

Б. В. ИОФФЕ

ОБ УСЛОВИЯХ ПОЯВЛЕНИЯ ЭКСТРЕМУМОВ НА КРИВЫХ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ — СОСТАВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 17 X 1953)

Исследования по рефрактометрическому методу физико-химического анализа до сих пор сводились к накоплению и систематизации экспериментальных данных и выработке классификации типов изотерм показателей преломления в зависимости от поведения компонентов в растворах. Установленная таким путем эмпирическая классификация служила основанием для заключений о природе исследуемой системы по виду кривой показателей преломления. Наблюдавшиеся нередко несоответствия с результатами других методов относились обычно за счет сложности изучаемой системы и различной чувствительности измеряемых свойств к процессам диссоциации ассоциированных компонентов и их химического взаимодействия. Такой односторонний и чисто описательный подход к изучению и толкованию кривых показатель преломления — состав недостаточен. Связь между формой этих кривых и процессами, происходящими при смешении компонентов, может быть выяснена только при количественном учете и физических факторов, определяющих величину показателя преломления.

Если при смешении не происходит заметного изменения оптических свойств молекул компонентов, решающим из таких физических факторов является сжатие или расширение, приводящее к увеличению или уменьшению числа частиц в единице объема. В данном сообщении делается попытка учета этого фактора для решения вопроса о возможности появления экстремумов n в нормальных системах.

Максимумы n до настоящего времени наблюдались только в иррациональных системах, и наличие их ставилось в связь с химическим взаимодействием компонентов (^{1,2}).

На минимумы n внимание было обращено лишь недавно (³), причем было указано, что они могут иметь место и в нормальных системах, если компоненты их имеют близкие показатели преломления и при смешении объем увеличивается.

Вопрос о связи экстремумов n с изменением объема в системе может быть более детально рассмотрен на основе известных свойств удельной рефракции $R = f(n)/d$. Для двойных систем аддитивность удельной рефракции формулируется соотношением

$$\frac{f(n)}{d} = \frac{f(n_1)}{d_1} P_1 + \frac{f(n_2)}{d_2} P_2. \quad (1)$$

При наличии сжатия или расширения плотность смеси d не совпадает с ее аддитивным значением $d_{адд}$. Обозначив отклонения плотности от аддитивности $\Delta d = d - d_{адд}$ и учитывая соотношение между весовыми (P) и объемными (V) долями, равенство (1) можно написать

$$f(n) = f(n_1) V_1 + f(n_2) (1 - V_1) + R\Delta d. \quad (2)$$

Дифференцируя по концентрации V_1 и приравнивая $\partial f(n)/\partial V_1$ нулю, имеем:

$$-\frac{\partial}{\partial V_1} R\Delta d = f(n_1) - f(n_2). \quad (3)$$

Полученное уравнение является условием экстремумов $f(n)$; нас однако, интересуют экстремумы на изотермах n . Исходя из различных теоретических или эмпирических оснований, для функции $f(n)$ был предложен ряд формул, более или менее хорошо удовлетворяющих условиям аддитивности и постоянства при изменениях температуры и давления: $n^2 - 1$ (Ньютон и Лаплас), $n - 1$ (Гладстон и Даль), $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (Лорентц и Лоренц), $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4}$ (Эйкман), $\frac{n^2 - 1}{n^2 + u}$ (Винер), $\ln n$ (Лихтенекер) и $\frac{(n^2 - 1)[2n^2 + 1 - 2u(n^2 - 1)]}{n^2}$ (Бетгер).

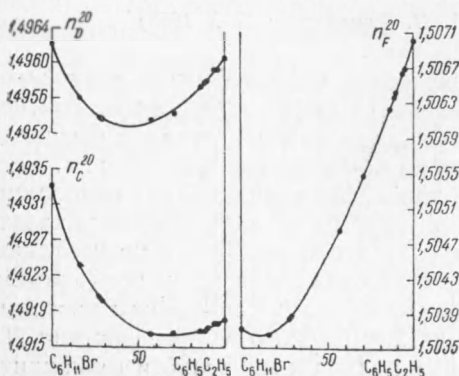


Рис. 1. Минимумы показателей преломления в системе этилбензол — бромистый циклогексил

Выбор наилучшей из этих формул не имеет принципиального значения для рассматриваемой задачи, так как нетрудно показать, что ни для одной из вышеприведенных функций $\partial f(n)/\partial n$ не обращается в нуль ни при каких реальных условиях. Следовательно, $\partial f(n)/\partial V = 0$ только в том случае, когда $\partial n/\partial V = 0$. Таким образом, экстремумам $f(n)$ обязательно соответствуют экстремумы n и, если условие (3) соблюдается, то на изотермах $n(V)$ должны наблюдаться максимумы или минимумы.

Из сказанного следует, что аддитивность удельных рефракций предусматривает возможность экстремумов показателей преломления и в системах без химического взаимодействия или диссоциации компонентов при определенных численных соотношениях между свойствами компонентов (n, R) и изменением объема в системе.

Приближенное правило, определяющее условия появления экстремумов $n(V)$ и их положение, можно получить, применяя хорошо удовлетворяющую требованию аддитивности формулу Гладстона — Дали и рассматривая простейший случай, когда величина $R\Delta d$ как функция концентрации может быть аппроксимирована квадратным уравнением вида $KV_1(1 - V_1)$.

В этом случае (3) преобразуется в

$$V_3 = \frac{1}{2} + \frac{n_1 - n_2}{2K}, \quad (4)$$

где V_3 — концентрация первого компонента, соответствующая экстремальному значению n ; n_1 и n_2 — показатели преломления компонентов, а K — некоторая постоянная (для данной системы) величина, зависящая, главным образом, от изменения объема при смешении компонентов. Если $K > 0$ (сжатие), в системе будет иметь место максимум, а при $K < 0$ (расширение) — минимум n .

Из соотношения (4) видно, что при данном значении K максимум n будет располагаться тем ближе к компоненту с большим n , а минимум n — тем ближе к компоненту с меньшим n , чем больше разность показателей преломления компонентов.

Принимая во внимание сказанное и имея в виду очевидное соотношение $0 < V_3 < 1$, находим, что экстремум n будет иметь место при условии $|n_1 - n_2| < |K|$.

Изучение экспериментальных данных по изменению объема в нормальных системах (4) приводит к заключению, что величина K может доходить до 0,01 — 0,02. Таким образом, появления экстремумов n в нормальных системах можно ожидать в тех случаях, когда компоненты имеют достаточно близкие показатели преломления ($|n_1 - n_2| < < 0,01 \div 0,02$).

Условия, положенные в основу при выводе соотношения (4), соблюдаются не только для нормальных систем, но и для многих систем с диссоциацией ассоциированных компонентов. С другой стороны, соотношение (4) можно вывести и для случая малых уклонов R от аддитивности и, следовательно, прилагать его ко многим системам, где условие аддитивности R соблюдается лишь приближенно (ассоциированные и иррациональные системы). Следовательно, пределы приложимости формулированных выше правил относительно появления и положения экстремумов n не ограничиваются только нормальными системами.

Случай минимума n в нормальной системе дихлорэтан — циклогексан был отмечен ранее (3). Кроме того, в качестве примеров нормальных систем с минимумами n укажем на смеси вторичнобутилциклогексана с дихлорэтаном и бромистого циклогексила с тоуолом, m -ксилолом и этилбензолом. Результаты тщательного исследования последней системы представлены на рис. 1*.

Изображенные на этом рисунке изотермы n для трех различных длин волн (λ_C 656, λ_D 589 и λ_F 486 м μ) являются яркой иллюстрацией вышеприведенного правила о смещении экстремумов в зависимости от соотношения n компонентов.

Бромистый циклогексил и этилбензол значительно различаются по дисперсии, поэтому разность $n_1 - n_2$ сильно зависит от длины волны: для линии C она в 15, а для F — в 33 раза больше, чем для линии D , причем для красных лучей меньший n имеет этилбензол, а для голубых — бромистый циклогексил. В связи с этим и в полном соотношении с правилом смещения экстремумов, минимум, находящийся на изотерме n_D^{20} при 43 объемн. % этилбензола, оказывается для n_C^{20} , смещенным в сторону этилбензола (66%), а для n_F^{20} , наоборот, в сторону бромистого циклогексила (10% $C_2H_5C_6H_5$). При более коротких длинах волн $n_1 - n_2$ будет еще больше, и минимум n в этой системе, вероятно, вообще исчезнет.

Примером нормальной системы с максимумом n может служить система хлористый циклогексил — четыреххлористый углерод. Положение максимумов при разных длинах волн здесь также подтверждает вышеизложенное правило (см. рис. 2).

Таким образом, сделанный на основе допущения аддитивности удельных рефракций вывод о возможности максимумов показателей преломления в системах без химического взаимодействия компонентов, подтверждается экспериментально. Максимумы n не следует

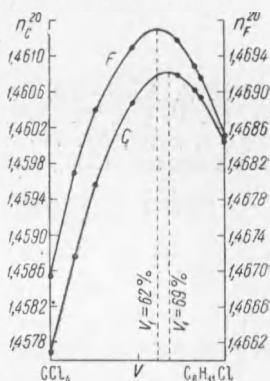


Рис. 2. Максимумы показателей преломления в системе хлористый циклогексил — четыреххлористый углерод

* Применявшаяся техника измерений обеспечивала сравнительную точность n до $2-3 \cdot 10^{-5}$ (3).

считать достаточным признаком образования соединений в растворах, и данная ранее ⁽²⁾ характеристика изотерм показателей преломления иррациональных систем должна быть соответственно уточнена.

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

Поступило
19 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Аносов, С. А. Погдин, Основные начала физико-химического анализа, гл. V, § 6, М.—Л., 1947. ² Б. В. Иоффе, ДАН, 86, 713 (1952). ³ Б. В. Иоффе, ДАН, 87, 763 (1952). ⁴ Е. В. Бирон, Сжатие при смешении нормальных жидкостей, СПб, 1912, стр. 23.