

Член-корреспондент АН СССР Б. В. СТАРК и Ю. М. ШАШКОВ

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЛАВОВ

Рефрактометрический метод исследования широко применяется в химии и физике. Представляется заманчивым применить этот метод и для исследования расплавов, в частности, металлургических шлаков. Предлагаемая работа имеет целью рассмотрение теории легко осуществимого способа измерения рефракции расплавов, а также рассмотрение возможности исследования при помощи рефракции минералогических составов расплавов.

Как известно (см., например, ⁽¹⁾), для теплового излучения любого тела имеет место закон Кирхгофа

$$\frac{b_{\lambda T}}{b_{\lambda T}^0} = \alpha_{\lambda T}, \quad (1)$$

где $b_{\lambda T}$ — монохроматическая испускательная способность некоторого тела для радиации λ при температуре тела T в некотором направлении; $b_{\lambda T}^0$ — монохроматическая испускательная способность черного тела с температурой T для радиации λ ; $\alpha_{\lambda T}$ — монохроматическая поглощательная способность того же нечерного тела с температурой T для радиации λ в том же направлении.

Если, далее, тело непрозрачно, то осуществляется соотношение

$$\rho_{\lambda T} = 1 - \alpha_{\lambda T}, \quad (2)$$

где $\rho_{\lambda T}$ — коэффициент отражения этого тела при температуре тела T для радиации λ с того же направления.

Поскольку, по определению, степень нечерноты тела с температурой T для радиации λ в том же направлении $\xi_{\lambda T}$ равна $b_{\lambda T}/b_{\lambda T}^0$ то (2) можно записать в виде

$$\rho_{\lambda T} = 1 - \xi_{\lambda T} \quad (3)$$

и свести, таким образом, измерение коэффициента отражения непрозрачного тела к измерению его степени нечерноты. Коэффициент отражения тела на границе с воздухом, вообще говоря, определяется шероховатостью его поверхности и оптическими постоянными материала тела — диэлектрической проницаемостью и суммарной электропроводностью, отнесенными к частоте радиации λ и температуре тела T (магнитная проницаемость μ на интересующих нас частотах практически постоянна и равна μ_0). Если же поверхность тела гладкая, то шероховатость выбывает из рассмотрения, и коэффициент отражения определяется уже только диэлектрической проницаемостью и электропроводностью тела согласно формулам Френеля. Например, для нормального падения выражение коэффициента отражения будет следующим ⁽²⁾:

$$\rho_{\lambda T} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + \beta_1^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + \beta_1^2}, \quad (4)$$

где

$$\alpha_i = \omega \left[\frac{\xi_i \mu_0}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma_i^2}{\xi_i^2 \omega^2}} + 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\beta_i = \omega \left[\frac{\xi_i \mu_0}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma_i^2}{\xi_i^2 \omega^2}} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad \omega = 2\pi f = 2\pi \frac{C}{\lambda}; \quad (6)$$

ξ_1 и σ_1 — соответственно, диэлектрическая проницаемость и суммарная электропроводность материала рассматриваемого тела при температуре T и длине волны λ ; индекс 2 относится к ξ и σ воздуха.

Рассмотрим теперь интересующий нас случай расплава. Прежде всего отметим, что поверхность расплава будет гладкой, так как шероховатость, обусловленная тепловым движением молекул, зависит от отношения поверхностного натяжения к температуре ⁽³⁾, а отношение это у расплавов того же порядка, что и, например, воды (500/2000 против 72,8/300), у которой в обычных условиях поверхность практически зеркальна. В случае же необходимости эту шероховатость можно учесть согласно теории, разработанной Л. И. Мандельштамом ⁽⁴⁾. Далее, поскольку нас интересует измерение рефракции, которое обычно производится в области спектра, удаленной от частот поглощения, присущих измеряемому объекту, мы можем принять, что затухание осуществляется лишь за счет электропроводности, равной или меньшей статической. Для расплавов статическая электропроводность имеет величину порядка 0,8—0,1 $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Учитывая, что ξ_x — относительная диэлектрическая проницаемость — при $\lambda = 0,67 \mu$ будет порядка единиц, получаем, что величина $(\sigma/\xi\omega)^2$ в любом случае будет значительно меньше единицы $\left(\left(\frac{80}{8,85 \cdot 10^{-12} 2\pi \cdot 10^{15}} \right)^2 \sim \sim 2,4 \cdot 10^{-6} \right)$. Поэтому мы можем пренебречь $(\sigma/\xi\omega)^2$ и записать (5) и (6), соответственно, в виде

$$\alpha_i = \sqrt{\xi_i \mu_0} \omega, \quad (5')$$

$$\beta_i = \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\xi_i}}. \quad (6')$$

Подставляя статическое значение $\sigma = 0,8—0,1 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ в выражение (6'), получаем β , равное $\sim 18 \text{ см}^{-1}$, т. е. уже слой в 1 см обуславливает затухание, равное $e^{-18} = 1,5 \cdot 10^{-8}$. Практически эта величина, повидимому, значительно меньше, но, тем не менее, осуществление непрозрачности не вызывает затруднений.

Подставляя (5') в (4) и вводя коэффициент преломления, определяемый как $n = \sqrt{\xi_x}$, получим, что, ввиду малости β по сравнению с α ($2\pi/10^{-4}$ против 20), уравнение (4) превращается в уравнение

$$\rho_{\lambda T} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2, \quad (7)$$

или, когда условия гладкости поверхности и непрозрачности удовлетворяются, согласно (3) можем записать

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 = 1 - \xi_{\lambda T}. \quad (8)$$

Это выражение и позволяет, зная степень нечерноты расплава $\xi_{\lambda T}$, определить коэффициент преломления расплава n и, далее, R — молекулярную рефракцию расплава, согласно применяемому сейчас уравнению

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\bar{M}}{d} = \bar{R}, \quad (9)$$

Где: n — коэффициент преломления, $\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots$, N_i — молярная концентрация компонент смеси, M_i — молекулярные веса компонент смеси, d — плотность, $\bar{R} = N_1 R_1 + N_2 R_2 + \dots$, R_i — рефракция компонент смеси.

Таблица 1

Вещество	NaCl	CaO	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	MgO·Al ₂ O ₃	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
$R_{\text{изм}}, \text{см}^3$	8,52	8,3	17,1	15,8	33,8
$R_{\text{выч}}, \text{см}^3$	8,28	8,19	17,9	15,12	32,4

Таблица 2

Раствор вода—серная кислота

H ₂ SO ₄ , вес %	0	10,98	59,98	100
$R_{\text{изм}}, \text{см}^3$	3,72	4,15	5,87	13,68
$R_{\text{выч}}, \text{см}^3$	3,72	4,16	5,88	13,68

Таблица 3

Вещество	Al ₂ O ₃	SiO ₂
$R_{\text{изм}}, \text{см}^3$	10,7	7,1
Ионы	2Al ³⁺ + 3O ²⁻	Si ⁴⁺ и 2O ²⁻
$R_{\text{выч}}$ по R ионов, см ³	21	13,9
$\Delta R, \text{см}^3$	-9,3	-6,8

$$R = R_1 + R_2 + \dots \quad (10)$$

(см. табл. 1) (здесь и далее используются данные из (5, 3)).

2) Молекулярная рефракция смеси R аддитивно складывается из рефракций компонент R_i :

$$R = N_1 R_1 + N_2 R_2 + \dots \quad (11)$$

(см. табл. 2)

3) Рефракция гомеоплярных соединений или ионов, имеющих гомеоплярную связь, R не складывается аддитивно из рефракций ионов или атомов R_i :

$$R = R_1 + R_2 + \Delta R + \dots \quad (12)$$

Табл. 3 иллюстрирует это положение.

4) Молекулярная рефракция не зависит от температуры (при неизменности агрегатного состояния) (см. табл. 4).

5) Молекулярная рефракция слабо изменяется при изменении агрегатного состояния. Табл. 5 иллюстрирует это положение.

Эти закономерности с той степенью точности, которая показана в таблицах, твердо установлены для разнообразнейших случаев, и нет оснований считать, что они не приложимы к расплавам, причем в первом приближении можно считать, что и величины рефракций ионов и соединений, определенные для твердых веществ и водных растворов, остаются такими же и в расплаве. В пользу этого говорят и следующие соображения.

По современным воззрениям, расплав состоит или из ионов, или

из неионизированных соединений, или из тех и других одновременно. Исказить закономерности и величины рефракций в расплавах могут

Таблица 4

Вещество					
NaNO ₃		KNO ₃		AgCl	
T°,	R, см ³	T°,	R, см ³	T°,	R, см ³
310	12,25	336	13,78	480	15,48
360	12,23	440	13,97	500	15,52
440	12,20	545	14,18	656	15,80

в расплаве не могут быть больше, чем в твердом состоянии; но

Таблица 5

Вещество	H ₂ O	HCl	KCl	NaCl	MgO	CaO	BaO
R _{газа} , см ³	3,7	6,62	11,23	9,5	7,3	8,3	11,3
R _{жидк} , см ³	3,71	6,88					
R _{тверд} , см ³			10,85	8,52	4,5	7,4	12,6

Из рассмотрения приведенных закономерностей вытекает, что, зная рефракции ионов и соединений, могущих быть в расплаве, и измеряя рефракцию расплава, можно определить наличие в расплаве гомеоплярных соединений и ионов с гомеоплярной связью.

Покажем это на конкретном примере смеси системы CaO — SiO₂ при составе 48 вес. % CaO и 62 вес. % SiO₂, т. е. смеси, которая в твердом состоянии образует соединение CaSiO₂ (CaO·SiO₂). В расплаве мыслимо наличие следующих ионов и соединений: Ca²⁺, O²⁻, SiO₂, SiO₃²⁻ (SiO₄⁴⁻ как отсутствующий в химии кремния мы исключаем) и трех крайних случаев: 1) CaO·SiO₂ или что то же с точки зрения рефракции, Ca²⁺, O²⁻, SiO₂, 2) Ca²⁺, SiO₃²⁻, 3) Ca²⁺, Si⁴⁺, 3O²⁻. Для этих случаев, используя известные величины рефракций этих ионов и соединений, получаем следующие величины \bar{R}/\bar{M} , однозначно связанные со степенью нечерноты (см. табл. 6).

Отсюда сразу видим, что при измеренном R/M , большем 0,134, в расплаве обязательно должны быть ионы Si⁴⁺, меньшем 0,134 — ионы SiO₃²⁻. Установление более точной картины требует уже предположений о ходе реакции между ионами, например, CaSiO₃ ⇌ Ca²⁺ + SiO₃²⁻, SiO₃²⁻ ⇌ SiO₂ + O²⁻, SiO₂ ⇌ Si⁴⁺ + 2O²⁻.

Поступило
10 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, Атомная физика, 1, 1950. ² Дж. А. Стрэттон, Теория электромагнетизма, 1948. ³ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951. ⁴ Л. И. Мандельштам, Полн. собр. тр., 1, 1948. ⁵ Техническая энциклопедия, Справочник физико-химических величин.