

Член-корреспондент АН СССР Б. В. СТАРК, Т. П. КОЛЕСНИКОВА
и Ю. М. ШАШКОВ

К ВОПРОСУ О РЕФРАКЦИИ РАСПЛАВОВ

В работе (1) на основании теоретических рассуждений было высказано утверждение, что для расплавов имеют место те же закономерности и те же величины рефракции* компонентов (ионов, соединений), что и для твердых тел, газов и растворов при обычных температурах. Однако в литературе имеются и прямо противоположные утверждения (2).

Вопрос о закономерностях и величинах рефракции расплавов имеет первостепенное значение для практики применения рефрактометрического метода исследования к расплавам, так как, если закономерности и величины рефракций в расплавах такие же, как и обычно, то можно использовать и величины рефракций, в большинстве случаев известные, и опереться на известные закономерности; если же закономерности и величины рефракции другие, то и закономерности и величины рефракции надо устанавливать заново специально для расплавов. Учитывая важность решения этого вопроса, нами сделана попытка критически рассмотреть имеющийся экспериментальный материал как критерий верности высказанных утверждений.

В работе (1), (см. также, например (3)) сформулированы следующие закономерности рефракции, экспериментально установленные для обычных температур и условий: 1) рефракция соединений ионного типа аддитивно складывается из рефракций ионов; 2) молекулярная рефракция смеси аддитивно складывается из рефракций компонентов; 3) рефракция гомеоплярных соединений или ионов, имеющих гомеоплярную связь, не складывается аддитивно из рефракций ионов или атомов; 4) молекулярная рефракция не зависит от температуры; 5) молекулярная рефракция слабо изменяется при изменении агрегатного состояния. Эти закономерности осуществляются в обычных условиях с точностью в 0,5 единицы рефракции (см³), и только для перехода из одного агрегатного состояния в другое эта точность снижается до нескольких единиц (одной, двух). Мы рассмотрим, как выполняется каждая из этих закономерностей в случае расплава.

В табл. 1 сопоставлены рефракции расплавов, для которых имеются экспериментальные данные (4, 5), рефракции тех же соединений в твердом состоянии и рефракции тех же соединений в предположении их диссоциации на ионы; значения рефракций ионов определены по водным растворам (все значения рефракций взяты из (3) или рассчитаны по данным (6)). В данных табл. 1 прежде всего бросается в глаза хорошая

* Под рефракцией здесь и далее подразумевается величина, вычисленная по уравнению $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$, где n — коэффициент преломления, d — плотность, M — молекулярный вес.

сходимость измеренных величин рефракций и рефракций, вычисленных в предположении диссоциации соединений на ионы. Это особенно показательно потому, что, согласно (2), и другие методы указывают на диссоциацию этих соединений в расплаве. Таким образом, подтверждая выводы о молекулярном состоянии расплавов, полученные другими методами, данные граф 3 и 6 табл. 1 показывают, что для расплавов осуществляются 1-я, 2-я (расплав можно рассматривать как смесь катионов и анионов) и 3-я (вычисление, например, рефракции для NaNO_3 без учета гомеопольности связи в ионе NO_3^- в предположении наличия ионов N^{5+} и O^{2-} дает значение рефракции, равное 21,2, что почти в 2 раза превышает измеренное значение) закономерности, а величины рефракций ионов остаются в первом приближении такими же, как и в обычных случаях.

Таблица 1

Вещество	Температ. интервал измерения в °	Измер. рефракция (средн. цифра), $\lambda = 0,589 \mu$, в см ³	Рефракция в тверд. состоянии в см ³	Предполагаемые ионы	Рефракция в предполож. наличии ионов в см ³
LiNO_3	255—412	10,36; 11,53	10,1	$\text{Li}^+, \text{NO}_3^-$	11,2
NaNO_3	310—440	12,20	9,6	$\text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	11,5
KNO_3	336—545	13,95; 13,68	12,2	$\text{K}^+, \text{NO}_3^-$	13,22
RbNO_3	325—630	15,53	13,3	$\text{Rb}^+, \text{NO}_3^-$	15,56
CsNO_3	421—639	18,68	—	$\text{Cs}^+, \text{NO}_3^-$	17,25
TlNO_3	220—300	22,59	20,8	—	—
AgNO_3	210—352	16,63	15,9	$\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$	15,67
AgCl	480—656	15,46	12,8	Ag^+, Cl^-	14
NaOH	320—440	5,47	—	Na^+, OH^-	5,6
KOH	380—440	7,68	—	K^+, OH^-	7,3

диссоциацию этих соединений в расплаве. Таким образом, подтверждая выводы о молекулярном состоянии расплавов, полученные другими методами, данные граф 3 и 6 табл. 1 показывают, что для расплавов осуществляются 1-я, 2-я (расплав можно рассматривать как смесь катионов и анионов) и 3-я (вычисление, например, рефракции для NaNO_3 без учета гомеопольности связи в ионе NO_3^- в предположении наличия ионов N^{5+} и O^{2-} дает значение рефракции, равное

21,2, что почти в 2 раза превышает измеренное значение) закономерности, а величины рефракций ионов остаются в первом приближении такими же, как и в обычных случаях.

В табл. 2 приведены данные для RbNO_3 как пример, показывающий порядок изменения рефракции при изменении температуры. Как видим, в пределах точности закономерностей рефракции независимость рефракции от температуры оправдывается.

Наконец, и изменение агрегатного состояния изменяет величину рефракции на одну, две единицы, что соответствует обычным случаям и подтверждает 5-ю закономерность.

Таким образом, мы видим, что имеющиеся экспериментальные данные подтверждают утверждение, высказанное в работе (1), о том, что для расплавов имеют место те же закономерности и те же величины рефракций соответствующих компонентов, что и для случая твердого, жидкого и газообразного состояний при обычных температурах и, следовательно, известные для обычных условий закономерности и величины рефракций могут быть использованы для изучения расплавов.

Таблица 2

Т-ра в °	Измер. рефракция RbNO_3 , $\lambda = 0,589 \mu$, в см ³
325	15,27
480	15,53
630	15,81

Поступило
6 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Старки и Ю. М. Шашков, ДАН, 85, № 1 (1952). ² П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, 1937. ³ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951. ⁴ О. Н. Wagner, Zs. f. phys. Chem., 131, 409 (1928). ⁵ G. Maueг и А. Неск, *ibid.*, 100, 316 (1922). ⁶ Технич. энцикл. Справочник физич., химич. и технологич. величин, 1927—1933.