

М. И. ШАХПАРОНОВ и Н. Г. ШЛЕНКИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком В. В. Шлейкиным 28 I 1954)

Еще М. Смолуховским <sup>(1)</sup> на основании работ Д. И. Коновалова <sup>(2)</sup> было указано, что в растворах существуют флуктуации концентрации, достигающие наибольшего развития в области критического расслаивания. В литературе встречается мнение <sup>(3-5)</sup>, согласно которому в нераслаивающихся или находящихся вдали от критической области расслаивания растворах флуктуации концентрации не играют существенной роли.

С другой стороны, рентгенографическими исследованиями В. И. Данилова и сотр. <sup>(6, 7)</sup> установлено существование растворов и жидких сплавов, в которых имеются области с упаковкой, подобной упаковке чистых компонентов. Предложенная одним из нас теория <sup>(8)</sup> в случае жидких диэлектриков приводит к выводу, что флуктуации концентрации играют наибольшую роль в растворах, компоненты которых резко различаются по величине диэлектрической проницаемости и при концентрациях  $n_2 \approx 0,5$ . Задачей этой работы было выяснение зависимости флуктуаций от состава раствора и проверка приведенных выше выводов теории растворов <sup>(8)</sup>. С этой целью мы измерили относительную интенсивность и степень деполяризации молекулярного (релеевского) рассеяния света в растворах органических жидких диэлектриков, не дающих расслаивания.

Нами были выбраны системы  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} - o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Компоненты этих систем резко различаются по величине статической диэлектрической проницаемости. Кроме того были исследованы системы  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{OH}_3)_2\text{CO} - o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ . Компоненты этих растворов имеют заметно меньшие разности диэлектрических проницаемостей.

Применявшиеся вещества характеризовались следующими константами: метиловый спирт—т. кип.  $64,3^\circ$  при 757 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,32846; четыреххлористый углерод—т. кип.  $75,5^\circ$  при 747 мм,  $n_D^{20}$  1,45981; бензол—т. кип.  $79,3^\circ$  при 741 мм,  $n_D^{20}$  1,50013; хлорбензол—т. кип.  $131,2^\circ$  при 760 мм,  $n_D^{20}$  1,54445; *o*-ксилол—т. кип.  $145,5^\circ$  при 753 мм,  $n_D^{20}$  1,50475; ацетон—т. кип.  $56,1^\circ$  при 758 мм,  $n_D^{20}$  1,35850; бутиловый спирт (нормальный)—т. кип.  $116,6^\circ$  при 756 мм,  $n_D^{20}$  1,39914. Обеспыливание производилось по методу Мартина. Исследуемая жидкость помещалась в крестообразную кювету. Источником света служила лампа СВД-III 250 вт. Пучок света направлялся при помощи линз через тепловой фильтр на кювету с раствором. Коэффициент деполяризации измерялся визуально методом Корню. Относительная интенсивность рассеянного света измерялась поляризационным фотометром типа

Мартенса. В качестве стандартной жидкости для сравнения интенсивности рассеянного света был выбран четыреххлористый углерод. Измерения производились при температуре 19—20°. Относительная ошибка измерений составляла в большинстве случаев 3,5—5%. Для жидкостей и растворов с малой интенсивностью рассеяния и небольшой степенью деполяризации ошибка измерений возрастала до 10—15%.

Таблица 1

$n_2$	$\Delta$	$I$	$n_2$	$\Delta$	$I$	$n_2$	$\Delta$	$I$
CCl <sub>4</sub> (1)—CH <sub>3</sub> OH (2)			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1)—CH <sub>3</sub> OH (2)			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1)—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (OH) (2)		
0	0,045	1	0,10	0,330	3,48	0	0,433	2,95
0,21	0,022	2,26	0,20	0,230	4,07	0,20	0,318	3,20
0,41	0,014	3,82	0,31	0,146	5,51	0,35	0,243	3,49
0,50	0,015	3,74	0,40	0,121	5,83	0,49	0,218	3,11
0,59	0,018	3,00	0,50	0,109	6,04	0,65	0,223	2,16
0,84	0,030	1,60	0,645	0,109	5,00	0,80	0,209	1,59
1,00	0,071	0,56	0,80	0,121	3,05	1,00	0,110	0,73
o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (1)—CH <sub>3</sub> OH (2)			o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (1)—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO (2)			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (1)—CH <sub>3</sub> OH (2)		
0	0,557	3,83	0,15	0,476	3,60	0	0,598	4,57
0,16	0,434	4,00	0,31	0,376	3,60	0,13	0,452	5,20
0,30	0,206	6,12	0,40	0,330	3,60	0,29	0,250	7,20
0,41	0,124	9,00	0,50	0,290	3,60	0,41	0,175	8,30
0,51	0,087	11,9	0,65	0,235	3,30	0,50	0,148	8,60
0,65	0,073	10,2	0,80	0,204	2,60	0,64	0,138	7,40
0,80	0,086	6,30	1,00	0,173	0,93	0,78	0,142	5,00
1,00	0,70	0,56				1,00	0,071	0,56

Результаты измерений приведены в табл. 1, где  $\Delta$  обозначает степень деполяризации, а  $I$ —относительную интенсивность света, рассеянного под прямым углом. Эти результаты были использованы для вычисления интенсивности рассеяния света на флуктуациях плотности  $I_{пл}$ , флуктуациях концентрации  $I_k$  и флуктуациях ориентации  $I_a$ .

Для системы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—CH<sub>3</sub>OH  $I_{пл}$  вычислялась по формуле:

$$I_{пл} = \frac{\pi^2 RT}{2N\lambda^4} \beta_T \left( \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2,$$

где  $\beta_T$ —изотермическая сжимаемость,  $\rho$ —плотность,  $\epsilon$ —оптическая диэлектрическая проницаемость,  $\lambda$ —длина волны света,  $N$ —число

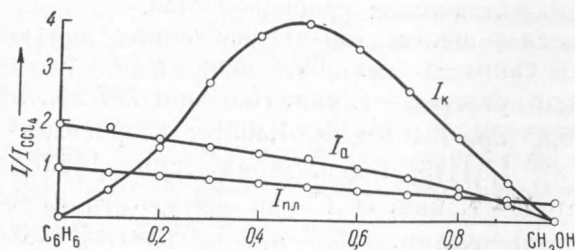


Рис. 1

Авагадро.  $R$ —газовая постоянная,  $T$ —абсолютная температура. Величина  $\left( \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T$  определялась на основании эмпирического соотношения

$\left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial n}{\partial t}$ , где  $n$  — показатель преломления,  $\alpha$  — термический коэффициент объемного расширения<sup>(9)</sup>. Значения  $\alpha$  и  $dn/dt$  были нами определены экспериментально.  $\beta_T$  была вычислена по известной термодинамической формуле на основании имеющихся в литературе данных об адиабатической сжимаемости<sup>(10)</sup> и теплоемкости<sup>(11)</sup> системы бензол — метиловый спирт. Полученная нами зависимость  $I_{пл}$  от концентрации оказалась очень близкой к линейной. Расчеты Рав<sup>(12)</sup> и Партасарати<sup>(4)</sup>, выполненные для других систем, также привели к линейной зависимости. Поэтому для всех остальных исследованных нами систем мы, не имея возможности произвести соответствующие расчеты, приняли линейную зависимость  $I_{пл}$  от концентрации.

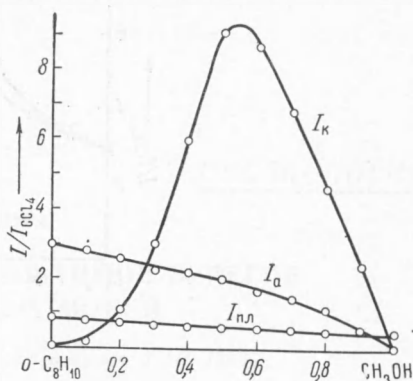


Рис. 2

Интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации  $I_K$  вычислялась по формуле

$$I = (I_{пл} + I_a) \frac{6\Delta + 6}{6 - 7\Delta}.$$

Расчет  $I_a$  производился по формуле

$$I_a = \frac{13}{6} \frac{\Delta}{1 + \Delta} I.$$

Результаты этих расчетов систем бензол — метиловый спирт, ксилол — метиловый спирт и ксилол — ацетон приведены на рис. 1, 2 и 3. Кривые на рис. 1—3 показывают, что в системах  $C_6H_6 - CH_3OH$

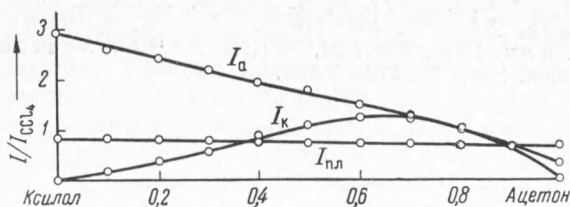


Рис. 3

и  $o-C_6H_{10} - CH_3OH$  интенсивность рассеяния на флуктуациях концентрации значительно превосходит остальные виды рассеяния, причем максимум концентрационного рассеяния расположен при  $n_2 \approx 0,5$ . В системе ксилол — ацетон, как и следовало ожидать, концентрационное рассеяние проявляется много слабее. Аналогичные результаты получены и для систем  $CCl_4 - CH_3OH$ ,  $C_6H_5Cl - CH_3OH$  и  $C_6H_6 - C_4H_9OH$ . Измерения рассеяния в системах  $CCl_4 - CH_3OH$ ,  $C_6H_6 - CH_3OH$ , произведенные при помощи спектрографа ИСП-51 на длинах волн  $\lambda_1$  406 м $\mu$ ,  $\lambda_2$  436 м $\mu$  и  $\lambda_3$  546 м $\mu$  привели в пределах указанной выше точности к результатам, совпадающим между собой и с данными, полученными при помощи фотометра.

В целях проверки теории молекулярного рассеяния света в растворах нами был произведен расчет  $I_K$  в системе  $C_6H_6 - CH_3OH$  по формуле Эйнштейна с использованием данных Скатчарда и Тикнора

(13) для парциальных упругостей пара бензола и метилового спирта. Результаты расчета и данные опыта приведены на рис. 4. Сравнение этих результатов показывает, что теория дает заниженные значения

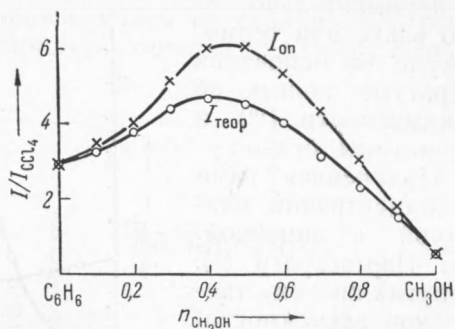


Рис. 4

концентрационного рассеяния в области, соответствующей наибольшему развитию флуктуаций концентраций.

Пользуемся случаем выразить нашу глубокую благодарность проф. П. А. Бажулину, доц. Ф. А. Королеву, проф. В. М. Татевскому и Е. Г. Трещовой за внимание, ценные советы и содействие в работе.

Поступило  
28 I 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Smoluchowsky, Ann. d. phys., **25**, 205 (1908). <sup>2</sup> Д. И. Коновалов, *ibid.*, **10**, 360 (1903). <sup>3</sup> Bhagavantham, Scattering of Light and Raman Effect, 1942. <sup>4</sup> Partasarathy, Ind. Journ. of Phys., **8**, 275 (1934). <sup>5</sup> S. E. Wood, J. Chem. Phys., **15**, 358 (1947). <sup>6</sup> В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. И. Данилова, ЖЭТФ, **19**, 243 (1949). <sup>7</sup> А. И. Данилова, В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, Сборн. 2, М., 1951, стр. 31. <sup>8</sup> М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **27**, 87 (1953). <sup>9</sup> C. I. Carr, В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950). <sup>10</sup> И. Г. Михайлов, ДАН, **81**, № 5 (1951). <sup>11</sup> В. П. Скрипов, Диссертация, МГУ, 1953. <sup>12</sup> K. Rav, Phys. Rev., **22**, 78 (1923). <sup>13</sup> G. Scatchard, L. В. Tisknor, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3724 (1952).