

Б. В. ИОФФЕ

О НЕКОТОРЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 30 VII 1952)

§ 1. Для суждения о взаимодействии компонентов двойных или тройных систем в рефрактометрическом методе физико-химического анализа часто рассматривают отклонения показателей преломления от аддитивности ($\Delta n = n_{\text{эксп}} - n_{\text{элд}}$). Хорошо известно, однако, что величина и знак отклонений какого-либо свойства от аддитивности определяются не только природой исследуемой системы, но и способом выражения концентрации, применяемым при расчете аддитивного значения этого свойства. Выбор способа выражения состава в рефрактометрии отнюдь не очевиден и требует строгого обоснования. Экспериментальный путь решения этого вопроса состоит в исследовании смесей не взаимодействующих и неассоциированных компонентов A и B , значительно отличающихся не только по показателям преломления, но также и по плотностям d , молекулярным весам M и молярным объемам, т. е. отвечающих условиям:

$$n_A \gg n_B \quad \text{или} \quad n_A \ll n_B; \quad (1)$$

$$M_A \gg M_B \quad \text{или} \quad M_A \ll M_B; \quad (2)$$

$$d_A \gg d_B \quad \text{или} \quad d_A \ll d_B; \quad (3)$$

$$\frac{M_A}{d_A} \gg \frac{M_B}{d_B} \quad \text{или} \quad \frac{M_A}{d_A} \ll \frac{M_B}{d_B}. \quad (4)$$

При этом, во избежание необоснованных заключений вследствие случайного выбора систем, должны быть рассмотрены все случаи соотношения численных значений свойств компонентов. При трех обычных способах выражения концентрации в весовых (P), объемных (V) и мольных (N) долях (процентах) возможно шесть следующих соотношений:

I. $P_1 > V_1 > N_1$ (при $M_1 > M_2$, $d_1 > d_2$ и $\frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2}$);

II. $P_1 > N_1 > V_1$ (при $M_1 > M_2$, $d_1 > d_2$ и $\frac{M_1}{d_2} < \frac{M_2}{d_2}$);

III. $V_1 > P_1 > N_1$ (при $M_1 > M_2$ и $d_1 < d_2$);

IV. $N_1 > P_1 > V_1$ (при $M_1 < M_2$ и $d_1 > d_2$);

V. $V_1 > N_1 > P_1$ (при $M_1 < M_2$, $d_1 < d_2$ и $\frac{M_1}{d_2} > \frac{M_2}{d_2}$);

VI. $N_1 > V_1 > P_1$ (при $M_1 < M_2$, $d_1 < d_2$ и $\frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2}$).

Нами были изучены изотермы показателей преломления n_D^{20} смесей углеводородов и их галогенпроизводных, отвечающих условиям (1)–(4).

Рассмотрено шесть следующих систем со всеми возможными сочетаниями свойств компонентов (I–VI): 1) мезитилен — *n*-пентан, 2) четыреххлористый углерод — 2,2,4-триметилпентан, 3) тетралин — дихлорэтан, 4) бензол — 2,2,4-триметилпентан, 5) тетралин — четыреххлористый углерод, 6) бензол — бромистый бутил.

Полученные данные представлены на рис. 1 в виде кривых, изображающих отклонения от аддитивности Δn при различных способах выражения состава, причем компонент с большим n_D^{20} считается первым. Как видно из рис. 1, наименьшие отклонения от аддитивности

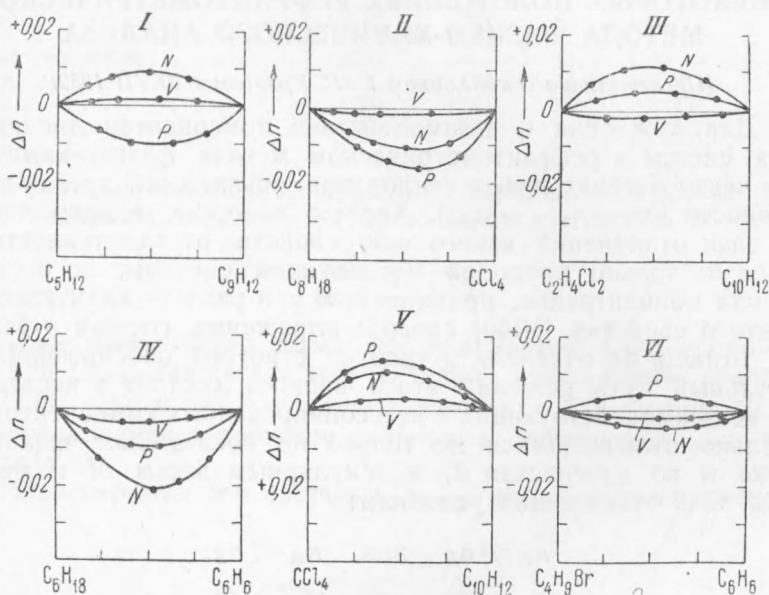


Рис. 1. Отклонения показателей преломления от аддитивности при разных способах выражения концентрации

наблюдаются во всех случаях при выражении концентрации в объемных долях. Величина $\Delta n(V)$ в рассмотренных системах не превышает 0,003, а отклонения $\Delta n(P)$ и $\Delta n(N)$ доходят до 0,01–0,02, причем весьма существенно, что величина и знак $\Delta n(P)$ и $\Delta n(N)$ находятся в совершенно отчетливой зависимости от неравенств (I–VI) и, следовательно, определяют соотношением плотностей и молярных объемов компонентов, а не только их поведением в смесях. Значения $\Delta n(P)$ положительны в системах III, V и VI, когда $d_1 \ll d_2$, и отрицательны при $d_1 \gg d_2$. В системах I, III и V, где $\frac{M_1}{d_1} \gg \frac{M_2}{d_2}$, $\Delta n(N)$ положительны, а в системах II, IV и VI с $\frac{M_1}{d_1} \ll \frac{M_2}{d_2}$ значения $\Delta n(N)$ отрицательны.

Отклонения от аддитивности $n(V)$, в отличие от $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$, с соотношениями I–VI не связаны и обусловлены отклонениями систем от строгой идеальности, проявляющимися в изменении объема при смешении. Знак $\Delta n(V)$ определяется знаком изменения объема: если в системе наблюдается сжатие, то $\Delta n(V) > 0$, если же имеет место расширение, $\Delta n(V) < 0$. Исключений из этого правила мы не наблюдали ни в собственных исследованиях, ни при обработке литературных данных.

Таким образом, более правильно считать показатель преломления идеальных систем линейной функцией объемных долей компонентов. Следует отметить, что это допущение находится в соответствии с известным фактом аддитивности молекулярных рефракций и, в частности, эквивалентно утверждению аддитивности в идеальных системах молекулярной или удельной рефракции по Гладстону — Далю.

В физико-химическом анализе обычно предполагают аддитивность $n(N)$ (1-4), а иногда (5, 6) $n(P)$. Основанием этому служат ссылки на результаты исследований систем, не удовлетворяющих условиям (1-4) и потому не являющихся доказательными (например, системы $C_6H_5C_2H_5-C_6H_4(CH_3)_2$, $C_6H_6-C_7H_8$, $C_6H_6-CCl_4$ и т. п.).

Исходя из физической сущности явления преломления света, Макфарлан и Райт (7) указывали, что n следует рассматривать как функцию состава в объемных процентах, однако в работах по физико-химическому анализу это указание совершенно игнорировалось, возможно, вследствие недостаточной убедительности их доводов. Аддитивность $n(V)$ в смесях не взаимодействующих жидкостей утверждали также М. Усанович и А. Степаньянц (8), приводя, однако, данные лишь для двух случайно выбранных систем с ассоциированными компонентами.

§ 2. Существующая классификация изотерм показателей преломления, предложенная В. Я. Аносовым (1-3), предполагает выражение состава в мольных процентах. Неудачный выбор этого параметра является одной из основных причин недостаточности указанной классификации.

По В. Я. Аносову, идеальные системы характеризуются прямолинейностью или очень малой кривизной изотерм $n(N)$. Однако приведенные выше примеры показывают, что при резко различных молярных объемах компонентов изотермы $n(N)$ имеют значительную кривизну, причем, если $\frac{M_1}{d_1} \gg \frac{M_2}{d_2}$, они направлены выпуклостью от оси состава, а при $\frac{M_1}{d_1} \ll \frac{M_2}{d_2}$ выпуклость обращена к оси состава.

Последний тип кривых, по В. Я. Аносову, свойственен системам с компонентом, диссоциирующим при растворении в другом (II класс). По этому признаку следовало бы причислить ко II классу такую систему, как, например, бензол — изооктан (рис. 1, IV), компоненты которой не ассоциированы в сколько-нибудь значительной степени.

III класс рассматриваемой классификации составляют кривые $n(N)$ с выпуклостью, обращенной от оси состава, характерные для иррациональных систем. Однако Н. А. Трифонов и Г. К. Александров (8) указали весьма большое число систем, содержащих ассоциированные и не образующие химического соединения компоненты, которые также характеризуются положительными значениями $\Delta n(N)$. Таким образом, на основании вида изотерм $n(N)$ не имеется возможности отличить иррациональные системы от систем без химического взаимодействия компонентов. В каких случаях смеси ассоциированных компонентов дают положительные кривые $n(N)$ и в каких — отрицательные, до настоящего времени было неясно. Делались попытки объяснить это предположением о существовании двух типов ассоциации молекул (2, 8). С нашей точки зрения, рефрактометрические данные не дают оснований допускать различные типы ассоциации, а вид изотерм $n(N)$ ассоциированных систем определяется главным образом соотношением между численными значениями молярных и объемных долей компонентов. Во II класс попадают системы с $\frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2}$ (ацетон — сероуглерод, уксусноэтиловый эфир — иодистый этил), а в III класс —

преимущественно системы с $\frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2}$ (ацетон — бензол, анилин — бензол и многие другие).

Из изложенного следует, что вид изотерм $n(N)$ не может служить классификационным признаком для подразделения жидких систем по характеру взаимодействия компонентов.

§ 3. Изучение показателей преломления около 100 двойных жидких систем показывает, что можно различить три типа изотерм $n(V)$:

I. Изотермы, имеющие небольшую кривизну ($0,008 > \Delta n(V) > -0,01^*$), — системы, близкие к идеальным, а также содержащие ассоциированные или (и) слабо взаимодействующие компоненты.

II. Изотермы, имеющие максимум или сильную выпуклость от оси состава ($\Delta n(V) > 0,008$), — системы с сильно выраженным химическим взаимодействием компонентов.

III. Изотермы с сингулярной точкой, свойственные системам с образованием недиссоциированного соединения. Так как при переходе от N к V сингулярные точки сохраняются, этот класс полностью соответствует IV классу В. Я. Аносова.

Мы не усматриваем пока достаточных экспериментальных оснований для выделения в особый класс систем с ассоциированными компонентами. Вопрос этот требует дальнейших исследований и связан с необходимостью установления более строгого количественного критерия кривизны изотерм $n(V)$.

Надо признать, что рефрактометрия является одним из малочувствительных методов физико-химического анализа, позволяющим обнаружить только сравнительно сильно выраженное химическое взаимодействие компонентов. Ассоциация и слабое взаимодействие компонентов на изотермах n не проявляются достаточно отчетливо.

Химический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
15 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, гл. V, § 6, М.—Л., 1947. ² В. Я. Аносов, Рефрактометрия двойных жидких систем (в кн. Н. С. Курнакова. Введение в физико-химический анализ, М.—Л., 1940). ³ В. Я. Аносов, Изв. СФХА, 3, 379, 454 (1926); 9, 255 (1936). ⁴ А. Глазунов, Изв. СПб. политехн. ин-та, 21, 291 (1914). ⁵ N. A. Puschin, P. G. Matavulj, Zs. phys. Chem., 162, 415 (1932). ⁶ H. Adkins, A. E. Broderick, J. Am. Chem. Soc., 50, 499 (1928). ⁷ W. MacFarlane, R. Wright, J. Chem. Soc., 1933, 114. ⁸ Н. А. Трифионов, Г. К. Александров, Бюлл. ВХО, № 9, 14 (1939). ⁹ М. Усанович, А. Степаньянц, Изв. Узб. фил. АН СССР, № 12, 8 (1940).

* Указанные предельные значения Δn нужно рассматривать как условные и подлежащие уточнению.