

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ИОФФЕ

**ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПРЕЛОМЛЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 IV 1954)

Наименее изученным видом замечательных точек на диаграммах состав — свойство остаются точки перегиба. Чаще всего они наблюдались на кривых теплот смешения и вязкости, и притом в системах с достаточно ясно выраженным химическим взаимодействием компонентов. Появление их на диаграммах указанных свойств обычно толковалось как следствие образования соединений ассоциированных компонентов ⁽¹⁾.

В данном сообщении рассматриваются причины возникновения положительно-отрицательных изотерм показателей преломления, характеризующихся наличием точки перегиба и переменной знака отклонений от аддитивности. Как уже отмечалось ⁽²⁾, случаи перемены знака $\Delta n(V)^*$ при переходе от одних концентраций к другим встречаются сравнительно редко.

При изучении этого типа кривых $n(V)$ мы будем исходить из теории удельной рефракции, пользуясь формулой Гладстона — Даля $R = (n - 1)/d$, лежащей в основе правила аддитивности показателей преломления ⁽³⁾. При условии учета приближенного характера этой формулы использование ее вполне целесообразно, тем более, что в задачу данной работы входит лишь общая характеристика рассматриваемых кривых для целей физико-химического анализа.

Поскольку отклонения показателей преломления от аддитивности во всех системах (кроме нескольких рациональных) не превышают 1—1,7% n , выражение для $\Delta n(V)$ можно получить, дифференцируя формулу Гладстона — Даля и заменяя дифференциалы конечными приращениями. В общем случае, когда система неидеальна и имеют место и отклонения удельной рефракции от аддитивности ΔR и изменение объема, имеем:

$$\Delta n(V) = R\Delta d + d\Delta R \quad (1)$$

(Δd — отклонения плотности от аддитивности).

Величина и знак $\Delta n(V)$, следовательно, определяются соотношением численных значений ΔR , Δd , R и d . Опыт показывает, что ΔR и $d\Delta R$ не бывают очень велики по сравнению с $R\Delta d$. Практический интерес поэтому представляют два случая:

$$|R\Delta d| \gg |d\Delta R| \quad (2)$$

и

$$|R\Delta d| \sim |d\Delta R|. \quad (3)$$

В первом случае отклонения R от аддитивности очень малы (в пределе равны нулю) и ими можно пренебречь.

* Обозначения те же, что в предыдущих статьях ^(2, 3).

Тогда

$$\Delta n(V) = R\Delta d = -\frac{R}{v v_{\text{адд}}} \Delta v \quad (4)$$

(v и $v_{\text{адд}}$ — фактический и аддитивный удельные объемы смеси; $\Delta v = v - v_{\text{адд}}$).

Так как R , v и $v_{\text{адд}}$ всегда положительны, то из (4) следует, что знак отклонений показателя преломления от аддитивности (как функции объемных долей) должен быть идентичен знаку отклонений плотности от аддитивности и противоположен знаку изменения объема*.

Следовательно, в системах, где достаточно хорошо соблюдается условие аддитивности R , положительно-отрицательные изотеры $n(V)$ могут и должны иметь место только в том случае, если знак Δd или Δv изменяется в зависимости от концентраций компонентов.

Из небольшого числа известных случаев перемены знака изменения объема (4) нами была подробно исследована система $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Как видно из рис. 1, в этой системе отклонения удельной рефракции от аддитивности невелики (близки к возможным ошибкам эксперимента) и в соответствии с изложенным выше кривая $n_D^{20}(V)$ изменяет знак.

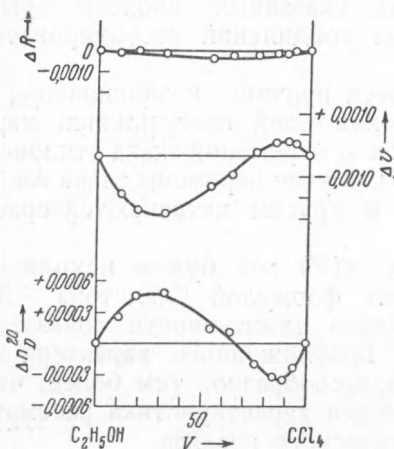


Рис. 1. Изменение знака $\Delta n(V)$ в системе четыреххлористый углерод — этанол вследствие перемены знака изменения объема

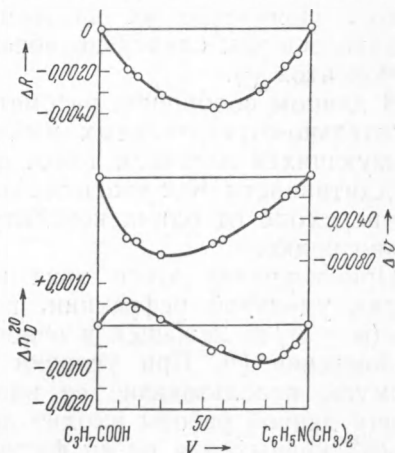


Рис. 2. Отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$, Δv и ΔR в системе диметиланилин — масляная кислота

В случае (3), очевидно, возможна перемена знака $\Delta n(V)$ и в системах, где изотермы $d(V)$ или $v(P)$ знака не меняют. Необходимым условием для этого является противоположность знаков ΔR и Δd (или же совпадение знаков ΔR и Δv). Это условие, однако, не есть достаточное, так как, кроме того, необходимо, чтобы в одном интервале концентраций соблюдалось неравенство $|R\Delta d| > |d\Delta R|$, а в другом $|R\Delta d| < |d\Delta R|$. Выполнению последнего требования благоприятствует такое соотношение свойств компонентов, когда они сильно отличаются по d или R , причем большей плотности соответствует меньшая рефракция.

Указанные условия существенно ограничивают число систем, в которых можно ожидать появления положительно-отрицательных кривых $n(V)$; неудивительно поэтому, что последние встречаются не часто.

Типичные иррациональные системы характеризуются сжатием на

* Такое соответствие действительно наблюдается для подавляющего большинства двойных жидких систем (3).

всем интервале концентраций. Здесь, следовательно, можно ожидать перемены знака $\Delta n(V)$ только при условии, что образование соединений в системе сопровождается значительными отрицательными отклонениями R от аддитивности. Это происходит, например, при взаимодействии некоторых органических оснований с кислотами, и именно в таких системах были впервые обнаружены положительно-отрицательные кривые $n(V)$ (2). Дополнительным примером систем указанного типа служат смеси диметиланилина с *m*-масляной кислотой, результаты изучения которых представлены на рис. 2.

Положительные отклонения R от аддитивности могут быть вызваны сильным батохромным смещением полос поглощения компонентов вследствие их взаимодействия. В таком случае перемена знака $\Delta n(V)$ возможна только, если одновременно имеет место увеличение объема при смешении компонентов. Если же при этом происходит сжатие, значения $\Delta n(V)$ будут всегда положительными.

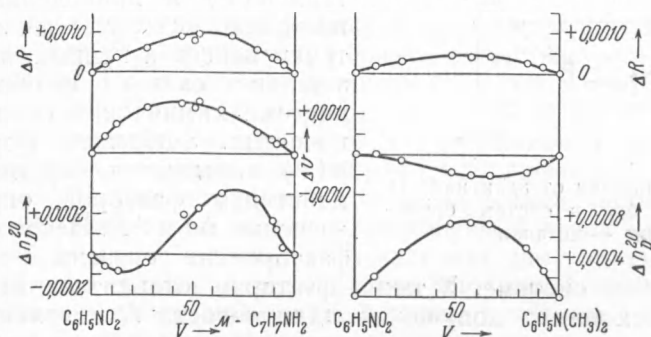


Рис. 3. Отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$, Δv и ΔR в смесях нитробензола с *m*-толуидином и диметиланилином. Измерения n_D^{20} здесь производились дифференциальным методом и максимальная ошибка не превышает $0,5 \cdot 10^{-4}$

Сказанное хорошо иллюстрируется соотношениями в исследованных нами системах *m*-толуидин — нитробензол и диметиланилин — нитробензол (см. рис. 3). Обе системы характеризуются появлением при смешении компонентов интенсивной красно-оранжевой окраски и связанными с этим положительными значениями ΔR , но в первой системе происходит расширение, а во второй — небольшое сжатие. В соответствии с вышеизложенными правилами перемена знака $\Delta n(V)$ имеет место только в первой системе.

В перечисленных примерах отклонения удельной рефракции от аддитивности были вызваны несоблюдением условия неизменности оптических свойств молекул компонентов и их взаимодействием. Надо, однако, иметь в виду возможность отклонений R от аддитивности вследствие совершенно иной причины. Как известно, формула Гладстона — Дая эмпирическая и не вполне точная, поэтому наблюдаемые значения ΔR могут быть отчасти, а иногда и полностью вызваны тем, что само правило аддитивности R не является строгим и универсальным. Отклонения ΔR вследствие этой причины, очевидно, не связаны с какими-либо процессами в системе и будут, вообще говоря, тем заметнее, чем больше разность показателей преломления компонентов. Именно приближенным характером самого правила аддитивности R вызваны давно уже подмеченные (5) систематические отрицательные отклонения ΔR в смесях компонентов, невзаимодействующих химически, но сильно отличающихся по показателям преломления.

Из только что сказанного следует, что появления точек перегиба

на изотермах $n(V)$ можно ожидать и в некоторых системах химически невзаимодействующих веществ при условии значительной разницы n и сжатия при смешении. Повидимому, такой случай реализуется в системе бромформ — метанол (см. рис. 4). Благодаря весьма значительной разнице n_D^{20} компонентов ($n_1 - n_2 = 0,2692$) неточность правила

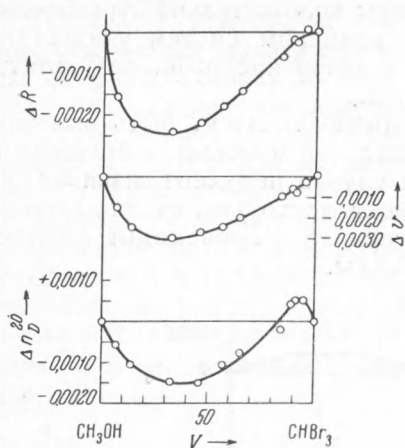


Рис. 4. Отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$, Δv и ΔR в системе бромформ — метанол

аддитивности R проявляется здесь в довольно больших отрицательных отклонениях ΔR . Наложение этого фактора на противоположно действующий эффект сжатия приводит в данном случае к перемене знака $\Delta n(V)$, хотя знак изменения объема не меняется.

Указанные выше условия появления положительно-отрицательных изотерм $n(V)$ и приведенные примеры позволяют сделать заключение, что точки перегиба кривых $n(V)$ не обязательно связаны с образованием в системе химических соединений компонентов. S-образная форма кривых $n(V)$ вызывается противоположным действием факторов, определяющих значения Δd и ΔR . Некоторые из этих факторов не связаны с химическими

процессами в системе. К таким факторам относятся, например, неточность исходного допущения аддитивности R и изменение объема вследствие неравенства внутренних давлений и коэффициентов сжимаемости компонентов или же вследствие чисто геометрического эффекта упаковки частиц разного размера.

Таким образом, сам факт наличия на кривой $n(V)$ точки перегиба еще не может служить доказательством химического соединения компонентов. Аналогичное заключение для экстремальных точек было нами доказано ранее ⁽⁶⁾.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
10 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, М.—Л., 1940.
- ² Б. В. Иоффе, ДАН, **87**, 763 (1952).
- ³ Б. В. Иоффе, ЖОХ, **23**, 190 (1953).
- ⁴ J. B. Peel, W. M. Madgin, H. V. A. Briscoe, J. Phys. Chem., **32**, 285 (1928).
- ⁵ W. Johst, Wied. Ann., **20**, 47 (1883).
- ⁶ Б. В. Иоффе, ДАН, **93**, 851 (1953).