
V. 22. Процесс диссоциации	318

V. 22. А. Сопоставление процессов диссоциации кислот и солей . . .	322
V. 23. Механизм аномально большой проводимости протонов под действием электрического поля . . .	322
V. 23. А. Возможный механизм аномальной протонной проводимости в биологических мембранах . . .	325
Литература . . .	327
Глава VI. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ИОНООБМЕННИКОВ . . .	335
VI. 1. Приготовление тонких пленок полистирола . . .	335
VI. 1. А. Методика эксперимента . . .	335
VI. 1. Б. Пленки полностью дейтерированного полистирола . . .	339
VI. 2. Присоединение ионов $-\text{SO}_3^-$ и групп $-\text{SeO}_2\text{OH}$, $-\text{SeOOH}$, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ -\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. . .	344
VI. 2. А. Присоединение ионов $-\text{SO}_3^-$. . .	344
1) Сульфирование пленок при 25°C . . .	344
2) Сульфирование дейтерированных полистирольных пленок . . .	347
3) Сульфирование при 0°C . . .	348
4) Кинетика реакции сульфирования . . .	349
VI. 2. Б. Присоединение групп $-\text{SeO}_2\text{OH}$. . .	350
VI. 2. В. Превращение групп $-\text{SeO}_2\text{OH}$ в группы $-\text{SeOOH}$. . .	353
VI. 2. Г. Присоединение групп $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. . .	353
VI. 2. Д. Присоединение групп $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ -\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. . .	357
VI. 3. Приготовление пленок кислот и солей . . .	358
VI. 4. Подготовка пленок к исследованию методом инфракрасной спектроскопии . . .	360
Литература . . .	361
Глава VII. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ . . .	362
VII. 1. Проведение измерений . . .	362
VII. 2. Кювета и держатели образца для исследований методом ИК-спектроскопии . . .	365
VII. 2. А. Кювета для ИК-исследований . . .	365
1) Особенности кюветы . . .	365
2) Конструкция кюветы . . .	366
VII. 2. Б. Держатель образца . . .	369
1) Конструкция держателя образца первого типа . . .	370
2) Конструкция держателя образца второго типа . . .	371
3) Особенности держателей образца . . .	371
VII. 3. Исследование ИК-спектров при низких температурах . . .	372
VII. 3. А. Конструкция низкотемпературной кюветы . . .	372
VII. 3. Б. Закрепление образца для низкотемпературных исследований . . .	377
VII. 3. В. Исследование пленок при 85 K . . .	378
VII. 4. Обработка спектров . . .	379
Литература . . .	380
Приложение . . .	382

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер. д. 2, издательство «Мир».

Г. ЦУНДЕЛЬ

***Гидратация
и межмолекулярное
взаимодействие***

Редактор *И. С. Бельская*

Художник *Н. Я. Вовк*

Художественный редактор *Н. Г. Блинов*

Технический редактор *В. П. Сизова*

Корректор *В. С. Соколов*

Сдано в набор 28/IX 1971 г.

Подписано к печати 16/II 1972 г.

Бумага № 3 60×90^{1/16} = 12,75 бум. л. 25,50 печ. л.

Уч.-изд. л. 25,01. Изд. № 3/6146

Цена 2 р. 70 к. Зак. 1268

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени

Ленинградская типография № 2

имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР

Измайловский проспект, 29

2p. 70 R.