

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и П. М. ЧЕТАЕВ

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 IV 1949)

Разрабатывая экспериментальные основания теории молекулярной полиморфии, мы встретились в своих исследованиях с двумя группами неизвестных до сего времени явлений.

К первой группе явлений мы относим разнообразные факты сохранения различия в ряде свойств полиморфных модификаций веществ после их плавления или растворения, ко второй группе — нарушения плавного хода температурной зависимости некоторых свойств жидкостей в точках, соответствующих температурам фазовых превращений монотропно-полиморфных модификаций в расплавах, а также энантиотропных — в растворах.

Не задаваясь пока целью детального выяснения внутренних причин обнаруживаемых явлений в каждом конкретном случае, т. е. не устанавливая пока конкретных источников молекулярной полиморфии в смысле природы структурных различий отдельных молекулярных модификаций, мы стремимся выяснить сейчас, как широко, т. е. до какой категории свойств простираются влияния этих молекулярно-полиморфных разнообразий.

Ранее сообщалось ⁽¹⁾ о найденных нами особенностях температурной зависимости поверхностного натяжения γ различных жидкостей, выразившихся в своеобразных изломах на кривых $\gamma(t)$ в местах, соответствующих температуре перехода из нормально-жидкого состояния в переохлажденно-жидкое и ниже, в случае наличия молекулярно-полиморфных модификаций, в местах, отвечающих точкам превращения их, а также точкам плавления соответствующих монотропных модификаций.

Эти изломы на кривых $\gamma(t)$ были истолкованы нами в свете упомянутой теории молекулярной полиморфии как точки молекулярно-полиморфных превращений, протекающих в жидкой фазе.

Хотя такое толкование нам и казалось естественным, все же оставался некоторый элемент сомнения, являются ли обнаруженные нами эффекты отражением соответствующих структурных изменений в объеме или они относятся только к поверхностному слою.

Чтобы окончательно убедиться в объемном характере обнаруженных нами структурных превращений в жидкостях и тем самым, следовательно, закрепить основное положение теории молекулярной полиморфии, мы обратились к исследованию наиболее фундаментальных свойств жидкостей и в первую очередь к наиболее чувствительному из них — к показателю преломления света.

Не располагая возможностью использовать для этой цели замечательный метод И. В. Обреимова, мы ограничились рефрактометрическими измерениями.

Исследование температурной зависимости показателя преломления света производилось при помощи рефрактометра типа Аббе новейшей конструкции, который позволял производить измерения с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$.

Призмы рефрактометра омывались водой из ультратермостата, при помощи которого мы удерживали постоянную температуру с точностью до $0,05^\circ$. В качестве источника света служила натриевая лампа, жестко соединенная с рефрактометром.

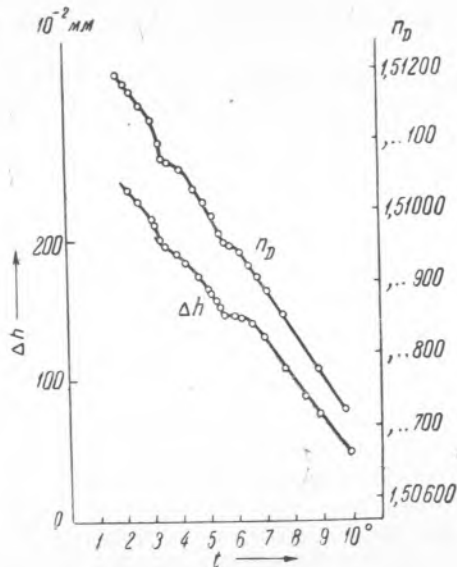


Рис. 1

В отличие от других подобных исследований мы производили измерения через довольно узкие интервалы температур ($0,5-0,3^\circ$), обращая особое внимание на установление теплового равновесия на призмах.

В результате проведенных измерений температурной зависимости показателя преломления света для ряда веществ мы установили явные отклонения от линейного хода этой зависимости, выразившиеся в отчетливых изломах, соответствующих точкам молекулярно-полиморфного превращения.

Причем, как и в случае ранее открытых нами особенностей температурной зависимости поверхностного натяжения, в данном случае эти точки излома довольно хорошо совпадают с точками фазовых превращений.

Для наглядности сопоставления на рис. 1 обе зависимости $n_D = \varphi(t)$ и $\Delta h = f(t)$ изображены совместно, относительно одной и той же оси температур.

Кривые рис. 1 свидетельствуют о тождестве характера, а следовательно, и об общности причины открытых нами особенностей температурной зависимости упомянутых свойств.

Таким образом, и явления, ответственные за эти особенности, в обоих случаях действительно происходят в объеме, как настоящие фазовые превращения.

Такой результат исследования вполне естественен, если учесть, что поверхностное натяжение и показатель преломления могут быть связаны

как друг с другом, так и с третьим, более фундаментальным свойством — плотностью или молекулярным объемом вещества.

Последнее обстоятельство указывает на то, что молекулярно-полиморфные превращения, как и большинство превращений в кристаллических фазах, должны сопровождаться изменением объема и тем самым, следовательно, выражают собою существенные перегруппировки, которые уже сказываются на числе молекул, заполняющих единицу объема.

Таким образом, и во вновь обнаруженных нами особенностях температурной зависимости показателя преломления света, как и в ранее описанных эффектах аномальной изменчивости поверхностного натяжения, можно усмотреть довольно веское доказательство существования молекулярно-полиморфных превращений, протекающих в жидких фазах.

В этих же аномалиях мы находим новый круг явлений, дальнейшее изучение которых внесет существенные изменения в наши представления о природе жидкого состояния.

Харьковский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступило
15 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, 67, №1 (1949).