

Б. В. ИОФФЕ

МИНИМУМЫ И ТОЧКИ ПЕРЕГИБА НА ИЗОТЕРМАХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 17 X 1952)

Из замечательных точек на изотермах показателей преломления до настоящего времени сравнительно хорошо изучены лишь сингулярные точки и точки максимума. Первые характерны для рациональных систем, вторые встречаются в некоторых иррациональных системах. Вопрос о физических условиях появления на изотермах n минимумов и точек перегиба в работах по рефрактометрическому методу физико-химического анализа не рассматривался. Между тем, изучение систем с минимумами и S-образными изотермами n представляет значительный интерес для выяснения причин, вызывающих отрицательные отклонения показателей преломления аддитивности. Исследование систем с минимумами n дало бы материал для решения этой задачи вне зависимости от обоснования правила аддитивности для показателей преломления*, совершенно строгая и универсальная формулировка которого затруднительна.

Среди литературных данных имеется 5 систем с минимумами n : гептан — этилнитрат (исследована только одна смесь) ⁽²⁾, хлорное олово — бензол ⁽³⁾, пентакарбонилжелезо — бензол ⁽⁴⁾, масляный альдегид — трет. бутиловый спирт ⁽⁵⁾ и дихлорэтан — циклогексан ⁽⁶⁾.

Последняя система, образованная неассоциированными компонентами с довольно значительной разницей показателей преломления, представляла особый интерес и поэтому была нами вновь тщательно исследована. Наличие в этой системе минимума n_D^{20} подтвердилось (см. табл. 1).

Предварительные опыты показали наличие минимумов n_D^{20} еще в 6 системах: втор.-бутиловый спирт — n -октан, масляная кислота — n -октан, втор. октиловый спирт — циклогексан, дибутилкарбинол — циклогексан, циклогексан — диоксан и метилциклогексан — диоксан. Три последние системы (с наибольшими значениями $n_1 - n_2$) были исследованы подробнее (см. табл. 1).

Перечисленные системы содержат как сильно ассоциированные компоненты (кислоты, спирты), так и слабо или неассоциированные (дихлорэтан — циклогексан). Ни сам факт наличия минимума n_D^{20} , ни его положение или глубина не могут быть связаны с содержанием ассоциированных компонентов или степенью их ассоциации. Отсюда следует, что отрицательные отклонения n от аддитивности (при любой

* Знак отклонений свойства от аддитивности в смесях с экстремальными значениями этого свойства сохраняется вне зависимости от допущения аддитивности в мольных, весовых или объемных долях (см., например, ⁽¹⁾).

Системы с минимумом показателя преломления

P_1	V_1	n_D^{20}	d_4^{20}	$\Delta n(V)$	$\Delta v(P)$
Дихлорэтан—циклогексан					
0	0	1,42608	0,7781	—	—
0,0868	0,0558	1,42567	0,8017	-0,00145	+0,0043
0,1884	0,1260	1,42562	0,8322	-0,00281	+0,0080
0,4130	0,3041	1,42710	0,9126	-0,00466	+0,0114
0,6016	0,4840	1,43032	0,9970	-0,00480	+0,0105
1	1	1,44476	1,2522	—	—
Циклогексан—диоксан					
0	0	1,42232	1,0334	—	—
0,1682	0,2117	1,42087	0,9741	-0,00225	+0,0055
0,4156	0,4857	1,42028	0,9010	-0,00387	+0,0103
0,5970	0,6630	1,42084	0,8561	-0,00397	+0,0108
0,7829	0,8278	1,42242	0,8163	-0,00301	+0,0087
1	1	1,42608	0,7781	—	—
Метилциклогексан—диоксан					
0	0	1,42232	1,0334	—	—
0,2212	0,2762	1,42045	0,9556	-0,00206	+0,0052
0,3960	0,4684	1,41978	0,9035	-0,00286	+0,0074
0,6147	0,6815	1,41975	0,8472	-0,00304	+0,0083
0,7886	0,8337	1,42058	0,8088	-0,00232	+0,0064
1	1	1,42301	0,7691	—	—
Дибутилкарбинол—циклогексан					
0	0	1,42608	0,7781	—	—
0,1754	0,1673	1,42533	0,7835	-0,00123	+0,0035
0,4178	0,4041	1,42558	0,7936	-0,00165	+0,0043
0,5246	0,5104	1,42593	0,7983	-0,00160	+0,0045
0,7289	0,7175	1,42689	0,8085	-0,00123	+0,0032
1	1	1,42892	0,8234	—	—

* Приведенные в этой таблице значения n_D^{20} получены на рефрактометре Пульфриха при помощи микрометрического винта при фиксированном для всех измерений соединении его с лимбом в условиях, обеспечивающих максимальную достижимую на этом приборе точность отсчетов. Таким образом, при возможной абсолютной ошибке до $1 \cdot 10^{-4}$ эти данные имеют сравнительную точность $2-3 \cdot 10^{-5}$.

из употребляемых ее формулировок) вообще не обязательно связаны с диссоциацией компонентов. Этот вывод соответствует сделанному нами ранее (?) заключению о том, что диссоциация ассоциированных компонентов не получает отчетливого отражения на изотермах n .

Величина $\Delta n(V)$ в системах с минимумом n связана с изменением объема при смешении. Связь эта в данных системах не только качественная, но и полуколичественная: $\frac{\Delta n(V)}{\Delta v(P)} \approx -4^*$.

Подытоживая приведенные данные, можно формулировать следующее правило: условиями появления минимумов на изотермах n являются

* $\Delta n(V)$ в принятой нами системе обозначений (?) — отклонение показателей преломления от аддитивности при выражении концентрации в объемных долях, $\Delta v(P)$ — отклонение удельных объемов от аддитивности как функции весовых долей.

наличие значительного расширения при смешении компонентов и не очень большая разница их показателей преломления ($n_1 - n_2 < 0,02$).

В отличие от экстремальных точек, точки перегиба на кривых свойство — состав могут появляться или исчезать в зависимости от выбора способа выражения состава (1). Как было недавно показано (2), выражение концентрации в мольных или весовых долях в рефрактометрическом методе физико-химического анализа неприемлемо, и более правильным является построение и изучение изотерм показатель преломления — состав в объемных долях. Нами были рассчитаны величины $\Delta n(V)$ более, чем для 150 двойных жидких систем. При этом более или менее достоверные точки перегиба были обнаружены всего лишь в трех случаях: диметиланилин — уксусная кислота (8), пиридин — муравьиная кислота и хинолин — муравьиная кислота (9). Для подтверждения существования точек перегиба и уточнения их положения требуется более детальное исследование, которое было нами произведено в системе диметиланилин — уксусная кислота (см. табл. 2).

Таблица 2
Система диметиланилин — уксусная кислота

P_1	V_1	n_D^{20}	d_4^{20}	$\Delta n(V)$	$\Delta v(P)$
0	0	1,3716	1,0492	—	—
0,0956	0,1040	1,3968	1,0627	+0,0058	-0,0210
0,1834	0,1981	1,4167	1,0638	+0,0081	-0,0301
0,3954	0,4178	1,4554	1,0395	+0,0057	-0,0278
0,4904	0,5136	1,4713	1,0255	+0,0037	-0,0237
0,5950	0,6172	1,4883	1,0077	+0,0013	-0,0160
0,7492	0,7663	1,5140	0,9862	-0,0008	-0,0086
0,7900	0,8050	1,5208	0,9796	-0,0013	-0,0056
0,8902	0,8990	1,5382	0,9688	-0,0014	-0,0036
0,9527	0,9567	1,5491	0,9616	-0,0013	-0,0017
1	1	1,5585	0,9560	—	—

Точка перегиба находится здесь при 51 мол. % диметиланилина ($P_1 = 69,5\%$). Интересно отметить, что изотерма плотности $d(V)$ этой системы на всем протяжении положительна; таким образом, сжатие соответствуют при $N_1 < 51\%$ положительные значения $\Delta n(V)$, а при $N_1 > 51\%$ — отрицательные. Однозначная зависимость $\Delta n(V)$ от изменения объема, характерная для нормальных систем (7), в иррациональных системах, следовательно, не всегда имеет место.

Крайне небольшое число известных S-образных изотерм h не дает пока возможности сделать какие-либо выводы о связи их со свойствами компонентов и их поведением в смесях. Замечательно, однако, что все указанные системы с точкой перегиба на изотермах n являются иррациональными.

Автор выражает благодарность проф. В. Я. Аносову за просмотр рукописи и сделанные замечания.

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

Поступило
23 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, гл. IV, § 4, М.—Л., 1947. ² W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 77, 267 (1900). ³ В. Я. Аносов, Изв. СФХА, 3, 379 (1926). ⁴ W. Graffunder, E. Neumann, Z. phys. Chem., B, 15, 377 (1932). ⁵ H. Adkins, A. E. Broderick, J. Am. Chem. Soc., 50, 499 (1928). ⁶ E. Pahlavouni, Bull. Soc. Chim. Belg., 36, 533 (1927). ⁷ Б. В. Иоффе, ДАН, 86, № 4 (1952). ⁸ N. A. Puschin, P. G. Matavulj, Z. phys. Chem., 161, 361 (1932). ⁹ Н. А. Пушкин, П. Матавуль и др., ЖОХ, 18, 1573 (1948).