

РЕФРАКТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Б. В. Иоффе

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	137
1. Возникновение рефрактометрического метода физико-химического анализа и его развитие в первой половине XX века	138
2. Правило аддитивности показателей преломления	143
3. Связь между отклонениями от аддитивности показателей преломления, плотностей и удельных рефракций	147
4. Замечательные точки на диаграммах показателей преломления	151
5. Классификация изотерм показателей преломления	156
6. Применение рефрактометрии для изучения взаимодействия компонентов в двойных жидких системах	157

ВВЕДЕНИЕ

Являясь старейшим из применяемых в химии оптических методов, рефрактометрия широко используется для определения строения, идентификации и количественного анализа. Менее изучена возможность применения рефрактометрии для физико-химического анализа, т. е. для заключений о взаимодействии компонентов химических систем, их ассоциации или диссоциации по виду кривых показателей преломления — состав.

Для химика-органика, сталкивающегося с необходимостью изучения природы жидких систем в связи с проблемами образования молекулярных соединений и исследования механизмов органических реакций, перспектива применения рефрактометрического метода как универсального, доступного и нетрудоемкого представляется весьма привлекательной. В данной статье предполагается критически рассмотреть обоснование рефрактометрического метода физико-химического анализа, историю приложения его к органическим системам и выяснить перспективы его дальнейшего использования. Критический разбор рефрактометрического метода физико-химического анализа представляет интерес и с другой точки зрения — с позиций изучения методологии физико-химического анализа в том виде, как она разрабатывалась Н. С. Курнаковым (1860—1941), его учениками и последователями. Рефрактометрическим методом занимались видные представители школы Н. С. Курнакова В. Я. Аносов, Н. А. Пушин, Н. А. Трифонов. В их работах мы встречаемся с типичной для Курнаковского направления методологией выявления и истолкования связи между формой диаграмм свойство — состав и физико-химическими процессами в исследуемых системах. Изучение методологии этих работ выходит за рамки одного лишь рефрактометрического метода и представляет интерес для критической оценки аналогичных методов физико-химического анализа, основанных на измерении других свойств: диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения, вязкости и т. п.

В этой работе мы ограничимся приложением рефрактометрического метода к двойным системам, но основные закономерности, установленные для двойных систем, сохраняют свое значение и для тройных систем.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ЕГО РАЗВИТИЕ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XX ВЕКА

По-видимому, первое указание на возможность использования рефрактометрии для изучения образующихся в растворах соединений содержится в статье Девилля¹, обнаружившего максимумы показателей преломления в водных растворах уксусной кислоты, метилового и этилового спиртов. Отметив, что положение максимумов близко соответствует целочисленным молярным отношениям компонентов, Девилль выражал надежду, что особые точки на кривых показателей преломления смогут быть использованы для изучения соединений в растворах. Эта мысль была развита, однако, лишь 50 лет спустя.

Фери² обнаружил, что эквивалентным точкам в реакциях нейтрализации соответствуют угловые точки на изотермах показателей преломления смешанных растворов. В таких системах, по Фери, кривые показателей преломления состоят из пересекающихся прямых.

Почти одновременно с Фери отражение реакций двойного обмена в солевых растворах на значениях показателей преломления изучал Фершаффельт³, исследовавший смеси растворов с почти одинаковыми значениями показателей преломления. При таком оригинальном подходе к выбору концентрации смешиваемых растворов отклонения от аддитивности приводили к появлению экстремумов показателей преломления. Сопоставив обстоятельства появления экстремумов, Фершаффельт пришел к заключению, что в смешанных растворах электролитов отрицательные отклонения показателей от аддитивности характеризуют химическую реакцию между компонентами, а положительные отклонения свидетельствуют о наличии химического взаимодействия лишь при условии, что они не могут быть приписаны сжатию. Последняя оговорка была вызвана тем, что при смешении очень концентрированных растворов солей с одинаковыми показателями преломления Фершаффельт наблюдал максимумы n и при отсутствии взаимодействия между растворенными солями.

В другой работе⁴ Фершаффельт обнаружил максимумы показателей преломления в смесях воды с масляной и валериановой кислотами, отметив смещение максимумов к большим концентрациям кислоты при увеличении ее молекулярного веса. В смесях карбоновых кислот и спиртов с аналогичным углеродным скелетом также были обнаружены максимумы показателей преломления, не совпадавшие, однако, с эквимолекулярными составами.

Одной из первых и успешных попыток использования рефрактометрии для обнаружения устойчивых органических соединений явилось исследование системы ацетальдегид—этиловый спирт⁵, в которой наблюдалось образование полуацетала (резко выраженный максимум n_D^{18} при эквимолекулярном отношении компонентов).

Кроме изучения кривых показателей преломления, в начале XX в. было также предпринято несколько попыток выявить связь между отклонениями от аддитивности молекулярных рефракций и неидеальностью двойных систем, проявляющейся, в частности, в отклонениях от закона Рауля. Однако в азеотропных системах обнаружилась аддитивность молекулярной рефракции, и лишь в некоторых азеотропах имели место отклонения от нее⁶. Определенного соотношения между знаками отклонений от аддитивности молекулярных рефракций и упругостей паров также не удалось установить⁷.

В конце XIX и начале XX в. был сделан ряд попыток использовать рефрактометрию для подтверждения гидратной теории растворов Д. И. Менделеева и установления влияния электролитической диссоциации на преломляющую способность (Пикеринг, Джонс, Леблан, Вальден и др.); обсуждение этих работ выходит за рамки наших задач.

Подводя итоги упомянутым выше ранним работам по рефрактометрическому изучению растворов, Кремани⁸ отмечал, что при процессах ассоциации и диссоциации отклонения светопреломляющей способности от аддитивности возможны, но не обязательны. С другой стороны, и при отсутствии взаимодействия наблюдаются отклонения от линейной зависимости, так что исследование преломления света, по мнению Креманна, «мало пригодно для изучения конституции двойных жидких смесей».

Последующее развитие рефрактометрического метода физико-химического анализа было тесно связано с работами Н. С. Курнакова и его школы. Предпринимая с 1908—1909 гг. широкое исследование органических систем разными методами физико-химического анализа, Н. С. Курнаков поручил изучение диаграмм показатель преломления—состав дипломанту Политехнического института Глазунову⁹.

Глазуновым было исследовано 9 двойных органических систем, классифицированных им на три группы соответственно характеру взаимодействия компонентов:

Группа 1. Показатель преломления является линейной функцией состава (в молярных долях) — в системах с полным отсутствием химического взаимодействия (бензол — анилин, хлороформ — бромформ и т. п.).

Группа 2. Диаграммы показателя преломления состоят из двух прямых, пересекающихся на ординате, отвечающей недиссоциированному соединению — «рациональные», по терминологии Н. С. Курнакова, системы (например, горчичные масла — вторичные амины).

Группа 3. Кривые (иногда с максимумом) — в случае «иррациональных» систем с образованием непрочных диссоциированных соединений (ацетон — вода, уксусная кислота — анилин и др.).

Намеченная Глазуновым классификация диаграмм показателей преломления основывалась на ограниченном числе не очень точных данных. Значительно обстоятельнее вопрос о связи формы кривых показателей преломления с природой двойных систем был рассмотрен в работах Аносова^{10, 11, 12}. Как и Глазунов, Аносов считал необходимым при построении диаграмм показателей преломления выражать состав в *молярных* процентах. Исследовав 15 систем и рассмотрев литературные данные примерно для 50 систем, Аносов пришел к заключению о необходимости исправления и дополнения классификации Глазунова в следующих пунктах:

1. Ветви сингулярных диаграмм должны в общем случае быть криволинейными, а не прямыми.

2. Изотермы третьей группы характеризуются не кривыми линиями вообще, а кривыми с выпуклостью, направленной от оси концентраций.

3. Следует ввести еще одну группу изотерм — выпуклых к оси абсцисс и характерных для систем с компонентом, диссоциирующим при растворении в другом.

Таким образом, согласно Аносову, существует четыре класса изотерм показателей преломления, каждый из которых отражает определенный вид взаимодействия компонентов в двойных системах:

1. Прямые или кривые с очень малой кривизной, обращенной обычно выпуклостью к оси состава, — идеальные или близкие к ним (нормальные) системы.

2. Кривые со значительной выпуклостью, обращенной к оси состава, — системы с одним компонентом, диссоциирующим при растворении в другом.

3. Кривые со значительной выпуклостью, обращенной от оси состава (иногда с максимумом) — «иррациональные» системы, где образуется более или менее диссоциированное соединение.

4. Кривые с сингулярной точкой, состоящие из двух пересекающихся

ся ветвей и наблюдаемые только в «рациональных» системах с образованием недиссоциированного соединения.

Классификация Аносова была вполне аналогична классификациям других диаграмм состав — свойство, разрабатывавшимся школой Курнакова, и вошла в основные руководства по физико-химическому анализу^{13, 14}.

Принципы, положенные Аносовым в основу истолкования формы несингулярных изотерм показателей преломления, можно формулировать следующим образом:

1. В идеальных системах показатель преломления аддитивен как функция молярных долей компонентов:

$$n = n_1 N_1 + n_2 N_2 \quad (1.1)$$

(n_1 и n_2 — показатели преломления компонентов, N_1 и N_2 — их молярные доли).

2. Характер происходящих в системе химических процессов однозначно определяет направление выпуклости изотерм $n(N)$ *. Образование соединений приводит к *положительным* отклонениям от аддитивности $\Delta n(N)$:

$$\Delta n(N) = n_{\text{эксп}} - n_1 N_1 - n_2 N_2, \quad (1.2)$$

а диссоциация ассоциированных компонентов вызывает противоположный эффект — *отрицательные* отклонения $\Delta n(N)$.

На этих принципах и соответствующей им классификации кривых показателей преломления основывалось подавляющее большинство работ по применению рефрактометрии к исследованию органических систем, выполненных в 1930—1940-х гг. Среди этих работ следует в первую очередь отметить обширные исследования известного русского химика Пушина и его учеников и сотрудников по Белградскому университету^{15–45}. Рефрактометрическим методом при изучении органических систем пользовался Трифонов с учениками^{46–55} и ряд других исследователей^{56–66}.

Изложенные выше принципы рефрактометрического метода физико-химического анализа внешне кажутся вполне логичными. Однако уже при разработке классификации диаграмм показателей преломления и первых попытках ее применения встретились многочисленные затруднения и противоречия.

Придавая значение даже малым отклонениям от аддитивности $\Delta n(N)$ порядка $1-2 \cdot 10^{-3}$, Аносов пришел к заключению, что положительные значения $\Delta n(N)$ в системе диметиланилин — аллилизотиоцианат указывают на «следы химического взаимодействия»^{10, 12}. Такой вывод противоречил известному из органической химии факту отсутствия взаимодействия третичных аминов с изотиоцианатами, а также расходился с данными вискозиметрии. Обсуждая этот и некоторые аналогичные случаи несоответствия между кривыми показателей преломления и других свойств, Аносов пытался объяснить их наличием почти у всех веществ некоторой склонности как к химическому взаимодействию, так и к ассоциации^{12, 13, 14}. «Если один из этих признаков выражен резко, то он проявляется на изотермах всех свойств, подавляя другой. У систем же, близких к идеальным, нет резкого преобладания того или иного признака, причем возможно, что изотермы разных свойств обладают разной чувствительностью к этим признакам...»¹².

Подобное толкование, если и могло быть приемлемым в применении к нормальным системам, то во всяком случае не годилось для систем со значительными отклонениями от идеальности. Между тем, несоот-

* Символ $n(N)$ означает показатель преломления n , рассматриваемый как функция состава в молярных долях N . Функциональные зависимости n от состава в объемных V и весовых P долях будут обозначаться соответственно $n(V)$ и $n(P)$.

ветствия рефрактометрических и других свойств давно уже были замечены и в типичных иррациональных системах.

Усть-Качкинцев⁶⁵, исследовавший систему этилендиамин — вода, обратил внимание на то, что рефрактометрия дает указание только на существование дигидрата $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$. Образование же прочного моногидрата $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2O$, присутствие которого в жидкой фазе несомненно, практически не может быть обнаружено.

Ряд весьма странных случаев несоответствия формы кривых показателей преломления с установленным для иррациональных систем типом диаграмм наблюдал Матавуль^{30, 32}. В смесях хинолина и пиридина с высшими жирными кислотами — энантовой, каприловой, пеларгоновой и каприновой наблюдались отрицательные отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$ и кривые $n(N)$ имели типичную для систем с не-

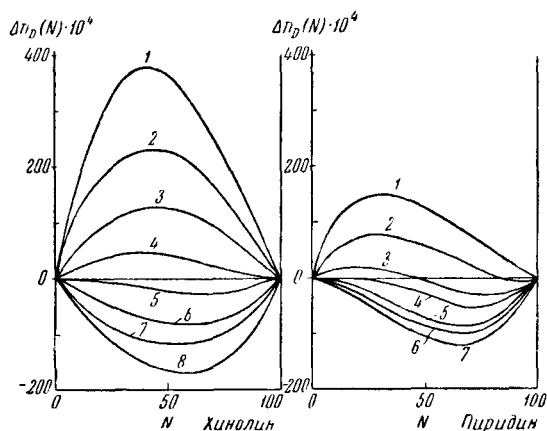


Рис. 1. Отклонения показателя преломления от аддитивности $\Delta n(N)$ в смесях хинолина и пиридина с карбоновыми кислотами: пропионовой (1), масляной (2), валериановой (3), капроновой (4), энантовой (5), каприловой (6), пеларгоновой (7), каприновой (8).

взаимодействующими ассоциированными компонентами форму, хотя в этих системах несомненно имело место кислотноосновное взаимодействие. В то же время смеси низших карбоновых кислот с теми же основаниями показывали положительные отклонения $n(N)$ (см. рис. 1). Этот любопытный факт обращения знака изотерм $n(N)$ при переходе от низших членов гомологического ряда карбоновых кислот к высшим не получил тогда сколько-нибудь удовлетворительного объяснения*. Вопреки убеждению Аносова^{13, 14}, не знавшего этих работ, существование отрицательных изотерм $n(N)$ в иррациональных системах свидетельствовало о неопределенности II класса его классификации.

В связи с затруднениями, встретившимися при рефрактометрическом исследовании иррациональных систем, следует упомянуть работу Усановича и Степаньянца⁶⁶. В системе треххлористый мышьяк — диэтиловый эфир, где по данным электропроводности и вязкости образуется соединение эквимолекулярного состава, эти авторы нашли почти прямолинейную изотерму $n(N)$, характерную по Глазунову, Аносову и Пушкину для идеальных систем. Это противоречие заставило Усановича и Степаньянца усомниться в правильности формулы аддитивности показателей преломления (1.1). Ссылаясь на старую работу Пульфриха⁶⁷ о связи показателей преломления и плотности растворов, они указывали, что показатели преломления должны быть в идеальных системах аддитивны как функции содержания компонентов в объемных долях:

$$n = n_1V_1 + n_2V_2 \quad (1.3)$$

При этом условии, в системе $AsCl_3-(C_2H_5)_2O$ получаются положительные отклонения от аддитивности

$$\Delta n(V) = n_{\text{эксп}} - n_1V_1 - n_2V_2 \quad (1.4)$$

и несогласие с данными других методов устраняется.

* Матавуль пытался (без достаточных фактических оснований) приписать его «влиянию ассоциации кислот»^{30, 32}.

Следует подчеркнуть, что неопределенность формулировки правила аддитивности в работах по рефрактометрическому методу физико-химического анализа существовала задолго до 1940 г. и продолжала существовать до самого последнего времени. Формулировка (1.3) использовалась еще Фершаффельтом³. Затем необходимость употребления правила (1.3) подтвердили Мак-Фарлан и Райт⁶⁸, но их указание в работах по физико-химическому анализу совершенно игнорировалось. Трифонов с учениками, до 1947 г. пользовавшийся исключительно правилом (1.1)⁴⁶⁻⁴⁸, с 1947 г. начал *наряду* с кривыми $n(N)$ рассматривать и кривые $n(V)$ ⁴⁹⁻⁵², ссылаясь на то, что последние в ряде случаев являются более демонстративными⁵¹. Однако принципиального значения формулировке правила аддитивности Трифонов и его ученики не придавали, продолжая иногда пользоваться только молярными долями⁵³⁻⁵⁵.

В то же время, некоторые исследователи⁶⁹ при построении диаграмм показателей преломления выражали состав в *весовых* долях (или процентах), формулируя правило аддитивности в виде

$$n = n_1 P_1 + n_2 P_2 \quad (1.5)$$

и рассматривая отклонения от аддитивности

$$\Delta n(P) = n_{\text{эксп}} - n_1 P_1 - n_2 P_2 \quad (1.6)$$

С точки зрения логики научного творчества весьма любопытно, что Пушин, в первых работах^{15, 16} рассматривавший величины $\Delta n(N)$, в третьей статье¹⁷ без всяких комментариев перешел к построению диаграмм $n(P)$ и истолкованию отклонений от аддитивности $\Delta n(P)$. В многочисленных последующих работах белградской школы^{18, 20-28, 30-40} опять фигурировали диаграммы $n(N)$ и лишь иногда^{19, 29} употреблялись величины $n(P)$ наряду с $n(N)$. Не умея объяснить несоответствие формы кривых $n(N)$ и химического характера исследуемых систем, Пушин в таких случаях просто изменял абсциссы диаграмм показателей преломления таким образом, чтобы получилась желаемая форма кривых, согласующаяся с другими сведениями о поведении компонентов.

С аналогичным несоответствием встретились и английские исследователи⁵⁶: в типичной эвтектической системе уксусная кислота — хлорбензол наблюдались очень *значительные положительные* отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$, в несколько раз превосходившие величины $\Delta n(N)$ иррациональных систем *p*-толуидин — *o*-хлорфенол и *p*-толуидин — *p*-хлорфенол.

В 1939 г. Трифонов и Александров⁴⁶ обработкой большого числа литературных и собственных данных доказали, что положительные значения $\Delta n(N)$ в системах из невзаимодействующих ассоциированных компонентов — явление весьма распространенное. Ими было указано свыше 40 систем такого типа, имевших вогнутые к оси составов кривые $n(N)$ вместо выпуклых, требуемых классификацией Аносова. Аносов^{13, 14} признал неопределенность III класса своей классификации и невозможность отличить по виду изотерм $n(N)$ системы из невзаимодействующих ассоциированных компонентов с положительными $\Delta n(N)$ от типичных иррациональных систем. При этом оставалось неясным, в каких случаях системы с ассоциированными компонентами дают положительные значения $\Delta n(N)$, а в каких — отрицательные. Трифонов и Александров⁴⁶ высказали предположение о существовании двух типов ассоциации молекул компонентов. Некоторые другие авторы^{63, 70} пытались связать положительный знак $\Delta n(N)$ со сжатием при смешении компонентов, однако, как будет показано в главе 3, такое толкование ошибочно.

Рассматривая историю применения рефрактометрии к изучению поведения компонентов в органических системах, приходится констатиро-

вать большое число необъясненных противоречий, которые надо считать следствием чисто эмпирического подхода к вопросу и пренебрежения теорией удельных и молекулярных рефракций.

Изучение цитированных работ приводит к убеждению в необходимости пересмотра основных положений рефрактометрического метода физико-химического анализа и более строгого его обоснования. В следующих главах излагаются результаты исследований в этом направлении, проводившихся с 1951 г.⁷¹⁻⁷⁹.

2. ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Из приведенного выше обзора литературы видно, что заключения о характере взаимодействия компонентов органических систем по форме кривых показателей преломления делались чаще всего на основе направления выпуклости кривых, т. е. на основании *знака отклонений от аддитивности*. При этом, в подавляющем большинстве работ 9-16, 18-28, 30-40, 46-65 и основных руководствах^{13, 14} принималась аддитивность $n(N)$ (1.1) и лишь в некоторых случаях допускалась аддитивность $n(V)$ (1.3) или $n(P)$ (1.5). Во всех этих работах обоснованию правила аддитивности не придавалось большого значения и не уделялось необходимого внимания. Между тем, формулировка правила аддитивности имеет принципиальное значение для выводов, основанных на величине отклонений от аддитивности.

Рассмотрим этот вопрос с точки зрения теории удельных рефракций. Для удельной рефракции r предложено множество формул, которые в общем виде могут быть записаны как

$$r = \frac{f(n)}{d}, \quad (2.1)$$

где d — плотность вещества, а $f(n)$ — некоторая функция показателя преломления, вид которой получается различным в зависимости от конкретных физических представлений о преломлении света и о величине внутреннего электрического поля в диэлектрике, действующего на молекулу, окруженную поляризованными молекулами.

Примерами наиболее известных функций $f(n)$ могут служить:

$$f(n) = n - 1 \quad (\text{формула Гладстона — Даля}) \quad (2.2)$$

$$f(n) = n^2 - 1 \quad (\text{формула Ньютона — Лапласа}) \quad (2.3)$$

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{формула Лорентц — Лоренца}) \quad (2.4)$$

$$f(n) = \frac{(n^2 - 1)[2n^2 + 1 + 2\alpha(n^2 - 1)/a^3]}{n^2} \quad (2.5)$$

(α — поляризуемость молекулы, a — ее радиус; формула Бётгера).

Последняя из перечисленных формул содержит характеризующие свойства данной молекулы параметры α и a , что свидетельствует об отсутствии совершенно строгого универсального выражения для удельной рефракции, не зависящего от природы данного вещества.

Правило аддитивности удельных рефракций в двойных системах в общем виде формулируется как

$$r = r_1 P_1 + r_2 P_2 \quad (2.6)$$

или

$$\frac{f(n)}{d} = \frac{f(n_1)}{d_1} P_1 + \frac{f(n_2)}{d_2} P_2 \quad (2.7)$$

Отсюда следует, что

$$f(n) = f(n_1) V_1 + f(n_2) V_2, \quad (2.8)$$

где $V_1 = \frac{dP_1}{d_1}$ и $V_2 = \frac{dP_2}{d_2}$ — объемные доли компонентов смеси.

Таким образом, вне зависимости от выбора функции $f(n)$, эта функция должна быть аддитивна по объемным долям компонентов.

Универсальные функции $f(n)$, согласно современным взглядам⁸⁰, могут только приближенно отвечать условию аддитивности (2.8), хотя и с весьма высокой степенью точности. По экспериментальным данным конца прошлого века, сохраняющим значение до нашего времени^{81, 82}, из универсальных формул (2.2), (2.3) и (2.4) наилучшим образом отвечает условию аддитивности (2.8) формула Гладстона — Даля (2.2). При $f(n) = n - 1$ и $V_1 + V_2 = 1$ (идеальные системы без изменения объема) правило аддитивности (2.8) преобразуется в

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (2.9)$$

Таким образом, показатели преломления идеальных систем аддитивны как функция объемных долей. Поскольку формула Гладстона — Даля, хотя и отвечает экспериментальным данным для жидких систем несколько лучше, чем другие рефракционные формулы, но все же не является вполне строгой и универсальной, постольку и утверждение аддитивности $n(V)$ в идеальных системах также нельзя считать совершенно строгим. Это обстоятельство следует принимать во внимание, но надо сразу же отметить, что существенное значение оно приобретает лишь при истолковании достаточно малых отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$.

Мы видим, следовательно, что правила аддитивности (1.1) и (1.5), фигурирующие в подавляющем большинстве работ по рефрактометрии органических систем, противоречат теории удельных рефракций. Является ли это противоречие существенным не только с принципиальной, но и с практической стороны?

Между отклонениями от аддитивности $\Delta n(N)$, $\Delta n(V)$ и $\Delta n(P)$ (1.2), (1.4) и (1.6) существуют совершенно строгие и универсальные соотношения

$$\Delta n(N) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - N_1) \quad (2.10)$$

и

$$\Delta n(P) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - P_1)^*. \quad (2.11)$$

Следовательно, соотношения между разными формулировками отклонений от аддитивности определяются величиной членов $(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$ и $(n_1 - n_2)(V_1 - P_1)$, с одной стороны, и величинами $\Delta n(V)$, с другой. Различием в формулировках правила аддитивности (1.1), (1.3) и (1.5) можно было бы пренебречь при условиях

$$|(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)| \ll |\Delta n(V)| \quad (2.12)$$

или

$$|(n_1 - n_2)(V_1 - P_1)| \ll |\Delta n(V)| \quad (2.13)$$

Между тем, эти условия как правило не выполняются. Отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ — обычно величины порядка $10^{-2} - 10^{-3}$, а разности $n_1 - n_2$ — порядка $10^{-1} - 10^{-2}$. Расхождения между разными способами выражения концентрации зависят от соотношения свойств компонентов и часто доходят до 10^{-1} . Поэтому члены $(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$ или $(n_1 - n_2)(V_1 - P_1)$ обычно имеют такой же порядок величины, как и $\Delta n(V)$.

Величина и знаки отклонений от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ зависят не только от поведения компонентов смесей, но в равной степени —

* Уравнения (2.10) и (2.11) — частные случаи общей алгебраической формулы отклонений от аддитивности любого свойства Z , рассматриваемого как функция разных способов выражения концентрации X и Y :

$$\Delta Z(Y) = \Delta Z(X) + (Z_1 - Z_2)(X_1 - Y_1).$$

от соотношения их свойств (молекулярных объемов и плотностей). При вполне реальных случаях

$$|(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)| > |\Delta n(V)| \quad (2.14)$$

и

$$|(n_1 - n_2)(V_1 - P_1)| > |\Delta n(V)| \quad (2.15)$$

знак отклонений от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ будет всецело определяться знаками разностей $V_1 - N_1$ и $V_1 - P_1$, т. е. знаки этих отклонений от аддитивности будут в таких случаях зависеть только от соотношения плотностей и молекулярных объемов компонентов, а именно:

$$\text{при } d_2 > d_1, V_1 - P_1 > 0 \text{ и } \Delta n(P) > 0 \quad (2.16)$$

$$\text{и при } d_2 < d_1, V_1 - P_1 < 0 \text{ и } \Delta n(P) < 0 \quad (2.17)$$

$$\text{при } \frac{M_2}{d_2} < \frac{M_1}{d_1}, V_1 - N_1 > 0 \text{ и } \Delta n(N) > 0 \quad (2.18)$$

$$\text{и при } \frac{M_2}{d_2} > \frac{M_1}{d_1}, V_1 - N_1 < 0 \text{ и } \Delta n(N) < 0 \quad (2.19)$$

Из сказанного следует, что отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$, вообще говоря, непригодны для непосредственных заключений о поведении компонентов в растворах. Именно в ошибочной формулировке правила аддитивности показателя преломления (1.1) заключается одна из главных причин многочисленных недоразумений и противоречий, отмеченных в предыдущем разделе. Иллюстрируем это утверждение конкретными примерами.

Упомянутый выше факт обращения знака кривых $n(N)$ в системах с пиридином и хинолином^{30, 32} при переходе от низ-

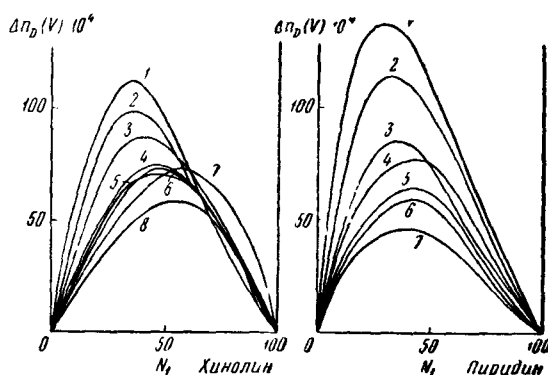


Рис. 2. Отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ в тех же системах, что на рис. 1.

ших к высшим карбоновым кислотам получает очень простое объяснение. Эффект, иллюстрируемый рис. 1, не имеет никакого отношения к ассоциации кислот, а вызывается просто изменением соотношения молекулярных объемов пиридина или хинолина (первые компоненты) и кислот (вторые компоненты). На рис. 2 показаны вычисленные нами кривые $\Delta n(V)$ в этих же системах. Во всех случаях наблюдаются обычные для иррациональных систем положительные отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$.

В смесях с простейшими кислотами $\frac{M_2}{d_2} < \frac{M_1}{d_1}$, т. е. имеет место соотношение (2.18) и положительные члены $(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$, суммируясь с положительными величинами $\Delta n(V)$, дают чрезвычайно высокие величины $\Delta n(N)$. Для высших кислот $\frac{M_2}{d_2} > \frac{M_1}{d_1}$, отрицательные члены $(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$ сначала только уменьшают положительные $\Delta n(V)$, приводят к появлению точек перегиба, а затем — к обращению кривых $n(N)$ в отрицательные. Обращение знака кривых $\Delta n(N)$ в системах с пиридином наступает раньше, чем с хинолином, так как молекулярный объем пиридина значительно меньше, чем хинолина.

Столь же простое объяснение получают значительные положительные отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$, наблюдавшиеся во многих системах с не взаимодействующими ассоциированными компонентами^{46,56}. Они обычно имеют место при $\frac{M_2}{d_2} < \frac{M_1}{d_1}$ и этот факт никакого отношения к характеру ассоциации компонентов не имеет (вопреки предположениям Трифонова и Александрова⁴⁶).

Упомянем также о вытекающем из ошибочной формулировки правила аддитивности (1.1) заблуждении Александрова⁴⁷ и других авторов относительно существования в ассоциированных компонентах прочных молекулярных комплексов, которое было подробно разобрано нами в специальной статье⁷⁸.

При выводе правила аддитивности показателей преломления (2.9) мы исходили из аддитивности удельных рефракций (2.6). Возникает вопрос, можно ли обосновать выбор правила аддитивности прямым экспериментом, независимо от теории удельных или молекулярных рефракций? Утверждая прямолинейную форму изотерм $n(N)$ в идеальных системах, Аносов^{10,12,14} и другие авторы ссылались на результаты исследования некоторых систем, например смесей «изофлюидных» жидкостей⁸³. Эти системы обычно состояли из изомеров с очень близкими показателями преломления и почти совпадающими молекулярными объемами (например, этилбензола и ксилолов). Вследствие этого, члены $(n_1 - n_2)(V_1 - V_1)$ в таких системах были очень малы и правила аддитивности $n(N)$ (1.1) и $n(V)$ (1.3) практически совпадали. Экспериментальные данные по такого рода системам, естественно, не могут служить аргументацией для выбора правила аддитивности показателей преломления.

Чтобы сделать обоснованный выбор между правилами аддитивности (1.1), (1.3) и (1.5) непосредственно на основе экспериментальных данных по показателям преломления, необходимо исследовать нормальные системы, составленные из компонентов, отвечающих условиям:

$$n_1 \gg n_2 \quad (2.20)$$

$$M_1 \gg M_2 \text{ или } M_1 \ll M_2 \quad (2.21)$$

$$d_1 \gg d_2 \text{ или } d_1 \ll d_2 \quad (2.22)$$

$$\frac{M_1}{d_1} \gg \frac{M_2}{d_2} \text{ или } \frac{M_1}{d_1} \ll \frac{M_2}{d_2} \quad (2.23)$$

Кроме того, во избежание ошибочных заключений вследствие случайного выбора систем, необходимо рассмотреть системы со всеми шестью возможными соотношениями свойств компонентов:

$$\text{I. } P_1 > V_1 > N_1 \left(\text{при } M_1 > M_2, d_1 > d_2 \text{ и } \frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2} \right) \quad (2.24)$$

$$\text{II. } P_1 > N_1 > V_1 \left(\text{при } M_1 > M_2, d_1 > d_2 \text{ и } \frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2} \right) \quad (2.25)$$

$$\text{III. } V_1 > P_1 > N_1 \left(\text{при } M_1 > M_2 \text{ и } d_1 < d_2 \right) \quad (2.26)$$

$$\text{IV. } N_1 > P_1 > V_1 \left(\text{при } M_1 < M_2 \text{ и } d_1 > d_2 \right) \quad (2.27)$$

$$\text{V. } V_1 > P_1 > P_1 \left(\text{при } M_1 < M_2, d_1 < d_2 \text{ и } \frac{M_1}{d_1} > \frac{M_2}{d_2} \right) \quad (2.28)$$

$$\text{VI. } N_1 > V_1 > P_1 \left(\text{при } M_1 < M_2, d_1 < d_2 \text{ и } \frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2} \right) \quad (2.29)$$

Результаты произведенного нами исследования всех этих шести типов систем⁷¹ представлены на рис. 3. Из этого рисунка ясно видно, что принимавшиеся ранее правила аддитивности (1.1) и (1.5) являются ложными.

В нормальных системах отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ могут быть очень значительными, доходя до 0,02—0,03, причем весьма существенно, что величина и знак этих отклонений находятся в совершенно отчетливой зависимости от неравенств (2.24—29) и, следовательно, определяются соотношением молекулярных объемов и плотностей компонентов, а не поведением их в смесях. Значения $\Delta n(N)$ положительны в системах 1, 3, 5, где $\frac{M_1}{d_1} \gg \frac{M_2}{d_2}$, и отрицательны в системах 2, 4 и 6 с $\frac{M_1}{d_1} \ll \frac{M_2}{d_2}$.

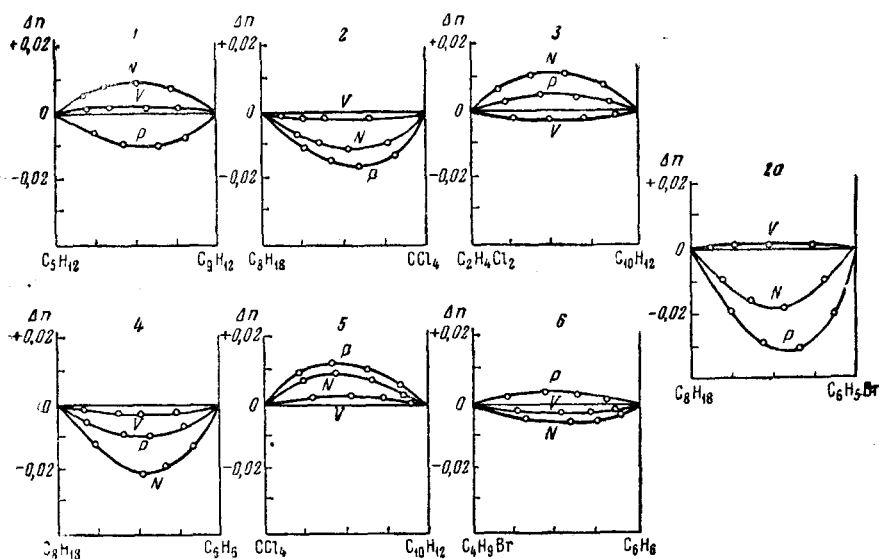


Рис. 3. Отклонения показателей преломления от аддитивности при выражении состава в молярных N , весовых P и объемных V долях в нормальных системах, отвечающих условиям (2.20—23)

1 — мезитилен — n -пентан, 2 — четыреххлористый углерод — 2,2,4-триметилпентан, 2а — бромбензол — 2,2,4-триметилпентан, 3 — тетралин — дихлорэтан, 4 — бензол — 2,2,4-триметилпентан, 5 — тетралин — четыреххлористый углерод, 6 — бензол — бромистый n -бутил.

Нумерация систем соответствует неравенствам I—VI (2.24—29)

Наименьшие отклонения от аддитивности во всех рассматриваемых случаях наблюдаются при выражении концентрации в объемных долях, что соответствует правилу аддитивности (2.9). В отличие от $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$, отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ с соотношениями (2.24—29) не связаны и обусловлены отклонениями от идеальности, проявляющимися, в частности, в изменении объема при смешении. Независимость $\Delta n(V)$ от соотношения свойств компонентов особенно наглядно иллюстрируется сравнением систем четыреххлористый углерод — 2,2,4-триметилпентан и бромбензол — 2,2,4-триметилпентан. Обе системы представляют II случай соотношения свойств компонентов (2.25). В соответствии с этим, кривые $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ располагаются совершенно аналогично, однако, в первой системе, где наблюдается расширение, значения $\Delta n(V)$ отрицательны, а во второй (со сжатием) — положительные.

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ АДДИТИВНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, ПЛОТНОСТЕЙ И УДЕЛЬНЫХ РЕФРАКЦИЙ

Упомянутая только что связь отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$ с изменением объема с физической точки зрения очевидна: показатель

преломления зависит от числа частиц в единице объема и, следовательно, связан с расширением или сжатием системы. Эту связь необходимо изучить подробнее для выяснения возможности характеристики поведения компонентов в растворах по величинам $\Delta n(V)$.

Отклонения показателей преломления от аддитивности во всех органических системах (кроме нескольких рациональных) не превышают 1,0—1,7% n , а изменение объема также не превышает нескольких процентов, поэтому для установления интересующего нас соотношения мы вправе воспользоваться дифференцированием общего выражения для удельной рефракции (2.1) и заменить дифференциалы конечными приращениями. В общем случае, когда система неидеальна и имеют место и отклонения удельной рефракции от аддитивности и изменение объема, имеем:

$$\Delta f(n) = r\Delta d + d\Delta r. \quad (3.1)$$

Как частный случай (3.1) при пользовании формулой Гладстона — Дала $f(n) = n - 1$, получим:

$$\Delta n = r\Delta d + d\Delta r. \quad (3.2)$$

При этом, конечно, под отклонениями от аддитивности Δn , Δd и Δr подразумеваются отклонения от физически-обоснованных, а не произвольных правил, т. е. величины $\Delta n(V)$, $\Delta d(V)$ и $\Delta r(P)$. Более точная запись соотношения (3.2) имеет, следовательно, вид:

$$\Delta n(V) = r\Delta d(V) + d\Delta r(P), \quad (3.3)$$

где $r = (n - 1)/d$.

Следует заметить, что частное выражение (3.3) совершенно такое же строгое, как и общее (3.1). Приближенный характер формулы Гладстона — Дала проявится лишь в том, что величина Δr в (3.3) будет включать два эффекта: отклонения от аддитивности из-за неидеальности системы и отклонения вследствие неточности аддитивности функции Гладстона — Дала.

Простое соотношение (3.3) позволяет сделать ряд весьма важных выводов о причинах отклонений от аддитивности показателей преломления и связи их с химическими и физическими процессами в растворах.

Прежде всего, из соотношения (3.3) ясно видно, что между отклонениями от аддитивности показателей преломления и плотностей совсем не обязательно должна соблюдаться однозначная зависимость, как это утверждал Пульфрих⁶⁷ и ряд авторов вплоть до нашего времени. Знак $\Delta n(V)$ определяется знаком изменения объема $\Delta v = -\Delta d/d^2$ только при условии, что Δr достаточно малы и

$$|d\Delta r| < |r\Delta d|. \quad (3.4)$$

Условие (3.4) действительно выполняется в нормальных системах, а также у большого числа систем с ассоциированными и взаимодействующими компонентами. Поэтому в системах со сжатием $\Delta n(V)$ обычно положительны, а при расширении — отрицательны*. Однако это отнюдь не строгое правило и при невыполнении условия (3.4) вполне возможны случаи, когда сжатие будет сопровождаться отрицательными отклонениями $\Delta n(V)$, а расширение — положительными. Экспериментальное подтверждение такого вывода было дано на ряде примеров, часть которых мы приведем немного ниже, в связи с вопросом о характеристике взаимодействия компонентов по знаку $\Delta n(V)$.

* Речь идет о величинах $\Delta n(V)$. Отклонения $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ с изменением объема, вообще говоря, не связаны однозначной зависимостью. Попытки утверждать такую связь^{68,70} несостоятельны.

Из соотношения (3.3) вытекает очень важное следствие об отсутствии определенной зависимости между знаками $\Delta n(V)$ и характером взаимодействия компонентов. Действительно, положительные отклонения $\Delta d(V)$, как известно, не всегда связаны с образованием соединений, а отрицательные $\Delta d(V)$ — не обязательно вызываются диссоциацией ассоциированных компонентов (14, стр. 151). Изменение объема может наблюдаться и при смешении нормальных, не взаимодействующих химически жидкостей вследствие неравенства внутренних давлений и коэффициентов сжимаемости компонентов⁸⁴, а также — вследствие чисто-геометрического эффекта упаковки частиц разной формы и величины.

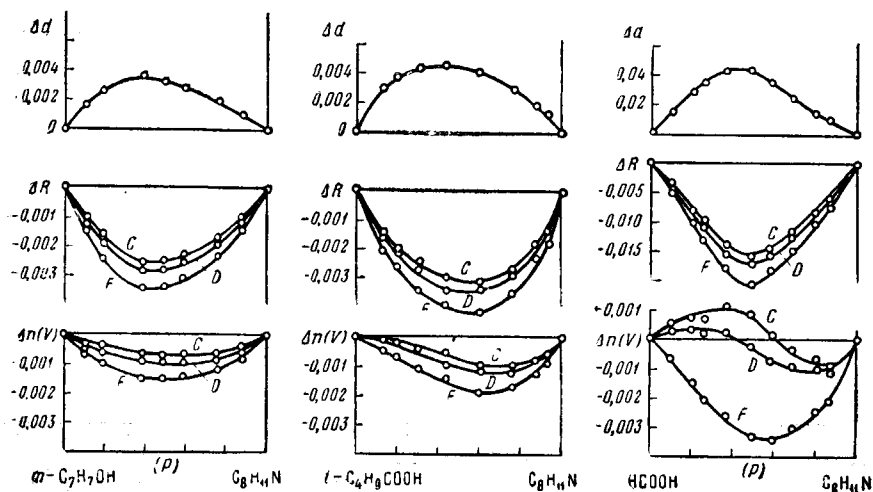


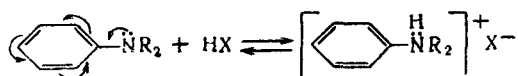
Рис. 4. Отрицательные отклонения от аддитивности показателей преломления $\Delta n(V)$ в иррациональных системах диметиланилин — *m*-крезол, диметиланилин — изовалериановая кислота и диметиланилин — муравьиная кислота; для красных C, желтых D и голубых F лучей

С другой стороны, отклонения от аддитивности рефракций $\Delta r(P)$ или $\Delta Mr(N)$ при образовании в системе химических соединений совсем не обязательно должны быть положительными, а могут быть и отрицательными. Например, молекулярные соединения фенолов с ароматическими аминами обнаруживают депрессию молекулярной рефракции⁸⁵.

Изложенные соображения приводят к заключению, что вопреки убеждениям предыдущих исследователей, можно ожидать появления отрицательных изотерм показателей преломления и в системах с ясно выраженным химическим взаимодействием компонентов. При этом, отрицательные значения отклонений от аддитивности показателей преломления могут быть вызваны именно образованием соединений, а не ошибочной формулировкой правила аддитивности (как в работах Матавули^{30,40}) и не противоположным эффектом распада ассоциированных молекул. Это утверждение, противоречащее мнению предыдущих исследователей, нуждалось в экспериментальной проверке.

Произведенная нами обработка литературных данных для большого числа (свыше 150) двойных систем и эксперименты с не изученными ранее системами показали, что отрицательные кривые $n(V)$ действительно встречаются и в типичных иррациональных системах. Они были обнаружены в смесях диметиланилина с кислотами: муравьиной, изомасляной, изовалериановой и *m*-крезолом. Результаты исследования трех упомянутых систем, представленные на рис. 4, демонстрируют причины появления отрицательных изотерм $n(V)$. Во всех трех слу-

чаях, как обычно в иррациональных системах, происходит сжатие ($\Delta d(V) > 0$). При таком условии отрицательные значения $\Delta n(V)$ могут согласно (3.3) наблюдаться только в том случае, если $\Delta r < 0$ и $|r\Delta d| < |d\Delta r|$. Именно такие соотношения имеют место в рассматриваемых системах. Значительные отрицательные отклонения Δr , с которыми здесь связано появление отрицательных изотерм $n(V)$, являются прямым следствием химического взаимодействия компонентов. Как уже отмечалось, для случая образования молекулярных соединений ароматических аминов с фенолом было доказано снижение молекулярной рефракции по сравнению с аддитивной⁸⁵. Такая депрессия молекулярной рефракции связана с гипсохромным смещением полос поглощения аминов под действием кислот. С точки зрения современных представлений о связи молекулярной рефракции и электронных спектров со строением органических веществ, подобные эффекты у ароматических аминов вполне понятны. Имеющаяся у ароматических аминов p - π -сопряженная система, с которой связаны экзальтации рефракции и bathохромные сдвиги полос поглощения, уничтожается при внедрении протонов в электронные оболочки атомов азота. Поляризуемость электронов, оказывающихся в поле положительного заряда, уменьшается, что и приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения и значительным отрицательным отклонениям молекулярной (или удельной) рефракции от аддитивности:



С вышеизложенным толкованием происхождения отрицательных изотерм $n(V)$ в иррациональных системах хорошо согласуются результаты сравнения смесей с разными аминами. В таблице приводятся максимальные (по абсолютной величине) значения отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$ в 9 системах типа амин — кислота. Нетрудно видеть, что в системах с анилином имеют место большие положительные отклонения $\Delta n(V)$, типичные для систем с образованием химических соединений. В системах с метиланилином отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ значительно меньше и изотермы $n(V)$ хотя и положительны, но не отличаются от изотерм нормальных систем⁷⁶. Наконец, в смесях с диметиланилином знак кривых $n(V)$ становится «аномальным» и они обращаются выпуклостью к оси состава. Сила оснований возрастает в ряду: анилин, метиланилин, диметиланилин. В этом же порядке, по-видимому, убывает степень ассоциации: такой фактор ассоциации как водородная связь в диметиланилине отсутствует. Поэтому, если исходить из обычного допущения¹⁴, что образование соединений проявляется в положительных отклонениях от аддитивности (тем более значительных, чем сильнее взаимодействие), а распад ассоциированных компонентов приводит к противоположному эффекту, то следовало бы ожидать соотношений, как раз обратных наблюдаемым в действительности. В свете новых взглядов соотношения в этих системах вполне

ТАБЛИЦА

Максимальные (по абсолютной величине) отклонения показателей преломления от аддитивности в смесях ароматических аминов с кислотами

Основание	Максимальные значения $\Delta n_D^{20}(V) \cdot 10^4$ в системах с кислотами		
	муравьиной	изомасляной	изовалериановой
Анилин	+218	+78	+76
Метиланилин	+46	+27	+30
Диметиланилин	+2 } -11 }	-17	-11

* Изотерма $n_D^{20}(V)$ положительно-отрицательная (см. рис. 4)

понятны. Являясь прямым следствием образования соединений, отрицательные отклонения $\Delta n(V)$ появляются именно в смесях с наиболее основным диметиланилином, имеющим к тому же наибольшую экзальтацию молекулярной рефракции, снижающуюся при солеобразовании. У более слабого основания метиланилина отклонения Δr меньше и преобладающим оказывается эффект сжатия.

Из рассмотренных систем заслуживает особого внимания система диметиланилин — муравьиная кислота, где мы встречаемся с фактом зависимости формы кривых показателей преломления от длины световой волны. Наблюдаемые здесь отклонения r от аддитивности увеличиваются при переходе от красной к фиолетовой части спектра, будучи связанными с гипсохромным сдвигом полос поглощения в близком ультрафиолете при взаимодействии с кислотой. Для удаленных от ультрафиолетовой области красных лучей S отклонения r от аддитивности сравнительно невелики, противоположный эффект сжатия на большей области концентраций является преобладающим и кривая $n_D^{20}(V)$ имеет S-образную форму, изменяя знак. Для желтых лучей D получается совершенно аналогичная картина, но вследствие возрастания Δr , отрицательный участок кривой $n_D^{20}(V)$ значительно увеличивается. Для голубой линии F значения Δr уже настолько велики, что кривая $n_F(V)$ оказывается отрицательной при всех концентрациях и неотличима от аналогичных кривых смесей не взаимодействующих компонентов.

Итак, мы видим, что между характером взаимодействия компонентов и величинами отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$ нет простой и однозначной зависимости. Согласно (3.3), нельзя ожидать также строгого соответствия между знаками $\Delta n(V)$, $\Delta r(P)$, $\Delta d(V)$ или $\Delta v(P)$.

4. ЗАМЕЧАТЕЛЬНЫЕ ТОЧКИ НА ДИАГРАММАХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Кроме отклонений от аддитивности, для суждения о взаимодействии компонентов двойных и более сложных систем в физико-химическом анализе используются замечательные точки на диаграммах состав — свойство. Из различных видов замечательных точек в работах по рефрактометрическому методу физико-химического анализа до самого последнего времени фигурировали лишь сингулярные точки и точки максимума.

Сингулярные (дальтоновские) точки относятся к наиболее хорошо изученным разновидностям замечательных точек химических диаграмм. Они появляются, если в системе образуется прочное, не

диссоциирующее на компоненты соединение, и точно отвечают составу этого соединения. Существенно, что ни положение сингулярной точки, ни самый факт ее существования не зависят от способа выражения состава. Наблюдавшиеся до сих пор в двойных органических системах сингулярные точки являются так называемыми *угловыми* точками, т. е. точками пересечения двух ветвей кривой (см. рис. 5).

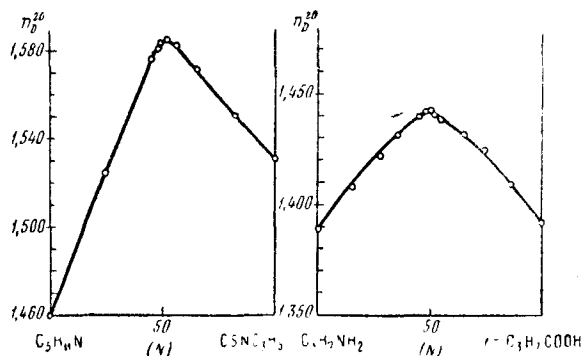
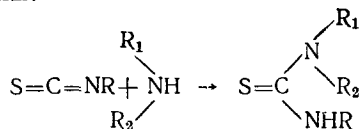
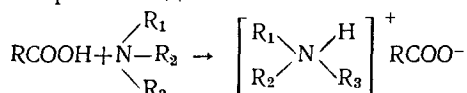


Рис. 5. Примеры сингулярных диаграмм показателей преломления (системы: пиперидин — аллиловое горчичное масло¹⁰ и пропиламин — изомасляная кислота³¹)

Разнообразие изученных двойных систем с сингулярной точкой на кривых показателей преломления невелико. Все они относятся к системам с взаимодействием типа $A+B=C$. Излюбленным примером таких «рациональных» органических систем в работах школы Н. С. Курнакова служат комбинации первичных или вторичных аминов с изотиоцианатами, в которых уже на холоду образуются прочные (практически не распадающиеся на компоненты) весьма склонные к переохлаждению замещенные тиомочевинны:



Другим примером жидких систем с сингулярными диаграммами показателей преломления могут служить некоторые системы типа алифатический амин — карбоновая кислота, в которых образуются легкоплавкие и склонные к переохлаждению аммониевые соли ^{31,33}:



(R_1 и $\text{R}_2 = \text{H}$ или алкил; R и $\text{R}_3 = \text{алкил}$)

Необходимо отметить, что сингулярные диаграммы показателей преломления в двойных системах представляют интерес преимущественно как иллюстративный материал для характеристики особенностей диаграмм свойство — состав. Для органической химии исследованные до сих пор сингулярные кривые показателей преломления практически дали мало: образование тиомочевин и аммониевых солей — давно и хорошо изученные типичные реакции аминов.

Максимумы на кривых показателей преломления явились первыми из замечательных точек, на которые было обращено внимание в связи с взаимодействием компонентов¹. Появление их считалось доказательством образования соединений. При этом, положение максимума иногда считалось отвечающим составу образующегося в системе соединения⁸⁶, хотя имелись указания, что максимумы n заметно смещены в сторону компонента с большим показателем и не должны использоваться для выводов о составе соединений. Хотя максимумы показателей преломления известны очень давно, условия их возникновения были рассмотрены лишь несколько лет назад⁷⁴. На другие виды замечательных точек изотерм показателей преломления — точки минимума и точки перегиба внимание было обращено только недавно^{73, 75}.

Рассмотрим сначала в общем виде условия появления экстремумов показателей преломления. Для отклонений от аддитивности функции $f(n)$ (2.8) имеем выражение

$$\Delta f(n) = f(n)_{\text{эксп}} - f(n_1)V_1 - f(n_2)V_2 \quad (4.1)$$

Условие экстремумов функции $f(n)$ получим, дифференцируя это выражение по концентрации V_1 и приравняв $df(n)/dV_1$ нулю:

$$\frac{\partial}{\partial V_1} \Delta f(n) = f(n_2) - f(n_1) \quad (4.2)$$

Полученное уравнение является условием экстремумов $f(n)$; нас, однако, интересуют экстремумы на изотермах n . Для решения этого вопроса нет необходимости делать выбор наилучшей из предложенных формул удельной (молекулярной) рефракции, так как ни для упомянутых нами выражений функции $f(n)$ (2.2—5), ни для других предлагавшихся рефракционных формул, производная $\partial f(n)/\partial n$ не обращается в нуль ни при каких реальных условиях. Следовательно, $\frac{\partial f(n)}{\partial V} = 0$ толь-

ко в том случае, когда $\frac{\partial n}{\partial V} = 0$. Таким образом, экстремумам $f(n)$ обязательно соответствуют экстремумы n и, если условие (4.2) соблюдается, то на кривых показателей преломления должны наблюдаться максимумы или минимумы.

Условие (4.2) требует лишь определенного соотношения между численными значениями показателей преломления компонентов n_1 и n_2 и величиной производной отклонений от аддитивности $\frac{\partial}{\partial V_1} \Delta f(n)$. Каких-либо ограничений в связи с причинами отклонений от аддитивности $\Delta f(n)$ условие (4.2) не содержит. Однако отклонения от аддитивности (4.1) совсем не обязательно связаны с возникновением в системе новых молекул и могут быть вызваны чисто физическими (или даже геометрическими) эффектами изменения объема. Из сказанного следует, что экстремумы показателей преломления могут иметь место 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 и их положение, можно получить, применяя хорошо удовлетворяющую требованию аддитивности функцию Гладстона — Дала (2.2) и рассматривая простейший случай, когда зависимость показателя преломления от концентрации аппроксимируется уравнением параболы $n = a + bV + cV^2$, и, следовательно,

$$\Delta n(V) = KV_1(1 - V_1) \quad (4.3)$$

где K — постоянная для данной системы величина.

В этом случае (4.2) преобразуется в

$$V_e = \frac{1}{2} + \frac{n_1 - n_2}{2K} \quad (4.4)$$

где V_e — концентрация первого компонента, соответствующая экстремальному значению n ; n_1 и n_2 — показатели преломления компонентов.

В нормальных системах, где выполняется условие (3.4), знак постоянной K будет определяться изменением объема в системе. Если $K > 0$ (сжатие), в системе будет иметь место максимум, а при $K < 0$ (расширение) — минимум показателя преломления.

Из соотношения (4.4) видно, что при данном значении K максимум n будет располагаться тем ближе к компоненту с большим n , а минимум — тем ближе к компоненту с меньшим n , чем больше разность показателей преломления компонентов.

Принимая во внимание очевидное соотношение $0 < V_e < 1$, находим, что в случае (4.3) условием появления экстремумов n является

$$|n_1 - n_2| < |K| \quad (4.5)$$

Изучение экспериментальных данных по показателям преломления нормальных систем и наблюдающемуся в них изменению объема приводит к заключению, что величина K может достигать до 0,02. Таким образом, появления экстремумов n в нормальных системах можно ожидать в тех случаях, когда компоненты имеют достаточно близкие показатели преломления: $|n_1 - n_2| < 0,02$.

Руководствуясь этими соображениями, удалось обнаружить экстремумы показателей преломления в смесях углеводородов и галогенпроизводных, обычно причисляемых к нормальным системам⁷⁴. Более подробно изученная система циклогексилбромид — этилбензол может служить яркой иллюстрацией сформулированного выше правила смещения экстремумов в зависимости от соотношения свойств (показателей пре-

ломления) компонентов. Циклогексилбромид 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 — циклогексилбромид (рис. 6). В то же время величина K (4.3) мало зависит от длины волны. В связи с этим и в полном соответствии с (4.4), минимум, находящийся на изотерме n_D^{20} при

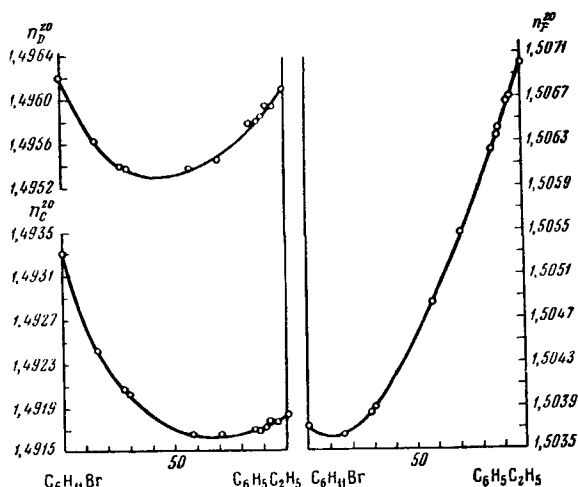


Рис. 6. Положение минимумов показателей преломления в системе этилбензол—циклогексилбромид для красных C , желтых D и голубых F лучей

43 объемн. % этилбензола, оказывается для n_C^{20} смещенным в сторону этилбензола (66%), а для n_F^{20} наоборот — в сторону циклогексилбромида (10% $C_6H_5C_2H_5$). При более коротких длинах волн $n_1 - n_2$ будет еще больше и минимум n в этой системе, вероятно, вообще исчезнет.

Сопоставление 15 известных теперь систем с минимумами n ^{73, 74} показывает, что они содержат как сильно ассоциированные компоненты (кислоты, спирты), так и слабо или неассоциированные (углеводороды и их галогенпроизводные). Ни сам факт наличия минимума n , 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 из употреблявшихся ее формулировок) вообще не обязательно связаны с диссоциацией компонентов.

Точки перегиба остаются наименее изученным видом замечательных точек на диаграммах состав — свойство. 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^{13, 14}. В отличие от сингулярных и экстремальных точек, точки перегиба на кривых свойство — состав могут появляться или исчезать в зависимости от способа выражения состава¹⁴. Поэтому, при рассмотрении точек перегиба выбор правильного способа выражения состава имеет принципиально важное значение.

Точки перегиба на изотермах $n(V)$ были впервые рассмотрены для случая S-образных кривых с переменной знака отклонений от аддитивности^{73, 75}. Условия возникновения положительно-отрицательных изотерм $n(V)$ могут быть достаточно полно выявлены, исходя из указан-

ного выше выражения для отклонений показателя преломления от аддитивности (3.2):

$$\Delta n(V) = r\Delta d + d\Delta r.$$

Поскольку Δr и $d\Delta r$ не бывают очень велики по сравнению с $r\Delta d$, практический интерес представляют два случая: 1) когда отклонения удельной рефракции от аддитивности практически равны нулю; 2) когда члены $r\Delta d$ и $d\Delta r$ одного порядка величины.

В первом случае, как уже указывалось в предыдущем разделе, знак $\Delta n(V)$ должен быть идентичен знаку отклонений плотности от аддитивности и противоположен знаку изменения объема. Стало быть, в системах, где достаточно хорошо выполняется условие аддитивности r , положительно-отрицательные изотермы $n(V)$ могут и должны иметь место только в том случае, если знак Δd и Δv изменяется в зависимости от концентрации компонентов.

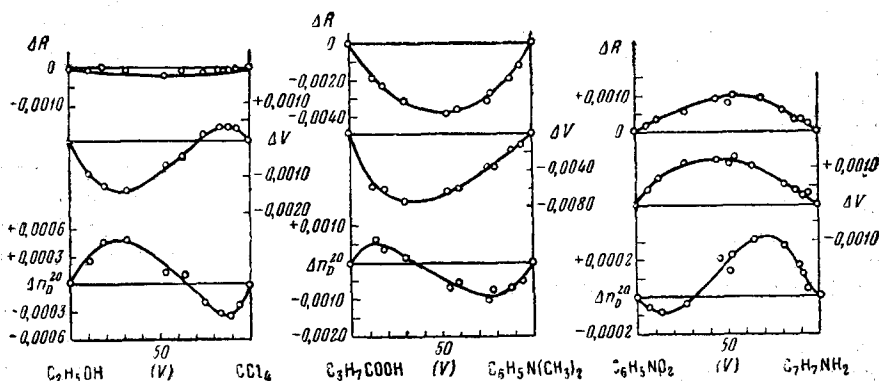


Рис. 7. Три случая возникновения положительно-отрицательных изотерм $n(V)$ (системы этиловый спирт — четыреххлористый углерод, диметиланилин — масляная кислота и *m*-толуидин — нитробензол)

Во втором (более общем) случае, 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 достаточно, 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. Все же удалось экспериментально подтвердить все три разобранные выше возможности возникновения положительно-отрицательных изотерм $n(V)$, которые показаны на рис. 7⁷⁵.

Случай S-образных изотерм $n(V)$ в системах со сжатием при всех концентрациях и значительными отрицательными отклонениями r от аддитивности относительно более распространенный. Он реализуется обычно в иррациональных системах типа основание — кислота с ароматическими или гетероциклическими основаниями, сильно поглощающими в близком ультрафиолете. Однако положительно-отрицательные изотермы $n(V)$ встречаются не только в иррациональных системах⁷⁵, а потому точки перегиба на кривых n нельзя считать достаточным признаком образования в системе химических соединений.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗОТЕРМ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Классификация изотерм показателей преломления, предложенная Аносовым^{12, 13, 14}, предполагает выражение состава в молярных долях (процентах). Неправильный выбор этого параметра является одной из основных причин непригодности указанной классификации и несоответствия ее (за исключением IV класса сингулярных диаграмм) фактически наблюдаемым соотношениям.

Другая причина недостаточности классификации Аносова заключается в ошибочном допущении однозначной зависимости величины отклонений от аддитивности, от характера поведения компонентов (образование соединений, якобы, может сопровождаться лишь положительными отклонениями от аддитивности).

Третья причина ошибок, допущенных в прошлом при истолковании формы изотерм показателей преломления, состоит в полном пренебрежении всеми факторами, влияющими на величину отклонений показателей преломления от аддитивности, за исключением чисто химических причин. Всякое отклонение от аддитивности (притом ошибочно формулируемой) приписывалось возникновению в системе новых молекул и отнеслось либо за счет соединения компонентов, либо за счет распада ассоциированных молекул на более простые.

Новая классификация диаграмм показателей преломления⁷² для физико-химического анализа двойных систем основывается на изложенных в предыдущих разделах выводах о форме кривых показателей преломления и на результатах обработки экспериментальных данных почти для 200 органических систем.

В основу классификации всех несингулярных кривых кладется величина отклонений от аддитивности по *объемным* долям компонентов $\Delta n(V)$. Поскольку существовавший ранее качественный подход к характеристике формы несингулярных кривых по направлению выпуклости (знаку отклонений от аддитивности) явно недостаточен для сколь-нибудь определенной дифференциации систем по их физико-химической природе, необходимо использовать в качестве одного из классификационных признаков хотя бы грубую количественную характеристику величины отклонений от аддитивности.

Изучение имеющихся экспериментальных данных показывает, что в нормальных системах и системах с ассоциированными компонентами, не образующими соединений, максимальные отклонения показателей преломления от аддитивности не превышают $+0,007$. Более высокие положительные значения $\Delta n(V)$ встречаются только в системах с ясно выраженным химическим взаимодействием компонентов. Таким образом, высокие значения отклонений от аддитивности $\Delta n(V) > 0,007$ можно считать достаточно убедительным классификационным признаком для отнесения исследуемой системы к числу иррациональных, несмотря на некоторую условность и приближенность этого критерия.

Установить аналогичный критерий для обнаружения ассоциации компонентов не удастся. Очевидно, даже сильная ассоциация компонентов за счет образования водородных связей не получает отчетливого отражения на кривых показателей преломления. Такой вывод согласуется с отрицательными результатами попыток обнаружения водородных связей в двойных системах со спиртами и кислотами по отклонениям от аддитивности молекулярных рефракций⁸⁷⁻⁸⁹.

Из разных видов замечательных точек критериями образования химических соединений могут служить, согласно сказанному в предыдущем разделе, только сингулярные точки и точки максимума. При этом, сам по себе факт наличия несингулярного максимума является убедительным доказательством образования соединения лишь при достаточно большой разнице показателей преломления компонентов

$n_1 - n_2 > 0,02 - 0,03$. В противном случае, доводом в пользу отнесения системы к числу иррациональных должен служить не сам факт наличия максимума n , а его высота, т. е. величина максимального отклонения от аддитивности.

Таким образом, для целей физико-химического анализа следует различать три класса кривых $n(V)$:

Класс I — изотермы, имеющие небольшую кривизну: максимальные значения $\Delta n(V)$ положительны или отрицательны, но не более $+0,007$.

Класс II — изотермы, имеющие сильную выпуклость от оси состава (отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ превышают $0,007$).

Класс III — изотермы с сингулярной точкой (изломом), свойственные системам с образованием недиссоциированных соединений. Так как при переходе от молярных долей к объемным сингулярные точки сохраняются, этот класс полностью соответствует IV классу Аносова.

Большинство двойных жидких систем имеет изотермы $n(V)$ первого типа. Сюда относятся все нормальные системы и системы с не взаимодействующими ассоциированными компонентами, а также — ряд систем с химическим взаимодействием, иногда достаточно сильным, но не проявляющимся отчетливо на кривых $n(V)$. На изотермах класса I могут встречаться точки перегиба, а при близких значениях показателей преломления компонентов ($n_1 - n_2 < 0,02$) могут быть и экстремумы.

К классу II принадлежат системы с сильно выраженным химическим взаимодействием и образованием частично диссоциированных соединений. На изотермах этого класса довольно часто встречаются максимумы, а иногда — точки перегиба*.

Сингулярные точки на диаграммах класса III почти во всех известных случаях (кроме системы уксусный ангидрид — вода) являются точками максимума. Наряду с сингулярными точками могут встречаться и другие замечательные точки, но пока известен только один такой случай — несингулярный максимум в системе уксусный ангидрид — вода.

Как уже отмечалось, в изложенную классификацию укладываются все имеющиеся в литературе экспериментальные данные по рефракции двойных жидких систем.

6. ПРИМЕНЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

Согласно новой классификации, следует разграничивать случаи, когда рефрактометрические данные сами по себе дают достаточно убедительные доказательства образования в исследуемой системе соединений компонентов (кривые II и III классов), и случаи, когда на основе одних только рефрактометрических данных нельзя сделать определенных выводов о поведении компонентов (кривые I класса). К сожалению, именно случай кривых I класса является наиболее распространенным, что существенно ограничивает область самостоятельного применения рефрактометрического метода в физико-химическом анализе. Для изучения систем с малыми отклонениями показателей преломления от аддитивности необходимо привлечение других методов. При этом, однако, нельзя ограничиваться традиционным сравнением формы кривых свойство — состав с эмпирически установленными типами изотерм, и следует по возможности выявлять количественные взаимоотношения между разными свойствами, примером которых может служить уравнение (3.3). Использование этого соотношения при изучении кривых I класса позволяет, в частности, выявить типичные иррациональные системы, в которых образование соединений не находит явного отражения

* Описанный недавно⁹⁰ единственный случай минимума показателя преломления одновременно с довольно высоким максимумом (в системе уксусный ангидрид — азотная кислота) желательнo подтвердить и объяснить.

на кривых показателей преломления из-за противоположного знака и взаимного ослабления эффектов неаддитивности плотностей и удельных рефракций.

В том случае, когда образующиеся в системе соединения весьма непрочны и концентрация их очень мала, едва ли возможно обнаружение их рефрактометрическим методом, ибо влияние ничтожного числа вновь образовавшихся молекул на ход изотерм показателей преломления будет просто незаметно на фоне других эффектов. Примером таких растворов может служить система тетранитрометан — бензол⁷⁷. При смешении этих компонентов появляется довольно интенсивная желтая окраска и спектрофотометрические кривые дают достаточно отчетливое свидетельство образования новых молекул. В то же время диаграммы показателей преломления, несмотря на тесную связь между преломлением и поглощением света, не имеют никаких признаков взаимодействия компонентов. Ввиду низкой концентрации образующихся нестойких комплексов, фактором, определяющим вид изотерм $n(V)$, оказывается не углубление цвета, а наблюдающееся в системе расширение.

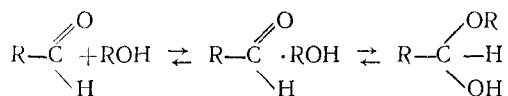
Для заключений о составе образующихся соединений можно использовать положение сингулярных точек или максимумов отклонений от аддитивности (на кривых II класса). Надо, однако, учитывать, что положение указанных точек определяется, собственно говоря, не составом соединений, а соотношением стехиометрических коэффициентов уравнений протекающих в системе химических процессов. Так, например, сингулярная точка может находиться при молярном отношении компонентов $I:I$ и при реакции соединения $A+B=C$, и при реакциях двойного обмена $A+B=C+D$. Выводы о составе соединений по положению сингулярных точек или максимумов $\Delta n(V)$, следовательно, могут быть сделаны, если имеются дополнительные сведения или предположения о типе происходящей в системе реакции.

Новая точка зрения характеризуется более обоснованным и значительно более осторожным истолкованием рефрактометрических данных. Изложенные в новых работах⁷¹⁻⁷⁹ взгляды существенно отличаются от основных положений ранее опубликованных работ и во многих случаях приводят к иному истолкованию и иной оценке формы несингулярных диаграмм показателей преломления. Поскольку имевшие ранее место многочисленные попытки отнесения отклонений от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ только за счет взаимодействия или диссоциации компонентов с различными молекулярными объемами и плотностями приходится считать принципиально ошибочными, возникает вопрос о необходимости пересмотра выводов старых работ, сделанных на основе такого истолкования величин $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$ *.

Как уже отмечалось в разделе 2, некоторые выводы предыдущих авторов (например, работы Матавули^{30, 32} и Александрова⁴⁷ о влиянии ассоциации на показатель преломления) оказываются совершенно ошибочными. Ряд прежних данных об образовании соединений в органических системах при пересмотре их с новых позиций кажутся неубедительными. В качестве примера можно привести данные по смесям ацетона с карбоновыми кислотами⁶⁴, которые не могут считаться доказательством образования соединений этих компонентов. Другим примером может служить невысокий максимум n_D в системе пиррол — пиридин⁹⁶, который при близких значениях n компонентов ($n_1 - n_2 = 0,0013$) не может служить доводом в пользу образования соединения, вне зависимости от других данных.

* После опубликования статей^{71, 72}, в которых обращалось внимание на непригодность существовавшей классификации диаграмм показателей преломления и правила аддитивности $n(N)$, ряд авторов^{41-45, 91} перешли к изучению кривых $n(V)$, признав необходимость пересмотра прежних выводов⁴¹. Все же продолжают появляться и работы⁹²⁻⁹⁵, авторы которых получают и толкуют кривые $n(N)$ в духе старых взглядов

В то же время, многие из выводов старых работ, относящихся к системам с достаточно резко выраженным химическим взаимодействием компонентов, сохраняют свое значение. В этой связи следует прежде всего указать на проблему образования полуацеталей в смесях альдегидов со спиртами, в решении которой рефрактометрия сыграла видную роль^{5, 69, 97–99}. Измерение меняющихся во времени показателей преломления этих систем позволило не только доказать сам факт образования полуацеталей, но и выявить механизм процесса, состоящего из двух стадий:



Интересны и достаточно убедительны рефрактометрические данные о взаимодействии уксусной кислоты и ее ближайших гомологов с сильными кислотами — серной, фосфорной и азотной, когда карбоновые кислоты функционируют как основания^{35, 36, 40, 41, 51}.

Сохраняет свое значение большинство наблюдений о взаимодействии аминов с фенолами и карбоновыми кислотами.

Образование гидратов органических соединений во многих водных растворах также прослеживается по кривым показателей преломления. Однако в данном случае применявшиеся ранее диаграммы $n(N)$ дают, если не всегда совершенно ошибочное, то, как правило, очень сильно искаженное представление о гидратообразовании. Из-за гораздо меньшего, чем у органических соединений, молекулярного объема воды отклонения от аддитивности $\Delta n(N)$ приобретают чрезвычайно большие значения, отнюдь не соответствующие действительному эффекту гидратации.

* *
*

Подводя итоги обсуждению принципов применения рефрактометрии для изучения взаимодействия компонентов жидких систем, можно следующим образом охарактеризовать перспективы рефрактометрического метода в рассмотренной нами области. Не принадлежа к числу чувствительных методов исследования межмолекулярных взаимодействий, рефрактометрия позволяет обнаружить только сравнительно сильное химическое взаимодействие с образованием довольно прочных соединений. При исследовании систем, где такое взаимодействие имеет место, рефрактометрия может быть весьма полезной, сохраняя самостоятельное значение, наряду с другими методами. Принимая во внимание ее доступность, техническую простоту и высокую точность, применение рефрактометрии в этой сфере следует считать вполне целесообразным. Однако при современном состоянии наших знаний об удельной и молекулярной рефракции приходится признать рефрактометрию мало перспективной для изучения взаимодействий, не сопровождающихся глубоким изменением структуры и поляризуемости большого числа молекул.

Учет этой особенности рефрактометрии позволит избежать повторения прежних ошибок и появления работ, аргументация которых по существу не имеет доказательной силы.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Deville, Ann. Chim., [3], 5, 129 (1842); Pogg. Ann., 57, 267, (1842).
2. C. Fery, C. r., 115, 1309 (1892).
3. J. Verschaffelt, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], 27, 49 (1894).
4. J. Verschaffelt, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], 27, 69 (1894).
5. H. L. De Leeuw, Ztschr. phys. Chem., 77, 284 (1911).

6. I. F. Homfray, J. Chem. Soc., **87**, 1430 (1905).
7. J. C. Hubbard, Ztschr. phys. Chem., **74**, 207 (1910).
8. R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, 1916, стр. 182—200.
9. А. И. Глазунов, Изв. СПб. Политехнич. ин-та, **21**, 291 (1914).
10. В. Я. Аносов, Изв. ИФХА, **3**, 379 (1926).
11. В. Я. Аносов, Изв. ИФХА, **3**, 454 (1926).
12. В. Я. Аносов, Изв. СФХА, **9**, 255 (1936).
13. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, М.—Л., 1940 (статья В. Я. Аносова, Рефрактометрия двойных жидких систем).
14. В. Я. Аносов, С. А. Погосин, Основные начала физико-химического анализа, гл. V, § 6, М.—Л., 1947.
15. N. A. Puschin, P. G. Matavulj, Zschr. phys. Chem., **158**, 290 (1932).
16. N. A. Puschin, P. G. Matavulj, там же **161**, 361 (1932).
17. N. A. Puschin, P. G. Matavulj, там же, **162**, 415 (1932).
18. N. A. Puschin, P. G. Matavulj, там же, **164**, 80 (1933).
19. Н. А. Пушкин, ЖОХ, **18**, 1278 (1948).
20. Н. А. Пушкин, П. Матавуль, И. И. Рыковский, М. Ненадович, ЖОХ, **18**, 1573 (1948), Гласник хем. друштва **11**, 72, 1940—46.
21. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, там же, **13**, 38 (1948); С. А., **46**, 4298 (1952).
22. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, Гласник хем. друштва, **13**, 45 (1948); С. А., **46**, 4298 (1952).
23. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, там же, **13**, 165 (1948); С. А., **46**, 2894 (1952).
24. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, там же, **13**, 173 (1948); С. А., **46**, 2894 (1952).
25. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, там же, **14**, 41 (1949); С. А., **46**, 4298 (1952).
26. Н. А. Пушкин, П. Г. Матавуль, И. И. Рыковский, там же, **14**, 93 (1949); С. А., **46**, 4298 (1952).
27. Н. А. Пушкин, Дж. Бугарский, там же, **19**, 91 (1954).
28. Н. А. Пушкин, М. Ненадович, там же, **19**, 147 (1954).
29. Н. А. Пушкин, там же, **19**, 267 (1954).
30. П. Матавуль, там же, **10**, 25 (1939).
31. П. Матавуль, там же, **10**, 35 (1939).
32. П. Матавуль, J. Хојман, там же, **10**, 43 (1939).
33. П. Матавуль, J. Хојман, там же, **10**, 51 (1939).
34. И. И. Рыковский, там же, **12**, 118 (1947).
35. П. С. Тутунжич, Дж. Косанович, Гласник Српске Акад. Наука, **4**, 252 (1952).
36. П. С. Тутунжич, Дж. Косанович, Гласник хем. друштва, **18**, 541 (1953).
37. П. С. Тутунжич, Дж. Косанович, там же, **19**, 99 (1954).
38. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **19**, 207 (1954).
39. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **19**, 225 (1954).
40. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **19**, 277 (1954).
41. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, Гласник хем. друштва, **20**, 1 (1955).
42. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **20**, 73 (1955).
43. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **20**, 349 (1955).
44. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **20**, 363 (1955).
45. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович, там же, **20**, 481 (1955).
46. Н. А. Трифонов, Г. К. Александров, Бюл. ВХО им. Менделеева 1939, № 9, 14.
47. Г. К. Александров, ДАН, **27**, 778 (1940).
48. Н. А. Трифонов, К. Н. Коваленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 153.
49. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Трифонов, В. Р. Хачатурьян, ЖФХ, **21**, 503 (1947).
50. Н. А. Трифонов, Х. В. Аврутова. Сообщ. о работах членов ВХО, **1947**, № 1, 21.
51. С. П. Мискиджян, Н. А. Трифонов, ЖОХ, **17**, 1231 (1947).
52. К. Н. Коваленко, Н. А. Трифонов, ЖОХ, **20**, 1131 (1950).
53. Е. Е. Сидорова, Изв. Каз. Фил. АН СССР, сер. хим. № 1, 125 (1950).
54. Ф. Файзуллин, Н. А. Трифонов, Уч. зап. Каз. ГУ, **112**, кн. 4, 139 (1952).
55. Ф. Ф. Файзуллин, Л. С. Драбкина, Л. И. Иванкина, Уч. зап. КазГУ, **113**, кн. 8, 51 (1953).
56. W. R. Burnham, W. M. Madgin, J. Chem. Soc., **1936**, 789.
57. E. Angelescu, C. Fustatiu, Ztschr. phys. Chem., **A177**, 263 (1936).
58. E. Angelescu, C. Hölzsky, Bull. stint. Acad. RPR, **2**, 241 (1950).
59. E. Angelescu, C. Hölzsky, Bul. stint. Acad. RPR. Sect. techn. si chim., **1953**, 565.
60. E. Angelescu, C. Hölzsky, Analele Univ. «C. I. Parhon», Ser. stiint. natur., **9**, 83 (1956).

61. E. Angelescu, C. Holszky, *Analele Univ. «S. I. Parhon», Ser. stiint. natur.*, **11**, 113 (1956).
62. E. Angelescu, C. Holszky, *Analele Univ. «C. I. Parhon», Ser. stiint. natur.*, **12**, 77 (1956).
63. C. Michalewicz, *Roczn. Chem.*, **18**, 718 (1938).
64. R. K. Barua, *J. Indian Chem. Soc.*, **21**, 331 (1944).
65. В. Ф. Усть-Качкинцев, *ЖФХ*, **6**, 67 (1935).
66. М. Усанович, А. Степаньянц, *Изв. Узб. фил. АН СССР*, 1940, № 12, 8.
67. C. Pulfrich, *Ztschr. phys. Chem.*, **4**, 561 (1889).
68. W. MacFarlane, R. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 114.
69. H. Adkins, A. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 499 (1928).
70. В. Удовенко, С. Андриюшенко, *Изв. Узб. фил. АН СССР*, 1940, № 12, 17.
71. Б. В. Иоффе, *ЖОХ*, **23**, 190 (1953).
72. Б. В. Иоффе, *ДАН*, **86**, 713 (1952).
73. Б. В. Иоффе, *ДАН*, **87**, 763 (1952).
74. Б. В. Иоффе, *ДАН*, **93**, 851 (1953).
75. Б. В. Иоффе, *ДАН*, **97**, 855 (1954).
76. Б. В. Иоффе, *ЖФХ*, **29**, 877 (1955).
77. Б. В. Иоффе, Л. С. Лилич, *ЖОХ*, **24**, 81 (1954).
78. Б. В. Иоффе, *Укр. хим. журн.*, **21**, 816 (1955).
79. Б. В. Иоффе, *Руководство по рефрактометрии для химиков*, изд. ЛГУ, 1956.
80. C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*. Elsevier C^o, 1952.
81. Graham-Otto, *Lehrbuch der Chemie*, Bd. I, Abt. 3, Kap. VI. Braunschweig, 1898.
82. F. Eisenlohr, *Spektrochemie organischer Verbindungen*, Stuttgart, 1912, стр. 188.
83. О. В. Моргулева, *ЖРХО*, **46**, 235 (1914).
84. Е. В. Бирон, *Сжатие при смешении нормальных жидкостей*, СПб., 1912.
85. C. A. Buehler, J. H. Wood, D. C. Hull, E. C. Erwin, *J. Am. Soc.*, **54**, 2398 (1932).
86. С. Я. Левитман, Н. Ф. Ермоленко, *ЖОХ*, **18**, 1567, (1948).
87. C. P. Smyth, E. W. Engel, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1736 (1929).
88. A. R. Martin, B. Collie, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2658.
89. R. P. Allard, H. H. Wenzke, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1693 (1934).
90. Т. В. Малькова, *ЖОХ*, **24**, 1157 (1954).
91. К. Н. Коваленко, О. А. Осипов, Н. А. Трифионов, *ЖФХ*, **29**, 685 (1955).
92. П. К. Мигаль, Д. П. Белоцкий, *ЖОХ*, **25**, 1908 (1955).
93. П. К. Мигаль, М. А. Кердиваренко, Л. И. Светкина, Н. Х. Френкель. *Уч. Зап. Кишиневского ун-та*, **27**, 101 (1957).
94. Л. В. Гуськова, *Тр. Ивановского хим.-технол. ин-та*, вып. 5, 16, 1955.
95. K. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, **61**, 932 (1957).
96. S. Vinogradov, R. Linnell, *J. Chem. Phys.*, **23**, 93 (1955).
97. Б. Н. Рутовский, К. С. Забродина, *ЖПХ*, **11**, 302 (1938).
98. J. Lauder, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 729, 734 (1948).
99. F. E. McKenna, H. V. Tartar, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 604 (1953).

Химический ин-т
Ленинградского гос. ун-та