

Б. В. Иоффе

РЕФРАКТО-
МЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
ХИМИИ

Б. В. Иоффе РЕФРАКТО-
МЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
ХИМИИ

Издание второе,
переработанное и дополненное



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение • 1974

Иоффе Б. В.

И75 Рефрактометрические методы химии. Изд. 2-е, пер. и доп., Л., «Химия», 1974.

400 стр., 34 табл., 173 рис., список литературы 1200 ссылок.

Книга представляет собой наиболее полную в мировой литературе сводку приложений рефрактометрии в различных областях химии и важнейших методов измерения показателей преломления с подробными указаниями по технике эксперимента.

Монография предназначена для химиков-исследователей всех специальностей, а также для сотрудников производственных лабораторий химической, нефтяной, пищевой и фармацевтической промышленности, сельскохозяйственных, биологических, санитарно-химических и медицинских лабораторий, где находят применение рефрактометрические методы анализа. Кроме того, книга представляет интерес для физиков, минералогов и кристаллографов, пользующихся рефрактометрией, и инженеров, работающих в области конструирования, производства и эксплуатации промышленных и лабораторных рефрактометров.

Обширная библиография и большое число справочных и вспомогательных расчетных таблиц позволяют использовать книгу в качестве справочника и учебного пособия при прохождении практикумов и курсов физико-химических методов анализа.

Второе издание дополнено последними литературными данными, описанием новейших моделей приборов и содержит специальную главу об автоматических проточных рефрактометрах.

И 20506—033
И 050 (01)—74 33—74

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Рефрактометрические методы широко распространены в самых различных областях химии и сопредельных наук. Им посвящаются специальные главы руководств и монографий по физическим методам исследования, техническому, медицинскому и биохимическому анализу, анализу фармацевтических препаратов и сельскохозяйственных продуктов. Имеется ряд книг, целиком посвященных некоторым приложениям рефрактометрии в структурном анализе, минералогии, микробиологии, а также специальным методам измерения показателей преломления — интерферометрии, иммерсионному методу. Изложение общих основ этих многообразных приложений рефрактометрии представляет интерес не только для химиков, но и для многих других исследователей и инженеров, о чем свидетельствует успех первого издания, ставшего настольной книгой всех пользующихся рефрактометрией и работающих в области производства рефрактометров.

Объединение чрезвычайно разнообразных по назначению и техническому оформлению рефрактометрических методов в одну монографию представляет нелегкую задачу, вероятно, в этом и заключается одна из причин того, что «Рефрактометрические методы химии» продолжают оставаться единственной в мировой научной литературе попыткой изложить все аспекты химических приложений рефрактометрии, включая все основные методы измерения показателей преломления.

При переиздании общая структура книги сохранена, но все разделы дополнены изложением важнейших работ шестидесятых и начала семидесятых годов и сведениями о новых моделях рефрактометров. Одновременно изъяты описания устаревших приборов и большое число ссылок на работы, опубликованные до 1950 г. В связи с возрастающим значением рефрактометрии как средства контроля и автоматизации технологических процессов и повышением интереса к рефрактометрическим детекторам для жидкостной хроматографии написана новая глава о проточных автоматических рефрактометрах.

Характер изложения в главах, посвященных различным методам измерения показателей преломления, не одинаков. Техника измерений на широко распространенных приборах освещается более

подробно, и некоторые важные методические вопросы описаны детальнее, чем в других книгах и заводских инструкциях. Соответствующие главы (особенно VIII, IX и X) могут служить в качестве практических руководств, хотя, разумеется, они не предназначаются для замены прилагаемых к приборам описаний. Изложение более специальных методов (например, в главах VI и XIV) носит характер обзоров, предполагающих обязательное дальнейшее изучение цитируемых первоисточников.

Приведенная в конце книги аннотированная библиография работ по рефрактометрии и ее приложениям содержит около 1200 ссылок, но, конечно, не является исчерпывающей. Ссылки на работы, представляющие исторический интерес, даются в подстрочных примечаниях.

Справочные и расчетные таблицы существенно пополнены. Специально для этого издания вычислены четырехзначные таблицы производной функции Лорентц — Лоренца, а также таблицы для расчета поправок на внутреннее поле, вносимых при спектрополяриметрическом определении конформаций биополимеров.

В подготовке второго издания приняли участие специалисты по отдельным приложениям рефрактометрии: профессор Ленинградского университета В. Б. Татарский (автор главы об иммерсионном методе), сотрудники Института высокомолекулярных соединений АН СССР профессор С. Я. Френкель и канд. физ.-мат. наук П. Н. Лавренко (авторы главы об измерении градиентов показателей преломления). Второй и четвертый параграфы новой главы об автоматических рефрактометрах написаны совместно с научным сотрудником Государственного оптического института Б. И. Молочниковым; им же написан раздел об интерференционно-поляризационном методе в главе XI. При переработке главы XI использован текст первого издания, написанный ст. научным сотрудником ИХС АН СССР Я. И. Рыскиным.

Неоценимая помощь в подготовке текста к переизданию и в дополнении справочных таблиц была оказана канд. хим. наук Ю. П. Арцыбашевой.

Профессор Ленинградского университета *Б. В. Иоффе*

4 апреля 1973 г.

ВВЕДЕНИЕ

Рефрактометрию следует считать старейшим из применяемых в химии оптических методов исследования. Уже в «Оптике» Ньютона имеется истолкование данных о «преломляющей силе» ряда веществ с точки зрения существовавших в то время представлений об их химической природе. Основываясь на величинах показателей преломления и плотности, Ньютон сделал интересные заключения о составе солей, винного спирта и алмаза, родство которого с органическими веществами он угадал задолго до того, как это было доказано химическим путем*.

В середине XVIII в. в связи с проблемой создания ахроматических линзовых систем закономерностями показателей преломления и дисперсии различных веществ интересовались крупнейшие ученые того времени и прежде всего Леонард Эйлер**. Его сыном Иоганном Эйлером (тоже петербургским академиком) была выполнена большая серия измерений показателей преломления ряда жидкостей^{3*}.

Обширная программа физико-химических исследований Ломоносова также включала «опыты о преломлении в жидкостях», производившиеся им в 1756 и последующих годах^{4*}. Среди инструментов, с которыми Ломоносов «приступил к трудному делу соединения химии с физикою и геометрией, был также квадрант, придуманный для определения преломления в химических телах». Над конструкцией и усовершенствованием этого прибора — одного из первых рефрактометров — Ломоносов работал с 1752 по 1762 г.

Интенсивное развитие рефрактометрии как вспомогательного средства химических исследований началось со второй половины XIX в., когда одной из центральных проблем химии стало выяснение зависимости свойств веществ от их состава и строения,

* И. Ньютон. Оптика, пер. акад. С. И. Вавилова, ГИЗ, 1927, стр. 211—216.

** L. Euler. Mém. de l'acad. sci. de Berlin, 10, 200, 1754; 22, 202, 1766; Novi comment. acad. sci. Petrop., 12, 166, 1766/7; Acta acad. sci. Petrop., 1, 174, 1774.

^{3*} J. A. Euler. Mém. de l'acad. sci. de Berlin, 18, 279—342, 1762 (1769).

^{4*} В. Л. Ченакал. Рефрактометр и рефрактометрические методы исследования в работах М. В. Ломоносова. Усп. физ. наук, 42, 41, 1950.

а быстро растущая химическая промышленность потребовала разработки удобных и простых методов технического анализа.

Немалую роль в распространении рефрактометрических методов в это время сыграли работы иенских профессоров Аббе (1840—1905) и Пульфриха (1858—1927), создавших удобные конструкции рефрактометров, широко применяемых и в наше время. Их преемнику Лёве (1874—1955) принадлежит заслуга пропаганды рефрактометрических методов технического анализа, создания для этой цели новых рефрактометров и внедрения в практику химических и промышленных лабораторий интерферометров (с 1910 г.).

В России значение рефрактометрии как средства химического анализа было оценено еще в прошлом веке, и одним из первых пропагандистов применения рефрактометрии выступил профессор Харьковского университета Пильчиков * (1857—1908).

Особая роль рефрактометрии в производстве оптического стекла предопределила то внимание, которое уделялось ей при создании оптической промышленности СССР. Одной из первых проблем основанного в конце 1918 г. Государственного оптического института было систематическое исследование свойств оптических материалов. В связи с этим тщательно изучались и усовершенствовались различные способы точных измерений показателей преломления и их термических коэффициентов. Для производственного контроля оптических стекол, измерения их дисперсии в крайних областях спектра и в пределах полос поглощения были созданы уникальные установки и разработаны оригинальные конструкции специальных приборов **.

Широкому распространению рефрактометрии в качестве одного из важнейших физических методов анализа способствовало исключительно ценное совмещение высокой точности, технической простоты и доступности. Показатель преломления принадлежит к числу немногих физических констант, которые можно измерить с очень высокой точностью и небольшой затратой времени, располагая лишь малым количеством вещества.

Описываемые в этой книге рефрактометры позволяют определять показатель преломления с точностью порядка 10^{-4} — 10^{-5} , т. е. до 0,01% и даже до 0,001% от измеряемой величины. Для этого требуется всего 0,05—0,5 г вещества, а вся процедура измерений сводится к отсчету по шкале и несложному расчету. Применяя интерференционные методы, методы, основанные на смещении изображения, и некоторые другие способы, можно повысить точность рефрактометрических измерений до 10^{-7} — 10^{-8} , а количество необходимого для работы вещества уменьшить до нескольких долей миллиграмма. Время, необходимое для измерения, составляет (в зави-

* Н. Д. Пильчиков. Протоколы заседаний физ.-хим. секции О-ва опытных наук при Харьковском университете за 1881 г., стр. 2, 14, 25.

** А. И. Стожаров. Рефрактометрия в ГОИ. Опт.-мех. пром. № 12, 32, 1968.

симости от типа рефрактометра и требуемой точности) от нескольких минут до нескольких десятков минут.

Измерение показателя преломления дает возможность непосредственно установить концентрацию двухкомпонентных растворов. Для этого используются эмпирические расчетные формулы и графики, так как теоретический расчет показателей преломления растворов с требуемой степенью точности в настоящее время еще невозможен. Сочетание рефрактометрических измерений с определением других физических свойств или с химической обработкой исследуемого вещества позволяет анализировать тройные и более сложные смеси и определять таким образом состав многих важных промышленных продуктов и биологических объектов.

Кроме самого показателя преломления, в химии используется ряд более сложных функций, к которым относятся различные выражения для рефракционной дисперсии и разные виды формул удельной и молекулярной рефракции. Каждая из этих величин имеет свои особенности, которые должны учитываться при ее практическом использовании. Например, рефрактометрический анализ *двойных* систем основывается, как правило, на употреблении показателя преломления, а применение для этой цели рефракционной дисперсии или удельной рефракции практически бесполезно. В то же время дисперсия и удельная рефракция с успехом используются в анализе сложных углеводородных смесей, где измерения одного только показателя преломления недостаточно. Показатель преломления служит важным критерием чистоты вещества, но молекулярная рефракция и дисперсия для этой цели мало пригодны. Однако для рефрактометрического определения строения органических соединений именно эти последние константы особенно удобны.

Молекулярная рефракция непосредственно связана с поляризуемостью ионов и молекул, т. е. со способностью их электронных оболочек деформироваться во внешнем электрическом поле или электрическом поле других ионов и молекул. Деформируемость электронных оболочек, а следовательно, и молекулярная рефракция являются важным критерием, характеризующим многие физические и химические свойства вещества.

У органических соединений обнаруживается закономерное изменение молекулярной рефракции и дисперсии в зависимости от состава и строения в пределах гомологических рядов. Эти закономерности позволяют использовать рефрактометрию для классификации и определения строения органических соединений.

Благодаря простоте и доступности рефрактометрические методы сохранили свое значение в химии до настоящего времени, несмотря на бурное развитие молекулярной спектроскопии и других физических методов определения строения органических соединений.

При всем многообразии и практическом значении рефрактометрических методов химии следует учитывать, что применение их оправдывается лишь в тех случаях, когда они дают не только наиболее простое, но и достаточно обоснованное однозначное решение

поставленной задачи. Так, при изучении комплексообразования в растворах высокая точность рефрактометрических измерений не всегда может компенсировать недостаток наших знаний о сложной зависимости показателя преломления растворов от природы компонентов и их взаимодействия. Хотя ряд исследователей, привлеченных удобством и точностью рефрактометрических измерений, и пытался использовать рефрактометрию для заключений о характере взаимодействия компонентов при образовании растворов, но изучение исходных положений многих из этих работ заставляет считать их выводы недостаточно обоснованными. В области учения о растворах рефрактометрические методы в настоящее время могут претендовать лишь на второстепенную роль вспомогательных средств исследования.

С другой стороны, слабое использование рефрактометрических методов в некоторых специальных областях химии до последнего времени отнюдь не означает их бесперспективности. С развитием науки одни приложения рефрактометрии теряют свое значение, другие, наоборот, быстро распространяются и интерес к ним возникает в совершенно неожиданных сферах применения. Иммерсионный метод измерения показателей преломления, давно уже занимающий центральное место в анализе минералов и горных пород, оказался весьма ценным при микробиологических исследованиях. Интерференционная рефрактометрия стала применяться при изучении плазмы. В самостоятельный раздел современной рефрактометрии выдвинулось измерение производных от показателя преломления — его инкрементов и градиентов, которые используются в основных методах исследования высокомолекулярных соединений. Автоматическая регистрация изменений показателя преломления становится важным методом контроля технологических процессов и привлекает все большее внимание как наиболее универсальный способ детектирования в жидкостной хроматографии.

Важным условием успешного использования рефрактометрических методов является не только целесообразное применение этих методов, но и правильный выбор приборов для измерения преломления света в соответствии с их техническими возможностями. Как ни проста техника рефрактометрических измерений, но действительно точные и надежные результаты может получить только экспериментатор, хорошо знакомый с конструкцией приборов и теорией применяемых методов.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

1. Показатель преломления

Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2 (рис. I, 1), то направление луча изменяется в соответствии с установленным еще в начале XVII в. *законом преломления*. Согласно этому закону, отношение синусов углов падения i_1 и преломления i_2 есть величина постоянная:

$$\sin i_1 / \sin i_2 = n_{21} \quad (\text{I, 1})$$

Константа n_{21} называется *относительным показателем* (или коэффициентом) *преломления* второго вещества по отношению к первому.

Волновая теория света устанавливает простую связь показателя преломления со скоростью распространения световых волн в двух средах v_1 и v_2 :

$$n_{21} = v_1 / v_2 \quad (\text{I, 2})$$

Закон преломления может быть выведен и в рамках корпускулярной (квантовой) теории [1a].

Показатель преломления вещества по отношению к «пустоте» называется *абсолютным показателем преломления*. Из формулы (I, 2) следует, что абсолютный показатель преломления вещества n равен отношению скорости света в пустоте $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек к скорости света в веществе v :

$$n = c / v \quad (\text{I, 3})$$

Относительный показатель преломления n_{21} , согласно (I, 2) и (I, 3), равен отношению абсолютных показателей преломления веществ 1 и 2: *

$$n_{21} = n_2 / n_1 \quad (\text{I, 4})$$

* Принимая во внимание это соотношение, закон преломления (I, 1) можно записать в удобной для запоминания форме:

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (\text{I, 1a})$$

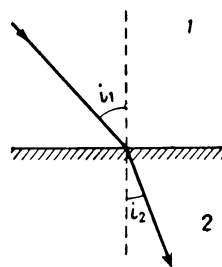


Рис. I. 1. Преломление луча на границе двух прозрачных сред.

При измерении показателей преломления жидких и твердых тел обычно определяются их относительные показатели преломления по отношению к воздуху лабораторного помещения.

Показатели преломления по отношению к воздуху в химической рефрактометрии просто называются *показателями преломления* и обозначаются буквой n (или N). Абсолютные показатели преломления обозначаются буквой n . Соотношение между n и n , согласно определению этих величин и формуле (1, 4), следующее:

$$n = n_{\text{воздуха}} \cdot n \quad (1, 5)$$

Таким образом, для получения абсолютных показателей преломления достаточно умножить определяемые при обычных рефрактометрических измерениях величины n на абсолютный показатель преломления воздуха.

При атмосферном давлении и комнатной температуре $n_{\text{воздуха}} = 1,00027$, следовательно:

$$n = 1,00027n \quad (1, 6)$$

Соотношение (1, 6) — приближенное, так как не учитывает зависимости абсолютного показателя преломления воздуха от давления, температуры и влажности. В подавляющем большинстве случаев, когда не требуется абсолютной точности измерения n , превышающей $1 \cdot 10^{-4}$, такое упрощение вполне допустимо. При очень точных абсолютных измерениях температура и давление воздуха учитываются, а величины n приводятся к нормальному давлению и стандартной температуре воздуха.

Показатель преломления вещества определяется его природой, но зависит также от внешних условий (главным образом от температуры) и от длины волны света. Длину волны указывают подстрочным индексом, а температуру — надстрочным индексом справа. Например, символ n_{480}^{25} означает показатель преломления при 25°C для голубой линии кадмия с длиной волны 480 нм (4800 Å). Вместо длины волны часто употребляемых спектральных линий обычно указывают их буквенные обозначения. Так, например, n_D^{20} , n_C^{20} и n_F^{20} обозначают показатели преломления при 20° для линии D натрия (5893 Å) и линий C и F водорода ($\lambda_C = 6563 \text{ Å}$, $\lambda_F = 4861 \text{ Å}$). Длины волн и обозначения употребляемых в рефрактометрии спектральных линий приведены в табл. I*.

У оптически анизотропных веществ, к которым относится большинство кристаллов (кроме кристаллов кубической системы), наблюдается *двойное лучепреломление* — расщепление преломляющегося луча на два луча, распространяющихся с разными скоростями. При этом у так называемых одноосных кристаллов (гексагональной, тетрагональной и тригональной систем) скорость распространения (а следовательно, и показатель преломления) одного из лучей, на-

* Справочные таблицы (со сквозной римской нумерацией) помещены в конце книги.

зываемого *необыкновенным*, зависит от его направления. В оптически двуосных кристаллах низкой симметрии (ромбической, моноклинной и триклинной систем) скорость распространения обоих преломленных лучей зависит от направления. В связи с этим оптически анизотропные вещества характеризуются двумя экстремальными показателями n_o и n_e (одноосные кристаллы) или тремя показателями n_p , n_m и n_g (двуосные кристаллы). В данном случае индексы o и e относятся к обыкновенному и необыкновенному лучам, а индексы p , g и m обозначают соответственно наименьший, наибольший и промежуточный показатели в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Определение показателей преломления оптически анизотропных веществ широко используется для целей идентификации минералов. Способы их измерения подробно излагаются в специальных курсах кристаллооптики и оптической минералогии*.

2. Зависимость показателя преломления от плотности и поляризуемости вещества. Удельная и молекулярная рефракция

Изменения плотности вещества всегда сопровождаются изменением его показателя преломления. Обычно при увеличении плотности увеличивается и показатель преломления. Теоретические исследования связи между плотностью вещества и его показателем преломления, а также опытные данные приводят к прямо пропорциональной зависимости некоторой функции показателя преломления $f(n)$ от плотности d :

$$f(n) = rd \quad (I, 7)$$

Постоянный коэффициент r , характерный для данного вещества, называют *удельной рефракцией*. В отличие от n и d , удельная рефракция не зависит от внешних условий (температуры, давления) и агрегатного состояния вещества**.

Ньютон, рассматривавший преломление света как следствие притяжения световых частиц веществом, считал, что $f(n) = n^2 - 1$. Математический вывод этой функции был дан Лапласом, и формула удельной рефракции

$$r = \frac{n^2 - 1}{d} \quad (I, 8)$$

называется формулой Ньютона — Лапласа.

Произведенная в начале XIX в. проверка приложимости формулы Ньютона — Лапласа к газам дала вполне удовлетворительные

* См., например, Н. М. Меланхолин. Методы исследования оптических свойств кристаллов, «Наука», М., 1970.

** Точнее — изменяется очень незначительно. Причины этих небольших изменений удельной рефракции вскрываются современными теориями поляризации и дисперсии (см. ниже),

результаты. Однако в 1863 г. Гладстон и Даль показали, что при нагревании жидкостей удельная рефракция Ньютона — Лапласа не остается вполне постоянной. Опытным данным гораздо лучше соответствовало простое уравнение

$$r = \frac{n-1}{d} \quad (I, 9)$$

которое получило распространение под названием формулы Гладстона — Даля.

В 1880 г. Г. А. Лорентц и несколько ранее Л. Лоренц независимо и совершенно различными путями пришли к заключению, что функция $f(n)$ имеет вид $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (I, 10)$$

(формула Лорентц — Лоренца). При этом Лорентц исходил из электромагнитной теории Максвелла и рассматривал связь преломления с собственными частотами колебаний электронов в молекулах. Одновременно была указана возможность получения формулы (I, 10) из теории электрической поляризации диэлектриков Клаузиуса — Мосотти. Благодаря своей теоретической обоснованности формула Лорентц — Лоренца почти вытеснила из употребления другие формулы удельной рефракции. Вместе с тем она в ряде случаев хуже отвечала опытными данным, чем некоторые чисто эмпирические соотношения.

Ввиду большого значения, которое сохраняет формула (I, 10) до нашего времени, рассмотрим подробнее ее обоснование.

Если неполярный диэлектрик поместить в постоянное электрическое поле напряженностью E , то его молекулы поляризуются, приобретая дипольный момент μ_α . Величина μ_α будет пропорциональна напряженности действующего на молекулы внутри диэлектрика поля E_i :

$$\mu_\alpha = \alpha E_i \quad (I, 11)$$

Коэффициент пропорциональности α , характеризующий деформируемость молекулы под действием электрического поля, называется *поляризуемостью*.

Индукцированный дипольный момент μ_α вызывается как смещением электронов относительно ядер атомов (электронная поляризация), так и смещением ядер атомов относительно друг друга (атомная поляризация). Поляризуемость α в уравнении (I, 11) представляет собой среднюю суммарную величину, включающую оба эти эффекта.

Сумма индуцированных дипольных моментов в единице объема диэлектрика называется *диэлектрической поляризацией* P :

$$P = \sum \mu_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k E_i \quad (I, 12)$$

где N_k — число молекул вида k в единице объема; α_k — поляризуемость этих молекул; E_i — действующее на частицы внутреннее поле.

Диэлектрическая поляризация P численно равна поверхностной плотности индуцированных электрических зарядов диэлектрика в плоскости, перпендикулярной напряженности поля E . Согласно законам электростатики:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \quad (I, 13)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная (проницаемость).

Из (I, 12) и (I, 13) имеем:

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{E} \sum_k N_k \alpha_k E_i \quad (I, 14)$$

Напряженность внутреннего поля E_i зависит от внешнего поля E , диэлектрической постоянной ϵ и структуры диэлектрика. Установление этой зависимости является сравнительно трудной задачей. При ее решении Лорентц допустил, что сила поля, действующая на молекулу, равна силе поля в центре шарообразной полости в диэлектрике, радиус которой значительно превышает размеры молекул. Для этого случая расчет дает величину:

$$E_i = \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad (I, 15)$$

Подставляя E_i из (I, 15) в (I, 14), получим после необходимых преобразований:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (I, 16)$$

Если диэлектрик состоит из молекул только одного вида (является индивидуальным химическим соединением), то вместо (I, 16) можно написать:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha \quad (I, 17)$$

Число частиц в единице объема N_L пропорционально плотности d :

$$N_L = \frac{N_A}{M} d \quad (I, 18)$$

где N_A — число Авогадро, а M — молекулярный вес вещества.

Таким образом:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I, 19)$$

Соотношение (I, 19), называемое формулой Клаузиуса — Мосotti, было выведено, исходя из представления о диэлектрике как о совокупности изолированных друг от друга проводящих сферических частиц радиуса a . В этом случае $\alpha \equiv a^3$.

Согласно электромагнитной теории света Максвелла, для прозрачных диэлектриков, магнитная проницаемость которых близка к единице,

$$\epsilon = n^2 \quad (I, 20)$$

На этом основании вместо (I, 19) можно написать:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I, 21)$$

Полученная формула выявляет связь удельной рефракции Лорентц — Лоренца (I, 10) с поляризуемостью молекул:

$$r = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I, 22)$$

Вышеприведенные рассуждения относились к случаю постоянного внешнего поля E или переменного поля низкой частоты, когда поляризуемость α может считаться константой, не зависящей от внешнего поля. Если диэлектрик находится в переменном электрическом поле высокой частоты (видимый свет и примыкающие к нему области спектра), то поляризуемость молекул будет зависеть от частоты внешнего поля. Упрощенная модель диэлектрика, рассматривающая электрон в молекуле как гармонически колеблющуюся частицу, дает для молекулы, содержащей j_k электронов с собственной частотой колебания ν_{0k} , следующее значение поляризуемости* в световом поле частоты ν :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} \quad (I, 23)$$

где e — заряд электрона; m — его масса.

Для смесей формулу (I, 16), учитывая (I, 20), можно написать в виде:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (I, 24)$$

Если V_k — объемная доля компонента k в смеси, а $(N_L)_k$ — число частиц в единице объема чистого компонента k , то

$$N_k = V_k (N_L)_k \quad (I, 25)$$

Допуская, что поляризуемость чистого компонента k равна поляризуемости его в смеси, имеем:

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_L)_k \alpha_k \quad (I, 26)$$

* Вернее, электронной поляризуемости. Общая поляризуемость будет больше, но для частот видимого света разница невелика, так как атомная поляризуемость в области световых частот ничтожна,

где α_k то же, что в уравнении (I, 24), а n_k — показатель преломления компонента k . Учитывая (I, 25) и (I, 26), формулу (I, 24) можно преобразовать в

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_k V_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \quad (\text{I, 27})$$

От объемных долей V_k можно перейти к весовым P_k , пользуясь известным соотношением:

$$V_k = P_k \frac{d}{d_k} \quad (\text{I, 28})$$

где d и d_k — плотности смеси и компонентов соответственно. С помощью (I, 28) формула (I, 27) преобразуется в

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \sum_k P_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_k} \quad (\text{I, 29})$$

или

$$r = \sum_k P_k r_k \quad (\text{I, 30})$$

Следовательно, при сделанных предположениях удельная рефракция смесей аддитивна как функция *весовых* долей компонентов.

По сравнению с другими формулами удельной рефракции формула Лорентц — Лоренца (I, 10) дает лучшее постоянство при изменении агрегатного состояния, однако обнаруживает некоторые, хотя и небольшие, колебания при изменениях температуры и давления, а также отклонения от аддитивности (I, 30) в растворах. Условию аддитивности, в частности, лучше отвечает эмпирическая функция Гладстона — Даля (I, 9), которая к тому же более постоянна при изменениях давления. По этой причине и после установления формулы Лорентц — Лоренца продолжались поиски функции $f(n)$, строго отвечающей условиям независимости r от температуры и давления и аддитивности в смесях. Из множества предложенных соотношений, свodka которых дается в табл. I, 1, упомянем здесь эмпирическую формулу Эйкмана (1895):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d} \quad (\text{I, 31})$$

Удельная рефракция Эйкмана лучше других выражений сохраняет постоянство при изменениях температуры и с успехом используется для вычисления температурных поправок к показателям преломления жидкостей. Однако попытки отыскать универсальную функцию $f(n)$, строго удовлетворяющую одновременно всем предъявляемым к ней требованиям, остались безрезультатными.

Таблица 1, 1

Универсальные функции $f(n)$ (I, 7), предлагавшиеся разными авторами

$f(n)$	Литературный источник
$n^2 - 1$	I. Newton, Optics, 1704. P. S. Laplace. Mécanique céleste, 4, livre 10, 237, 1805; Oeuvres, 4, 233, 1880
$n - 1$	J. H. Gladstone, T. P. Dale. Phil. Trans., 147, 887, 1858; 153, 317, 1863; Sutherland, Phil. Mag., 27, 141, 1889
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	L. Lorenz. Kgl. Dansk. videns. selsk. Skrift., 8, 205, 1869; 10, 485, 1875; Wied. Ann., 11, 70, 1880. H. A. Lorentz. Verh. K. Acad. Wetens. Amsterdam, 18, 60, 85, 1879; Wied. Ann., 11, 641, 1880
$\sqrt{n} - 1$	W. Johst. Wied. Ann., 20, 47, 1883
$\frac{n - 1}{n + 2}$	
$\log n$	R. Fabri, L. Farini. Memorie della Accad. Scienze Istituto di Bologna, IV, 6, 23, 1884
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + x}$	E. Ketteler. Wied. Ann., 30, 288, 1887; O. Wiener, Ber. Königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, Math.-Phys. Kl., 62, 256, 1910
$\frac{n^2 - 1}{n^3 + 2}$	F. Zecchini. Gazz. chim. ital., 25, II, 269, 1895
$\frac{n - 1}{n}$	W. F. Edwards. Amer. Chem. J., 16, 625, 1894
$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4}$	J. F. Eijkman. Rec., 14, 185, 1895; 15, 52, 1896
$\frac{n^2 - 1}{n}$	Macdonald. Proc. Roy. Soc., A113, 237, 1926; D. Burnett Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 907, 1927
$\frac{n^2 - 1}{1 + \alpha \frac{n^2 - 1}{3}}$	R. Mallemann. C. r., 187, 536, 720, 1928

Как уже отмечалось, формула Лорентц — Лоренца, лучше обоснованная теоретически, постепенно почти вытеснила эмпирические формулы удельной рефракции.

При использовании формулы Лорентц — Лоренца следует все же иметь в виду, что она является лишь первым приближением, поскольку вывод ее основан на упрощающих предположениях, особенно относительно внутреннего поля E_i .

Более детальное и строгое рассмотрение вопроса о связи диэлектрической постоянной и показателя преломления с поляризуемостью молекул было произведено в новое время Онзагером (1936) и Бетгером (1938—1946)*. Оказалось, что выведенное Лорентцом

* См. указанную в списке литературы ценную монографию Бетгера [6].

соотношение (I, 15) дает лишь среднее значение внутреннего поля в диэлектрике. Фактическая напряженность поля в занимаемом сферической молекулой k пространстве внутри неполярного диэлектрика выражается гораздо более сложной функцией:

$$(E_i)_k = \frac{1}{1 - f_k \alpha_k} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E \quad (\text{I, 32})$$

где

$$f_k = \frac{1}{a_k^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{I, 33})$$

a_k — радиус частицы k .

Существенно, что в отличие от представлений Лорентца внутреннее поле, действующее на данную частицу, зависит от ее природы (радиуса, поляризуемости) и для разных частиц различно.

Подставляя уточненное значение E_i (I, 32) в основную формулу (I, 14), получим

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = 12\pi \sum_k N_k \frac{\alpha_k}{1 - f_k \alpha_k} \quad (\text{I, 34})$$

или, заменяя ε на n^2

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} = 12\pi \sum_k N_k \frac{\alpha_k}{1 - f_k \alpha_k} \quad (\text{I, 35})$$

где

$$f_k = \frac{1}{a_k^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \quad (\text{I, 36})$$

Полученную формулу (I, 35) Бетгер называет исправленной формулой Лорентца — Лоренца. Для чистого вещества (состоящего из одного типа молекул) эта формула принимает вид:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{N_A}{M} \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{a^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}} \quad (\text{I, 37})$$

Таким образом, по Бетгеру, функция $f(n)$ в выражении для удельной рефракции (I, 7) *не универсальна* и содержит зависящий от свойств молекул параметр $u = \alpha/a^3$:

$$f(n) = \frac{(n^2 - 1)[2n^2 + 1 + 2u(n^2 - 1)]}{n^2} \quad (\text{I, 38})$$

В свете изложенного становится понятной безрезультатность попыток отыскать общую для всех веществ функцию $f(n)$: такой универсальной функции, не зависящей от свойств вещества, не существует.

Формулы (I, 35) и (I, 36) были успешно применены для объяснения зависимости удельной рефракции Лорентца — Лоренца от давления у сильно сжатых газов, а также для объяснения отклонений от аддитивности (I, 29) в растворах сильных электролитов.

Более простые формулы (I, 9), (I, 10) и (I, 31) все же во многих случаях являются хорошим приближением и полезны для решения ряда задач.

Молекулярной рефракцией R называется произведение удельной рефракции на молекулярный вес M :

$$R = rM \quad (\text{I, 39})$$

Особенно часто при вычислении молекулярной рефракции используется формула Лорентц — Лоренца (I, 10). В этом случае:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (\text{I, 40})$$

Принимая во внимание (I, 21), приходим к заключению, что

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha \quad (\text{I, 41})$$

Таким образом, молекулярная рефракция по Лорентц — Лоренцу является мерой (средней) поляризуемости молекул. В электромагнитном поле видимого света поляризуемость молекул практически целиком обусловлена смещением электронов и, согласно (I, 23), равна сумме эффектов смещений отдельных электронов. Последнее обстоятельство придает молекулярной рефракции химических соединений характер аддитивной константы. Аддитивность молекулярной рефракции органических соединений широко используется для определения их состава и строения (см. гл. IV).

Молекулярная рефракция растворов также должна быть аддитивна, если при растворении не изменяется поляризуемость компонентов. Правило аддитивности для молекулярной рефракции растворов нетрудно вывести из установленной ранее аддитивности удельной рефракции (I, 30). Между численными значениями весовых P_k и молярных x_k долей имеется соотношение:

$$P_k = x_k M_k / M \quad (\text{I, 42})$$

где M_k — молекулярный вес компонента k , а M — средний молекулярный вес смеси ($M = \sum_k x_k M_k$). Выразив в формуле (I, 30) P_k через x_k и проделав несложные преобразования, получим:

$$R = \sum_k x_k R_k \quad (\text{I, 43})$$

Следовательно, молекулярная рефракция растворов может рассматриваться как линейная функция их состава, выраженного в молярных долях.

3. Дисперсия света

Дисперсией света, или рефракционной дисперсией*, называют зависимость показателей преломления от длины волны. Характер

* В отличие от ротационной дисперсии — зависимости угла вращения плоскости поляризации от длины волны.

этой зависимости в общих чертах вскрывается уже упомянутой простейшей моделью диэлектрика, рассматривающей преломляющую среду как совокупность электрических зарядов, гармонически колеблющихся в электромагнитном световом поле.

Сопоставляя формулы (I, 17, 20 и 23), получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_L e^2}{3\pi m} \sum_k \frac{j_k}{v_{0k}^2 - v^2} \quad (\text{I, 44})$$

Частота $v = c/\lambda$, где λ — длина волны, а c — скорость света в пустоте ($3 \cdot 10^{10}$ см/с).

Допущения, приводящие к соотношению (I, 44), ограничивают его приложимость частями спектра, удаленными от полос поглощения, где значения v_{0k} и v не очень близки. В этом случае n не очень сильно отличается от единицы, и для качественного рассмотрения зависимости $n(\lambda)$ можно принять $(n + 1)/(n^2 + 2)$ приблизительно постоянным и равным $2/3$. Тогда (I, 44) преобразуется в

$$n \approx 1 + \frac{N_L e^2}{2\pi m} \sum_k \frac{j_k}{v_{0k}^2 - v^2} \quad (\text{I, 45})$$

Из этой формулы видно, что при увеличении частоты v (уменьшении длины волны) n возрастает. Такой ход зависимости $n(\lambda)$, наблюдаемый для всех прозрачных бесцветных веществ в видимой области, называется *нормальной дисперсией*. Вблизи полос поглощения, где формулы (I, 23, 44 и 45) теряют свое значение, наблюдается обратный ход кривых $n(\lambda)$: с увеличением длины волны показатель преломления возрастает (рис. I, 2). Это явление, встречающееся в видимой области спектра только у некоторых интенсивно окрашенных веществ, получило название *аномальной дисперсии*.

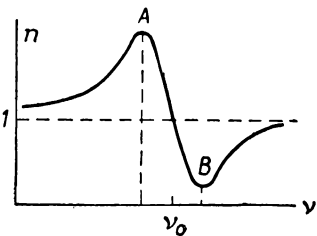


Рис. I, 2. Области нормальной и аномальной дисперсий.

В качестве меры дисперсии часто употребляется просто разность показателей преломления для двух длин волн $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$, называемая *частной дисперсией*. Частная дисперсия для спектральных линий C и F , охватывающих среднюю часть видимого спектра, называется *средней дисперсией* $n_F - n_C$. Для удобства эту величину часто умножают на 10^4 и обозначают знаком Δ_{FC} :

$$\Delta_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4 \quad (\text{I, 46})$$

Важной характеристикой дисперсии оптических стекол служит *число Аббе*, или *коэффициент дисперсии*:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (\text{I, 47})$$

Родственной константой является *относительная дисперсия*:

$$\omega_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3 \quad (\text{I, 48})$$

или

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (\text{I, 49})$$

В отличие от числа Аббе, относительная дисперсия обладает свойством аддитивности и используется в анализе углеводородных смесей (см. гл. IV).

Разность удельных рефракций для двух длин волн называется *удельной дисперсией*. При исследовании нефти и углеводородов нашли применение выражения для удельной дисперсии, основанные на формуле Гладстона — Даля (I, 9):

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4 \quad (\text{I, 50})$$

и

$$\delta_{gD} = \frac{n_g - n_D}{d} \cdot 10^4 \quad (\text{I, 51})$$

Фактор 10^4 в эти формулы введен исключительно из соображений удобства расчетов, равно как и аналогичные множители в предыдущих формулах (I, 46), (I, 48) и (I, 49).

В органической химии в качестве меры дисперсии используется так называемая *молекулярная дисперсия*, представляющая собой разность молекулярных рефракций Лорентц — Лоренца для двух длин волн:

$$R_F - R_C = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{d} \quad (\text{I, 52})$$

и

$$R_{G'} - R_C = \left[\frac{n_{G'}^2 - 1}{n_{G'}^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{d} \quad (\text{I, 53})$$

Удобство удельной и молекулярной дисперсий заключается в том, что установленные для удельной и молекулярной рефракций правила аддитивности (I, 30) и (I, 43) автоматически распространяются на удельную и молекулярную дисперсии, так как разность аддитивных величин есть также величина аддитивная.

Дисперсионные формулы. Часто встречающейся практической задачей является вычисление показателей преломления для заданных длин волн по экспериментальным данным для других длин волн. Подобные вычисления производятся при помощи эмпирических или полуэмпирических *дисперсионных формул*, выражающих зависимость $n(\lambda)$. Из этих формул наиболее старая, но сохраняющая свое значение, — дисперсионная формула Коши (1836):

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (\text{I, 54})$$

где A , B и C — эмпирические константы, определяемые измерением n для трех длин волн.

Иногда ограничиваются при расчетах только двумя членами формулы Коши:

$$n = A + B/\lambda^2 \quad (\text{I, 55})$$

Двучленная формула (I, 55) удобна для пересчетов частных дисперсий:

$$\frac{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}}{n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4}} = \frac{1/\lambda_1^2 - 1/\lambda_2^2}{1/\lambda_3^2 - 1/\lambda_4^2} = Q \quad (\text{I, 56})$$

Таким образом, зная разность показателей преломления для двух длин волн λ_1 и λ_2 , легко вычислить частную дисперсию для других длин волн λ_3 и λ_4 . Значения $1/\lambda^2$ и $1/\lambda^4$, нужные для расчетов по формуле Коши, приводятся в табл. I.

Точность расчетов по дисперсионным формулам зависит от числа содержащихся в них эмпирических констант и расстояния, на которое производится экстраполяция или интерполяция. Двухконстантная формула (I, 55) дает значительно менее точные результаты, чем трехконстантная (I, 54). Трехчленная формула при расчетах n органических жидкостей в пределах видимого спектра обычно дает точность в несколько единиц 10^{-5} , а двухконстантная — только до нескольких единиц 10^{-4} .

Повышения точности расчетов по формуле (I, 56) можно достигнуть, применяя эмпирическое значение константы Q . Так, например, для вычисления n_F и n_C органических жидкостей по экспериментальным данным для средней дисперсии и n_D (рефрактометр Аббе) полезна эмпирическая формула Вальдмана [8]

$$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = 0,286 \quad (\text{I, 57})$$

откуда

$$n_C = n_D - 0,286(n_F - n_C) \quad (\text{I, 58})$$

и

$$n_F = n_D + 0,714(n_F - n_C) \quad (\text{I, 59})$$

Максимальные отклонения постоянной Вальдмана от среднего значения 0,286 для органических жидкостей и оптических стекол не превышают ± 5 —10%. Средние колебания Q в пределах групп родственных веществ значительно меньше.

Очень хорошие результаты при пересчетах частных дисперсий дает двухконстантная формула Райта [9]:

$$n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2} = A(n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4}) + B \quad (\text{I, 60})$$

Точность расчетов по этой формуле в видимой области обычно составляет несколько единиц 10^{-5} [10].

Санкин и др. [11] предложили вычислять константы формулы (I, 60) по длинам волн:

$$A = \frac{1/\lambda_1^3 - 1/\lambda_2^3}{1/\lambda_3^3 - 1/\lambda_4^3} \quad (\text{I, 61})$$

и

$$B = 38,0 [1/\lambda_1^2 - 1/\lambda_2^2 - A (1/\lambda_3^2 - 1/\lambda_4^2)] \quad (\text{I, 62})$$

Однако употребление рассчитанных констант (I, 61) и (I, 62) вместо эмпирических приводит к значительному снижению точности и дает ошибки $(1-2) \cdot 10^{-4}$.

Из более сложных дисперсионных формул в химических приложениях рефрактометрии используется эмпирическая формула Гартмана:

$$n = n_\infty + C/(\lambda - \lambda_0)^a \quad (\text{I, 63})$$

Формула Гартмана имеет четыре эмпирические константы (n_∞ , C , λ_0 и a) и позволяет интерполировать показатели преломления бесцветных веществ в пределах видимой области очень точно (до $\pm 10^{-6}$ — 10^{-5}). Для групп родственных веществ можно без существенной потери точности пользоваться общим значением константы a . Например, для углеводов можно принять $a = 1,6$ и производить расчеты n с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ по формуле:

$$n = n_\infty + C/(\lambda - \lambda_0)^{1,6} \quad (\text{I, 64})$$

Таблицы величин $1/(\lambda - \lambda_0)^{1,6}$, облегчающие расчеты по формуле (I, 64), имеются в статье Форциати [12].

К числу полуэмпирических соотношений, связанных с теориями дисперсии, принадлежит формула Зельмейера

$$n^2 = n_\infty^2 + B/(\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (\text{I, 65})$$

дающая примерно такую же точность, как трехконстантная формула Коши (I, 54).

Формула Зельмейера, в сущности, основана на допущении, что вещество имеет одну полосу поглощения при $\lambda = \lambda_0$. С гораздо большей точностью можно описать дисперсию, допустив наличие двух характеристических частот: в ИК и УФ областях. В этом случае

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{B_{\text{красн}}}{\lambda^2 - \lambda_{\text{красн}}^2} + \frac{B_{\text{фиол}}}{\lambda^2 - \lambda_{\text{фиол}}^2} \quad (\text{I, 66})$$

(пятиконстантная формула Кеттелера — Гельмгольца).

При измерении дипольных моментов приходится экстраполировать показатели преломления видимых лучей на $\lambda = \infty$, чтобы определить величину электронной поляризации в постоянном электрическом поле. Простейший способ такой экстраполяции заклю-

чается в измерении двух показателей — n_{λ_1} и n_{λ_2} и применении формулы (I, 55), которая преобразуется в

$$n_{\infty} = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\lambda_1^2 (1/\lambda_2^2 - 1/\lambda_1^2)} \quad (\text{I, 67})$$

Как частный случай формулы (I, 67) при измерении n_F и n_C можно применять соотношение

$$n_{\infty} = n_C - 1,216 (n_F - n_C) \quad (\text{I, 68})$$

Вместо того чтобы экстраполировать n , а затем вычислять $R_{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, иногда предпочитают экстраполировать непосредственно функцию R . Из (I, 44) можно вывести формулу

$$R_{\infty} = \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\lambda_1^2/R_1 - \lambda_2^2/R_2} \quad (\text{I, 69})$$

или, для случая линий D и C ,

$$R_{\infty} = \frac{8,345}{43,073/R_C - 34,728/R_D} \quad (\text{I, 70})$$

Экстраполяция на $\lambda = \infty$ по простейшим формулам (I, 67—70) довольно неточна: ошибка составляет несколько единиц 10^{-3} . Значительно лучшие результаты дает графическая экстраполяция по нескольким длинам волн. Если на оси ординат откладывать функцию $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \frac{1}{f(n)}$, а на оси абсцисс — величины ν^2 или $1/\lambda^2$, то получаются почти прямые линии, удобно экстраполируемые до оси ординат ($\nu = 0, \lambda = \infty$) [13].

4. Соотношения между показателями преломления и поглощения

Между преломлением и поглощением света в каждом веществе существует универсальная связь, выражаемая формулами

$$n(\nu_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\kappa(\nu) \nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \alpha \nu \quad (\text{I, 71})$$

и

$$\kappa(\nu_0) = - \frac{2\nu_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(\nu) - 1}{\nu^2 - \nu_0^2} \alpha \nu \quad (\text{I, 72})$$

где $n(\nu_0)$ — показатель преломления для любой фиксированной частоты ν_0 , а $\kappa(\nu)$ — так называемый безразмерный показатель поглощения, связанный с фигурирующим в законе Бугера — Ламберта $I = I_0 e^{-\alpha l}$ коэффициентом α соотношением $\kappa = \alpha c / 4\pi \nu$.

Из формул (I, 71) и (I, 72), называемых *дисперсионными соотношениями Крамерса — Кронига*, видно, что показатель преломления для данной длины волны (частоты ν_0) связан со всем спектром поглощения, т. е. кривой $\kappa(\nu)$ в полном частотном интервале, а показатель поглощения $\kappa(\nu_0)$, в свою очередь, определяется контуром всей кривой дисперсии $n(\nu)$.

При выводе соотношений (I, 71) и (I, 72) не делается никаких специальных физических предположений, кроме допущения, что поляризация среды линейно зависит от напряженности поля световой волны и в данной точке в данный момент времени определяется напряженностью поля в той же точке во все моменты времени, предшествующие данному. Поэтому соотношения Крамерса — Кронига должны обладать большой общностью, хотя в некоторых специальных случаях при нарушении локальности связи поляризации среды и напряженности поля (например, в области полос экситонного поглощения) имеется принципиальная возможность отступлений от формул (I, 71) и (I, 72).

Экспериментальная проверка, выполненная для широкого круга объектов в различных областях спектра, показывает строгую выполнимость соотношений Крамерса — Кронига, по крайней мере при комнатной и повышенных температурах.

Практическое значение соотношения (I, 71) состоит в возможности вычисления показателей преломления по спектральным данным в тех случаях, когда прямое их измерение неосуществимо или затруднительно, в частности — внутри полос поглощения. Поскольку подынтегральное выражение (I, 71) стремится к бесконечности при $\nu \rightarrow \nu_0$, берется главное значение интеграла, т. е.

$$\oint_0^\infty = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\oint_0^{\nu_0 - \delta} + \oint_{\nu_0 + \delta}^\infty \right].$$

Интегрирование можно выполнить численными методами. Обычно спектр [функция $\kappa(\nu)$] известен в ограниченном интервале частот от ν_1 до ν_2 , так что интеграл (I, 71) представляют в виде суммы трех частей: а) от $\nu = 0$ до $\nu = \nu_1$, б) от ν_1 до ν_2 и в) от ν_2 до ∞ . Часть б) вычисляется непосредственно, а мало изменяющуюся в пределах от ν_1 до ν_2 сумму частей а и в) определяют по значениям $n(\nu)$ для двух-трех точек спектра, что дает возможность вычислить любое $n(\nu_0)$ в данном спектральном интервале.

Примером использования формулы (I, 71) может служить расчет показателей преломления воды в инфракрасной и радиочастотной областях по ее спектру поглощения в интервале $0 < \nu < < 10\,000\text{ см}^{-1}$ с учетом вклада интенсивных полос поглощения в вакуумном ультрафиолете по данным для показателей преломления в видимой области [16].

Можно полагать, что соотношения Крамерса — Кронига окажутся полезными для выявления связи отклонений от аддитивности рефракции и дисперсии со спектрами поглощения.

5. Зависимость показателей преломления от температуры и давления

Влияние температуры и давления на показатель преломления определяется двумя факторами: 1) изменением числа частиц в единице объема при нагревании или сжатии (т. е. коэффициентами термического расширения и сжимаемости) и 2) зависимостью поляризуемости молекул от температуры и давления. Второй из этих факторов обычно становится существенным лишь при очень высоких давлениях и в широких диапазонах температур.

Общее выражение для температурных коэффициентов показателей преломления можно получить, дифференцируя основное соотношение (I, 7) по температуре t :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(n)}{\partial n} \right)^{-1} \cdot \left(r \frac{\partial d}{\partial t} + d \frac{\partial r}{\partial t} \right) \quad (\text{I, 73})$$

Первое слагаемое правой части характеризует главный из перечисленных выше факторов, а второе определяется влиянием температуры на поляризуемость.

Зависимость показателя преломления от температуры можно выявить, исходя из формулы Гладстона — Дала (I, 9). При $f(n) = n - 1$ соотношение (I, 73) преобразуется в

$$\frac{\partial n}{\partial t} = r \frac{\partial d}{\partial t} + d \frac{\partial r}{\partial t} \quad (\text{I, 74})$$

Как указывалось в предыдущем разделе, удельная рефракция очень мало изменяется с температурой. Это изменение отчасти вызвано небольшими изменениями собственных частот колебаний электронов и атомов при повышении или понижении температуры. Для газов и жидкостей, во всяком случае, $d \frac{\partial r}{\partial t} \ll r \frac{\partial d}{\partial t}$, и последним членом уравнения (I, 74) можно пренебречь. Таким образом:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n-1}{d} \cdot \frac{\partial d}{\partial t} \quad (\text{I, 75})$$

Следовательно, температурный коэффициент показателя преломления пропорционален температурному коэффициенту плотности. Как известно, все газы и жидкости расширяются при нагревании ($\partial d / \partial t < 0$), поэтому их показатели преломления уменьшаются при повышении температуры. В не очень больших интервалах температур температурный коэффициент $\partial n / \partial t$ (как и $\partial d / \partial t$) может считаться постоянным.

Для огромного большинства жидкостей значения $\partial n / \partial t$ лежат в узких пределах от $-0,0004$ до $-0,0006$ град $^{-1}$ и составляют в среднем $-0,0005$ град $^{-1}$. Важными исключениями являются вода и разбавленные водные растворы ($\partial n / \partial t = -0,0001$), глицерин ($-0,0002$), гликоль ($-0,00026$), а также некоторые легколетучие и сильнопреломляющие жидкости, как, например, сероуглерод

($-0,008$). Температурные коэффициенты показателей преломления ряда органических жидкостей приводятся в табл. IV. Из соотношения (I, 75) видно, что $\partial n/\partial t$, так же как и n , зависит от длины волны, возрастая с уменьшением λ . Однако это увеличение в видимой области незначительно (ср. значения $\partial n_c/\partial t$ и $\partial n_D/\partial t$ в табл. IV).

Оно может быть описано формулой [17]:

$$(n_\lambda - 1)^{-1} \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} = (n_\infty - 1)^{-1} \frac{\partial n_\infty}{\partial t} + \frac{k}{\lambda^2} \quad (\text{I, 76})$$

Линейная экстраполяция показателей n допустима на небольшие разности температур (порядка $10-20^\circ\text{C}$). Уже в интервале $40-60^\circ\text{C}$ для органических жидкостей обнаруживается отчетливо выраженная (и притом не строго линейная) зависимость $\partial n/\partial t$ от температуры [18].

Точные пересчеты n в широких температурных интервалах [14] производятся по эмпирическим формулам вида:

$$n^t = n^0 + at + bt^2 \dots \quad (\text{I, 77})$$

В качестве примера можно привести эмпирическую формулу, выражающую температурную зависимость показателя преломления бензола вплоть до точки кипения [19]:

$$n_d^t = 1,51431 - 6,44 \cdot 10^{-4}t + 0,033 \cdot 10^{-6}t^2 - 2,391 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (\text{I, 78})$$

Твердые тела характеризуются относительно малым коэффициентом объемного расширения, и для них уже нельзя пренебрегать членом $d \frac{\partial r}{\partial t}$ (I, 74). Температурный коэффициент показателя преломления твердых тел в десятки раз меньше, чем у жидкостей, и не всегда совпадает по знаку с $\partial d/\partial t$. Например, у известкового шпата, топаза, берилла $\partial n/\partial t$, как обычно, отрицателен, а большинство стекол, плавиковый шпат, каменная соль, алмаз, окись магния и окись алюминия показывают *увеличение* n при повышении температуры. У последних веществ член $d \frac{\partial r}{\partial t}$ положителен и по абсолютной величине превосходит $r \frac{\partial d}{\partial t}$. Такое «аномальное» поведение стекол и некоторых минералов вызвано увеличением поглощения в ультрафиолете с повышением температуры [17].

Кривые $n(t)$ многих стекол имеют сложный вид, проходя через минимумы, так что знак коэффициента $\partial n/\partial t$ изменяется с температурой [20, 21].

Если при нагревании или охлаждении вещества происходит изменение его структуры или же возникают новые фазы, то на кривых $n-t$ появляются изломы. Это явление может быть использовано при изучении фазовых превращений (см. п. 3 гл. III).

Зависимость показателя преломления от внешнего давления [22—26] связана с коэффициентом сжимаемости

— $\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\partial d}{\partial p}$ уравнением, вполне аналогичным соотношению (I, 74).

У жидкостей и твердых тел, сжимаемость которых очень мала, увеличение давления на 1 кгс/см² вызывает обычно повышение n на величину порядка 10^{-5} . Так, для воды $\frac{\partial n_{579}^{25}}{\partial p} = 1,48 \cdot 10^{-5}$, а для спирта $\frac{\partial n_{579}^{25}}{\partial p} = 3,95 \cdot 10^{-5}$ кгс/см². Следовательно, колебания атмосферного давления так незначительно отражаются на рефракции твердых и жидких тел, что обычно не принимаются во внимание. Для газов, напротив, влияние давления так же велико, как и температуры, и обязательно учитывается при измерениях показателя преломления.

Пересчеты показателей преломления газов на стандартные температуру T_0 и давление p_0 производятся по формуле:

$$n^{T_0, p_0} - 1 = \frac{(n^{T, p} - 1) p_0 T}{p T_0} = 2,7822 \frac{(n - 1) T}{p} \quad (\text{I, 79})$$

где n^{T_0, p_0} и $n^{T, p}$ — показатели преломления соответственно при нормальных условиях и при температуре T и давлении p . Это соотношение, являющееся очевидным следствием законов идеальных газов и формулы Гладстона — Дала (I, 9), может быть выведено и из других рефракционных формул при условии малых разностей $n - 1$, которое реализуется у всех газов.

В широких интервалах давлений (до десятков тысяч кгс/см²) зависимость $n(p)$ может сильно отличаться от линейной, и ее приходится выражать полиномами высших степеней. Так, для изопентана при давлениях до 10 кбар с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ соблюдается формула [26]:

$$n_{6328\text{Å}}^{22^\circ\text{C}, p} = 1,3486 + 3,8935 \cdot 10^{-2} p - 5,9744 \cdot 10^{-3} p^2 + 5,581 \cdot 10^{-4} p^3 - 2,056 \cdot 10^{-5} p^4 \quad (\text{I, 80})$$

где p — давление, кбар.

В данном случае хорошо выполнялась вытекающая из формулы Бетгера (I, 37) линейная зависимость функции $n^2 d / (n^2 - 1) (2n^2 + 1)$ от $(2n^2 - 2) / (2n^2 + 1)$, позволяющая вычислить параметры a и α . Однако при столь высоких давлениях ни одна из формул удельной рефракции (включая формулу Бетгера) не передает точно влияния давления на n для всех испытанных веществ, что рассматривается [24] как следствие зависимости поляризуемости (и эффективных радиусов) молекул от давления.

У твердых тел вклад зависимости поляризуемости от давления (т. е. член $d \frac{\partial r}{\partial p}$) всегда составляет существенную часть общего эффекта влияния давления на n . Поскольку поляризуемость при высоких давлениях уменьшается, это приводит обычно к частичной компенсации эффекта увеличения плотности при сжатии.

В некоторых случаях компенсация может быть практически полной, и тогда показатель преломления не зависит от давления (LiF до 1000 кгс/см^2). С другой стороны, при очень сильных межуатомных взаимодействиях в решетке (алмаз, окись магния) уменьшение поляризуемости при сжатии превышает эффект увеличения плотности, коэффициент dn/dr становится отрицательным и показатель преломления уменьшается при повышении давления [25].

6. Зависимость показателя преломления от состава растворов *

Диаграммы показатель преломления — состав для двойных систем могут иметь весьма различную форму (рис. 1, 3). Они бывают кривыми с небольшой кривизной или практически прямыми, но могут иметь и значительную выпуклость к оси составов или к оси

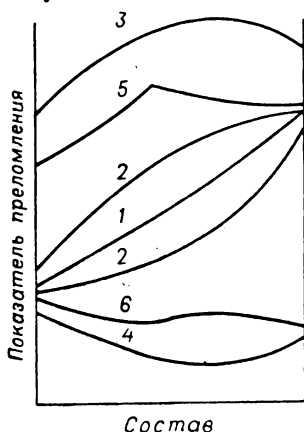


Рис. 1, 3. Типы кривых показатель преломления — состав:

1 — с малой кривизной; 2 — с большой кривизной; 3 — с максимумом; 4 — с минимумом; 5 — с сингулярной точкой; 6 — с точкой перегиба.

показателей преломления. Иногда на этих кривых встречаются максимумы или минимумы, причем одинаковые значения n соответствуют двум растворам разной концентрации. Реже встречаются на кривых n — состав изломы (сингулярные точки) и точки перегиба.

Форма рассматриваемых кривых зависит от двух факторов: от природы растворов, т. е. природы компонентов и их взаимодействия при образовании раствора, и от способа выражения состава раствора.

Второй фактор — способ выражения концентрации — весьма существенно влияет на величину кривизны (отклонений от аддитивности), а иногда и определяет ее знак (направление выпуклости). В связи с этим наличие на кривой n точек перегиба зависит от способа выражения концентрации. Наблюдаемая в данной системе при данном способе вы-

ражения состава точка перегиба на кривой n может исчезнуть при переходе к другим единицам концентрации и наоборот.

Наличие экстремумов показателей преломления растворов не зависит от того, выражен ли состав в весовых, объемных или молярных долях (процентах). Появление экстремумов n обусловлено происходящими при растворении процессами (изменением объема, взаимодействием компонентов) и соотношением численных значений n компонентов [28].

Сингулярные точки (изломы) появляются на кривых только при образованиях в системе прочных (термически недиссоциированных)

* См. также п. 1 гл. III.

соединений компонентов и сохраняются при любом способе выражения состава. Ординаты этих точек отвечают показателям преломления образующихся соединений, а абсциссы — их составу.

В идеальных системах (образующихся без изменения объема и поляризуемости компонентов) зависимость показателя преломления от состава весьма близка к прямолинейной, *если состав выражен в объемных долях (процентах)*:

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (\text{I, 81})$$

или

$$n = n_2 + (n_1 - n_2) V_1 \quad (\text{I, 81a})$$

Здесь n , n_1 и n_2 — показатели преломления смеси и компонентов; V_1 и V_2 — объемные доли компонентов: $V_1 + V_2 = 1$.

Правило аддитивности показателей преломления как функции объемных долей (I, 81) эквивалентно утверждению аддитивности удельных рефракций (I, 30) для формулы Гладстона — Даля. Это правило (I, 81), как и сама формула Гладстона — Даля, не является совершенно строгим. Точного универсального соотношения между показателем преломления и составом идеальных систем не существует, так как не существует универсальной функции $f(n)$, точно выражающей зависимость n от плотности (см. стр. 15) [27].

В общем случае следует говорить об аддитивности $f(n)$ по объемным долям компонентов

$$f(n) = \sum_k f(n_k) V_k \quad (\text{I, 82})$$

что является обобщенной формой соотношения (I, 27), равнозначной общему выражению аддитивности удельных рефракций (I, 30). Многочисленные попытки экспериментального выбора функции $f(n)$, наилучшим образом отвечающей условию (I, 82) в отдельных системах (например, [31, 32]) бездоказательны, так как в одних реальных системах наименьшие отклонения от аддитивности показывают одни функции $f(n)$, а в других — иные. Периодически появляющиеся «доказательства» правила (I, 81) — последнее см. [33] — представляют собой, по существу, интерпретацию аддитивности показателей преломления на основе постулата о равенстве времен прохождения света через раствор и его компоненты, или аппроксимацию иных формул для случая малых значений $(n - 1)$.

В линейном уравнении (I, 81) объемные доли, разумеется, можно заменить другими, пропорциональными им единицами концентрации: нормальностью x , молярностью y , весово-объемными процентами P_v (г/100 мл). Таким образом можно получить равноценные уравнению (I, 81) соотношения:

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2) \vartheta}{1000d_1} x \quad (\text{I, 83})$$

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2) M}{1000d_1} y \quad (\text{I, 84})$$

и

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2) P_v}{100d_1} \quad (\text{I, 85})$$

В этих уравнениях d_1 — плотность растворенного вещества (первого компонента); \mathcal{E} — его эквивалентный вес; M — молекулярный вес.

В так называемых нормальных системах (из неассоциированных веществ, не образующих между собой химических соединений определенного состава) кривизна изотерм $n(V)$ определяется в основном изменением объема при смешении компонентов. Как правило, в таких системах при сжатии наблюдаются положительные отклонения от аддитивности (I, 81), а при расширении — отрицательные.

В смесях ассоциированных и химически взаимодействующих веществ на показателе преломления могут отражаться такие факторы, как изменение поглощения при растворении, поэтому упомянутое соответствие знаков отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$ и $\Delta d(V)$ иногда не имеет места (смеси ароматических аминов с кислотами [29]). Впрочем, случаи несоответствия форм кривых $n(V)$ и $d(V)$ сравнительно редки.

Из сказанного выше не следует делать вывода, что при употреблении объемных долей и упомянутых родственных им единиц концентрации изотермы n всегда более близки к прямым, чем при выражении состава в молярных или весовых долях. В неидеальных системах влияние способа выражения состава может иногда частично компенсировать эффекты изменения объема и смещения полос поглощения. В этих особых случаях кривизна изотерм $n(V)$ может оказаться большей, чем при некоторых других способах выражения концентрации.

Для смесей газов (при постоянном объеме) аддитивность показателей преломления (I, 81) соблюдается с очень высокой степенью точности (до $2 \cdot 10^{-8}$) [30] и служит надежной основой рефрактометрических методов газового анализа. В жидких системах линейная зависимость $n(V)$ во всем интервале концентраций от 0 до 100% редко соблюдается с высокой точностью, и правило аддитивности (I, 81) обычно используется только для не очень точного определения состава нормальных смесей и смесей однотипных соединений. Однако в ограниченных пределах концентраций (до 10—20%) линейные уравнения обычно хорошо аппроксимируют зависимость показателя преломления от состава. В частности, для рефрактометрического анализа *разбавленных* растворов большое значение имеет уравнение

$$n = n_0 + kc \quad (\text{I, 86})$$

где n — показатель преломления раствора; n_0 — показатель преломления чистого растворителя; c — концентрация раствора; k — эмпирический коэффициент, называемый *инкрементом показателя преломления* (в работах по фармацевтическому анализу — *фактором показателя преломления*).

Более строгим и общим является определение инкремента показателя преломления как производной:

$$k \equiv \partial n / \partial c \quad (\text{I, 87})$$

Производная эта может зависеть от концентрации, и тогда часто пользуются ее предельным значением для бесконечного разбавления — *удельным инкрементом* показателя преломления k :

$$k = \lim_{c \rightarrow 0} (\partial n / \partial c)_{t, \lambda} \quad (\text{I, 88})$$

Квадрат производной (I, 87) входит в формулы для расчета молекулярного веса полимеров методом рассеяния света (см. гл. V). В связи с этим важным практическим применением появилось большое число работ по инкрементам показателей преломления полимеров в различных растворителях [34], возможности вычисления их по свойствам компонентов раствора [35, 36], а также — решения обратной задачи — определения свойств полимеров и их состояния в растворах по численным значениям инкрементов показателей преломления [37—40].

Зависимости между инкрементами показателей преломления, свойствами компонентов растворов и их концентрацией могут быть установлены в общем виде дифференцированием соотношения (I, 7):

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{1}{f'(n)} \left(r \frac{\partial d}{\partial c} + d \frac{\partial r}{\partial c} \right) \quad (\text{I, 89})$$

где

$$f'(n) \equiv \partial f(n) / \partial n$$

При отсутствии изменения объема в системе и аддитивности удельных рефракций (I, 89) преобразуется в

$$\frac{\partial n}{\partial c_1} = \frac{f(n_1) - f(n_0)}{d_1 f'(n)} \quad (\text{I, 90})$$

если концентрация c_1 выражена в г/мл (индекс 1 относится к растворенному веществу; $f'(n)$ в разбавленных растворах приравнивают к $f'(n_0)$). Если же концентрация выражается в весовых долях P_1 , то

$$\frac{\partial n}{\partial P_1} = \frac{d_0 [f(n_1) - f(n_0)]}{d_1 f'(n)} \quad (\text{I, 91})$$

Обычно при расчетах с инкрементами показателей преломления принимают $f(n) = n - 1$ (формула Гладстона — Дая), но используют также формулы Лоренца — Лоренца [37, 38] и Бетгера [35, 41]. В случае $f(n) = n - 1$ из (I, 90) получается простейшее соотношение

$$\frac{\partial n}{\partial c_1} = v_1 (n_1 - n_0) \quad (\text{I, 92})$$

устанавливающее зависимость инкремента показателя преломления растворенного вещества от его удельного объема v_1 и разности показателей преломления компонентов.

На основе общего соотношения (I, 89) могут быть, в частности, выявлены практически важные зависимости инкрементов показателей преломления от длины световой волны, температуры и состава сополимеров [36]. Уравнение (I, 86) приложимо также

к коллоидным растворам [42]. Для точных расчетов на всем интервале концентраций, когда линейные уравнения недостаточны, прибегают к эмпирическим уравнениям высших порядков, например, вида:

$$n = n_0 + ac + bc^2 + \dots \quad (\text{I, 93})$$

или

$$c = A + Bn + Cn^2 + \dots \quad (\text{I, 94})$$

При достаточном числе членов такие формулы хорошо отвечают экспериментальным данным. Так, результаты многочисленных очень тщательных измерений показателей преломления водных растворов сахарозы могут быть представлены формулой [43]:

$$n_D^{20} = 1,3329877 + 0,00142520P + 5,54171 \cdot 10^{-6}P^2 + 1,59955 \cdot 10^{-8}P^3 \quad (\text{I, 95})$$

где P выражается в процентах.

Для двойных жидких систем более удобны соотношения, в которых выявлена зависимость показателя преломления раствора от показателей преломления обоих компонентов. К числу таких соотношений принадлежит, в частности, предложенная [44] для углеводородных смесей формула:

$$P = \frac{n_1(n - n_2)}{n(n_1 - n_2)} 100 + K_n(100 - P)P \quad (\text{I, 96})$$

Эта формула позволяет точно рассчитывать состав углеводородных смесей, пользуясь только одной эмпирической константой K_n .

Формула (I, 96) — разновидность параболических эмпирических формул, приложимых к довольно широкому кругу систем, в том числе ко многим системам с экстремумами показателей преломления.

Из других формул, связывающих значения показателей преломления смеси и компонентов, отметим гиперболическую формулу

$$\frac{c_1}{c_2} = K \frac{n - n_2}{n_1 - n} \quad (\text{I, 97})$$

Здесь K — постоянная величина, в системах, подчиняющихся правилу (I, 81), равная модулю перехода от объемных долей (процентов) к весовым или молярным (c). При небольших отклонениях от аддитивности величина K отличается от модуля, включая эффект неаддитивности, но сохраняет постоянство в данной системе [45] и может служить эмпирической расчетной константой. Удобство формулы (I, 97) по сравнению с (I, 81) состоит в том, что концентрации обоих компонентов c_1 и c_2 могут быть выражены в любых процентных единицах, а не только в объемных. Гиперболические формулы, подобные (I, 97), используются при рефрактометрических анализах методами извлечения и методом добавки (см. следующую главу).

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Первые конкретные указания на возможность и целесообразность рефрактометрического анализа некоторых растворов и технических продуктов были сделаны еще в начале XIX в. Было, в частности, отмечено, что преломляющая сила пустотелых линз, заполненных соляной кислотой различной концентрации, зависит от плотности кислоты, и предлагалось использовать измерение фокусного расстояния таких линз для определения крепости и плотности кислоты при ее производстве*. Однако широкое практическое применение рефрактометрические методы смогли получить лишь после создания простых, точных и удобных в обращении приборов для измерения коэффициентов преломления. Поэтому важным событием в истории рефрактометрического анализа было появление знаменитого рефрактометра Аббе (1869 г.) и последующий выпуск этой и других удачных моделей фирмой Цейсс.

Применение рефрактометров в промышленных лабораториях началось в 1880-х гг. (анализ растворов глицерина**). С этого времени значение рефрактометрических методов анализа стало быстро возрастать и они заняли видное место не только в практике исследовательских лабораторий, но и в производственных лабораториях химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности, а также в клинических и санитарно-химических лабораториях.

В этой главе дается краткий обзор аналитических применений рефрактометрии с изложением принципиальных оснований важнейших методов и их общей характеристикой. Необходимые для практического использования этих методов технические детали можно найти в оригинальных работах и монографиях, указанных в списке литературы.

1. Рефрактометрические константы как критерий чистоты вещества и средство идентификации

Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной константой, характеризующей химическое соединение. Огромное число данных по показателям преломления органических жидкостей и неорганических кристаллов (преимущественно минералов), полученных за последнее столетие, позволяет широко использовать рефрактометрию для установления идентичности исследуемых веществ с ранее описанными, а также для оценки степени их чистоты.

* H. Creighton. Memoirs a. Proc. Manchester Literary a. Phil. Soc., 3, 70, 1819.

** W. Lenz. Z. anal. Chem., 19, 927, 1880.

В настоящее время показатель преломления, наряду с плотностью, температурами плавления и кипения, принадлежит к числу свойств, определение которых считается обязательным для характеристики жидких соединений, а для минералов измерение показателей преломления иммерсионным методом (гл. XIII) является важнейшим способом их идентификации. Значения показателей преломления соединений приводятся во всех справочниках по химии и минералогии (см., например, [5] и библиографию к гл. XIII).

Рассматривая загрязненный препарат как разбавленный раствор примеси в чистом веществе, можно определить содержание примесей x по линейному соотношению (I, 86), переписав его в виде:

$$x = \frac{n - n_{\text{чист}}}{k} \quad (\text{II, 1})$$

где n и $n_{\text{чист}}$ — показатели преломления исследуемого препарата и чистого вещества.

Коэффициент k лучше установить для анализируемого вещества экспериментально, но для грубой ориентировки можно воспользоваться оценкой величины x , исходя из правила аддитивности (I, 81). В этом случае мы имеем приближенные соотношения:

$$V_{\text{прим}} \approx 100 \frac{n - n_{\text{чист}}}{n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}} \quad (\text{II, 2})$$

или

$$P_{\text{прим}} \approx 100 \frac{d_{\text{прим}}}{d} \cdot \frac{n - n_{\text{чист}}}{n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}} \quad (\text{II, 3})$$

где $V_{\text{прим}}$ и $P_{\text{прим}}$ — содержание примеси в объемных и весовых процентах, а $d_{\text{прим}}$ и d — плотность примеси и исследуемого препарата.

Из формул (II, 2) и (II, 3) видно, что чувствительность рефрактометрического метода определения примесей зависит от разности $n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}$: чем больше разница показателей преломления основного вещества и примеси, тем более чувствительным критерием чистоты служит показатель преломления. Если значения $n_{\text{прим}}$ и $n_{\text{чист}}$ близки, то совпадение n и $n_{\text{чист}}$ еще не доказывает чистоты препарата.

Иногда введение примеси с меньшим показателем приводит к появлению на кривой показателя преломления максимума вследствие химического взаимодействия с основным веществом. Наиболее распространенным примером этого рода может служить примесь воды к простейшим спиртам, аминам и гидразинам, с которыми она образует непрочные гидраты. В этих случаях, разумеется, соотношения (II, 2—3) совершенно неприменимы и удаление последних остатков воды будет сопровождаться понижением (а не повышением) показателя преломления.

В общем случае для характеристики чистоты вещества нельзя ограничиваться определением одного только показателя преломле-

ния, так как действительно надежные выводы могут быть сделаны только по совокупности нескольких свойств.

При получении новых и малоизученных соединений величины $n_{\text{чист}}$ и $n_{\text{прим}}$ не известны, и рефрактометрия используется лишь для качественных заключений о ходе очистки. Если в процессе очистки разными способами показатель преломления вещества продолжает изменяться, то вещество не может считаться чистым.

Если вещество было ранее тщательно изучено, то критерием чистоты служит совпадение показателя преломления вновь полученного препарата с надежно установленным его значением для чистого соединения. При обычных синтезах препаратов не очень высокой степени чистоты требуется совпадение показателей до 0,0001—0,0002. Когда показатель преломления служит для идентификации (установления природы) вещества, то обычно считается удовлетворительным и менее точное соответствие показателей — до 0,001—0,002.

При идентификации весьма полезным является измерение дисперсии, так как во многих случаях вещества с близкими показателями n_{λ_1} имеют различную дисперсию $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$. Совпадение дисперсии препаратов с одинаковыми показателями преломления n_{λ_1} служит подтверждением их идентичности.

Для определения чистоты кристаллических веществ можно воспользоваться сравнением показателей преломления насыщенных растворов исследуемого и чистого препаратов [7].

Удельная и молекулярная рефракции, вопреки иногда встречающимся в литературе утверждениям, мало пригодны для характеристики чистоты веществ. Эти комбинированные константы гораздо менее чувствительны к примесям, чем n или d , и совпадение их значений может вызвать неверное заключение о чистоте препарата. С другой стороны, небольшие расхождения между экспериментальными и вычисленными по аддитивной схеме значениями молекулярной рефракции далеко не всегда свидетельствуют о наличии примесей, ввиду приближенного характера аддитивности молекулярной рефракции (см. п. 1 гл. IV).

2. Анализ двойных смесей

По величине показателя преломления двухкомпонентного раствора можно установить его концентрацию. Точность анализа определяется в этом случае соотношением между точностью измерения показателей и разницей показателей преломления компонентов, а также зависит от формы кривой показатель преломления — состав. Чем выше точность рефрактометрических измерений и чем больше разница светопреломляющей способности компонентов, тем выше будет (вообще говоря) точность анализа.

При разнице показателей преломления компонентов примерно 0,1 на обычных рефрактометрах предельного угла можно легко определить концентрацию с точностью порядка десятых долей

процента, а применяя прецизионные рефрактометры, — до нескольких сотых долей процента.

Если кривые показателей преломления имеют экстремум или значительную кривизну, то точность рефрактометрического анализа будет существенно зависеть от концентрации. На участках, где производная от показателя преломления по концентрации мала (по абсолютной величине), точность рефрактометрических определений будет низкой (участок *AB* на рис. II, 1). Зато на участке *CD* точность будет более высокой, чем можно было бы ожидать на основании разности показателей преломления компонентов. Таким образом, может оказаться, что рефрактометрический анализ в данной системе возможен или целесообразен лишь в ограниченной области концентраций. Например, анализ спирто-водных смесей рефрактометром дает высокую точность при не слишком больших концентрациях спирта (до 50—60%), а более концентрированные растворы целесообразнее анализировать по плотности.

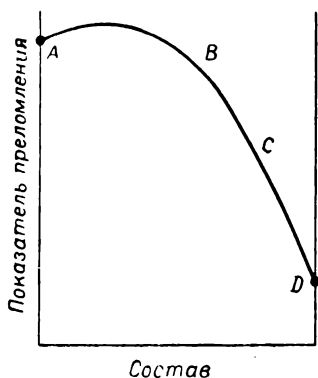


Рис. II, 1. Рефрактометрический анализ двойных систем в случае экстремума на кривой показателей преломления.

Рефрактометрический анализ растворов предполагает, что известна зависимость между их составом и показателем преломления. Для ряда объектов промышленного значения, в частности для водных растворов спиртов, сахара, глицерина, важнейших кислот, оснований и солей, зависимость показателей преломления от состава изучалась многократно и тщательно, и имеются подробные таблицы, непосредственно используемые при рефрактометрическом анализе (см., например, табл. VI—VIII, а также специальные издания [6, 157—159]) *.

Для многих двойных систем имеются также эмпирические формулы, связывающие показатель преломления и концентрацию (см. гл. I). Если для анализируемой системы в литературе нет данных, то обычно пользуются кривыми показателей преломления, вычерчиваемыми в большом масштабе по результатам измерения специально приготовленных растворов точно известного состава. При этом, естественно, следует уделить особое внимание тщательности приготовления смесей, служащих эталонами. Изучение обширного экспериментального материала по показателям преломления растворов свидетельствует, что небрежное приготовление эталонных

лици, непосредственно используемые при рефрактометрическом анализе (см., например, табл. VI—VIII, а также специальные издания [6, 157—159]) *.

* Сводка данных по показателям преломления двойных систем имеется в справочнике J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, vol. I—IV, Intersci. Publishers, N.Y., L., 1959—1960.

растворов является наиболее вероятной причиной низкой точности многих опубликованных данных.

Смеси известного состава следует готовить путем точного взвешивания, причем навески жидкостей должны быть не меньше нескольких граммов. Количество летучих компонентов надо всегда определять по привесу, вводя их в навеску менее летучего компонента и принимая меры против испарения. Растворы с малой концентрацией одного из компонентов предпочтительно получать разбавлением растворов средней концентрации, а не непосредственно из компонентов.

На аналитических графиках для внутрилабораторного пользования можно вместо показателей преломления откладывать просто углы, отсчеты по барабану микрометрического винта или число делений произвольных шкал.

Иногда показатели преломления компонентов анализируемых смесей несколько отличаются от показателей преломления веществ, использованных для приготовления эталонных растворов. Такие расхождения в показателях часто встречаются при работе с графиками, построенными по литературным данным, и могут быть вызваны колебаниями содержания примесей во взятых препаратах или разными видами систематических ошибок оптических измерений. В подобных случаях при пользовании графиками и таблицами возникнут систематические ошибки. Чтобы избежать этих ошибок, весьма целесообразно применение смешанного графо-аналитического способа расчета, сущность которого сводится к следующему.

После промера эталонных растворов или же по литературным данным вычисляют величины:

$$x_{\text{адл}} = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2} \cdot 100 \quad (\text{II}, 4)$$

и

$$\Delta x = x - x_{\text{адл}}$$

где x — концентрация одного из компонентов раствора (в любых процентных единицах), а n , n_1 и n_2 — показатели преломления раствора и его компонентов.

Затем строят график зависимости Δx от $x_{\text{адл}}$ (или $\Delta x - n$). При анализе неизвестных растворов сначала вычисляют $x_{\text{адл}}$ по формуле (II, 4), после чего находят по графику Δx и, суммируя их, получают точное значение концентрации:

$$x = x_{\text{адл}} + \Delta x \quad (\text{II}, 5)$$

Основное преимущество такого графо-аналитического способа состоит в том, что упомянутые источники систематических ошибок легко исключаются одновременным измерением показателей преломления раствора и его компонентов на одном и том же приборе в одинаковых условиях. Вспомогательные графики Δx имеют значительно меньшие размеры, чем обычные графики $x - n$ для точных

расчетов, поэтому вычерчивание графиков Δx и работа с ними гораздо удобнее.

Двойные смеси твердых веществ (порошки) можно анализировать после перевода их в раствор некоторой определенной концентрации. Показатель преломления такого раствора будет определяться составом исходной смеси твердых веществ. Этот способ предлагался для анализа смесей хлоридов натрия и калия [8, 9] и некоторых лекарственных веществ.

3. Анализ тройных смесей

Для полного анализа тройной смеси требуется определение двух каких-либо независимых параметров, характеризующих ее состав. Одним из таких параметров может служить показатель преломления. Вторым параметром может быть какое-либо легко определяемое физическое свойство, например плотность, поверхностное натяжение, вязкость, диэлектрическая постоянная, температура плавления или кипения. Вторым параметром может быть также химическая характеристика системы: концентрация одного из компонентов, кислотность, щелочность, непердельность и т. п.

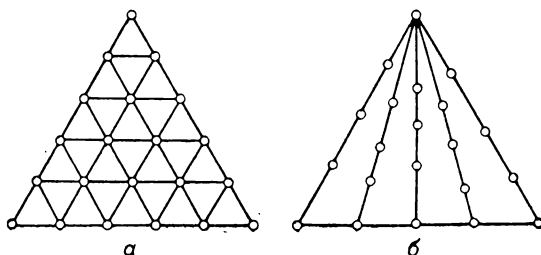


Рис. II, 2. Схема приготовления тройных смесей для изучения зависимости показателей преломления и плотности от состава.

Способ *а* более трудоемок, но позволяет лучше выявить ход кривых изучаемых свойств при минимальном числе смесей. В способе *б* тройные смеси готовятся разбавлением двойных третьим компонентом.

Чаще других для анализа тройных систем применялся *рефрактоденсиметрический метод*, заключающийся в измерении показателя преломления и плотности. Определение состава смесей по этим данным обычно производится графическим путем. Для этого сначала готовят тройные смеси точно известного состава, равномерно расположенные в треугольнике составов, одним из способов, показанных на рис. II, 2. Затем измеряются показатели преломления и плотности этих эталонных смесей. Для каждого из исследованных сечений треугольника (рис. II, 2) строятся вспомогательные графики n — состав и d — состав. С помощью этих графиков n и d интерполируются через равные интервалы. Интерполированные значения наносятся на треугольную диаграмму большого размера,

после чего через точки с одинаковыми значениями n проводятся плавные кривые *изорефракты*, а через точки с одинаковыми d — *изоденсы* (линии равной плотности).

В результате получают расчетную треугольную диаграмму с сеткой изорефракты и изоденсы. На рис. II, 3 (в сильно уменьшенном виде) показана такая диаграмма для анализа тройных смесей этилового и метилового спиртов с водой. Чтобы определить состав исследуемого образца, находят точку пересечения изорефракты и

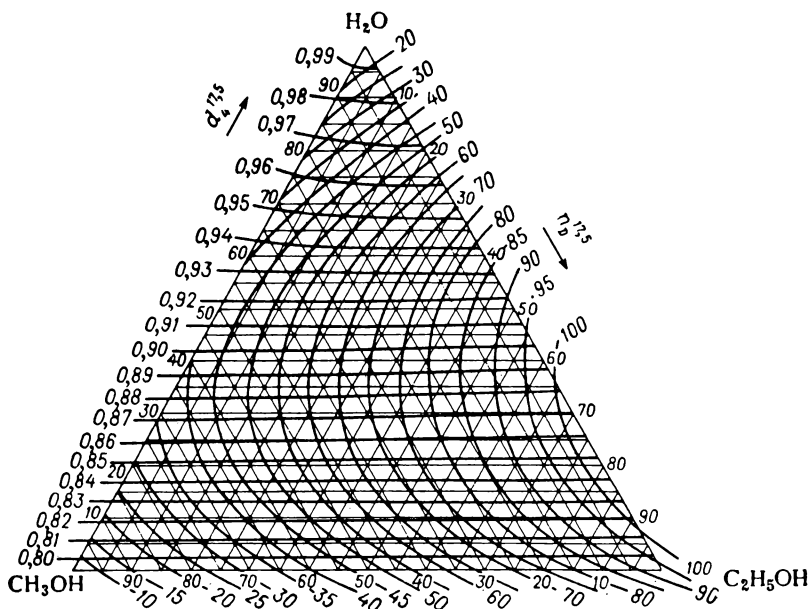


Рис. II, 3. Треугольная диаграмма для рефрактоденсиметрического анализа тройной системы этиловый спирт — метиловый спирт — вода [10].

$n_D^{17.5}$ — в делениях шкалы погружного рефрактометра.

изоденсы, отвечающих n и d анализируемой смеси. Координаты этой точки в треугольнике составов непосредственно указывают концентрацию компонентов.

Пусть, например, анализируемая смесь имеет плотность 0,880 и показатель преломления, соответствующий 95,0 условным делениям шкалы погружного рефрактометра. Точка пересечения изоденсы 0,88 и изорефракты 95,0 на рис. II, 3 отвечает составу: 34% воды, 60% этилового спирта и 6% метилового спирта.

Расчетные диаграммы можно строить и в обычных, прямоугольных координатах, откладывая на осях измеряемые свойства и вычерчивая по экспериментальным данным семейства изоконцентрат, как показано на рис. II, 4 или же откладывая на координатных осях концентрации двух компонентов (рис. II, 5).

Трудоемкого построения сеток изолиний можно избежать, если имеет место линейная зависимость измеряемых свойств от концентрации хотя бы одного из компонентов. В таком случае можно воспользоваться простым графическим способом определения состава [14]. Если же измеряемые свойства являются линейной функцией концентрации двух (а следовательно, и всех трех) компонентов, то анализ может производиться решением системы линейных уравнений, без построения расчетных диаграмм.

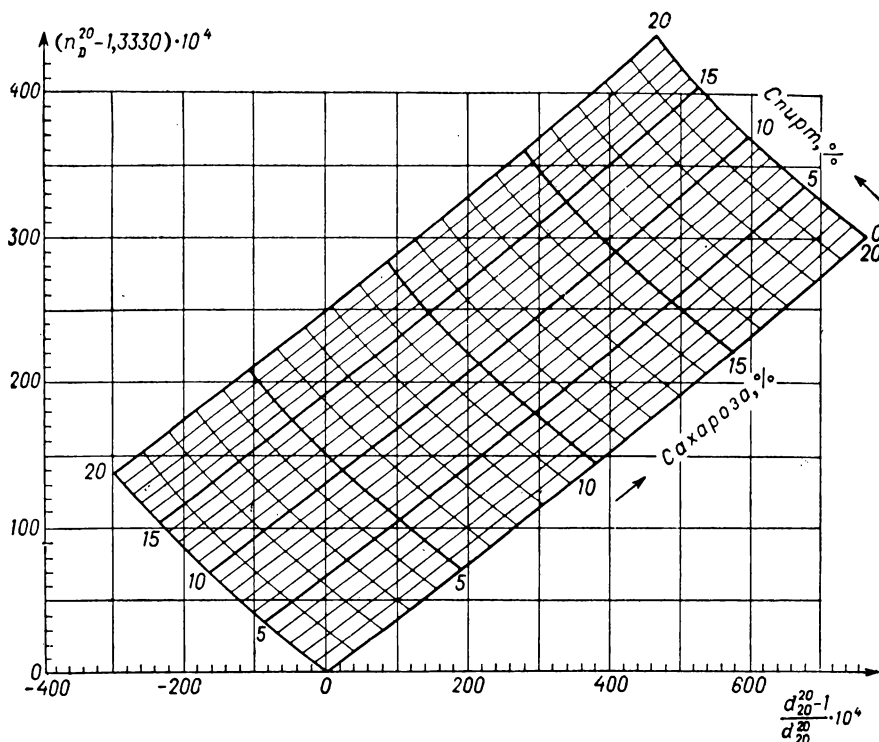


Рис. II, 4. Диаграмма для рефрактоденсиметрического анализа спирто-водных растворов сахарозы (сетка изоконцентрат в прямоугольных координатах свойств) [12].

С внедрением в лабораторную практику электронных вычислительных машин необходимость графических расчетов и связанной с ними длительной подготовительной работы вообще отпадет, так как подобные задачи будут просто сводиться к решению систем нелинейных уравнений (например, в смесях ацетона, кумола и фенола, — кубических [13]) или непосредственной интерполяции по нескольким экспериментальным точкам.

Рефрактоденсиметрический метод — старейший из физических методов анализа тройных систем. Он был предложен для опреде-

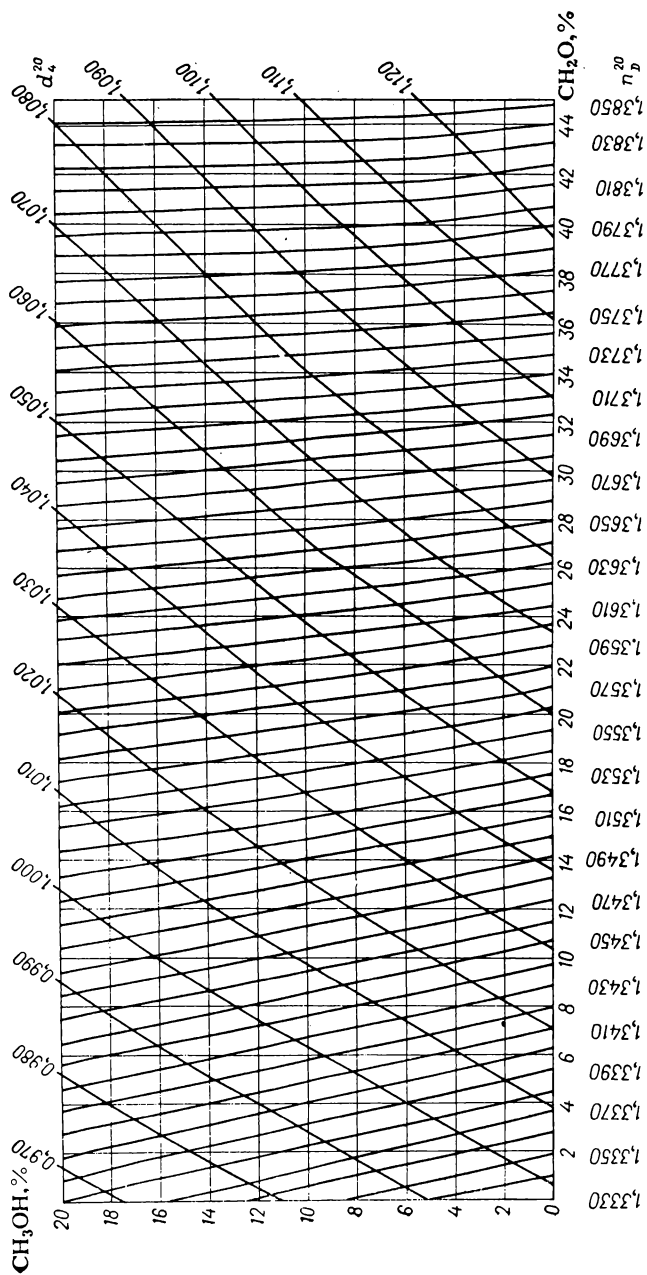


Рис. 11, 5. Диаграмма для рефрактогенсиметрического анализа системы формальдегид — метиловый спирт — вода (сетка изорефракта и изоденс в прямоугольных координатах состава) [11].

ления экстрактивных веществ и спирта в пиве более 130 лет назад * и получил официальное признание в качестве стандартного метода анализа [132]. Рефрактоденсиметрия сыграла также важную роль в изотопном анализе воды **.

К настоящему времени в литературе описано применение рефрактоденсиметрического метода для анализа нескольких десятков тройных систем. Некоторое неудобство этого метода заключается в необходимости располагать сравнительно большим количеством анализируемой смеси для точного определения плотности.

Возможности использования аналогичных физических методов анализа тройных смесей, в которых вместо плотности определяются другие свойства, иллюстрируются табл. II, 1.

Целесообразность полного анализа тройных систем измерением двух свойств и точность получаемых результатов определяются соотношением численных значений свойств компонентов. Один из компонентов должен значительно отличаться по величине измеряемого свойства от других. При этом компоненты с близкими значениями одного из свойств должны достаточно различаться по величине другого свойства, так чтобы системы изолиний пересекались на диаграмме под углами, по возможности близкими к прямым. В показанной на рис. II, 3 системе метиловый и этиловый спирты, имея близкую плотность, сильно различаются по величине показателя преломления, а вода, имеющая показатель преломления, близкий к метиловому спирту, резко отличается от последнего по плотности.

Преимущества быстроты, легкости выполнения и минимальной затраты анализируемой смеси имеют *дисперсиометрический метод* и *метод извлечения*, требующие только рефрактометрических данных [14].

Дисперсиометрический метод основан на измерении показателей преломления для двух различных длин волн, причем в общем случае строится треугольная диаграмма с сеткой изорефрактов n_{λ_1} и линий равной дисперсии $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$. Для нормальных (например, углеводородных) систем с малыми отклонениями от аддитивности не требуется предварительного изучения тройных смесей известного состава и построения треугольной диаграммы. В этом случае расчет производится решением системы уравнений на основе данных для двойных смесей компонентов тройной системы.

Точность такого дисперсиометрического анализа тройных систем типа ароматический углеводород — парафин — нафтен составляет около 1 абс. % (при работе с рефрактометром Пульфриха).

В *методе извлечения* один из компонентов количественно удаляется подходящим реагентом или растворителем, и задача сводится к простейшему случаю анализа двойных смесей. Применимость этого способа ограничивается возможностью подыскания со-

* Steinheil, Lieb. Ann., 48, 153, 1843.

** А. И. Бродский и др. Acta physicochim. URSS, 7, 611, 1937; 10, 729, 1939.

Таблица II.1

Примеры анализа тройных систем измерением показателя преломления и другого физического свойства (кроме плотности)

Измеряемые свойства		Компоненты системы	Источник данных
Температура плавления, n		Масла: пальмовое, кокосовое, земляного ореха	F. N. Trim. J. Soc. Chem. Ind., 32, 317, 1920
Температура кипения, n_D^{25}		Четыреххлористый углерод, дибромэтан, толуол	J. Schulze. J. Amer. Chem. Soc., 36, 498, 1914
Температура кипения, отношение $n:d$		Вода, метиловый и этиловый спирты	J. Griswold, J. A. Dinnwiddie. Anal. Chem., 14, 299, 1942
Температура кипения, n_D^{20}		Ацетон, метиловый и этиловый спирты	H. H. Amer, R. R. Paxton, M. van Winkle. Anal. Chem., 25, 1204, 1953
Поверхностное натяжение, n (интерферометром)		Вода, этиловый спирт, эфир (до 4% органических веществ)	B. Г. Быков. Вестн. Дальневост. фил. АН СССР, № 29, 79, 1938
Вязкость, n_D^{25}		Циклогексан, циклогексанон, фенол	M. Hudlicky. Colln Czech. Chem. Commun., 14, 567, 1949
Вязкость, n и d		Хлороформ, ацетон, метилизобутилкетон	A. E. Karr, W. M. Bowes, E. G. Scheibel. Anal. Chem., 23, 459, 1951
Диэлектрическая проницаемость, n		Хлороформ, метанол, метилацетат	И. Н. Бушмакин, И. Н. Киш. ЖПХ, 30, 200, 1957
Молекулярный вес, молекулярная рефракция		Хлороформ, ацетон, эфир (или бензол); сероуглерод, нодистый метил, ацетон	H. Д. Литвинов, М. А. Казакевич. Зав. лаб., 10, 43, 1941
Электропроводность, n		Вода, фенолят натрия, едкий натр	C. В. Грачук, Ф. О. Аветиан, Ю. А. Саулов. Автоматика и приборостроение, сб. 2, 51, 1962
Оптическая плотность, n		Вода, винилпирролидон, поливинилпирролидон	Г. М. Гальперн, Л. А. Макаревич, В. Ф. Андрианов. Мед. пром. СССР, № 9, 36, 1966
Поверхностное натяжение, n_D^{20}		Вода, глицерин, этанол	T. Jasinski, I. Grabovska. Diss. Pharm., 8, 99, 1956

ответствующего селективного растворителя или реагента. Для многих смесей насыщенных и ароматических углеводородов и галогенпроизводных с простейшими органическими кислородными или азотистыми соединениями хорошим селективным растворителем последних может служить 75—80%-ная серная кислота.

Анализ заключается в измерении n тройной смеси, извлечении одного из компонентов встряхиванием с растворителем и определении n остатка после извлечения (т. е. двойной смеси неизвлекаемых

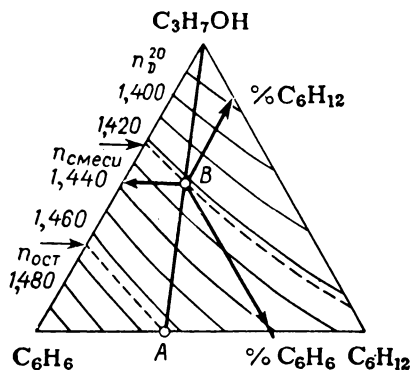


Рис. II, 6. Треугольная диаграмма для анализа тройной системы бензол — гексан — пропиловый спирт методом извлечения.

Точку пересечения изорефракты $n_{\text{ост}}$ со стороны неизвлекаемых компонентов (точка A) соединяют прямой линией с противоположной вершиной треугольника. Эта прямая пересечет изорефракту $n_{\text{смеси}}$ в точке B, координаты которой указывают процентный состав анализируемой смеси.

мых компонентов). Состав тройной смеси легко находится по этим данным с помощью треугольной диаграммы изорефракта, как схематически показано на рис. II, 6.

Точность метода извлечения в применении к системам типа бензол — циклогексан — спирт (пропиловый, изопропиловый или изобутиловый) составляет 0,2 абс.%, причем для анализа требуется всего 0,2—0,3 мл образца и 5 мин времени.

Описанный способ определения состава по треугольной диаграмме методом извлечения весьма удобен и довольно широко применим. Некоторые другие варианты этого метода, в том числе использующие химическое определение извлекаемого компонента, приведены в табл. II, 2.

Как уже упоминалось, при благоприятном соотношении показателей преломления можно сочетать химическое определение одного из компонентов (лучше — имеющего промежуточный показатель) непосредственно с измерением показателя преломления смеси (без извлечения). Примеры таких анализов даются в табл. II, 3.

Когда два компонента нелегко поддаются разделению химическому анализу, но могут определяться совместно и притом достаточно различаются по показателю преломления (или его инкрементам), то вполне возможно и целесообразно анализировать тройные системы сочетанием суммарного определения мольного содержания двух компонентов с измерением показателя преломления. Примером может служить анализ водных растворов смеси амидопирина и уротропина (близких по силе оснований) титрованием их соляной кислотой и измерением n_D^{20} рефрактометром типа Аббе [20].

В ряде случаев оказывается весьма выгодным применение *рефрактохроматографического метода*, сочетающего измерения пока-

Таблица 11, 2 Применение извлечения растворителями для рефрактометрического анализа тройных систем

Компоненты системы (извлекаемый компонент назван первым)	Извлекающий растворитель	Способ расчета	Источник данных
Анилин, метилциклогексан, толуол	HCl (1 : 5)	Прямоугольная диаграмма изорефракта в координатах: содержание анилина — содержание метилциклогексана в остатке	C. S. Carlson, A. E. Schubert, M. R. Fenske. Anal. Chem., 18, 109, 1946
Фурфурол, циклогексан, бензол	H ₂ O	Соотношение неизвлекаемых — по n_D остатка; извлекаемый — химическим анализом	J. D. Thornton, F. H. Garner. J. Appl. Chem., 1, Suppl. № 1, 61, 1951
Метилцеллозольв, циклогексан, бензол	H ₂ O	Треугольная диаграмма изорефракта (см. рис. 11, 6)	Б. В. Иоффе, А. Г. Морачевский. ЖАХ, 10, 3, 1955
Спирт (пропиловый, бутиловый или изобутиловый), циклогексан, бензол	H ₂ SO ₄ (75—80%)	Треугольная диаграмма изорефракта	Л. С. Кудрявцева, М. П. Сарев. ЖПХ, 36, 2025, 1963
Этиловый спирт, хлороформ, гексан	H ₂ SO ₄ (75—80%)	Расчет по гиперболическим формулам	И. В. Красовский, Г. А. Чиждова. Труды Харьк. гос. фарм. ин-та, вып. 2, 158, 1962
Пропиловый спирт (или анилин), бензол, четыреххлористый углерод и др.	H ₂ SO ₄ (80%)	Диаграмма изоконцентрат циклогексана (в остатке) в координатах: содержание толуола — n_D	Ф. Н. Гарнер, Р. Т. У. Халл. J. Inst. Petroleum, 41, 1, 1955
Фурфурол, метилциклогексан, толуол (или гептан)	NaHSO ₃ + H ₂ O	Диаграмма изоконцентрат циклогексана (в остатке) в координатах: содержание толуола — n_D	Н. С. Мюерс. Amer. Ind. Chem. Eng. J., 3, 467, 1957
Толуол, циклогексан, гептан	H ₂ SO ₄ (98—100%)	Диаграмма изоконцентрат циклогексана (в тройной смеси) в координатах: n_D^{30} — содержание бензола в остатке	P. Dakshinamurti, C. Venkata Rao. J. Appl. Chem., 7, 655, 1957
Метилэтилкетон, циклогексан, бензол	H ₂ O	По плотности исходной смеси и n_D^{25} остатка	P. S. Murti, M. van Winkle. Amer. Ind. Chem. Eng. J., 3, 517, 1957
Целлозольв, этилбензол, октан	H ₂ O		

Таблица 11.3

Примеры анализа тройных органических систем измерением показателя преломления и химическим определением одного из компонентов

Химическое определение	Компоненты системы	Источник данных
Иодное число	Олеин, пальмитин, стеарин	P. Pascal. Bul. Soc. chim., [4], 15, 360, 1914; С. 1914, 11, 864
Нейтрализация	Уксусная кислота, вода, диметиланилин	L. Garwin, P. O. Haddad, Anal. Chem., 25, 435, 1953
	Уксусная кислота, 2,6-лутидин, декан	K. Zieborak. Bull. Acad. polon. Sci. Cl. 3, 5, 309, 1957
	Муравьиная кислота, вода, пиридин	K. Zieborak. Bull. Acad. polon. Sci. Cl. 3, 6, 371, 1958
	Пропионовая кислота, толуол, вода	С. Я. Скляр, Г. М. Нугуманова. Докл. нефтехим. секции (Уфа), вып. 6, 99, 1971
Омыление	Этилацетат, этиловый спирт, циклогексан	А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, Л. С. Кудрявцева. ЖФХ, 31, 395, 1957
	Пропилацетат, пропиловый спирт, вода	Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, А. В. Сторонкин. Вестн. ЛГУ, 22, 70, 1959
Оксимирование	Фурфурол, спирты фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый	S. B. Nagy. Acta chim. hungaricae, 12, 15, 1957
	Фурфурол, фурфуриловый спирт, вода (или метилфуран)	
	Циклогексанон, циклогексанол, вода	И. Я. Городецкий, В. М. Олевский. Зав. лаб., 26, 547, 1960
	Метилэтилкетон, втор-бутиловый спирт, вода	Л. А. Серафимов, Г. Е. Потапова. ЖПХ, 36, 2550, 1963
	Ацетон, хлороформ, гексан	Л. С. Кудрявцева, М. П. Сусарев. ЖПХ, 36, 1710, 1963
Акваметрия	Ацетон, метанол, циклогексан	А. Н. Мариничев, М. П. Сусарев, 38, 1054, 1965
	Вода, этиловый и пропиловый (или бутиловый) спирты	С. Е. Харин, В. М. Перелыгин, Г. П. Ремизов. ЖПХ, 43, 2016, 1970; Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 11, 871, 1968
	Вода, этиловый спирт, этилцеллозоль	Л. Г. Афанасьева. Тр. НИИХ Горьковск. ун-та, 2, 615, 1959

зателя преломления трехкомпонентной смеси с газохроматографическим определением отношения концентрации двух (а не трех!) компонентов. Состав смеси по этим данным просто установить с помощью треугольной диаграммы изорефрактов, как показано на рис. II.7. Возможен также расчет с применением эмпирических формул [18, 19].

Рефрактохроматографический метод целесообразно применять для анализа систем, содержащих нелетучий или неустойчивый компонент, не поддающийся прямому газохроматографическому определению. Метод не требует ни точной дозировки образца при хроматографировании, ни введения внутренних эталонов, что значительно облегчает задачу автоматизации анализа. Детальные методики были разработаны для анализа растворов карбамида в водном изопропиловом спирте, используемых при депарафинизации нефтепродуктов [18], а также для анализа ароматических пищевых эссенций [19] и тинктур.

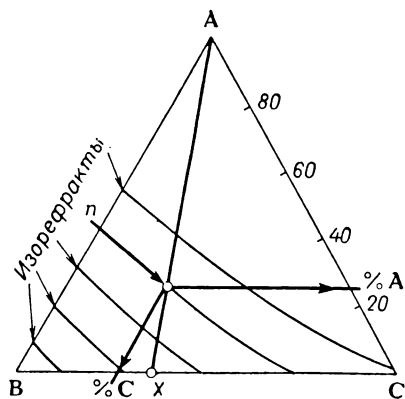


Рис. II.7. Схема рефрактохроматографического анализа по треугольной диаграмме:

A — нехроматографируемый компонент; B и C — компоненты, отношение концентраций которых BX/XC определяют на хроматограмме. Координаты точки пересечения секущей AX с изорефрактой n дают состав тройной системы.

4. Анализ методом добавки.

Анализ гетерогенных систем

В описанных выше методах целью рефрактометрического анализа было определение *концентрации*. Однако рефрактометрию можно использовать и для косвенного определения *количества* какого-либо вещества, когда прямое его определение невозможно или затруднительно. Например, вещество, образующее одну из фаз гетерогенной системы или находящееся в труднодоступных местах, можно определить, добавив точно известное количество другого вещества, дающего с определяемым раствор.

Измерив показатель преломления полученного раствора, можно установить его концентрацию c_a в процентах, а затем рассчитать количество определяемого вещества a :

$$a = v \frac{c_a}{100 - c_a} \quad (\text{II}, 6)$$

где v — количество добавленного вещества. При соблюдении соотношения (I. 82) формула (II, 6) преобразуется в

$$a = vK \frac{n_v - n}{n - n_a} \quad (\text{II}, 7)$$

Предпосылками для точного анализа «методом добавки» являются: большая разница показателей преломления определяемого и добавляемого веществ (n_a и n_v), селективность растворения определяемого вещества (в гетерогенных системах), а также отсутствие побочных процессов, которые могут повлиять на концентрацию образующегося раствора (испарение, адсорбция и т. п.).

Любопытно, что изложенный принцип был впервые использован не для химических, а для медицинских целей — определения объема эритроцитов в крови, общего объема крови в живом организме и количества экссудатов*. Указанный прием анализа употреблялся также для определения свободной и связанной воды в коллоидных

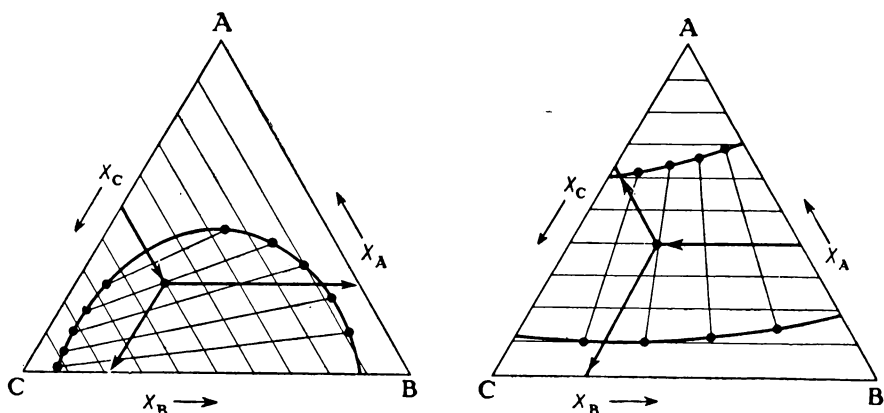


Рис. 11, 8. Рефрактометрический анализ тройных гетерогенных систем по положению нод.

системах** (см. [22—24]), однако возможности его остаются далеко не исчерпанными. Между тем, метод добавки может быть весьма полезен для определения количества сосуществующих фаз в гетерогенных системах, а также и при анализе гомогенных систем, когда один из компонентов высаливанием или обработкой соответствующими реагентами может быть выделен в другую фазу. Для иллюстрации возможностей этого метода укажем на способ определения *трет*-бутилового спирта в небольших количествах сложных смесей его с водой и другими спиртами [25]. К нескольким дециграммам анализируемой на третичный спирт смеси добавляют точную навеску бензола и 5 мл смеси концентрированной соляной и 80%-ной серной кислоты (2:1), затем встряхивают 5 мин. При этом третичный спирт селективно превращается в хлорид, нерастворимый в кислотном слое и переходящий в бензольный

* Bence. Zbl. Physiol., 19, 198, 1905/6; A. Alder. Z. klin. Med., 88, 74, 1919; De Crinis. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 99, 131, 1917.

** А. В. Думанский. Kolloid Z., 65, 178, 1933; А. В. Думанский и др. ЖПХ, 7, 585, 1934; Колл. ж., 2, 615, 1936.

слои. Количество хлорида (а следовательно, и третичного спирта) определяется измерением показателя преломления бензольного слоя.

По рекомендации автора, «метод добавки» применялся на химическом факультете ЛГУ для анализа ряда систем: определения спирта в спирто-водных растворах хлористого кальция (высаливание поташом с добавкой анилина), дихлорэтана в гетерогенных смесях с водой и муравьиной кислотой (нейтрализация и добавка бромнафталина), циклогексана в смесях со спиртами (добавка бензола и извлечение 75%-ной серной кислотой), четыреххлористого углерода (или гексана) в смесях с водой и *втор-*бутиловым спиртом (или метилкетон — обработка серной кислотой и добавка второго из перечисленных неизвлекаемых компонентов).

Добавка определенного объема растворителя к стационарной фазе, содержащей разделенные вещества, с последующим измерением показателя преломления образовавшегося раствора интерферометром может применяться для количественных определений в тонкослойной хроматографии [26].

В области расслаивания тройных гетерогенных систем совмещение метода добавки (или химического определения одного из компонентов) с измерением показателя преломления одной из сосуществующих фаз открывает возможность полного анализа тройной системы. Для этого следует предварительно установить положение нод — линий, соединяющих точки составов сосуществующих фаз, в свою очередь полностью определяющихся показателями преломления фаз. Состав гетерогенной смеси найдется как точка пересечения изоконцентраты определяемого компонента и соответствующей ноды на треугольной диаграмме (рис. II, 8). Оптимальные условия для анализа будут, очевидно, в системах, где ноды и рабочие изоконцентраты перпендикулярны или почти перпендикулярны. В качестве примера использования нод для рефрактометрического анализа гетерогенных смесей можно указать на работу по изучению системы бензол — этиловый спирт — вода [27].

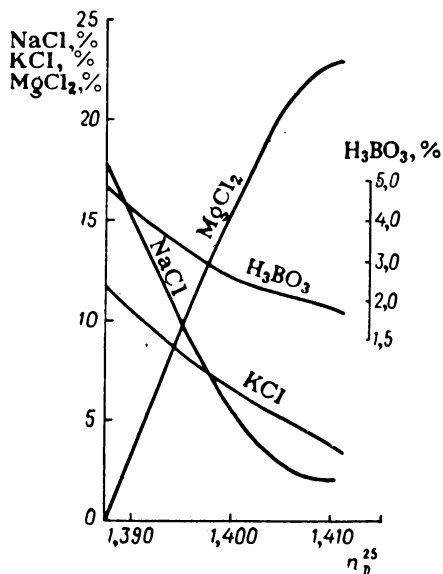


Рис. II, 9. График для полного рефрактометрического анализа водного раствора солей NaCl , KCl , MgCl_2 и H_3BO_3 , насыщенного при 25°C относительно NaCl , KCl и H_3BO_3 [28].

Если область расслаивания занимает небольшую часть треугольной диаграммы, то целесообразно к навеске гетерогенной смеси добавить навеску одного из компонентов, чтобы сделать смесь однородной и затем анализировать одним из методов, описанных в предыдущем разделе.

В многокомпонентных моновариантных гетерогенных системах рефрактометрия может быть использована для определения состава жидких фаз, находящихся в равновесии с твердыми. Таким образом, по значению показателя преломления раствора, насыщенного относительно Φ компонентов, можно определить содержание в нем $\Phi + 2$ компонентов. Например, в пятикомпонентной системе $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$, содержащей в твердой фазе три вещества NaCl , KCl и H_3BO_3 , каждому значению n_D^{25} соответствует строго определенный состав жидкой фазы, легко определяемый графически (рис. II, 9).

5. Методы исследования промышленных материалов и биопродуктов сложного состава

Особенно большое практическое значение имеет применение рефрактометрии для исследования *сложных систем*, каковыми являются биопродукты (эфирные масла, жиры, молоко, кровь) и многие промышленные материалы (жидкое топливо, смазочные масла, стекло, каучук).

Любая сложная система строго определенного состава характеризуется соответствующими значениями показателя преломления и дисперсии, которые могут быть использованы для идентификации смесей совершенно так же, как и для индивидуальных соединений.

Идентификация сложных смесей по рефрактометрическим данным часто применяется при исследовании жиров и эфирных масел. Таблицы показателей преломления жиров и эфирных масел различного происхождения имеются во всех подробных руководствах по анализу этих веществ.

Изменение состава сложной смеси влечет за собой более или менее значительное изменение показателя преломления. Это позволяет контролировать изменение состава самых различных материалов при их технологической обработке (перегонке, экстракции, гидрировании и т. п.).

Полный количественный анализ смесей, более сложных, чем тройные, на основе одних рефрактометрических данных невозможен. Однако в большинстве случаев достаточно вполне осуществимого определения одного-двух компонентов сложной смеси.

Число работ по количественному рефрактометрическому анализу различных практически важных материалов сложного состава очень велико. В рамках данной книги мы ограничимся описанием некоторых общих приемов, используемых при рефрактометрическом анализе сложных систем.

Анализ сложных смесей, рассматриваемых как двойные

Во многих сложных системах, имеющих большое практическое значение, можно считать независимой переменной концентрацию только одного из компонентов. Это имеет место, например, в тех случаях, когда исследуются растворы сложных смесей (с постоянным соотношением составляющих их веществ) в воде или других растворителях. Примером сложных систем этого типа является морская вода: раствор «морской соли» — смеси солей более или менее определенного состава.

В таких случаях возможно непосредственное рефрактометрическое определение концентрации одного из компонентов и суммарного содержания остальных совершенно так же, как при анализе двухкомпонентных растворов. Именно так определяют, например, при океанографических исследованиях «соленость» морской воды [42—46].

Подобный же прием используется при определении концентрации растворов масел и жиров в органических растворителях [77—93].

Очень большое значение имеют относящиеся к этому типу анализа методы исследования водных растворов различных сахаристых веществ (полупродуктов и отходов сахарного производства, фруктовых и ягодных соков [67, 68], джема, мармелада [69], меда). При этом часто довольствуются условной характеристикой концентрации таких растворов в процентах сахарозы, непосредственно отсчитываемых по шкалам рефрактометров-сахариметров. Если же нужно знать истинное содержание «сухих веществ», то необходимые (обычно небольшие) поправки для каждого вида анализируемых объектов можно установить прямым определением сухого остатка высушиванием.

Нередко встречаются случаи анализа смесей двух сложных компонентов. Примерами могут служить рефрактометрическое определение канифоли в живице, рассматриваемой как раствор канифоли в скипидаре [272], анализ сополимеров [198, 201, 202, 206] и дезароматизированных нефтяных фракций [221].

Показатели преломления сложных компонентов могут колебаться в известных пределах, и это делает рефрактометрический анализ подобных систем менее точным. Для повышения точности анализа иногда приходится определять показатели преломления компонентов экспериментально в каждой серии однородных образцов.

Анализ сложных смесей, рассматриваемых как тройные

Некоторые важные продукты пищевой и фармацевтической промышленности представляют собой растворы веществ сложного состава в смешанных двухкомпонентных растворителях. Подобные

сложные системы, в которых концентрации только двух компонентов являются независимыми переменными, можно рассматривать и анализировать как тройные смеси.

В качестве примера можно упомянуть изделия и полуфабрикаты бродильной промышленности; спиртованные соки, пиво, брагу, настойки, вина, ликеры. Перечисленные продукты с достаточным приближением можно считать тройными смесями спирта, воды и «сухого вещества» (экстрактивных веществ, сахара). Быстрое определение этих компонентов производится рефрактоденсиметрическими методами (путем измерения показателя преломления и плотности). Расчет производится так же, как для типичных тройных систем, графически или с помощью систем линейных уравнений [121—124, 127—131].

Для рефрактоденсиметрического анализа полупродуктов и продуктов бродильной промышленности имеются подробные расчетные таблицы [136] и официальные инструкции [131—133].

Аналогичные способы анализа предлагались для лекарственных препаратов (тinktур), представляющих собой спирто-водные экстракты растительных веществ [171, 177, 189].

В нефтяном анализе бензины часто рассматриваются как тройные смеси ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Содержание этих групп углеводородов может быть непосредственно установлено измерением дисперсии методами, аналогичными упомянутому выше дисперсионметрическому способу анализа тройных смесей [241—243, 245, 246].

Методы анализа, основанные на упрощении состава смесей

Многие сложные природные и искусственные вещества нельзя даже условно рассматривать как двух- или трехкомпонентные смеси. Для рефрактометрического анализа таких веществ прибегают к упрощению их состава, удаляя часть компонентов и сводя задачу к определению состава двойных или тройных смесей.

Выбор способа разделения определяется природой исследуемого вещества. Если из компонентов только 2—3 являются летучими, их отгоняют, анализируя дистиллят как двух-, трехкомпонентную систему. Таким путем, например, определяют содержание метилового и этилового спиртов в косметических препаратах. Подобным образом можно определять содержание спирта в алкогольных напитках, причем одновременно в остатке от отгонки можно определить содержание сухих веществ.

Сочетание фракционной перегонки с рефрактометрическим анализом промежуточных фракций — довольно широко применимый способ количественного анализа сложных жидких смесей, так как промежуточные фракции во многих случаях являются двойными смесями соседних основных фракций (индивидуальных соединений или азеотропов). Рефрактометрический анализ промежуточных

фракций повышает точность дистилляционного анализа при одновременном снижении требований к четкости ректификации. Чем меньшую долю составляют промежуточные фракции в общем балансе перегонки, тем менее высокие требования предъявляются к точности их анализа, и здесь часто оказывается вполне оправданным использование приближенного правила (1, 81).

«Дистилляционно-рефрактометрический метод», сочетающий частичное или полное разделение сложных смесей перегонкой с рефрактометрическим анализом фракций, с успехом применялся для количественного определения спиртов в сивушном масле [29] и в ряде других случаев [30—37].

Своеобразные способы упрощения состава используются при анализе таких сложных биохимических объектов, как кровь и молоко. Часть компонентов здесь осаждается путем свертывания или коагуляции, а затем анализируются сыворотки, которые в ряде случаев можно условно считать двух- или трехкомпонентными системами [105, 106, 133—142, 144—148, 150—154].

Весьма распространены методы, основанные на количественном извлечении определяемых компонентов подходящим селективным реагентом или растворителем. При этом возможны два варианта анализа: 1) определяется показатель преломления анализируемой смеси до и после удаления определяемого компонента и 2) определяется показатель преломления извлекающего растворителя до и после извлечения.

Первый вариант может применяться только тогда, когда показатели преломления извлекаемого компонента и неизвлекаемого остатка достаточно сильно различаются. При этом оптические свойства извлекающего растворителя не играют роли и не требуется определять количество анализируемой пробы и растворителя.

Первый вариант используется, например, при групповом анализе легких нефтяных фракций сульфированием. По изменению показателя преломления при сульфировании определяется содержание ароматических углеводородов, а по n_D неприсульфировавшегося остатка — содержание парафинов и нафтенов. Необходимые для расчета состава таблицы приводятся в указанных в списке литературы руководствах по анализу нефти [217—219, 227, 246].

Второй вариант метода извлечения имеет некоторые преимущества и применяется чаще. Этот вариант допускает любые соотношения показателей преломления компонентов анализируемой смеси и позволяет путем увеличения отношения количества анализируемой смеси к количеству растворителя производить анализ разбавленных растворов. Однако в этом варианте требуется точно определять (взвешиванием или отмериванием по объему) количества смеси и растворителя.

Второй вариант извлечения находит очень широкое применение для определения масел и жиров в сырье и продуктах пищевой промышленности [77—79, 82—101, 103, 120].

Экстрагируя навеску анализируемого материала (семян, жмыхов, пищевых продуктов) органическим растворителем, извлекают из него жиры и определяют количество их в экстракте по показателю преломления. Извлечение масел может производиться простым растиранием навески материала с нелетучим растворителем (бромнафталином, хлорнафталином, трикрезилфосфатом).

В принципе аналогичные способы были предложены для определения азотистых оснований и фенолов во фракциях каменноугольных и сланцевых смол [207—211, 213, 214]. Азотистые основания извлекают 15—30%-ной серной кислотой, а фенолы 15%-ным водным раствором щелочи.

Примерами второго варианта метода извлечения могут служить способы определения влажности семян, жмыхов, растительных масел и скипидара, основанные на извлечении воды глицерином и измерении показателя преломления, получающегося глицерин-водного раствора [273], а также способы определения низкомолекулярных примесей в полиамидах экстракцией водой [291—294].

Чтобы обеспечить селективность и полноту извлечения, иногда образец дополнительно обрабатывают высаливанием, коагуляцией и пр. Так, например, один из методов определения спирта в спиртовых препаратах (тинктурах) и напитках [178] заключается в извлечении спирта бензолом при одновременном высаливании поташом. В случае необходимости извлечение бензолом других растворимых в нем компонентов предотвращается добавкой соответствующих реагентов (щелочей, ацетата свинца и др.).

Специальные рефрактометрические методы анализа нефтяных фракций

При анализе сложных смесей углеводородов, где чисто химические методы находят ограниченное применение, особое значение имеют методы физические и, в частности, рефрактометрические. Кроме упомянутых выше общих приемов рефрактометрического анализа, для нефтяных фракций был разработан ряд специальных методов, не имеющих пока аналогий в рефрактометрии других материалов. К их числу относятся *дисперсионметрические методы* [238—250], требующие измерения рефракционной дисперсии. Все парафиновые и нафтеновые углеводороды характеризуются очень близкими значениями удельной или относительной дисперсии. С другой стороны, ненасыщенные и ароматические углеводороды, резко отличаясь от насыщенных по величине дисперсии, имеют разные значения дисперсии в зависимости от молекулярного веса, числа и взаимного расположения кратных связей и ароматических колец. Эти свойства дисперсии делают измерение ее весьма полезным при хроматографическом разделении сложных углеводородных смесей и идентификации продуктов разделения, а также при гидрировании нефтяных фракций — для контроля полноты гидрирования.

В бензиновых фракциях измерение дисперсии позволяет непосредственно определить содержание ароматических углеводородов. Особенно удобен для этой цели *метод относительной дисперсии* [239].

Величина относительной дисперсии (I, 48) сложных углеводородных смесей связана с содержанием ароматических углеводородов (P вес. %) уравнением:

$$P = K_{FC} (\omega_{FC} - 0,015i - 17,55) \quad (\text{II, 8})$$

где i — иодное число смеси, а K_{FC} — характерная для каждого ароматического углеводорода величина, равная

$$K_{FC} = \frac{100}{\omega_{FC \text{ аром}} - 17,55}$$

Небольшие отклонения от линейного уравнения (II, 8), имеющие место в смесях, содержащих бензол и толуол, легко учитываются внесением эмпирических поправок, не превышающих 0,8—1,2%. Таким образом, содержание ароматических углеводородов в смесях типа легких бензиновых фракций может быть определено с точностью порядка 0,5% (абсолютных) путем измерения двух показателей преломления n_F и n_C и иодного (или бромного) числа. Метод относительной дисперсии требует малых количеств анализируемого образца (менее 0,5—1 мл), а по скорости и легкости выполнения превосходит все другие методы определения ароматических углеводородов.

В самое последнее время метод относительной дисперсии подвергся дальнейшему усовершенствованию с некоторым изменением расчетных формул. Вместо величины $\omega_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} 10^3$ было предложено использовать *дисперсионметрический коэффициент* $D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} 10^4$, отличающийся большим постоянством у дезароматизированных нефтяных фракций [240], лучше следующий правилу аддитивности [244, 246] и меньше зависящий от температуры кипения ароматических углеводородов [243, 246].

Благодаря этим преимуществам, расчет содержания ароматических углеводородов по простому линейному соотношению

$$P = \frac{D_{FC} - 194,4}{D_{FC \text{ аром}} - 194,4} \cdot 100 \quad (\text{II, 9})$$

дает лучшие результаты, чем с относительной дисперсией. Улучшение это особенно заметно при анализе высших бензиновых фракций, цельных прямогонных бензинов и продуктов каталитического риформинга с высоким содержанием ароматических углеводородов [241—243, 247].

Сочетая измерения дисперсии и других физических свойств (например, удельной рефракции), можно произвести полный «групповой» анализ бензиновых фракций, рассматривая их как тройные смеси ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Для обеспечения достаточно высокой точности таких анализов весьма важен рациональный выбор расчетных констант и формул. Различные варианты рефрактометрического группового анализа бензиновых фракций и цельных бензинов рассматриваются в работах [243, 246]. Существенным преимуществом этих методов является возможность их автоматизации, необходимой для осуществления непрерывного контроля процессов нефтепереработки.

В высших (масляных) фракциях нефти подобный анализ на суммарное содержание углеводородов трех указанных групп становится трудно осуществимым технически.

Более важную, а вместе с тем и более доступную характеристику масляных фракций дает так называемый «кольцевой», «типовой» или «структурно-групповой» анализ. Под этими терминами понимают определение среднего числа нафтеновых и ароматических колец в высокомолекулярных углеводородах, составляющих масляные фракции, или же среднего распределения углерода по кольцевым структурам и парафиновым цепям. Такую характеристику масляных фракций можно получить по данным прямого определения содержания углерода и водорода до и после количественного гидрирования, сделав определенные предположения о типе присутствующих кольцевых структур (конденсированы кольца или нет, какова величина нафтеновых колец). Однако этот прямой путь весьма трудоемок и неудобен для массовых определений. Элементарный анализ и гидрирование в «кольцевом анализе» обычно заменяются определением 3—4 физических свойств (показателя преломления, плотности, молекулярного веса, анилиновой точки и т. п.) и использованием эмпирических соотношений между составом и свойствами углеводородов.

Более старые варианты кольцевого анализа (Флугтера — Ватермана — ван-Вестена, Лендертсе) были основаны на линейном соотношении между удельной рефракцией Лорентца — Лоренца и содержанием водорода в смесях насыщенных углеводородов*, а также на эмпирических формулах и графиках для определения ароматических колец по совокупности свойств: удельной рефракции, молекулярного веса и анилиновой точки (или плотности).

Современные (более простые) методы кольцевого анализа не требуют расчета удельных рефракций и основаны на линейных уравнениях, непосредственно связывающих распределение углерода по кольцевым структурам с показателем преломления n , плотностью d , молекулярным весом M или другими физическими свойствами. Эти уравнения являются приближенными, чисто эмпириче-

* Это соотношение непосредственно вытекает из аддитивности молекулярной рефракции органических соединений (см. п. 1 гл. IV).

скими и приложимы к углеводородным смесям определенного типа (масляным фракциям нефтей со средним числом колец на молекулу не более четырех, в том числе не более двух ароматических). В так называемом «методе $n - d - M$ » расчетные уравнения имеют общий вид:

$$C = \alpha n + \beta d + \gamma/M + \epsilon \quad (\text{II}, 10)$$

где C — среднее число атомов углерода, входящих в состав определенного вида кольцевых структур (ароматических, нафтеновых или суммарное) на 100 атомов углерода образца; α , β , γ и ϵ — эмпирические константы.

В «методе $n - d - A$ » Робера [254] вместо молекулярного веса определяется анилиновая точка A , причем расчетные уравнения аналогичны (II, 10) с той разницей, что $1/M$ заменено на A и коэффициенты имеют другие значения. В варианте Белгуэра и Ватермана [253] измерение молекулярного веса заменено определением кинематической вязкости.

Подробное обоснование, характеристику точности и сравнительную оценку этих важных методов анализа минеральных масел можно найти в оригинальных статьях, указанных в списке литературы, и в монографии ван-Неса и ван-Вестена [250], специально посвященной этому вопросу.

Из других рефрактометрических методов анализа нефтяных фракций упомянем методы группового анализа и классификации углеводородов, основанные на применении так называемого «интерцепта рефракции» $r_i = n_D^{20} - d_4^{20}/2$. Значения этой функции для углеводородов одного и того же гомологического ряда очень близки и могут служить классификационным признаком для отнесения исследуемого углеводорода к тому или иному гомологическому ряду*. Так, например, парафины с температурой кипения до 200 °C имеют r_i в среднем 1,046, нафтены — 1,040, моноолефины — 1,052, ароматические углеводороды — 1,063 и т. д. [231—237].

На различии r_i парафинов и нафтенов основан рекомендуемый ASTM метод анализа неароматической части легких нефтяных фракций [235]. Для точного анализа в этом случае (как видно из приведенных средних значений r_i) требуется измерение n и d до пятого десятичного знака. Недавно было указано [222], что определение нафтенов в широких бензиновых фракциях более целесообразно производить по удельной рефракции Лорентц — Лоренца, так как при этом та же точность анализа достигается при измерении n и d до четвертого десятичного знака.

6. Анализ газов

Показатели преломления газов при обычных условиях близки к единице, отличаясь лишь на несколько десятитысячных долей (табл. V). Поэтому специфической особенностью

* Если молекулярный вес углеводорода не очень велик.

рефрактометрических методов газового анализа является применение интерферометров, позволяющих измерять разности показателей преломления с точностью до 10^{-7} — 10^{-8} . Газовые интерферометры обеспечивают точность определения концентрации до 0,01—0,1%, т. е. такую же высокую, как при рефрактометрическом анализе жидкостей.

Применение дифференциальных рефрактометров для анализа газов описано лишь в единичных случаях (например, [308]), но возможно, что с распространением лазерных источников света интерес к дифференциальным газовым рефрактометрам возрастет.

Общие принципы интерферометрического анализа газовых смесей те же, что и рассмотренные в предыдущих разделах принципы рефрактометрического анализа жидких систем. Расчет состава здесь проще и может производиться по линейным уравнениям, так как показатели преломления смесей газов следуют правилу аддитивности с высокой степенью точности. Очень небольшие отклонения от аддитивности, связанные с отклонениями от законов идеальных газов и небольшими изменениями объема при смешении газов под постоянным давлением, в газовом анализе вплоть до самого последнего времени не принимались во внимание*.

Другой существенной особенностью рефрактометрического анализа газов является необходимость точного контроля не только температуры, но и давления. Измеряемые интерферометром при давлении p (в мм рт. ст.) и температуре T (в К) разности показателей преломления исследуемого и эталонного газов $n_2 - n_1$ приводят к нормальным условиям (0°C , 760 мм рт. ст.) с помощью легко выводимой из (I, 79) формулы:

$$(n_2 - n_1)_{p_0, T_0} = \frac{2,7822T}{p} (n_2 - n_1)_{p, T} \quad (\text{II, 11})$$

Непосредственным результатом измерений на интерферометрах является не разность показателей $n_2 - n_1$, а пропорциональное ей число интерференционных полос, на которое смещается интерференционная картина вследствие разницы показателей преломления сравниваемых образцов. При расчетах анализов обычно оперируют именно с числом интерференционных полос, которое должно приводиться к нормальным условиям по формуле, вполне аналогичной (II, 11). Для ускорения этих расчетов имеются специальные номограммы [299].

Анализ трехкомпонентных и более сложных газовых смесей производится, как и в случае жидкостей, сочетанием рефрактометрических определений с измерением других физических свойств, с химическим анализом или же методом извлечения. В последнем случае интерферометрические измерения выполняются до и после удаления определяемого компонента, которое может осуществ-

* В системе водород — азот отклонения показателя преломления от аддитивности не превышают $8 \cdot 10^{-8}$ [306].

ляться как химическими реагентами, так и подходящими адсорбентами (например, активированным углем). Примерами таких определений могут служить хорошо разработанные методики интерферометрического исследования обмена веществ при дыхании [302] и анализа газов коксобензольного производства [304].

Для анализов такого рода удобны специальные трехсекционные газовые кюветы [299, стр. 72].

Смеси органических газов и паров с воздухом можно непосредственно анализировать как двойные смеси. Например, так определяют метан в рудничном воздухе, причем для этой цели выпускаются специальные переносные «шахтные» интерферометры (см. гл. XI).

Впрочем, техническое применение интерферометрического газового анализа не связано с какой-либо определенной отраслью промышленности, и он может быть с успехом использован на каждом большом предприятии, где имеют дело с вредными или взрывчатыми газами и парами [309].

7. Применение рефрактометрии в объемном анализе

Измерение показателя преломления может служить вспомогательным средством объемного анализа в трех случаях: 1) для определения содержания вещества в растворе по изменению показателя преломления при взаимодействии с другим раствором; 2) для установления точки эквивалентности при титровании; 3) для контроля и установления титра рабочих растворов.

Первый из перечисленных методов применялся для определения ионов Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} * и органических кислот [312, 313] реакциями осаждения. Метод заключается в измерении показателей преломления анализируемого раствора, раствора реагента и их смеси после отстаивания или центрифугирования выпавшего осадка. Вследствие выпадения части растворенных веществ в осадок показатель преломления смеси растворов $n_{\text{см}}$ будет меньше вычисленного по правилу аддитивности (I, 81), которое достаточно хорошо соблюдается для смесей *разбавленных* растворов. Отклонение от аддитивного значения $\Delta n = n - n_{\text{см}}$ будет пропорционально количеству выпавшего осадка, т. е. в конечном счете — количеству определяемого вещества A :

$$A = F(a + b)\Delta n \quad (\text{II, 12})$$

где F — фактор пропорциональности, характерный для данного вещества; a и b — количества смешанных растворов, причем раствор реагента берется в избытке.

Второй путь использования рефрактометрии основан на том, что сингулярная точка на кривой показателей преломления как

* M. de Crinis. Z. physiol. Chem., 119, 254, 1920; J. Ве́чка. Z. physiol. Chem., 121, 288, 1922.

функции состава смеси титруемых растворов соответствует точке эквивалентности. Для нахождения последней измеряют показатели преломления нескольких смесей титруемых растворов и вычерчивают график показатель преломления — состав. В простейшем случае точке эквивалентности отвечает пересечение прямых на диаграмме показателей преломления (рис. II, 10). Подобные сингулярные диаграммы наблюдались при реакциях нейтрализации* и

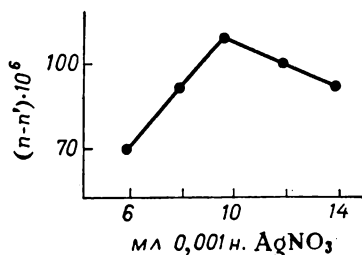


Рис. II, 10. Изменение показателя преломления при титровании 0,001 н. хлористого натрия 0,001 н. раствором азотнокислого серебра.

осаждения [314], но не во всех случаях. Так, рефрактометрическая кривая нейтрализации 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NH₄OH практически не имеет излома, а титрование смеси MgCl₂ + MgSO₄ децинормальным Ba(OH)₂ оказалось невозможным из-за плохой воспроизводимости [314].

Широкого распространения рефрактометрический способ определения точки эквивалентности не получил ввиду наличия большого количества других простых и удобных методов. Однако в некоторых специальных случаях, когда применение обычных методов титрования затруднено, рефрактометрический метод может оказаться полезным [316, 317]. Следует отметить, что с помощью интерферометра удавалось определять точку эквивалентности даже при очень высоких степенях разведения — до 10⁻⁶ н. [315].

Установка и контроль титрованных растворов по показателю преломления при наличии прецизионного рефрактометра или интерферометра весьма целесообразны [318—321]. При пользовании погружным рефрактометром (см. гл. X) концентрация рабочих растворов для нейтрализации легко и быстро устанавливается с точностью до ±0,001—0,002 н. [318]**. Задача здесь сводится к простейшему случаю анализа двойных смесей с помощью табличных данных или эталонных растворов. Для рефрактометрического установления титра растворов бихромата калия имеются подробные таблицы [322].

* E. Cornes. Ann. chim. phys., (VIII), 29, 529, 1913; 30, 63, 1913.

** Применение погружного рефрактометра для установки титра было рекомендовано еще в работе B. Wagner, A. Rinck, F. Schultze. Chem. Ztg., 30, 1881, 1906.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ В ИЗУЧЕНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органических систем

Попытки установить связь между формой кривых показателей преломления и процессами, происходящими при образовании растворов, были сделаны еще в XIX в. (Сент-Клер-Девилль, Фери, Фершаффельт)*. На принципиальную возможность исследования двойного обмена в растворах с помощью рефрактометра указывал также Пильчиков**, а Сапожников** изучал рефракцию водных растворов ацетона в связи с образованием гидрата. Однако систематическое изучение этого вопроса и разработка рефрактометрического метода физико-химического анализа были предприняты во второй четверти XX в., главным образом в ряде работ, относящихся к известному направлению академика Курнакова и его школы^{4*}. Аносовым, Пушиным и его сотрудниками^{5*} был собран и обработан большой фактический материал по рефрактометрии двойных жидких систем и создана классификация типов диаграмм показателей преломления — состав в зависимости от поведения компонентов в растворах. Предложенная классификация была чисто эмпирической и вполне аналогичной классификациям диаграмм ряда других свойств (вязкости, электропроводности и пр.). Состав системы выражался в молярных долях, и исходным допущением было утверждение аддитивности в идеальных системах показателей преломления как функции молярных долей. Отклонения от аддитивности рассматривались как следствие происходящих при растворении химических процессов. При этом положительные отклонения показателей преломления от аддитивности (т. е. вогнутость кривых показателей преломления к оси составов) считались признаком образования соединений компонентов. Противоположный эффект — отрицательные значения отклонений от аддитивности — приписывался влиянию диссоциации ассоциированных компонентов.

* H. Deville. Ann. chim., [3], 5, 129, 1842; C. Fery. C. r., 115, 1309, 1892; J. Verschaffelt. Bull. Acad. Roy. Belg., [3], 27, 49, 69, 1894.

** См. ссылку на стр. 6.

3* А. В. Сапожников. ЖРХО, 28, 223, 1896.

4* Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М. — Л., 1940 (см. статью В. Я. Аносова «Рефрактометрия двойных жидких систем»).

5* В. Я. Аносов. Изв. СФХА, 3, 379, 454, 1926; 9, 255, 1936; Н. А. Пушин, П. Г. Матавуль и др. ЖОХ, 18, 1573, 1948; Z. phys. Chem., 164, 80, 1933; 162, 415, 1932; 161, 361, 1932; 158, 290, 1932; Гласник хем. друштва, 13, 38, 45, 165, 173, 1948; 14, 41, 93, 1949; 19, 91, 147, 267, 1954; П. Г. Матавуль. Гласник хем. друштва, 10, 25, 35, 1939; П. Г. Матавуль, J. Хојман. Гласник хем. друштва, 10, 51, 1939.

Кривые n с сингулярной точкой (изломом) были выделены в особый класс, включавший системы с образованием недиссоциированных соединений компонентов раствора («рациональные» системы). Сингулярные кривые встречаются при исследовании двойных жидких систем сравнительно редко, но представляют большой теоретический интерес, так как положение сингулярных точек точно соответствует составу соединений компонентов.

На практике заключения о составе предполагаемых в системе соединений обычно делались и на основании вида несингулярных кривых: по положению максимума отклонений от аддитивности или максимума n . Основанием для таких выводов послужило предположение, что химическое взаимодействие компонентов является единственной причиной наблюдаемых отклонений от аддитивности, а величина последних пропорциональна концентрации образующегося в системе соединения.

Следует подчеркнуть, что в работах, относящихся к указанному направлению, не уделялось необходимого внимания строгому обоснованию исходных допущений и, в частности, существовали неопределенность и произвол в формулировке правила аддитивности n . В то время как в большинстве работ принималось упомянутое выше допущение аддитивности n как функции молярных долей, в ряде работ допускалась аддитивность n как функции весовых долей компонентов.

Довольно многочисленные случаи несоответствия формы изотерм n изложенным выше представлениям о проявлении взаимодействия компонентов пытались объяснять сложностью природы растворов и наложением противоположных эффектов образования соединений и распада ассоциированных молекул компонентов.

В начале 1950-х гг., однако, было указано на принципиальную неправильность исходных положений в упомянутых работах по рефрактометрическому методу физико-химического анализа и на необходимость пересмотра результатов этих работ с привлечением теории удельных рефракций. Было показано [9], что кривизну изотерм n при выражении состава в молярных N или весовых P долях нельзя относить только за счет химического взаимодействия или диссоциации компонентов, так как форма этих кривых связана с численным соотношением молярных объемов и плотностей компонентов. Допущения аддитивности величин $n(N)$ и $n(P)$ в идеальных системах принципиально ошибочны и противоречат правилам аддитивности удельных и молекулярных рефракций (I, 30) и (I, 43). Это ставит под сомнение выводы работ, основанных на толковании отклонений от аддитивности $\Delta n(N)$ и $\Delta n(P)$.

Более правильным, хотя и не совершенно строгим, является утверждение аддитивности в идеальных системах показателей преломления как функции объемных (V) долей компонентов.

При таком способе выражения состава отклонения показателей преломления от аддитивности Δn связаны с отклонениями от ад-

дитивности удельной рефракции Гладстона — Даля (I, 9) и изменением объема при растворении соотношением:

$$\Delta n = d \Delta r + r \Delta d \quad (\text{III}, 1)$$

Здесь d — плотность смеси; Δd — отклонения плотности от аддитивности как функции объемных долей; r — удельная рефракция по Гладстону — Далою; Δr — отклонения r от аддитивности при выражении состава в весовых долях.

Из этого соотношения видно, что между отклонениями показателей преломления от аддитивности и процессами, происходящими при образовании растворов, нет такой простой и однозначной зависимости, которая допускалась в упомянутых выше работах. Отклонения Δr и Δd вызываются не только химическими процессами при растворении. Изменение объема (и, следовательно, Δd) может, например, происходить вследствие неравенства внутренних давлений и коэффициентов сжимаемости компонентов, а также вследствие чисто геометрического эффекта упаковки частиц разной формы и величины. С другой стороны, величина Δr отнюдь не однозначно связана с характером взаимодействия компонентов. Образование соединений в растворе может вызвать как положительные, так и отрицательные отклонения Δr , поэтому знак небольших отклонений от аддитивности n нельзя считать основанием для заключений о диссоциации ассоциированных компонентов или образовании соединений.

Более детальное изучение соотношения (III, 1) позволяет определить условия появления на кривых показателей преломления «замечательных точек» — экстремумов и точек перегиба, до сих пор считающихся в физико-химическом анализе признаками химического взаимодействия компонентов. Оказывается, наличия экстремумов и точек перегиба на изотермах n можно ожидать и в системах, компоненты которых не образуют химических соединений определенного состава. Существенно, что положение этих «замечательных точек» и даже самый факт их существования могут зависеть от выбора длин волн для измерения показателей преломления, т. е. от фактора, не имеющего никакого отношения к характеру взаимодействия компонентов.

Изучение и обработка имеющегося в литературе обширного экспериментального материала по рефракции жидких двойных систем позволяют классифицировать изотермы $n(V)$ следующим образом:

I класс — изотермы, имеющие небольшую кривизну: $\Delta n(V)$ положительны или отрицательны, но не более 0,005 *;

* Численное значение критерия $\Delta n(V)_{\max} \leq 0,005$ является, разумеется, приближенным и в известной степени условным. В более ранних публикациях фигурировали величины 0,008, а затем 0,007 [2], поскольку среди литературных данных встречались отклонения от аддитивности до 0,006 в углеводородных системах без химического взаимодействия. Экспериментальная проверка подобных систем, однако, показала, что, по-видимому, имели место систематические ошибки,

II класс — изотермы, имеющие сильную выпуклость от оси состава ($\Delta n(V) > 0,005$);

III класс — изотермы с сингулярной точкой (изломом), свойственные системам с образованием недиссоциированных соединений.

Большинство двойных жидких систем имеет изотермы $n(V)$ I класса. Сюда относятся все нормальные системы и системы с ассоциированными компонентами, а также ряд систем с химическим взаимодействием компонентов, не проявляющимся отчетливо на кривых $n(V)$. Одной из причин недостаточного отражения химического взаимодействия на этих кривых может быть противоположный знак и взаимное ослабление эффектов Δr и Δd согласно (III, 1).

Ко II классу принадлежат системы с сильно выраженным химическим взаимодействием и образованием частично диссоциированных соединений компонентов.

Заключения о наличии химического взаимодействия компонентов можно делать только в том случае, если кривая $n(V)$ принадлежит ко II или III классу. В наиболее распространенном случае кривых I класса никаких определенных выводов о поведении компонентов сделать нельзя.

Необходимо подчеркнуть, что из самого факта малости отклонений $\Delta n(V)$ нельзя делать выводы об отсутствии химического взаимодействия компонентов и близости системы к идеальному. Заключение такого рода являются довольно распространенной ошибкой. По существу необоснованными и произвольными являются также встречающиеся в литературе заключения о наличии химических соединений компонентов двойных систем при обнаружении положительных отклонений от аддитивности, составляющих несколько (2—4) единиц третьего десятичного знака. Такие значения $\Delta n(V)$ могут быть следствием чисто физических эффектов сжатия.

Сказанное заставляет отнести рефрактометрию к числу малочувствительных методов физико-химического анализа, позволяющих обнаружить только сравнительно сильно выраженное химическое взаимодействие компонентов 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 измерений, применение рефрактометрии в этой сфере следует считать вполне целесообразным. Однако при современном состоянии наших знаний приходится считать ее мало перспективной для изучения взаимодействий, не сопровождающихся глубоким изменением структуры и поляризуемости большого числа молекул.

вызванные испарением летучего слабопреломляющего компонента. В нормальных системах (смесях углеводородов и галогенпроизводных) и системах с ассоциированными компонентами, не образующими соединений, отклонения n от аддитивности не превышают 0,004—0,005.

Примером таких непригодных для исследования рефрактометрией объектов могут служить слабые органические комплексы с переносом заряда (КПЗ). Изотермы $n(V)$ и $r(P)$ типичных систем с КПЗ — смесей ароматических нитросоединений и аминов, ароматических углеводов и тетранитрометана — не отражают происходящего в них комплексообразования [1, 3].

В некоторых случаях возникновение органических комплексов в двойных системах можно выявить, сопоставляя отклонения от аддитивности $r(P)$ и $d(V)$ [1] или молярную поляризацию и экстраполированную на $\lambda = \infty$ молекулярную рефракцию [11].

Из работ по рефрактометрическому изучению химического взаимодействия в органических системах, которые сохраняют свое значение при пересмотре их с современной точки зрения, можно отметить исследование образования полуацеталей [5, 6] и исследование смесей простейших карбоновых кислот с сильными неорганическими кислотами, где карбоновые кислоты функционируют как основания [4, 7].

Более новые примеры физико-химического анализа двойных органических систем с использованием рефрактометрии (наряду с другими методами) можно найти в работах [8—13].

Пересмотр литературных данных с позиций более обоснованной и осторожной интерпретации формы изотерм показателей преломления приводит к заключению о бездоказательности утверждений об открытии многих десятков органических молекулярных соединений. Ошибочность трактовки формы кривых $n(N)$ и $n(P)$ в старых работах теперь может считаться общепризнанной, и после опубликования серии статей [2] работы такого рода почти не появляются. Исследователи, ранее основывавшие свои заключения на форме изотерм $n(N)$ или $n(P)$ [4], перешли к изучению кривых $n(V)$ [13], признав необходимость ревизии прежних выводов и ограниченность возможностей рефрактометрии в данной области [14]. Однако некоторые авторы (например, [15]), формально ссылаясь на работы [1, 2], подменяют изложенные в них принципы интерпретации формы изотерм n произвольными критериями, учитываемыми или игнорируемыми в зависимости от обстоятельств, чтобы получить согласную с другими данными правдоподобную общую картину при сравнении большого числа сходных систем. В руках таких исследователей одинаковые значения отклонений от аддитивности «доказывают» и образование комплексов в одних системах и отсутствие их в других. Прямолинейные же изотермы показателей преломления или молекулярной рефракции, смотря по обстоятельствам, «подтверждают» отсутствие взаимодействия, а когда такое толкование не устраивает авторов — делаются ссылки на малую чувствительность рефрактометрии.

На этом же уровне, к сожалению, выполнены и многие работы по изучению взаимодействия компонентов в тройных органических системах, в частности работы по рефрактометрическому исследованию образования водородных связей [16—26]. Авторы этих

работ утверждают, что даже в довольно разбавленных ($0,05\text{--}0,3\text{ M}$) водных и неводных растворах можно обнаружить нестойкие комплексы, образующиеся за счет водородных связей, и определить их состав, проводя пересекающиеся прямые через точки, выражающие зависимость квадратов показателей преломления (или просто отсчетов по лимбу рефрактометра) от соотношения компонентов смесей. Поскольку линии малой кривизны обычно можно аппроксимировать несколькими пересекающимися прямыми, неудивительно, что при такой интерпретации экспериментальных данных почти в каждой из многих десятков исследованных систем обнаруживалось по одному или несколько комплексных соединений. При этом делалось заведомо неверное допущение, что единственной причиной малых отклонений от аддитивности является образование водородных связей. Специальные точные измерения [1] не подтвердили данных [16] о возможности обнаружения водородных связей во всех трех взятых для проверки системах: водных растворах ацетамида с гидрохиноном и бензохиноном и толуольных растворах азобензола и диэтиламида. Наблюдавшиеся и ранее расхождения рефрактометрических данных с иными сведениями о водородных связях вызывали многочисленные оговорки относительно неокончательного характера результатов рефрактометрических исследований и необходимости дальнейшей дискуссии об условиях пригодности рефрактометрии для исследования водородных связей [16, 22]. Настоятельные предостережения от некритического применения рефрактометрии для обнаружения водородных связей были сделаны и другими авторами [28]. Попытки получить более определенные результаты путем применения интерферометра для повышения точности измерений малых разностей показателей преломления в разбавленных растворах [26], по-видимому, мало перспективны. Произведенная в лаборатории автора проверка не подтвердила данных [26] об обнаружении комплексов кофеина с органическими кислотами с помощью интерферометра.

2. Использование рефрактометрии для изучения комплексообразования и диссоциации в растворах электролитов

Изучение поведения электролитов в растворах — задача более сложная, чем исследование смесей неэлектролитов. Комплексообразование в растворах электролитов сопровождается процессами сольватации и электролитической диссоциации, и для изучения одного из этих процессов средствами рефрактометрии надо элиминировать или учитывать влияние других. Однако удовлетворительных методов для этого пока еще нет. Если учесть, что используемые обычно в качестве критерия взаимодействия компонентов отклонения от аддитивности в растворах невелики, то трудности трактовки рефрактометрических данных при изучении растворов электролитов станут достаточно очевидными.

Вопросу исследования комплексообразования электролитов с помощью рефрактометрии посвящено довольно много статей, но почти все они относятся к нескольким сериям, существенно различающимся по методологии и отправным посылкам, нередко несовместимым и даже прямо противоречащим друг другу. Из этих ведущих уже десятилетиями исследований наиболее многочисленными и консервативными являются три серии работ, выполненных в Румынии [29—38], Белоруссии [39—44] и Индии [47—52]. В первой из этих серий была сделана попытка учесть эффект сольватации путем изучения зависимости показателя преломления (или молекулярной рефракции) от концентрации каждого из компонентов и вычисления на основе этих данных «аддитивных» величин n или r , которые, по мнению авторов [29], должны были свидетельствовать о комплексообразовании компонентов. Однако отклонения от аддитивности (в понимании цитированных авторов) имели место и в таких смесях электролитов, как, например, смеси хлоридов или нитратов калия и натрия, где не было никаких оснований допускать образование комплексов. В качестве признака, позволяющего различать системы с комплексообразованием и смеси не взаимодействующих электролитов, выдвигалось наличие у последних сингулярных точек (изломов) на кривых отклонений от «аддитивности» n или r . Между тем, утверждение о наличии сингулярных точек на изотермах свойств гомогенных систем из не взаимодействующих веществ находится в противоречии с учением о сингулярных точках, развитым академиком Курнаковым и его школой. Неудивительно, что экспериментальная проверка [62] не подтвердила существования сингулярной точки в системе $\text{NaCl—KCl—H}_2\text{O}$. Рассматриваемые работы неоднократно критиковались и в других аспектах. Было указано [64], что применявшийся в этих работах способ расчета не решает вопроса об учете сольватации. Отмечались ошибки в расчете состава комплексов [40], недостаточная точность экспериментальных данных и игнорирование оценки погрешностей эксперимента [65]. Проверка [63, 65] не подтвердила также данных [29] о комплексообразовании в некоторых других системах.

Вторая серия работ по рефрактометрическому изучению комплексообразования в растворах [39—44] строилась на иных основных допущениях. Предполагалось, что показатели преломления смешанных солевых растворов при отсутствии комплексообразования должны быть строго линейной функцией состава, выраженного в *весовых* процентах, и что влияние растворителя элиминируется, если смешиваемые растворы имеют одинаковую концентрацию в *молярных* процентах. Оба эти отправные положения ошибочны, вследствие чего и построенную на них аргументацию нельзя считать обоснованной. Надо также отметить, что среди представленного в этих работах цифрового материала имеются явно ошибочные данные (например, по системам $\text{KCl—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ [39], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [43] и $\text{KCl—CdCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ [40]). Последняя из перечисленных систем, многократно изучавшаяся самыми

разнообразными методами, служит классическим примером комплексобразования в растворах электролитов. Результаты приложения рефрактометрии для ее исследования весьма наглядно демонстрируют возможности рефрактометрического метода и особенности подхода различных авторов к интерпретации рефрактометрических данных. Измерения, выполненные с точностью до пятого десятичного знака [65], опровергли утверждения других исследователей [29, 40] о существовании в системе $KCl-CdCl_2-H_2O$ трех максимумов отклонений от аддитивности, якобы соответствующих обнаруженным иными методами трем комплексным хлоридам калия и кадмия, и, таким образом, продемонстрировали малую чувствительность и ненадежность рефрактометрии как средства изучения комплексобразования в растворах. Авторы работ, ценность которых оказалась под сомнением, неоднократно вновь обращались к исследованию этой системы [35, 56, 57], но существование лишь одного максимума Δn подтвердилось, и никаких указаний на возможность обнаружения *нескольких* существующих в этой системе комплексных соединений получено не было. В более новых публикациях этих школ уже не фигурируют заведомо неверные правила аддитивности, но тезис о малой перспективности рефрактометрии для изучения слабых взаимодействий в гомогенных системах не принимается, а допущенные ранее ошибки рассматриваются как случайные и несущественные. С доводами поборников широкого применения рефрактометрии для изучения комплексобразования можно ознакомиться по обзору одного из наиболее активных и неразборчивых в аргументации представителей этого направления [60].

В третьей из упомянутых выше серий статей [47—52], а также в работе [53] признаками образования комплексов считались отдельные выпадающие из общего хода кривых точки. Поскольку в этих работах даже не ставился вопрос о воспроизводимости и точности данных, такие доводы не могут считаться убедительными. Ни в одной из подвергнутых различными авторами экспериментальной проверке [1, 66, 67] солевых систем не подтвердилось существование сингулярных точек на изотермах n и не было найдено никаких указаний на якобы обнаруженные в них многочисленные соединения. Трактовка случайно выпадающих из-за погрешностей эксперимента точек как сингулярных и открытие якобы отвечающих этим точкам соединений в системах, где образование прочных (недиссоциированных на компоненты) соединений не имеет места, является распространенным заблуждением, встречающимся до сих пор и во многих других публикациях о комплексобразовании в растворах.

Значительно более осторожный и обоснованный подход к истолкованию экспериментальных данных с учетом ограниченных возможностей рефрактометрии имеет место в работах [68—78]. Из них следует выделить систематические исследования [68—71], приведшие к установлению типов рефрактограмм в растворах электроли-

тов и количественного критерия комплексообразования [$n(V) > 5 \div 7 \cdot 10^{-4}$ в молярных растворах]. В этих работах особо рассмотрены случаи исследования реакций с образованием осадка и рефрактометрический вариант метода растворимости, когда измерение показателя преломления насыщенных растворов служит критерием количества перешедшего в раствор или выпавшего в осадок труднорастворимого соединения.

Применение различных вариантов рефрактометрического метода исследования реакций иллюстрировано на нескольких десятках систем [71—73].

Большое число работ было посвящено попыткам использовать рефрактометрию для решения вопроса о степени диссоциации сильных электролитов в водных растворах. Эти исследования, начатые еще в конце XIX в., особенно интенсивно проводились в 1930-х гг.

Фаянс с сотрудниками [19] в многочисленных очень тщательно выполненных работах обнаружил аномалии молекулярной рефракции сильных электролитов.

Систематические исследования свыше 40 электролитов в водных растворах показали наличие небольших отклонений молекулярной рефракции Лорентц — Лоренца от правила аддитивности (I, 43). Оказалось, что молекулярная рефракция растворенных солей в интервале концентраций от 1 н. до 5—12 н. изменяется приблизительно линейно, возрастая или падая с разбавлением, а в разбавленных растворах (0,01—1 н.) имеет более сложный ход, в ряде случаев проходя через максимум. Относя наблюдаемые эффекты исключительно за счет изменения поляризуемости ионов вследствие их взаимной деформации и учитывая деформирующее действие ионов на молекулы воды, Фаянс дал качественное объяснение наблюдаемых отклонений молекулярной рефракции от аддитивности. При этом Фаянс утверждал, что учета одних только деформаций ионов на растоянии недостаточно для объяснения хода кривых рефракции с разбавлением и что нужно допустить наличие сильных взаимных деформаций противоположно заряженных ионов, *не разделенных молекулами воды*. Таким образом, Фаянс считал необходимым допустить существование даже в разбавленных растворах сильных электролитов недиссоциированных ионных пар, число которых растет с концентрацией, и использовал рефрактометрические данные для опровержения теории полной диссоциации сильных электролитов [79, 80].

Доводы Фаянса были критически рассмотрены Бродским [31, 32], который еще в 1932 г. указывал на их спорность и необходимость более осторожного толкования кривых рефракции. Бродский с сотрудниками [83, 84] в течение ряда лет экспериментально изучал этот вопрос и пришел к заключению о возможности толковать ход кривых рефракции в свете действия дебаевских междуйонных сил, не прибегая к предположению об образовании недиссоциированных молекул. Дискуссия между Бродским и Фаянсом [85] не привела к единству взглядов, и обе стороны остались при своих мнениях.

В 1946 г. точка зрения Фаянса подверглась весьма серьезной критике с совершенно иных позиций. Бетгер [86] обратил внимание на необоснованность отнесения небольших отклонений молекулярной рефракции от аддитивности только за счет взаимодействия ионов, так как формула Лорентц — Лоренца не может считаться строго приложимой к жидкостям и для нее нельзя ожидать точного выполнения правила аддитивности в растворах. Применение к растворам рефракционной формулы Бетгера (1,35) показало, что наблюдавшиеся Фаянсом аномалии молекулярной рефракции растворенных солей (прохождение через максимум, рост или падение с концентрацией) должны быть отнесены за счет ограниченной применимости формулы Лорентц — Лоренца. Следовательно, рефрактометрические свойства растворов сильных электролитов не находятся в противоречии с теорией их полной диссоциации, которую рефрактометрия не опровергает, но и не доказывает.

3. Рефрактометрические методы изучения фазовых превращений

При нагревании или охлаждении какого-либо вещества его показатель преломления (как и другие свойства) непрерывно изменяется вплоть до момента возникновения новой фазы с новыми свойствами, а следовательно, и с иной зависимостью $n(t)$. В точке фазового превращения на кривой $n(t)$ наблюдается разрыв сплошности (скачкообразное изменение n) или излом (скачкообразное изменение производной dn/dt).

Скачкообразное изменение показателя преломления имеет место, например, в точках плавления и кипения чистых веществ. Изломы на кривых $n(t)$ наблюдаются как в случае возникновения новых сосуществующих фаз (процессы расслаивания и кристаллизации растворов), так и при фазовых переходах второго рода (не сопровождающихся образованием границ раздела между фазами).

Наблюдение изломов на кривых $n(t)$ неоднократно рекомендовалось в качестве способа регистрации фазовых превращений. В 1930-х гг. были сделаны предложения о применении рефрактометрии для изучения садки солей в соляных озерах* и кристаллизации сложных солевых систем**, но широкого распространения эти методы, по-видимому, не получили. Точность определения температур насыщения по кривым $n(t)$ зависит от величины изменения растворимости с температурой и составляет $0,1-0,2^\circ\text{C}$ у NaBr и только $\pm 1^\circ\text{C}$ у NaCl, растворимость которого мало изменяется с температурой [87].

Если медленно изменять температуру расслаивающейся жидкости, помещенной между призмами рефрактометра Аббе (см. гл. IX),

* Н. И. Висягин, В. Н. Ермин. Зав. лаб., 6, 1218, 1937.

** Н. И. Висягин. Бюлл. ин-та галургии, № 10—11, 18, 1939.

то в момент расслаивания появляется вторая граница полного внутреннего отражения, соответствующая новой фазе [89]. С помощью рефрактометра можно определять анилиновые точки жиров [90]. Расслаивание может наступить не только при изменении температуры, но и вследствие протекания какого-либо химического процесса. В этом случае моменту расслаивания будет соответствовать излом на кривой показатель преломления — время, который также можно использовать для регистрации фазового превращения (например, при изучении полимеризации [111]).

Ряд работ был посвящен рефрактометрическому изучению фазовых переходов второго рода в полимерах [91—95] и влияния на них мягчителей [96].

Менее ясен вопрос об аномалиях температурной зависимости показателей преломления некоторых органических жидкостей. Опубликованные в начале 1930-х гг. сообщения о наличии излома на кривой $n(t)$ бензола не подтвердились, но позднее появились указания о существовании изломов на кривых $n(t)$ ряда других органических жидкостей [99—104]. Причины этих аномалий остаются не вполне ясными. В работах [102—104] они трактуются в свете представлений о «молекулярном полиморфизме».

О связанных с фазовыми переходами второго рода аномалиях температурной зависимости показателей преломления неорганических соединений известно очень мало. Имеется лишь два кратких сообщения об изломах на кривых $n(t)$ водных растворов некоторых солей и использовании их для определения точек перехода гидратов в растворах [105].

Необходимо подчеркнуть, что изучение кривых $n(t)$ хотя и не представляет принципиальных трудностей, но требует высокой точности измерений и осторожного истолкования получаемых данных. На ограниченном участке кривую $n(t)$ при определенных погрешностях эксперимента можно аппроксимировать двумя пересекающимися прямыми и прийти к ошибочному заключению о наличии точки фазового превращения. С другой стороны, разрыв производной dn/dt может быть небольшим и излом на кривой $n(t)$ практически незаметным. Такой случай, по-видимому, имеет место для сегнетовой соли [106].

4. Рефрактометрические методы в химической кинетике

Изменение показателя преломления во времени свидетельствует об изменении состава и может служить критерием скорости химических процессов. Общая характеристика скорости химических превращений может быть получена построением кривых показатель преломления — время. Более детальное количественное изучение скорости реакций по рефрактометрическим данным основывается обычно на допущении пропорциональности между изменениями показателя преломления и концентрации, откуда следует, что

скорость изменения показателя преломления реакционной смеси $\frac{dn}{d\tau}$ пропорциональна скорости реакции $\frac{dc}{d\tau}$:

$$\frac{dn}{d\tau} = a \frac{dc}{d\tau} \quad (\text{III, 2})$$

При реакциях в разбавленных растворах коэффициент пропорциональности a равен алгебраической сумме инкрементов показателей преломления реагентов и продуктов.

На основе рефрактометрических измерений возможно определение порядка реакции, констант скоростей и энергии активации. Рефрактометрическое изучение скоростей реакций вполне аналогично dilatометрическому, но требует меньшего количества реагентов и открывает возможности для автоматической регистрации измерений*.

Рефрактометрия использовалась для изучения скорости таутомерных превращений [108], перегруппировок [115, 120], гидролиза эфиров и ангидридов кислот [108, 109], некоторых газовых реакций [110] и реакций полимеризации [111, 112, 116, 117]. В последней весьма важной области применение чисто химических методов затруднительно. Наконец, здесь следует отметить использование скорости изменения показателя преломления для характеристики каталитической активности ферментов при различных технических, биохимических и медицинских работах [118].

Поскольку основное соотношение (III, 2) справедливо при малых изменениях показателей преломления, обычно работают на малых пробегах реакций, применяя интерферометры и дифференциальные рефрактометры, обеспечивающие точное измерение малых разностей показателей преломления [119].

* Автоматическая запись на фотопластинку применялась уже в первой работе по рефрактометрическому изучению скорости реакций (кинетика инверсии тростникового сахара: W. D u a n e. Amer. J. Sci., [4], 11, 349, 1901).

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ И ДИСПЕРСИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рефрактометрия является одним из старейших и часто употребляемых физических методов определения строения химических соединений. До развития молекулярной спектроскопии рефрактометрия была в органической химии основным оптическим методом исследования, который в конце XIX и в начале XX в. чрезвычайно интенсивно разрабатывался. Вопросу о связи светопреломляющей способности химических соединений с их составом и строением были посвящены сотни работ, и эта область получила даже особое название «спектروхимии» *.

Из работ 1860—1900 гг. надо особо отметить обширные исследования по рефрактометрическому определению состава и строения химических соединений Ландольта, Брюля, Гладстона и профессора Казанского университета Канонникова. В начале нашего века много работали в этой области Ауверс и Эйзенлор, данные которых сохраняют свое значение и сейчас. Из рефрактометрических констант особенно часто использовались в этих работах молекулярная рефракция и дисперсия, как величины, практически свободные от влияния температуры, давления, агрегатного состояния и характеризующие свойства молекул.

В настоящее время химики-органики пользуются формулой молекулярной рефракции Лорентц — Лоренца (I, 40), и к ней относятся все приводимые в современной литературе данные. Следует, однако, иметь в виду, что совершенно аналогичные закономерности и соотношения наблюдаются и при употреблении рефракционных формул Ньютона — Лапласа, Гладстона — Дала или Эйкмана (см. гл. I).

1. Аддитивность молекулярной рефракции органических веществ

В 1856 г., вскоре после установления понятия о гомологических рядах, Бертло ** указал, что между молекулярными рефракциями соседних членов гомологического ряда имеется простое соотношение:

$$R_{n+1} - R_n = \text{const} = R_{\text{CH}_2} \quad (\text{IV}, 1)$$

Постоянство приращения молекулярной рефракции при изменении состава на группу CH_2 (гомологическую разность) было

* F. Eisenlohr. *Spektrochemie organischer Verbindungen*. Stuttgart, 1912. В настоящее время этот термин вышел из употребления.

** M. Berthelot. *Ann. chim. phys.*, [3], 48, 322, 1856.

продемонстрировано на примере нескольких предельных спиртов, кислот и сложных эфиров для формулы Ньютона — Лапласа (I, 8). Данные Берто были первым указанием на аддитивный характер молекулярной рефракции органических соединений. Согласно (IV, 1), молекулярную рефракцию n -го члена гомологического ряда можно рассматривать как сумму молекулярных рефракций первого члена и $n - 1$ групп CH_2 :

$$R_n = R_1 + (n - 1) R_{\text{CH}_2}, \quad (\text{IV}, 2)$$

где n — порядковый номер члена гомологического ряда.

Через несколько лет Шрауф подтвердил данные Берто большим числом примеров и указал на идентичность молекулярных рефракций ряда изомерных соединений. Это давало основание считать, что молекулярная рефракция, по крайней мере для некоторых групп соединений, зависит только от природы и числа атомов в молекулах и может быть вычислена суммированием характерных для данного элемента констант — *атомных рефракций*:

$$R_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_q} = nR_{\text{C}} + mR_{\text{H}} + pR_{\text{O}} + qR_{\text{X}} \quad (\text{IV}, 3)$$

($R_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_q}$ — молекулярная рефракция соединения состава $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_q$; R_{C} , R_{H} и т. д. — атомные рефракции углерода, водорода и других элементов).

Совершенно аналогичные заключения были сделаны для молекулярной рефракции Гладстона — Даля (I, 9). В 1864 г. по этой формуле были произведены первые вычисления атомных рефракций*, причем схема расчетов была следующей. Сначала вычислялась атомная рефракция кислорода R_{O} , исходя из молекулярной рефракции предельных монокарбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ и значения R_{CH_2} из (IV, 1):

$$R_{\text{O}} = (R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2} - nR_{\text{CH}_2})/2$$

Затем, по данным для предельных одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, вычислялась атомная рефракция водорода**:

$$R_{\text{H}} = (R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}} - R_{\text{O}} - nR_{\text{CH}_2})/2$$

Атомная рефракция углерода находилась как разность:

$$R_{\text{CH}_2} - 2R_{\text{H}} = R_{\text{C}}$$

Аналогичным способом были вычислены атомные рефракции ряда других элементов. Такая простейшая аддитивная схема в общем соответствовала значительной части имевшихся тогда срав-

* H. Landolt. Pogg. Ann., 122, 545; 123, 595, 1864.

** Современные значения атомных рефракций вычисляются аналогичным путем, но последовательность расчета несколько иная. Рефракция водорода вычисляется из данных для парафиновых углеводородов, а рефракция кислорода — из данных для соответствующих классов предельных кислородных соединений, с учетом атомных рефракций углерода и водорода и т. д.

нительно немногочисленных и не очень точных экспериментальных данных.

Из соединений, молекулярная рефракция которых отличалась от суммы атомных рефракций, простейшими были этиленовые углеводороды и их производные. Этот класс соединений удалось включить в аддитивную схему, приписав каждой двойной связи $C=C$ особую постоянную: *инкремент молекулярной рефракции* двойной связи (Брюль*). Прибавляя инкремент двойной связи к сумме атомных рефракций, получают хорошее соответствие с экспериментальными значениями молекулярной рефракции этиленовых соединений.

Для ацетиленовых соединений был установлен аналогичный инкремент тройной связи $C\equiv C$.

Установление влияния природы связей на молекулярную рефракцию имело весьма большое значение, так как открывало возможность использования молекулярной рефракции для определения строения органических веществ. Точными измерениями рефракции большого числа соединений было показано, что на величине молекулярной рефракции отражается не только характер углерод-углеродных связей, но и характер связей других элементов. Оказалось, что значения атомной рефракции кислорода в спиртах, эфирах и кетонах или альдегидах несколько различны. Подобные же различия были обнаружены между атомными рефракциями азота в первичных, вторичных и третичных аминах, а также в других азотистых соединениях (см. табл. IX и XI).

Кроме природы образующих связь атомов и «кратности» связи (простая, двойная, тройная), было доказано влияние на молекулярную рефракцию «напряженных» (три- и тетраметиленовых) циклов и введены особые инкременты для трехчленного (Брюль и Чугаев), а затем и четырехчленного (Валлах) углеродных колец.

В сложных функциональных группах с многовалентными элементами ($-NO_2$, $-NO_3$, $-SO_3$ и т. п.) невозможно совершенно строго определить атомные рефракции по аддитивной схеме без условных допущений. Поэтому наряду с атомными рефракциями и инкрементами стали употребляться *групповые рефракции* радикалов (табл. X и XI).

Употребляемая в настоящее время аддитивная схема расчета на основе атомных рефракций сохранила следы своего исторического развития, и современные таблицы аддитивных констант оказались лишенными стройности и последовательности. Влияние структуры на рефракцию учитывается в них тремя разными способами: 1) специальными структурными инкрементами, 2) различными значениями атомных рефракций данного элемента в соединениях разного типа и 3) особыми групповыми рефракциями.

К началу 1920-х гг. было выяснено, что значения молекулярной рефракции определяются главным образом числом и свойствами

* J. W. Brühl. Lieb. Ann., 200, 139, 1879.

внешних (валентных) электронов, участвующих в образовании химических связей. С другой стороны, весь опыт изучения зависимости молекулярной рефракции от строения молекул указывал на решающую роль природы межуатомных связей. В связи с этим Штайгер (1921), а затем Фаянс и Кнорр * предложили видоизменить аддитивную схему и рассматривать молекулярную рефракцию как сумму *рефракций связей*.

Между атомными рефракциями, инкрементами и рефракциями связей существуют простые, чисто алгебраические соотношения, которые нетрудно установить, исходя из структурных формул **.

Действительно, молекулярная рефракция метана CH_4 , согласно рассматриваемым аддитивным схемам, равна сумме атомных рефракций $R_{\text{C}} + 4R_{\text{H}}$ или же сумме рефракций четырех связей $\text{C}-\text{H}$, т. е.

$$R_{\text{CH}_4} = R_{\text{C}} + 4R_{\text{H}} = 4R_{\text{C-H}}$$

Отсюда

$$R_{\text{C-H}} = R_{\text{H}} + \frac{1}{4} R_{\text{C}} \quad (\text{IV}, 4)$$

Усложнению состава на группу CH_2 соответствует увеличение молекулярной рефракции на R_{CH_2} и одновременное увеличение числа связей на одну связь $\text{C}-\text{C}$ и две $\text{C}-\text{H}$. Следовательно:

$$R_{\text{CH}_2} = R_{\text{C}} + 2R_{\text{H}} = R_{\text{C-C}} + 2R_{\text{C-H}}$$

Подставляя в это уравнение значение $R_{\text{C-H}}$ из (IV, 4), получим:

$$R_{\text{C-C}} = \frac{1}{2} R_{\text{C}} \quad (\text{IV}, 5)$$

Рассматривая R этиленовых и ацетиленовых углеводородов, нетрудно вывести соотношения между рефракциями двойной и тройной углерод-углеродных связей и соответствующими инкрементами системы атомных рефракций:

$$R_{\text{C=C}} = R_{\text{C}} + \text{I}^{\text{II}} \quad (\text{IV}, 6)$$

или

$$R_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1 \frac{1}{2} R_{\text{C}} + \text{I}^{\text{III}} \quad (\text{IV}, 7)$$

где I^{II} и I^{III} — соответственно инкременты двойной и тройной связей.

Вычислять рефракции связей можно, конечно, и непосредственно из экспериментальных молекулярных рефракций органических соединений различных гомологических рядов, как это делается для

* K. Fajans, C. A. Knorr. Ber., 59, 249, 1926.

** Общее соотношение между атомными и связевыми константами для любых аддитивных свойств (в том числе и для молекулярной рефракции) было впервые указано А. И. Бачинским в его работе о молекулярных объемах (Изв. Росс. акад. наук, № 1, 11, 1918).

атомных рефракций. Впервые такие прямые расчеты рефракций связей проделал Денбиг [7, 8]. Составленные им таблицы дополнялись другими авторами [9, 10] и применяются до сих пор, несмотря на наличие новых, более подробных таблиц (см. стр. 341).

Способ расчета по рефракциям связей, несомненно, более последователен, проще и точнее передает соотношение между аддитивной схемой и современными структурными формулами. Однако в изложенной форме система рефракций связей не дает ничего принципиально нового в отношении границ приложимости аддитивной схемы и требуемого теорией строения учета взаимного влияния атомов.

В отношении числа *независимых* расчетных констант, необходимых для подсчета молекулярных рефракций данных классов соединений с некоторой определенной степенью точности, системы связей и атомных рефракций равноценны. Встречавшиеся в литературе высказывания о сокращении числа расчетных констант при переходе от атомных рефракций к связевым (например, [8]) основаны на недоразумении.

Если в системе атомных рефракций существует произвол в выборе способа учета структурных влияний и в отнесении их за счет одного из связанных атомов, то рефракции связей также содержат элемент условности и включают эффект электронов, не участвующих в образовании связей. Действительно, значения рефракций связей $C-Hal$ обусловлены не только электронной парой, образующей эту связь, но и остальными внешними электронами галогенов. Поэтому, как справедливо отмечалось Фаянсом и Кнорром, для элементов, имеющих неподеленные электронные пары (галогенов, кислорода, азота и др.), правильнее говорить не о рефракциях связей, а об *октетных рефракциях*. Например, рефракцию связи $C-Cl$ следует рассматривать как рефракцию электронного октета хлора $C:\ddot{Cl}:$. Введение представления об октетных рефракциях влечет за собой некоторое изменение расчетной схемы, поскольку октетные рефракции многовалентных элементов оказываются равными сумме нескольких связевых рефракций. Так, октетная рефракция кислорода в спиртах $C:\ddot{O}:H$ равна сумме рефракций связей $C-O$ и $O-H$, а октетная рефракция кислорода в эфирах $C:\ddot{O}:C$ равна $2R_{C-O}$. Впрочем, использование октетных рефракций тоже ничего не дает для расширения границ приложимости аддитивной схемы с учетом взаимного влияния атомов, и октетные рефракции не нашли широкого применения*.

Для практического использования при структурном анализе органических соединений система рефракций связей также не имеет решающих преимуществ. В некоторых отношениях она даже менее

* Один из немногих примеров — использование октетных рефракций для органических соединений бора [11].

удобна, чем старая и менее последовательная система атомных и групповых рефракций и инкрементов. По этой причине в химии используются и рефракции связей и атомные рефракции.

2. Отклонения молекулярной рефракции от классической аддитивной схемы

При установлении особых инкрементов двойной и тройной связей было замечено, что не все непредельные соединения укладываются в вышеприведенную аддитивную схему. Особенно большие расхождения между фактическими и аддитивными значениями R наблюдались у некоторых веществ с двумя или более *кратными* связями $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ и т. д.

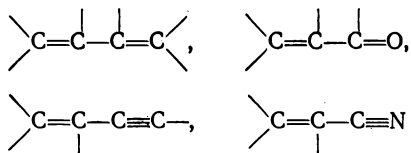
Разницу между экспериментальными и вычисленными по аддитивной схеме значениями R называют *экзальтацией молекулярной рефракции* * и обозначают символом EM :

$$EM = R_{\text{эксп}} - R_{\text{адл}}$$

Величина экзальтации зависит от длины волны света, которую следует поэтому указывать подстрочным индексом, как при показателе преломления (например, EM_D , EM_C и т. п.).

Чаще всего величины EM положительные, но иногда они бывают и отрицательными, тогда говорят о *депрессии молекулярной рефракции*.

Исследование непредельных соединений показало, что *особенно большие экзальтации наблюдаются при наличии систем сопряженных (конъюгированных) кратных связей*, т. е. структур типа



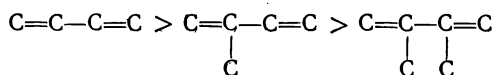
Значительные экзальтации наблюдаются также, если кратные связи находятся в сопряженном положении к бензольным кольцам, например, в стироле, фенилацетилене и их производных.

Экзальтацию молекулярной рефракции обнаруживают и ароматические соединения с несколькими непосредственно соединенными или конденсированными бензольными кольцами (ряды дифенила, нафталина, антрацена и т. п.).

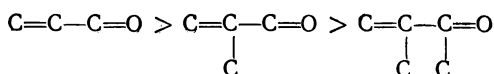
Молекулярная рефракция соединений, имеющих сопряженные кратные связи, часто на несколько процентов превышает рассчитанную по аддитивной схеме. При этом весьма существенно, что экзальтации сильно колеблются в зависимости от структуры углеродного скелета в месте расположения кратных связей. Разветвление

* Термин введен Брюлем (J. W. Brühl. Ber., 40, 878, 1153, 1907; J. Chem. Soc., 91, 115, 1907).

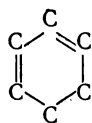
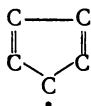
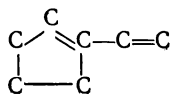
скелета у центральных атомов сопряженной системы вызывает снижение экзальтаций по сравнению с изомерами нормального строения. Таким образом, значения экзальтаций уменьшаются в рядах



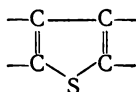
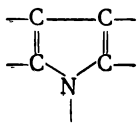
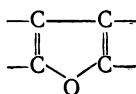
и



Сильное снижение экзальтаций наблюдается также, когда одна или обе сопряженные двойные связи оказываются включенными в пяти- или шестичленное кольцо:



Такие гетероциклические сопряженные системы, как фурановая, пиррольная и тиюфеновая



обнаруживают депрессию молекулярной рефракции — значительные отрицательные отклонения от аддитивности.

Молекулярная рефракция бензола и его гомологов довольно точно соответствует вычисляемой по аддитивной схеме согласно формуле Кекуле, хотя наличие трех сопряженных двойных связей в *открытой цепи* приводит к весьма высоким экзальтациям.

Существенно, что значения экзальтаций оказываются неодинаковыми даже в пределах гомологических рядов с одностипными сопряженными системами и аналогичным строением скелета ненасыщенной части молекулы. Как правило, экзальтации растут с увеличением молекулярного веса.

При этом установление количественных закономерностей затрудняется возрастанием роли погрешностей самих аддитивных констант при расчетах экзальтации для соединений большого молекулярного веса. Поэтому предлагалось употреблять для выявления и исследования экзальтаций специально выведенные значения атомных и групповых рефракций, а также инкрементов двойной и тройной связи [6].

Такие «свободные от неаддитивных вкладов» атомные рефракции и инкременты были использованы для количественной оценки эффективности сопряжения на основе экзальтаций и установления зависимости экзальтаций от числа сопряженных связей [13].

У непредельных соединений, не содержащих сопряженных систем кратных связей или ароматических колец, экзальтации иногда также наблюдаются, хотя и значительно меньшие. Обычно они имеют место в таких соединениях, где углерод при кратной связи соединен с азотом, серой, кислородом или галогенами, как в амидах и галогенангидридах карбоновых кислот, ароматических аминах, тиофенолах, эфирах фенолов. Наличие экзальтации у этих соединений Брюль (1907), а вслед за ним Эйзенлор (1911) относили за счет особого вида сопряжения между кратными связями и «побочными валентностями» азота, серы и других элементов («скрыто-сопряженные системы»).

С современной точки зрения, в подобных структурах имеет место перекрывание p -орбиталей неподеленных электронных пар атомов азота, кислорода, галогенов и π -электронов кратных связей ($p - \pi$ -сопряжение).

Впрочем, экзальтации наблюдаются у таких соединений не всегда. Не показывают экзальтации галогенпроизводные бензола и этиленовых углеводородов с галогеном при двойной связи, эфиры предельных карбоновых кислот.

Отсутствие или снижение экзальтаций у некоторых соединений с сопряженными системами можно объяснить пространственными соотношениями и нарушением сопряжения вследствие вывода конъюгированных групп из копланарности (2,6-дизамещенные ароматические амины и нитропроизводные [12]).

Недавно было предложено использовать экзальтации для оценки конформаций пространственно затрудненных углеводородов [13] при условии использования для расчетов свободных от эффектов сопряжения аддитивных констант [6].

Однако влияние стерических факторов на молекулярную рефракцию пока еще не может считаться достаточно изученным. Некоторые виды стереоизомеров имеют практически одинаковую молекулярную рефракцию (*цис*-, *транс*-изомеры этиленовых моногалогенпроизводных, *син*- и *анти*-формы оксимов), но у некоторых стереоизомеров наблюдаются характерные различия. Так, у стереоизомерных алициклических (особенно бициклических) соединений *цис*-форма имеет меньшую, а *транс*-форма — большую молекулярную рефракцию. Это так называемое правило Ауверса — Скита* используется для заключений о конфигурации алициклических соединений.

Из других структурных особенностей непредельных соединений, связанных с экзальтациями молекулярной рефракции, следует отметить своеобразное «сопряжение» двойных связей с трехчленным кольцом у производных и гомологов винилциклопропана.

Семициклические двойные углерод-углеродные связи в структурах типа метиленициклопентана и метиленициклогексана приводят

* K. Auwers. Lieb. Ann., 420, 85, 1919. Приложимость правила, по современным данным, ограничивается конденсированными кольцевыми системами и 1,2-дизамещенными цикланами с не очень длинными боковыми цепями [14, 15].

к небольшому (порядка 0,3 мл/моль) завышению молекулярной рефракции.

Так называемые *кумулярованные* двойные связи в алленовых ($C=C=C$) или подобных им структурах обычно не показывают экзальтаций.

В рассмотренных выше примерах отступления молекулярной рефракции от аддитивности связывались с особыми свойствами кратных связей. Долгое время считалось, что соединения, не содержащие кратных связей, строго подчиняются аддитивной схеме. Однако у предельных свинецорганических соединений в 1918 г. были обнаружены значительные колебания молекулярной рефракции в зависимости от структуры алкильных радикалов *. Затем было показано, что аналогичные колебания молекулярной рефракции имеют место у органических соединений ртути ** [17] и олова [10, 16, 17].

Тщательные исследования парафиновых углеводородов, выполненные за последние 30 лет, с несомненностью доказали влияние структуры углеродного скелета на рефракцию этих простейших органических соединений. Разница молекулярных рефракций изомерных парафинов доходит, по данным [18], почти до 2 мл/моль и с разветвлением скелета изменяется вполне закономерно. Ранее эти сравнительно большие колебания R не были замечены потому, что они отчетливо проявляются лишь у соединений с сильно разветвленным скелетом, систематическое изучение которых началось только недавно.

Таким образом, совокупность имеющихся данных свидетельствует о том, что все особенности структуры сказываются на величине молекулярной рефракции и могут вызывать более или менее значительные отклонения от классической аддитивной схемы. Различия между разными структурными влияниями чисто количественное. Строение ненасыщенных частей молекулы (особенно сопряжение кратных связей) сильнее отражается на молекулярной рефракции, и наблюдаемые здесь эффекты иногда в десятки раз превосходят колебания R , вызываемые различием структуры парафиновых цепей и нафтеновых колец.

Одна из главных причин отклонений от аддитивности заключается в несовершенстве и упрощенном характере самой вышеизложенной аддитивной схемы.

Действительно, приписывая разные свойства, а следовательно, и разные значения рефракции связям разного типа, классическая аддитивная схема предполагала число типов связей весьма ограниченным. Считалось, что свойства связи целиком определяются природой связанных атомов и числом единиц валентности, затраченных на образование связи. Такое представление полностью соответствовало изображению структуры молекул классическими

* Grüttner, Krause. Lieb. Ann., 415, 356, 1918.

** M. Tiffeneau, Ch. Sommaire. Bull. Soc. chim., 33, 293, 1923.

формулами строения. Предполагалось, что все связи, изображаемые символом $C-C$, одинаковы между собой, равно как и связи $C=C$ или других типов.

Современные взгляды на природу химической связи заставляют считать такое представление грубо упрощенным и не соответствующим экспериментальным данным.

В скелете диолефина с конъюгированными двойными связями $C^1=C^2-C^3=C^4-C^5-C^6$ связь между вторым и третьим углеродными атомами, несомненно, отличается по свойствам от одинаково изображаемых связей C^4-C^5 и C^5-C^6 и должна быть отнесена к особому типу.

По мнению Татевского [3], понятие «тип связи» должно включать характеристику валентного состояния связанных атомов. С этой точки зрения связи C^4-C^5 и C^5-C^6 в указанном примере также должны быть отнесены к разным типам, поскольку четвертый атом углерода находится в ином валентном состоянии, чем пятый и шестой.

На примере ряда разнообразных свойств углеводородов было показано [3], что, детализировав представления о типах связей и введя соответствующие дополнительные константы, можно значительно расширить границы строгой приложимости аддитивной схемы и устранить большую часть отмеченных выше экзальтаций.

Другая причина отклонений от аддитивности состоит в том, что классическая аддитивная схема совершенно игнорирует взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно друг с другом.

Упомянутые выше колебания молекулярной рефракции изомерных парафинов почти целиком обусловлены этим фактором.

В рамках аддитивной схемы влияние непосредственно не связанных атомов может быть в значительной мере учтено введением представления о *подтипах связей*, определяемых числом и природой соседних атомов. Так, для простой связи $C-C$ в парафинах можно установить 10 подтипов, в зависимости от того, являются ли связанные углеродные атомы первичными, вторичными, третичными или четвертичными.

Для связи $C-H$ в парафинах следует различать четыре подтипа: C^1-H , C^2-H , C^3-H (индексы соответствуют первичным, вторичным и третичным углеродным атомам) и C^0-H (в метане) *. К сожалению, расчет рефракций связей всех упомянутых 14 подтипов на основании экспериментальных данных для парафиновых углеводородов невозможен. Действительно, для нахождения 14 констант надо было бы располагать 14 *независимыми* уравнениями. Между тем, число связей $C-H$ каждого подтипа полностью определяется набором подтипов связей $C-C$ (углеродным скелетом),

* Термин «подтипы связей» введен Татевским [3], но те же категории связей в зависимости от природы и числа соседних связей были рассмотрены еще в 1940 г. Хаггинсом при изучении возможности более точного расчета на этой основе молекулярной рефракции и молекулярного объема углеводородов (M. L. Huggins. J. Amer. Chem. Soc., 63, 116, 916, 1941).

Таблица IV, 1

Постоянные для расчета молекулярной
рефракции R_D^{20} углеводородов по схеме
Татевского [3]

Постоянная	Значение постоянной	Постоянная	Значение постоянной
A_{12}	7,991	D_{42}	10,55
A_{13}	6,938	E_{13}	10,14
A_{14}	6,391	E_{23}	6,67
A_{22}	4,643	E_{33}	5,43
A_{23}	3,439	E_{43}	4,70
A_{24}	2,791	F	-10,78
A_{33}	2,102	G	-10,90
A_{34}	1,339	R	-10,94
A_{44}	0,493	P	21,30
D_{12}	15,55	Q	15,34
D_{22}	12,21	S	9,40
D_{32}	11,02		

а следовательно, для расчета рефракций связей в парафинах мы можем располагать лишь 10 независимыми уравнениями и определить только 10 расчетных констант вместо подлежащих определению 14 связевых постоянных. Таким образом, вводя представление о подтипах связей, мы сталкиваемся с принципиальной невозможностью установить соответствующие связевые константы и вынуждены ограничиться вычислением некоторых аддитивных констант, имеющих, как правило, смысл *групповых* связевых рефракций и характеризующих отдельные фрагменты скелета рассматриваемого соединения. Например, из девяти приведенных в табл. IV, 1 расчетных констант A_{ij} , отвечающих вкладам в молекулярную рефракцию участков цепей с простыми связями C^i-C^j , константа A_{12} является суммой рефракций связей $RC^1-C^2 + 3RC^1-H + RC^2-H$, константа A_{22} равна $RC^2-C^2 + 2RC^2-H$ и лишь константа A_{44} представляет собой просто рефракцию связи $C^4-C^4^*$. Точный расчет молекулярной рефракции этиленовых углеводородов с учетом подтипов связей требует введения еще 11 постоянных $D_{(1-4)2}$, $E_{(1-4)3}$, F , G и R (табл. IV, 1), характеризующих разветвленность скелета вблизи двойной связи и суммируемых по следующим правилам:

а) для моноалкилэтиленов с фрагментом $C^1=C^2-C^p$

$$R_D = \sum A_{ij} + D_p$$

где p — индекс, указывающий первичность, вторичность, третичность или четвертичность углеродного атома, соседнего с двойной связью;

б) для несимметричных диалкилэтиленов $C^1=C^3 \begin{matrix} C^q \\ C^h \end{matrix}$

$$R_D = \sum A_{ij} + E_q + E_h$$

* Расшифровку других расчетных констант табл. IV, 1 как сумм рефракций связей и подробности расчета см. [3].

в) для симметричных диалкилэтиленов $C^p-C^2=C^2-C^4$

$$R_D = \sum A_{ij} + D_{p^2} + D_{l_2} + F$$

г) для триалкилэтиленов $C^p-C^2=C^3 \begin{matrix} C^q \\ C^h \end{matrix}$

$$R_D = \sum A_{ij} + D_{p^2} + E_{q^1} + E_{h^3} + G$$

д) для тетраалкилэтиленов $\begin{matrix} C^q \\ C^h \end{matrix} C^3 = C^3 \begin{matrix} C^t \\ C^f \end{matrix}$

$$R_D = \sum A_{ij} + E_{q^3} + E_{h^3} + E_{t^3} + E_{f^3}$$

Сопряженные диены содержат особый тип связи $=C-C=$ в виде трех подтипов: $=C^2-C^2=$, $=C^2-\underset{C}{C^3}=$ и $=\underset{C}{C^3}-\underset{C}{C^3}=$.

В связи с этим для расчета молекулярной рефракции сопряженных диенов вводится еще три дополнительных константы P , Q и S , соответствующие рядам дивинила, изопрена и диизопропенила (табл. IV, 1).

Применение расчетных констант, учитывающих подтипы связей, позволяет добиться соответствия вычисленных и экспериментальных величин молекулярной рефракции парафинов с весьма высокой степенью точности — до 0,02—0,04 мл/моль. Развитие химии углеводородов с сильно разветвленным скелетом за последние годы сделало необходимым практическое использование расчетных схем, учитывающих влияние непосредственно не связанных атомов (см., например, [18]). Однако это влияние не ограничивается ближайшими соседними атомами и, по-видимому, не всегда может быть учтено дополнительными константами для разных подтипов связей. Например, у ацетиленовых углеводородов отмечены значительные колебания инкремента тройной связи в зависимости от разветвлений цепи, удаленных от тройной связи (см. табл. X и указанную там литературу).

Пока еще сделаны только первые попытки учета взаимодействий удаленных атомов в простейшем случае парафиновых углеводородов [23, 25]. Впрочем, для них хорошее соответствие с экспериментом может быть достигнуто и при помощи представлений о подтипах связей (без учета взаимодействий более удаленных атомов), хотя и с привлечением большего числа расчетных констант.

Для теоретического истолкования закономерностей молекулярной рефракции чрезвычайно важно изучение электронных спектров. Действительно, из (I, 41) и (I, 23) следует выражение для молекулярной рефракции R_L при частоте ν с⁻¹:

$$R = \frac{N_A e^2}{3\pi m} \sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} = 1,62 \cdot 10^{31} \sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} \quad (IV, 8)$$

Зная положение максимумов поглощения в спектре ν_{0k} и вычислив по коэффициентам поглощения множители j_k , можно определить вклады отдельных полос поглощения в значения молекулярной рефракции и тем самым подойти к более глубокой трактовке аддитивной схемы и отклонений от нее. Этот путь исследования, однако, приводит к значительным трудностям экспериментального характера. Большую часть суммы (IV, 8) составляют слагаемые, связанные с полосами поглощения в далекой, труднодоступной и до сих пор малоисследованной области УФ-спектра ($\lambda < 1800 \text{ \AA}$). В хорошо изученном близком и среднем ультрафиолете ($\lambda > 1800 \text{ \AA}$) располагаются полосы поглощения π -электронов кратных связей, особенно интересные в связи с происхождением инкрементов и экзальтаций молекулярной рефракции сопряженных систем. Сопоставления формы дисперсионных кривых, положения полос поглощения в ультрафиолете и экзальтаций молекулярной рефракции [26—28] привели к заключению, что одной только доступной близкой УФ-областью ограничиваться нельзя. Количественной или универсальной качественной закономерности и соответствия между величиной экзальтации молекулярной рефракции для видимых лучей и ближайшими электронными полосами поглощения не удалось установить. Однако на ряде других примеров было все же показано [29], что при условии экстраполяции молекулярной рефракции и экзальтаций на $\lambda = \infty$ удается вычислить EM_∞ по положению и контуру полос в близком ультрафиолете с удовлетворительной точностью.

3. Применение молекулярной рефракции для установления строения органических соединений

Определение молекулярной рефракции часто служит для проверки предварительных предположений о составе и строении исследуемых органических соединений и результатов химического анализа. С этой целью экспериментальное значение молекулярной рефракции сравнивают с суммой соответствующих аддитивных констант (атомных рефракций, инкрементов или рефракцией связей), вычисленной исходя из предполагаемой химической формулы*.

* При определении экспериментального значения R следует помнить, что плотность и показатель преломления должны быть измерены при одинаковой температуре. В формулу (I, 40) надо вставлять точный молекулярный вес, согласно предполагаемой химической формуле, а не приближенную опытную величину.

При расчетах рекомендуется пользоваться специальными таблицами функции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$.

Четырехзначные таблицы, приводимые в этой книге (стр. 344), достаточны для подавляющего большинства практических расчетов. При необходимости более точных вычислений в специальных рефрактометрических исследованиях следует применять пятизначные таблицы (см., например, А. Л. Либерман. Таблицы для вычисления молекулярных рефракций. Изд. АН СССР, 1948).

Атомные рефракции или рефракции связей для подсчета аддитивной величины R заимствуют из имеющихся в литературе таблиц. Наибольшее распространение получили таблицы атомных рефракций Эйзенлора, составленные еще в 1910—1912 гг. (табл. IX).

Согласно первоначальному замыслу, эти таблицы должны были содержать только данные, совершенно свободные от эффектов сопряжения. Поэтому Эйзенлор не включил в свои таблицы значения атомных рефракций галогенов в галогенангидридах, азота в амидах и т. п. Подобные классы соединений предполагалось характеризовать специальными таблицами экзальтаций. Практика, однако, показала нецелесообразность исключения данных для «скрытосопряженных» соединений из основных таблиц, и они многократно дополнялись разными авторами без учета первоначальных ограничений. Дополнения к системе атомных рефракций Эйзенлора, опубликованные до начала 1973 г., сведены в табл. X.

Таблицы Фогеля и сотрудников, предложенные в 1948 г., основаны на результатах собственных многолетних исследований авторов и содержат преимущественно значения групповых рефракций (табл. XI). Положенные в основу этих таблиц экспериментальные данные — более точные и однородные, чем исходные данные таблиц Эйзенлора, но некоторые классы соединений, охватываемые дополнениями к таблицам Эйзенлора, не нашли отражения в таблицах Фогеля. Поэтому практическое применение находят обе системы атомных рефракций.

Весьма желательной представляется их унификация, переработка и дополнение в свете современных взглядов на аддитивность молекулярных рефракций и новых экспериментальных данных.

Из таблиц рефракций связей наиболее новыми и подробными являются таблицы Фогеля и сотрудников (табл. XII). Эти рефракции связей основаны на тех же исходных экспериментальных данных, что и атомные рефракции упомянутых авторов.

Совпадение экспериментальных значений R с вычисленными по одной из указанных таблиц рассматривается как подтверждение предполагаемого строения исследуемого вещества. При этом расхождения до 0,2—0,4 мл/моль относятся за счет возможных ошибок эксперимента и неточности самих аддитивных констант.

Если углеродный скелет исследуемого соединения не сильно разветвлен и имеется уверенность в отсутствии примесей, то можно принимать во внимание и меньшие расхождения экспериментальных и аддитивных значений R (порядка 0,1—0,2 мл/моль) и основывать на них более детальные выводы о строении изучаемого соединения.

Следует иметь в виду, что выбор между возможными изомерными структурами на основе R можно сделать только в том случае, когда разница аддитивных значений для этих структур превышает указанные пределы возможных расхождений.

Большие отклонения от вычисленных значений (экзальтации) служат указанием на наличие в исследуемом веществе сопряженных кратных связей.

Выше уже отмечалось, что величина экзальтаций зависит как от типа сопряженных кратных связей и строения скелета в месте их расположения, так и от молекулярного веса. На основе экспериментальных данных начала XX в. Ауверс и Эйзенлор сделали вывод, что экзальтации молекулярной рефракции возрастают пропорционально молекулярному весу M . Исходя из этого, они предложили для характеристики сопряженных систем пользоваться *удельными экзальтациями*, представляющими собой экзальтации молекулярной рефракции, условно отнесенные к молекулярному весу 100:

$$E \sum = \frac{100EM}{M} \quad (IV, 9)$$

По Ауверсу и Эйзенлору [19], удельные экзальтации $E\sum$ постоянны для данного типа сопряженных систем и практически одинаковы для линий D и C . Численные значения $E\sum$ для некоторых простейших типов сопряженных систем приводятся в табл. IV. 2. Сравнивая эти «нормальные значения» с экспериментальными величинами $E\sum$, можно делать выводы о строении ненасыщенной части молекулы.

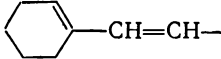
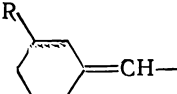
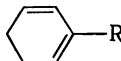
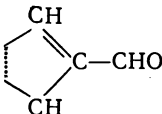
Однако система удельных экзальтаций подверглась критике со стороны Хюккеля [20], который указывал на противоречие постоянства $E\sum$ самой аддитивной схеме. По его мнению, зависимость EM от молекулярного веса можно приближенно выразить соотношением (IV, 9) только для первых членов некоторых рядов, а для высших гомологов эта формула теряет свое значение.

Ауверс [21] защищал целесообразность использования удельных экзальтаций вне зависимости от их теоретического значения, поскольку величины $E\sum$ более постоянны и характерны для данной сопряженной системы, чем EM .

В последнее время вновь высказывалось мнение о нецелесообразности применения удельных экзальтаций [22]; для окончательного решения вопроса требуются новые экспериментальные исследования.

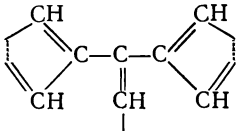
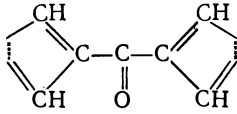
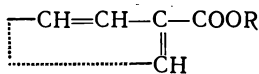
Сопоставления значений молекулярной рефракции с вычисленными на основе аддитивных констант весьма полезны для определения принадлежности исследуемого соединения к какому-либо из ранее изученных классов. При этом следует помнить, что аддитивная схема основывается на эмпирических соотношениях и в конечном счете на данных химических методов определения строения. По этой причине измерение молекулярной рефракции и сравнение с аддитивными значениями является не прямым, а косвенным методом определения строения и используется в органической химии преимущественно в качестве ценного классификационного признака.

Таблица IV, 2 Нормальные значения удельных экзальтаций важнейших сопряженных систем

Классы соединений	Сопряженная система	$E\Sigma_{\text{рефр}}^*$	$E\Sigma_{\text{дисп}}^{**}\%$
Алифатические диеновые углеводороды	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,90	50
	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-$	1,10	—
Стиролы	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	1,10	45
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-$	0,70	30
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-$	0,45	20
Гидроароматические углеводороды	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$	0,8—1,2	40
			
			
		0,25	20
Альдегиды ациклические	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	1,80	50
	$-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{CHO}$	1,25	45
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CHO}$		
Альдегиды циклические		1,00	45
Кетоны ациклические	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{O}$	0,90	30—40
Кетоны ациклические и циклические	$-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{O}$	0,85	30—40
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R})=\text{O}$	0,50	—
Кислоты	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	1,10	40
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{COOH}$	0,80	—
Сложные эфиры	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$	0,80	30
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{COOR}$	0,50	20

* Для линий D или C.

** Для пар линий F—C или G'—C (в процентах аддитивной величины).

Классы соединений	Сопряженная система	$E\Sigma_{\text{рефр}}$	$E\Sigma_{\text{дисп}}^{\%}$
Углеводороды	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	3,4	130
		1,0	49
Альдегиды	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	3,3	150
Кетоны	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}$	3,3	145
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}$	2,7	110
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}=\text{C}(\text{R}'')-\text{COR}$	2,1	95
		1,0	45
Сложные эфиры	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$	2,4	120
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$	2,0	100
	$-\text{CH}=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}=\text{C}(\text{R}'')-\text{COOR}$	1,5	75
		0,5	25

Прежде значение аддитивной схемы переоценивалось и часто делались попытки использовать рефрактометрию для прямых заключений о строении самых разнообразных соединений, когда другие методы еще не давали определенных результатов. Так, например, совпадение молекулярной рефракции бензола с величиной, рассчитанной с употреблением трех инкрементов двойной связи, установленных для этиленовых соединений, считалось доводом в пользу формулы Кекуле.

Этот пример сыграл известную роль в истории исследования ароматических соединений и долгое время приводился в учебниках в качестве иллюстраций определения строения рефрактометрическим путем. После открытия особых свойств сопряженных двойных связей и явления экзальтации совпадение рефракции бензола с аддитивной величиной иногда пытались трактовать и как довод против формулы Кекуле. С современной точки зрения сопоставление молекулярной рефракции бензола и моноэтиленовых углеводородов вообще не дает оснований для заключений о строении бензола, поскольку ароматические соединения содержат особые типы связей, не встречающиеся у этиленовых углеводородов.

Однако в некоторых случаях на основе сопоставления величин молекулярных рефракций возможны и непосредственные заключения о природе междоатомных связей. Например, низкие значения рефракций связей сера — кислород в сульфоксидах и сульфонатах или связей фосфор — кислород в фосфатах и фосфонатах могут служить аргументацией в пользу семиполярного характера связей $S \rightarrow O$ и $P \rightarrow O$ и не согласуются с трактовкой этих связей как двойных ковалентных $S=O$ и $P=O$ [30, 31].

4. Исследование твердых органических веществ, таутомеров и соединений с сильно разветвленным скелетом

Описанная выше общая схема рефрактометрического структурного анализа применяется для *жидких* органических веществ. Непосредственное измерение молекулярной рефракции мелкокристаллических органических соединений до сих пор производится весьма редко из-за малого знакомства химиков с иммерсионным методом (см. гл. XIII) и трудности точного определения плотности малых количеств порошков. В единственной опубликованной по этому вопросу за последние 40 лет работе [32] употребляются усредненные значения трех главных показателей преломления $n = \sqrt[3]{n_g n_m n_p}$, утверждается пригодность атомных рефракций Эйзенлора для исследования кристаллических соединений и делается попытка определения строения некоторых гормонов.

Аморфные полимеры в виде пленок и достаточно больших пластинок могут быть исследованы на рефрактометрах обычных распространенных в химических лабораториях типов, а значения молекулярной рефракции (в расчете на звено мономера) — использованы для подтверждения структуры мономерных звеньев в рамках возможности аддитивной схемы расчета [33].

Для определения молекулярной рефракции кристаллических органических соединений чаще всего измеряют показатели преломления и плотности их растворов точно известной концентрации и вычисляют рефракцию растворенного вещества r_1 , пользуясь правилом аддитивности (I, 30):

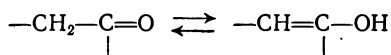
$$r_1 = \frac{r - r_2}{P_1} + r_2 \quad (\text{IV, 10})$$

Здесь r и r_2 — соответственно удельные рефракции раствора и растворителя; P_1 — весовая доля растворенного вещества.

Ввиду приближенного характера правила аддитивности (I, 30) и (IV, 10) результаты определения молекулярной рефракции растворенного вещества $R_1 = M_1 r_1$ будут колебаться в некоторых пределах в зависимости от выбора растворителя и концентрации исследуемого раствора. Уменьшение эффекта отклонений от адди-

тивности в растворах может быть достигнуто подбором инертного растворителя возможно близкой химической природы и работой с максимально концентрированными растворами. Метод определения молекулярной рефракции твердых органических веществ в растворах применялся, например, к многоядерным ароматическим углеводородам [34].

Другой особый случай применения молекулярной рефракции в органической химии — исследование таутомерных систем. В простейшем случае кето-енольной таутомерии

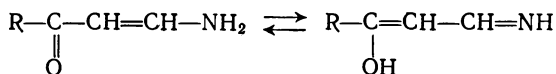


разность молекулярных рефракций кетонной и енольной форм составляет примерно 1 мл/моль. Если же при енолизации возникает система сопряженных двойных связей (как, например, в ацетил-ацетоне и других β-дикетонах), то разница молекулярных рефракций таутомеров будет гораздо больше из-за значительной экзальтации у енольной формы. Таким образом, превышение экспериментально определенной молекулярной рефракции карбонильных соединений над вычисленной (аддитивной) указывает на их енолизацию (присутствие таутомерных енолов). Процентное содержание енольной формы в таутомерной смеси можно оценить по молекулярной рефракции, пользуясь правилом аддитивности:

$$P_e = \frac{100(R - R_k)}{R_e - R_k} \quad (\text{IV}, 11)$$

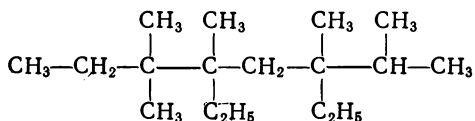
(R_e , R_k и R — молекулярные рефракции таутомеров и их смеси). Точность анализа таутомерных смесей этим способом зависит от разницы молекулярных рефракций таутомеров и точности их вычисления по аддитивной схеме. Рефракция кетонной формы может быть вычислена с помощью атомных или связевых рефракций с достаточной степенью точности, но для енольных форм необходимо учитывать экзальтации вследствие $p-\pi$ - и $\pi-\pi$ -сопряжения. Ауверс [35] рекомендовал определять нормальные значения экзальтаций енольных форм данного типа на основании рефрактометрических измерений таутомерных смесей известного состава, а затем использовать полученные значения экзальтаций для вычисления R_e и анализа других таутомеров того же типа. Ауверс утверждал, что таким путем может быть достигнута точность анализа до нескольких абсолютных процентов и считал рефрактометрический метод особенно ценным для исследования влияния катализаторов и температуры на состав таутомерных смесей [35]. Температурная зависимость молекулярной рефракции как критерий сдвига таутомерного равновесия использовалась в работах по таутомерии бензтиазолов [36]. Хорошим примером умелого и многостороннего использования рефрактометрии при изучении таутомерных превращений

может служить исследование нового вида таутомерии у β -амино-винилкетонов [38]:



Третий особый случай применения молекулярной рефракции, привлекающий все большее внимание, — исследование органических соединений с сильно разветвленным скелетом. Непригодность классической аддитивной схемы для расчета свойств таких соединений и необходимость учета влияний непосредственно не связанных атомов можно иллюстрировать следующим примером.

Углеводород $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, которому на основании синтеза следовало приписать структуру 2,3,5,6,6-пентаметил-3,5-диэтилоктана [18]



имел $n_D^{20} = 1,4691$, $d_4^{20} = 0,8464$ и $R_D = 79,15$.

Расчет по атомным рефракциям Эйзенлора (табл. IX) для $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ дает:

$$17R_{\text{CH}_2} + 2R_{\text{H}} = 17 \cdot 4,618 + 2 \cdot 1,100 = 80,71$$

Таким образом, имеет место весьма значительная депрессия молекулярной рефракции — 1,6 мл/моль, которая могла бы вызвать сомнения в правильности определения состава (для $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ экспериментальное значение R_D было бы равно 78,49, а вычисленное по Эйзенлору 78,51). Расчет по схеме Татевского [3] с учетом подтипов связей (см. табл. IV, 1) дает в данном случае

$$3A_{12} + 4A_{14} + 5A_{24} + 2A_{13} + A_{44} + A_{34} = 79,20$$

т. е. отличное совпадение с экспериментом. Однако соответствие с экспериментом при таких расчетах достигается ценой введения весьма большого числа (в случае парафинов — девяти) расчетных констант, а распространение представлений о подтипах связей на производные углеводородов влечет за собой дальнейшее резкое возрастание числа необходимых постоянных. Так, уже для монозамещенных парафинов приходится ввести по 11 дополнительных констант для каждого вида производных [39]. Большое число подлежащих определению опытным путем констант и ограничение учета взаимодействия не связанных непосредственно атомов только ближайшими соседями препятствуют дальнейшему развитию и широкому распространению подобных расчетных схем. Поэтому заслуживают внимания попытки расчета свойств соединений с разветвленным скелетом на основе минимального числа констант с учетом взаимодействий удаленных атомов [23, 24, 40, 41].

Предложенная для молекулярной рефракции разветвленных парафинов формула [41] имеет вид:

$$R_D^i = R_D^n + 0,017c_3 + 0,047c_4 - 0,121(p_3^i - p_3^n) \quad (\text{IV}, 12)$$

где R_D^n и R_D^i — соответственно молекулярные рефракции нормального и разветвленного изомеров; c_3 и c_4 — число третичных и четвертичных атомов углерода; p_3^i и p_3^n — число пар углеродных атомов, разделенных *тремя* углерод-углеродными связями, в разветвленном и нормальном изомерах. Этот последний параметр, характеризующий разветвленность скелета и влияние стерических факторов, введен Винером [24] и играет существенную роль в расчетных схемах [24, 40, 41]. Хотя формула (IV, 12) содержит всего три дополнительных расчетных коэффициента, она дает столь же хорошее соответствие с экспериментом, как и система подтипов связей [3].

В рассматриваемом примере углеводорода $C_{17}H_{36}$ $c_3 = 1$, $c_4 = 3$, $p_3^i = 29$, $p_3^n = 14$. R_D^n изомерного ему гептадекана может быть вычислена по обычным атомным рефракциям (80, 71 по табл. X). Подставляя эти данные в (IV, 12), получим

$$R_D^i = 80,71 + 0,017 + 0,047 \cdot 4 - 0,121(29 - 14) = 79,15$$

что полностью совпадает с экспериментальной величиной.

Дальнейшее усовершенствование учета разветвленности скелета шло в направлении сокращения числа расчетных параметров [42], использования теории графов [43, 44] и применения электронных счетных машин [45].

Формула (IV, 12) позволяет вычислять разность молекулярных рефракций нормального и разветвленного изомеров. Недавно удалось установить линейное соотношение между разностью показателей преломления изомерных парафинов Δn_D^{20} и разностью числа возможных гош-конформаций Δz_g их молекул

$$\Delta n_D^{20} = \frac{0,436}{M} \Delta z_g \quad (\text{IV}, 13)$$

которое позволило выявить неточность ряда ранее опубликованных экспериментальных данных [46].

Возможен и иной подход к проблеме учета разветвленности скелета — сравнение свойств углеводородов и их производных с разными функциональными группами, но одинаковым углеродным скелетом. Разности молекулярных рефракций соединений AH с данной функциональной группой (или заместителем) X и родственных им углеводородов ACH_3 с тем же скелетом постоянны [48]:

$$R_{AH} - R_{ACH_3} = \text{const} \quad (\text{IV}, 14)$$

Этот способ оценки R_{AH} по данным для разветвленных углеводородов, являясь частным случаем сравнительного расчета свойств

в рядах сходных соединений [49], позволяет распространить разработанные для углеводов способы учета разветвленности углеродного скелета на их производные.

5. Применение дисперсии для установления строения органических соединений

Согласно определению (I, 52), молекулярная дисперсия есть разность молекулярных рефракций для двух длин волн. Таким образом, аддитивность молекулярной рефракции автоматически распространяется на молекулярную дисперсию (разность аддитивных величин — также величина аддитивная). Атомные дисперсии, инкременты и дисперсии связей рассчитываются аналогично атомным рефракциям и приводятся обычно наряду с последними (табл. IX *).

Сопоставление аддитивных и экспериментальных молекулярных дисперсий производится совершенно так же, как для молекулярных рефракций (см. п. 3). Однако измерение дисперсии не является простым повторением определений молекулярной рефракции. Соотношение между структурными влияниями на дисперсию и рефракцию различное, и такие факторы, как число и расположение кратных углерод-углеродных связей, отражаются на дисперсии гораздо сильнее. Экзальтации молекулярной рефракции не превосходят обычно нескольких процентов от аддитивной величины, а экзальтации молекулярной дисперсии составляют десятки, а иногда и сотни процентов.

Экзальтации дисперсии, выраженные в процентах от аддитивных величин, обозначают знаком $E\Sigma_{\text{дисп}}$. Величины $E\Sigma_{\text{дисп}}$ приблизительно одинаковы для наиболее употребительных пар линий $F-C$ и $G'-C$ и рекомендуются для идентификации сопряженных систем наряду с удельными экзальтациями $E\Sigma_{\text{рефр}}$. Экзальтации дисперсии важнейших сопряженных систем приведены в табл. VI, 2.

Весьма резко выраженная зависимость дисперсии от строения ненасыщенных частей молекул делает ее более важным классификационным признаком непредельных соединений по сравнению с молекулярной рефракцией. Существенно, что для целей классификации не требуется точного определения состава и молекулярного веса и можно пользоваться удельной или относительной дисперсией (I, 48—51). Подробные системы классификации на основе удельной и относительной дисперсии разработаны пока только для углеводов [50, 51]. Классификационная табл. VI, 3 охватывает жидкие углеводороды с нормальной температурой кипения до 100°C , но в литературе имеются подобные таблицы для углеводородов с температурой кипения до 200°C [51].

* Первые подробные таблицы атомных дисперсий были составлены в 1887 г. для формулы Гладстона — Дала (J. H. Gladstone. Proc. Roy. Soc., 42, 40) и в 1891 г. — для формулы Лорентца — Лоренца (J. W. Brühl. Z. phys. Chem., 7, 140, 1891).

Таблица IV, 3

Классификация углеводородов по величинам относительной дисперсии и показателей преломления
Группа I. Температура кипения до 100 °C C₅—C₇

ω_{FCD}	Число кратных связей	Положение кратных связей	n_D^{20}	Классы углеводородов	Примечания
17—18	0	—	$\left\{ \begin{array}{l} < 1,397 \\ > 1,405 \end{array} \right.$	Парафины	Циклопропаны и циклобутаны имеют промежуточные значения n_D^{20}
			1,364—1,412	Нафтенy Олефины, ацетилены	Исключение: метилциклобутен т. кип. 38 °C; $n_D^{20} = 1,403$
19,8—23,2	1	—	1,419—1,435	Ненасыщенные циклические углеводороды с кольцами из 4—5 атомов	2,3-Диметилпентен-2 т. кип. 98 °C; $n_D^{20} = 1,421$
24—25	2	Изолированные	$\left\{ \begin{array}{l} 1,446 \\ 1,401—1,422 \end{array} \right.$	Циклогексен Алифатические диены типа диаллила	Т. кип. 83 °C —
27—31	2	Кумулированные, конъюгированные в кольцо	$\left\{ \begin{array}{l} 1,415—1,436 \\ 1,440—1,446 \end{array} \right.$	Аллены Циклопентадиен, метилциклопентадиен	Сюда же, по-видимому, относятся гомологи изопропенил-ацетиленy
			1,463—1,475	Циклогексадиен	($\omega_{FCD} = 33,2$) и диацетиленy ($\omega_{FCD} = 33,3$)
33—40	2	Конъюгированные	1,421—1,459	Гомологи дивинила	—
33,3	3	Бензольное кольцо	1,501	Бензол	Т. кип. 80 °C
(51)	3	Конъюгированные	1,490—1,504	Гексатриен, гексадиенины	—

6. Использование молекулярной рефракции при исследовании неорганических соединений

Еще в ранний период изучения молекулярной рефракции (1870—1880-е гг.) были обнаружены явные признаки ее аддитивности у неорганических соединений. Таким признаком явилось, в частности, постоянство разности молекулярной рефракции растворенных солей двух каких-либо металлов (например, натрия и

калия) и данной кислоты, вне зависимости от природы кислоты: $R_{\text{NaCl}} - R_{\text{KCl}} = R_{\text{NaBr}} - R_{\text{KBr}}$ и т. д.

Полагая, что атомные рефракции элементов-органогенов в неорганических соединениях такие же, как в изученных уже к тому времени органических веществах, Гладстон и Канонников вычислили атомные рефракции многих элементов по рефракции их галогенпроизводных и солей с органическими кислотами. Канонников даже пытался на основе рефрактометрических данных делать заключения о строении неорганических кислотных остатков (SO_4 , NO_3) *. С накоплением большого числа фактов, свидетельствующих о значительных колебаниях атомных рефракций в зависимости от природы химических связей, эти первые попытки использования рефрактометрии в неорганической химии сохранили лишь исторический интерес.

Появление теории электролитической диссоциации позволило дать более правильное истолкование экспериментальному факту аддитивности молекулярных рефракций растворенных электролитов: молекулярную рефракцию электролитов следовало рассматривать как сумму *ионных рефракций*.

Вопрос о рефракции ионов вызвал значительный интерес в 1920-х гг. в связи с развитием электростатической теории химической связи. Действительно, молекулярная рефракция, непосредственно связанная с поляризуемостью частиц (I, 41), должна была явиться важной характеристикой поведения молекул и ионов в электрическом поле окружающих ионов. Для объяснения свойств ионных соединений оказалось необходимым ввести представление о деформации электронных оболочек **, критерием которой могли служить значения рефракции. В связи с этим возникла задача определения ионных рефракций. Однако вычислить рефракции отдельных ионов только из экспериментальных данных по молекулярной рефракции ионных соединений невозможно. Для такого расчета необходимо сделать определенные теоретические предположения о величине рефракции хотя бы одного какого-либо иона или об отношении численных значений рефракции двух различных ионов.

Применяемая в настоящее время наиболее детально разработанная система ионных рефракций предложена Фаянсом и Иоосом ^{3*}.

В основе расчета ионных рефракций, по Фаянсу, лежат экспериментальные данные для рефракции солей в водных растворах и рефракции благородных газов (неона и аргона). Разложение ре-

* См. И. И. Канонников. О светопреломляющей способности химических соединений. Казань, 1884.

** К. Фаянс. Усп. физ. наук, 5, 294, 1925 (деформация электронных оболочек и ее влияние на свойства солеобразных соединений); Ван-Аркель, де-Бур. Химическая связь с электростатической точки зрения, гл. IV, ОНТИ, 1935.

^{3*} K. Fajans, G. Joos. Z. Phys., 23, 1, 1924.

фракции солей на рефракции ионов производится с помощью нижеследующих качественных соображений о соотношении поляризуемостей (а следовательно, и рефракций) свободных ионов.

Появление положительного заряда при переходе от благородного газа к положительно заряженному иону, имеющему такую же электронную оболочку, приведет к упрочению связи электронов с ядром и к уменьшению их поляризуемости. Следовательно:

$$R_{Na^+} < R_{Ne}$$

Но для неона известно экспериментальное значение рефракции $R_{Ne} = 1,00$ мл/моль, поэтому:

$$R_{Na^+} < 1,00$$

С другой стороны, снижение поляризуемости иона при увеличении положительного заряда будет тем меньше, чем больше уже имеющийся положительный заряд и чем больше число электронных оболочек, например:

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{Mg^{2+}}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} < \frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} \quad (IV, 15)$$

и

$$\frac{R_{Ar}}{R_{K^+}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} \quad (IV, 16)$$

Второе из неравенств (IV, 15), принимая во внимание, что $R_{Ne} = 1,00$, а $R_{Na^+} + R_{F^-} = R_{NaF} = 3,00$ мл/моль, приводит к соотношению:

$$R_{Na^+} > 0,39$$

Таким образом, истинное значение ионной рефракции Na^+ должно заключаться в пределах:

$$1,00 > R_{Na^+} > 0,39$$

Далее, сравнивая молекулярные рефракции аргона, натриевых и калиевых солей и остроумно используя неравенства (IV, 15 и 16), Фаянс и Иоос сужают пределы возможных значений R_{Na^+} , приходя к заключению, что рефракция иона натрия должна быть близка к 0,5. На основе установленной таким образом величины R_{Na^+} были вычислены рефракции других ионов, приведенные в табл. IV, 4.

Теоретические расчеты рефракции и поляризуемости простейших ионов из спектральных данных дали величины, согласующиеся с ионными рефракциями Фаянса *. В хорошем соответствии с системой ионных рефракций Фаянса находится также недавно

* По теоретическим расчетам поляризуемости ионов, атомов и молекул имеется обширная литература (см., например [57—60]).

предложенная новая система ионных рефракций, основанная на совершенно ином принципе — определении соотношения между рефракциями некоторых сложных анионов: SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [53, 54].

Более подробную характеристику различных систем ионных рефракций см. [52, § 5 и 56].

Ионные рефракции, установленные на основе экспериментальных данных для разбавленных растворов, характеризуют поляризуемость «газообразных» ионов, удаленных от сосед-

Таблица IV, 4

Рефракции
«газообразных» ионов
(по Фаянсу)

Катионы	R_D	Анионы	R_D
H^+	0	F^-	2,44
Li^+	0,08	Cl^-	9,07
Na^+	0,47	Br^-	12,66
K^+	2,25	I^-	19,22
Rb^+	3,79	OH^-	4,76
NH_4^+	4,31	O^{2-}	6,95
Cs^+	6,53	NO_3^-	11,01
Ca^{2+}	1,40	CO_3^{2-}	12,04
Sr^{2+}	2,58	SO_4^{2-}	14,72
Ba^{2+}	4,73	S^{2-}	22,70

них ионов. Поляризуемость ионов, находящихся в близком соседстве с другими ионами (например, в кристаллах), будет иной из-за деформирующего действия поля соседних ионов. Поэтому ионные рефракции позволяют выявить закономерные отклонения молекулярной рефракции кислот и кристаллических солей от аддитивности и дать их истолкование с точки зрения представлений о поляризации ионов. Таким образом, в руках Фаянса и его сотрудников рефрактометрия послужила ценным средством изучения деформации электронных оболочек*.

Впрочем, полученные путем рефрактометрических измерений результаты могли быть использованы только для заключений качественного характера. Количественное истолкование строения даже таких простых молекул, как HCl , на основе рефрактометрических данных о поляризуемости оказалось невозможным. Одна из причин этого заключается в том, что молекулярная рефракция характеризует среднюю поляризуемость частиц в *однородном* электриче-

* Результаты работ школы Фаянса опубликованы в большой серии статей под общим названием «Рефрактометрические исследования» (55 сообщений). Полная библиография работ Фаянса имеется в цитированных в гл. III сообщениях этой серии. «Рефрактометрические исследования» школы Фаянса содержат большое количество очень ценных экспериментальных данных не только о рефракции растворов электролитов (о чем уже упоминалось), но также и о рефракции кристаллов, жидкостей и паров. Эти исследования дали ряд важных выводов и обобщений о влиянии различных факторов на величину молекулярной рефракции. Лорентц — Лоренца, колебания которой приписывались исключительно изменениям поляризуемости частиц. В некоторых случаях, однако, такое одностороннее толкование и неучет приближенного характера самой формулы Лорентц — Лоренца привели к недостоверным заключениям (см. гл. III).

ском поле, в то время как электрические поля ионов неоднородны.

Кроме того, надо иметь в виду, что толкование рефрактометрических данных в духе электростатических представлений обосновано только в применении к соединениям с ионной связью. В период увлечения электростатической теорией химической связи представления о деформации ионов и ионные рефракции привлекались и для объяснения свойств таких соединений, как, например, CH_4 и CCl_4 , которые, с современной точки зрения, ионов вообще не содержат. Вычисляемые иногда для подобных соединений «ионные рефракции» лишаются своего физического смысла как рефракции ионов, хотя и могут представить известный интерес в качестве эмпирических констант для некоторых расчетов и сопоставлений.

В течение долгого времени разработка систем ионных рефракций для неорганических соединений велась изолированно от систем атомных и связевых рефракций, широко используемых в органической химии. Между тем, для многих соединений со связями промежуточного характера, не относящимися к чисто ионным или ковалентным, ни системы атомных или связевых рефракций, ни тем более ионные рефракции не применимы. Попытки учета изменения характера химической связи для расчета молекулярных рефракций соединений промежуточного типа были предприняты лишь в 50-е годы, главным образом в работах Бацанова [52, § 6; 55, 56]. При расчете по Бацанову допускается пропорциональность между изменениями рефракций и объемов ионов при изменении степени ионности связей и делается ряд более или менее условных предположений, причем степень ионности оценивается по электроотрицательностям связанных атомов. Для многих неорганических галогенидов и гидридов такой учет промежуточного характера связей улучшает сходимость вычисленных молекулярных рефракций с опытом до 5—10%.

Из новых приложений рефрактометрии в неорганической химии отметим установление структурных формул силикатов [52, § 11; 61]. Путем сопоставления экспериментальных величин молекулярной рефракции с вычисленными в ряде случаев возможен выбор между структурами изомерных орто- и метасиликатов, разность молекулярных рефракций которых доходит до 0,5—1 мл/моль, и определение координационного числа алюминия. По-видимому, в некоторых случаях возможно также решение вопроса о состоянии воды в силикатах (в виде кристаллогидратов или основных солей).

В области химии комплексных соединений рефрактометрия почти не использовалась вплоть до последнего времени. Главную трудность здесь представляло вычисление рефракции комплексов по аддитивной схеме. Эту задачу не удавалось решить с помощью атомных, связевых или ионных рефракций, обнаруживавших значительные и не поддававшиеся учету колебания в зависимости от строения комплексных соединений. Однако, как показали работы последних десятилетий, в рефрактометрии комплексных соединений

оказалось плодотворным введенное в 1944 г. Якшиным понятие о *координатных рефракциях* [62].

Согласно Якшину, молекулярную (или ионную) рефракцию комплекса $\begin{bmatrix} X & Y \\ X & \text{Me} & Y \end{bmatrix}$ следует рассматривать как сумму рефракций двух координат $X-\text{Me}-Y$:

$$R_{\begin{bmatrix} X & Y \\ X & \text{Me} & Y \end{bmatrix}} = 2R_{X-\text{Me}-Y}$$

Рефракция же изомерного комплекса $\begin{bmatrix} X & Y \\ Y & \text{Me} & X \end{bmatrix}$ должна быть равна сумме рефракций координат $X-\text{Me}-X$ и $Y-\text{Me}-Y$:

$$R_{\begin{bmatrix} X & Y \\ Y & \text{Me} & X \end{bmatrix}} = R_{X-\text{Me}-X} + R_{Y-\text{Me}-Y}$$

Координатные рефракции $R_{X-\text{Me}-X}$ и $R_{Y-\text{Me}-Y}$ можно вычислить из рефракции комплексов $\begin{bmatrix} X & X \\ X & \text{Me} & X \end{bmatrix}$ и $\begin{bmatrix} Y & Y \\ Y & \text{Me} & Y \end{bmatrix}$:

$$R_{X-\text{Me}-X} = \frac{1}{2} R_{\begin{bmatrix} X & X \\ X & \text{Me} & X \end{bmatrix}}$$

и

$$R_{Y-\text{Me}-Y} = \frac{1}{2} R_{\begin{bmatrix} Y & Y \\ Y & \text{Me} & Y \end{bmatrix}}$$

Весьма существенно, что координатные рефракции $R_{X-\text{Me}-Y}$ не представляют собой суммы рефракций связей $R_{X-\text{Me}}$ и $R_{Y-\text{Me}}$, а включают эффект взаимного влияния аддендов X и Y — так называемого *транс-влияния* Черняева. Именно благодаря тому, что координатные рефракции учитывают этот основной вид взаимодействия аддендов, локализованного по вернеровским координатам, с помощью координатных рефракций оказывается возможным распространить аддитивную схему и на комплексные соединения.

Основываясь на возможности расчета молекулярных рефракций комплексов по координатным рефракциям, Бокий [63] предложил использовать экспериментальный факт различия показателей преломления изомерных комплексных соединений для определения их конфигурации. Сущность рефрактометрического метода определения конфигурации комплексных соединений, разработанного Бокием и Бацановым [64—67], сводится к следующему.

Для исследуемого кристаллического соединения измеряют показатели преломления для нескольких длин волн и графически экстраполируют их на нулевую частоту ($\lambda = \infty$). В случае анизотроп-

ных веществ вычисляют средний показатель преломления:

$$n_{\text{ср}} = \sqrt[3]{n_{\alpha} n_{\beta} n_{\gamma}} \quad \text{или} \quad n_{\text{ср}} = \sqrt[3]{n_{\omega}^2 n_z}$$

(ср. стр. 10). Определяют плотность вещества и рассчитывают молекулярную рефракцию R_{∞} (по Лорентц — Лоренцу).

Затем, зная состав вещества и сделав два предположения о его конфигурации (*цис*- или *транс*-), вычисляют его молекулярную рефракцию, пользуясь табл. IV, 5 координатных и ионных рефракций, составленной в результате исследования комплексных соединений известного строения. Рассчитанные значения R_{∞} для *цис*- или *транс*-форм сравнивают с экспериментальной R_{∞} . Действительное строение исследуемого комплекса определяется той из рассчитанных величин, которая ближе к экспериментальной.

Таблица IV, 5 Координатные и ионные рефракции для определения строения комплексных соединений [52] *

Координаты	R_{∞}	Ионы	R_{∞}
Cl —Pt ^{II} —Cl	18,89	Na ⁺	0,47
Cl —Pt ^{II} —NH ₃	15,82	K ⁺	2,25
NH ₃ —Pt ^{II} —NH ₃	12,63	Rb ⁺	3,79
NH ₃ —Pt ^{II} —NO ₂	17,37	NH ₄ ⁺	3,82
NO ₂ —Pt ^{II} —NO ₂	21,11	F ⁻	2,81
Cl —Pt ^{IV} —Cl	17,77	Cl ⁻	8,30
Cl —Pt ^{IV} —NH ₃	14,90	Br ⁻	11,31
NH ₃ —Pt ^{IV} —NH ₃	11,45	NO ₂ ⁻	8,63
NH ₃ —Pt ^{IV} —NO ₂	16,37	NO ₃ ⁻	10,14
NO ₂ —Pt ^{IV} —NO ₂	20,91	ClO ₄ ⁻	12,91
NO ₂ —Pt ^{IV} —Cl	19,92	SO ₄ ²⁻	12,25
NO ₂ —Co ^{III} —NO ₂	20,54		
NO ₂ —Co ^{III} —NH ₃	15,20		
NH ₃ —Co ^{III} —NH ₃	10,66		
NH ₃ —Co ^{III} —Cl	12,93		
Cl —Co ^{III} —Cl	17,81	H ₂ O	3,39 **

* В более ранних публикациях по оптическому методу определения конфигурации комплексных соединений фигурировали иные значения координатных рефракций, вероятно из-за допущенных авторами ошибок при экстраполяции.

** Для кристаллизационной воды.

Приложимость рефрактометрического метода определения конфигурации комплексных соединений ограничивается веществами, существующими в виде только двух изомеров. Метод разработан для комплексных соединений платины, палладия и кобальта, содержащих связи Me—Cl, Me—NO₂ или Me—NH₃, а также фторинидатов [69]. Однако и в пределах указанных групп соединений

рефрактометрическим методом надо пользоваться с большой осторожностью, применяя его наряду с другими химическими и физическими методами, так как в случае веществ с сильной оптической анизотропией метод становится ненадежным.

Бокий и Бацанов [70, 71] считают также возможным дать количественную характеристику *транс*-влияния на основе соотношения величин однородных ($X-Me-X$, $Y-Me-Y$) и разнородных ($X-Me-Y$) координат.

С некоторыми другими попытками использования рефрактометрии для структурного анализа неорганических соединений можно ознакомиться по монографии [52], а также вышедшим позднее работам [72—75].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМИ КОНСТАНТАМИ И ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Рефрактометрические константы вещества тесно связаны с поляризуемостью и строением молекул, а следовательно, и с электрическими, термическими и другими свойствами (диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом, теплотой образования, энергией связей, теплоемкостью и т. д.).

Эти связи пока еще только отчасти поддаются теоретическому изучению, но во многих случаях они выявляются при помощи эмпирических формул и аддитивной схемы. Как теоретические, так и чисто эмпирические формулы, связывающие рефрактометрические константы с другими свойствами веществ, используются для решения разнообразных задач. Во-первых, такие формулы позволяют рассчитывать физико-химические параметры, которые нельзя измерить непосредственно (например, дипольный момент). С помощью таких формул можно рассчитывать свойства мало изученных или еще неизвестных соединений, а также вычислять по легко доступным рефрактометрическим данным величины, измерение которых требует трудоемкого и сравнительно сложного эксперимента. Наконец, подобные формулы, содержащие коэффициенты и постоянные, зависящие от структуры молекул, могут использоваться для заключений о строении, составе и реакционной способности исследуемых веществ путем сопоставления их физических свойств.

Общей проблеме использования количественных соотношений между различными физико-химическими свойствами посвящена специальная монография Карапетьянца*, где имеется много примеров корреляции рефрактометрических данных.

1. Рефрактометрия при определении дипольных моментов

Формула Клаузиуса — Мосотти (I, 19) устанавливает зависимость диэлектрической проницаемости от поляризуемости молекул для *неполярных* диэлектриков, молекулы которых не имеют постоянных дипольных моментов. Диэлектрическая проницаемость *полярных* диэлектриков зависит не только от поляризуемости молекул, но также и от величины их постоянных дипольных моментов μ и от их ориентации в электрическом поле. Зависимость эта для

* М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.

простейшего случая газообразных полярных диэлектриков выражается уравнением Дебая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha + 4\pi N_A \frac{\mu^2}{9kT} \quad (V, 1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; остальные обозначения те же, что в гл. I.

Уравнение Дебая можно с удовлетворительным приближением применять и к разбавленным растворам полярных веществ в неполярных растворителях. В этом случае величину $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ растворенного вещества вычисляют из экспериментальных данных для растворов по правилу аддитивности, аналогичному (I, 43). Член $\frac{4\pi}{3} N_A \alpha$, называемый *деформационной поляризацией*, характеризует суммарный эффект смещения электронов и атомных ядер в постоянном электрическом поле или электрическом поле низкой частоты, применяемом для измерения ε . При этом главную часть деформационной поляризации составляет эффект смещения электронов по отношению к ядрам атомов (электронная поляризация P_E), а взаимное смещение ядер атомов (атомная поляризация P_A) сравнительно невелико:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha = P_E + P_A \quad (V, 2)$$

при

$$P_E \gg P_A$$

Согласно (I, 41), молекулярная рефракция Лорентц — Лоренца для видимых лучей характеризует именно электронную поляризуемость, так как высокочастотные электромагнитные колебания видимого света практически не смещают сравнительно тяжелые атомные ядра и не ориентируют постоянные диполи.

Экстраполируя значения R_λ (или n_λ) для видимых лучей на $\lambda = \infty$ каким-либо из способов, указанных в гл. I, можно вычислить величину R_∞ , практически равную P_E .

Атомная поляризация P_A органических веществ составляет примерно 5% от электронной поляризации и во всяком случае не превышает 15% P_E . Точно измерить P_A для полярных веществ затруднительно, поэтому обычно ограничиваются ее приближенной оценкой, полагая, что отношение $P_A : P_E$ у исследуемого полярного вещества такое же, как у неполярного близкой структуры.

Часто величину деформационной поляризации принимают просто равной молекулярной рефракции для линии D натрия, так как величина R_D обычно на несколько процентов больше R_∞ и, следовательно, с достаточной степенью приближения равна $P_E + P_A$:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha \approx R_D \quad (V, 3)$$

Таким образом, один из важнейших способов определения дипольных моментов состоит в измерении диэлектрической проницаемости разбавленных растворов исследуемого вещества в неполярном растворителе и определении молекулярной рефракции исследуемого вещества. Расчет дипольного момента производится по несложной формуле, вытекающей из уравнений (V, 1) и (V, 3):

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{\left[\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}\right) - R_D\right] T} \quad (\text{V, 4})$$

Для чистых жидких полярных веществ уравнение Дебая неприменимо, так как лежащее в его основе выражение Лорентца для внутреннего поля (I, 15) недостаточно учитывает электростатическое взаимодействие полярной молекулы с ее ближайшими соседями. Более точный расчет внутреннего поля в полярном диэлектрике с учетом электростатического взаимодействия диполей, по Онзагеру [1, 4, 5], приводит к следующему соотношению между дипольным моментом, диэлектрической проницаемостью и показателем преломления:

$$\mu^2 = \frac{9MkT}{4\pi N_A d} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon - n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} \quad (\text{V, 5})$$

Это соотношение, в отличие от (V, 4), позволяет определять дипольные моменты полярных соединений, не прибегая к трудоемкому исследованию растворов или газов, необходимому для использования уравнения Дебая.

Для малополярных жидкостей при комнатной температуре

$$\sqrt{\frac{9kTM(2\varepsilon - n^2)}{4\pi N_A d(n^2 + 2)^2 \varepsilon}} \approx 1 \cdot 10^{-18}$$

В таком случае уравнение (V, 5) значительно упрощается:

$$\mu = 10^{-18} \sqrt{\varepsilon - n_D^2} \quad (\text{V, 6})$$

Упрощенная формула (V, 6) использовалась для определения дипольных моментов углеводов [6].

2. Рефрактометрия при определении молекулярного веса полимеров методом рассеяния света

Одним из важных абсолютных методов определения молекулярного веса полимеров служит измерение рассеяния монохроматического света их разбавленными растворами. В случае частиц размером менее 0,1 длины волны рассеиваемого света, между приведенной интенсивностью избыточного рассеяния раствора I , его

концентрацией c и молекулярным весом растворенного вещества M имеет место соотношение:

$$\left(H \frac{c}{I}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \quad (\text{V}, 7)$$

где $\left(H \frac{c}{I}\right)_{c \rightarrow 0}$ — экстраполированная на нулевую концентрацию функция мутности раствора и величины H , определяемой формулой

$$H = \frac{4\pi^2}{N_A} \cdot \frac{n_0^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \quad (\text{V}, 8)$$

n_0 — показатель преломления растворителя, а $\partial n / \partial c$ — производная от показателя преломления раствора по концентрации — инкремент показателя преломления k (1, 87).

Длина цепочки полимеров обычно превышает сотни ангстрем; тем не менее формула (V, 7) применима ко многим высокомолекулярным веществам, так как в растворах их нитевидные молекулы свернуты в клубки значительно меньших линейных размеров. Если же размеры рассеивающих частиц в растворе больше $0,1 \lambda$ и имеет место так называемая угловая асимметрия рассеяния, то формула (V, 7) должна быть заменена более сложными, которые, однако, содержат функцию H (V, 8) и, следовательно, инкремент показателя преломления. Таким образом, необходимым элементом определения молекулярных весов методом светорассеяния является точное измерение инкремента показателя преломления исследуемого полимера в данном растворителе.

Поскольку инкременты показателей преломления полимеров — величины порядка 10^{-3} (при выражении концентрации в процентах), измерение их с точностью до 1% требует точности измерения разности показателей преломления раствора и растворителя по крайней мере до $1 \cdot 10^{-5}$. Наиболее распространенные в химических лабораториях обычные модели рефрактометров Аббе этому требованию не удовлетворяют. На рефрактометрах типа Пульфриха требуемая точность достигается с некоторой натяжкой — до $2-3 \cdot 10^{-5}$ при тщательной работе. Наилучшие результаты дает применение специальных дифференциальных рефрактометров, основанных на отклонении лучей системой призм (см. гл. VI) и обеспечивающих точность измерения разности показателей до 10^{-6} . Именно необходимость точного измерения инкрементов показателей преломления для метода светорассеяния и некоторых других методов исследования высокомолекулярных соединений, упоминаемых в гл. XIV, являлась в течение последних 30 лет основным стимулом разработки многочисленных новых конструкций чувствительных дифференциальных рефрактометров.

Точные измерения инкрементов показателей преломления производятся и с помощью интерферометров [9—11]. При этом, однако, необходимо учитывать возможность сдвигов «нулевых» интерференционных полос вследствие различия дисперсии раствора, рас-

творителя и материала компенсатора (см. гл. XI), которые в системах полимер — органический растворитель могут иметь место уже при весьма низких концентрациях [10].

3. Учет внутреннего поля при определении спектральных характеристик молекул и оптической активности

Формулы для расчета важнейших характеристик электронных переходов с поглощением — силы осциллятора f и коэффициента Эйнштейна B — включают поправку θ на отличие напряженности эффективного внутреннего поля в веществе E_i от поля световой волны E :

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \int \epsilon(\nu) \theta(\nu) d\nu \quad (V, 9)$$

и

$$B = 2300\theta / Nh\nu \quad (V, 10)$$

где

$$\theta = n(E/E_i)^2 \quad (V, 11)$$

При исследовании растворов в прозрачных растворителях для вычисления θ может быть использована модель Лорентца; тогда, согласно (I, 15) и (I, 20), $E/E_i = 3/(n^2 + 2)$, так что

$$\theta = 9n/(n^2 + 2)^2 \quad (V, 12)$$

Таким образом, для определения спектральных характеристик растворенных веществ оказывается необходимым знание показателей преломления растворителя при соответствующих частотах $n(\nu)$. Поправочный коэффициент θ удобно вычислять с помощью таблиц производной функции Лорентц — Лоренца $f'(n) = 6n/(n^2 + 2)^2$ (стр. 346). При использовании других моделей диэлектрика численные значения поправок оказываются несколько иными, причем, согласно теории Онзагера — Бетгера (см. гл. I), они определяются не только показателем преломления среды, но и параметрами a и α поглощающих молекул. Особенно важны поправки на влияние эффективного поля световой волны при изучении интенсивных полос поглощения.

Функция Лорентц — Лоренца и родственные ей функции n входят также в формулы, описывающие влияние межмолекулярных взаимодействий на спектры, в частности — формулы сдвига частот электронных переходов в растворах по сравнению с парами ($\Delta\nu$).

Для иллюстрации ограничимся упрощенным общим выражением [12, 13]

$$\Delta\nu = C \frac{2n_D^2 + 1}{n_D^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} + \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} P \right) \quad (V, 13)$$

константы которого C и P включают дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях, потенциалы ионизации молекул

растворенного вещества и растворителя и поляризуемости. На основании соотношения (V, 13) открывается, в частности, возможность определения дипольных моментов молекул в возбужденном состоянии по экспериментальным значениям сдвига частот $\Delta\nu$ в растворах с различными ϵ и n_D .

При определении оптической активности также необходимо учитывать показатель преломления среды, так как удельное вращение $[\alpha]$ зависит от напряженности действующего на молекулу эффективного внутреннего электрического поля и для сравнения величин молярного вращений $[M]$ различных соединений их надо приводить к «вакууму» $[M']$, умножая на поправочный фактор $E/E_i = 3/(n^2 + 2)$:

$$[M']_\lambda = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} [M] = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{M}{100} [\alpha]_\lambda \quad (\text{V, 14})$$

Существенное значение, в частности, имеет внесение поправок на показатель преломления растворителя при определении конформации полипептидов и нуклеиновых кислот по кривым дисперсии оптического вращения [14, 16, 17]. Расчеты по уравнению Моффита

$$[\alpha]_\lambda \frac{MRW}{100} \cdot \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (\text{V, 15})$$

где MRW — средний вес пептидного остатка, а коэффициент b_0 служит мерой содержания спиральных форм полипептидов, требуют знания n_λ . Современные справочники по биохимии содержат облегчающие эти расчеты подробные таблицы величин $3/(n_\lambda^2 + 2)$ и $(n_\lambda^2 + 2)/3$ важнейших растворителей [14, 15]. Для этой цели можно использовать и таблицу функции $3/(n^2 + 2)$ на стр. 347.

Необходимые для внесения поправки величины n_λ растворителей в широком диапазоне длин волн (включая УФ-область) предлагалось определять с помощью простого отражательного рефрактометра, устанавливаемого на однолучевом спектрофотометре [18].

4. Определение размеров молекул, ионов и атомов

Как уже отмечалось (на стр. 13), теория диэлектриков Клаузиуса — Мосотти, исходящая из примитивных представлений о молекулах как жестких сферах с проводящей поверхностью, приводит к заключению, что поляризуемость равна кубу радиуса молекулы a :

$$\alpha = a^3 \quad (\text{V, 16})$$

Так как объем сферы радиуса a равен $4\pi a^3/3$, то молекулярная рефракция Лорентц — Лоренца (для $\lambda = \infty$) должна быть, согласно (I, 41), равна истинному объему молекул в 1 моле вещества.

С другой стороны, объем молекул, по кинетической теории газов, должен быть равен одной четверти константы b уравнения Ван-дер-Ваальса; следовательно, между этой константой и молекулярной рефракцией должна быть простая связь:

$$R = b/4 \quad (V, 17)$$

Сопоставление экспериментальных данных показывает, что значения R и $b/4$ в ряде случаев довольно близки, но вообще говоря, имеет место лишь совпадение порядка величин. Принимая во внимание грубость исходных допущений, точного соблюдения формул (V, 16) и (V, 17) нельзя ожидать.

Гораздо более точно соблюдается пропорциональная зависимость между α и a^3

$$\alpha = ka^3 \quad (V, 18)$$

с коэффициентом k , остающимся постоянным в пределах некоторых групп веществ (например, элементов одной группы периодической системы).

Пропорциональность молекулярной рефракции объему частиц оказалась весьма ценной для определения радиусов ионов из постоянных кристаллических решеток.

Одни из первых расчетов радиусов ионов, произведенные Вазастьерна*, были основаны на допущении пропорциональности радиусов ионов ионным рефракциям. Некоторые из данных Вазастьерна были положены Гольдшмидтом в основу его известных таблиц ионных радиусов.

Теоретический вывод соотношения между размерами частиц и их поляризуемостью на основе современных представлений о строении атома возможен лишь для нескольких простейших случаев, поэтому для более точного определения размеров частиц по рефрактометрическим данным неоднократно предлагались эмпирические формулы. Ряд работ об эмпирических соотношениях между молекулярной рефракцией и размерами ионов опубликовал Кордес [19].

Формула Лорентц — Лоренца устанавливает зависимость между размерами частиц и молекулярной рефракцией только через посредство величины поляризуемости, связанной в свою очередь с размерами атомов, ионов или молекул.

Совершенно иное решение задачи об определении размеров ионов и молекул по рефрактометрическим данным вытекает из современных более точных представлений о поляризации диэлектриков. Установленные Онзагером и Бетгером формулы (I, 32—38) содержат радиус частиц a в качестве независимого параметра, влияющего на соотношение между диэлектрической проницаемостью или показателем преломления и поляризуемостью частиц.

Таким образом, открывается возможность, пользуясь формулами (I, 35) и (I, 37), вычислить радиус частиц a по эксперимен-

* J. Wasastjerna, Soc. Sci. Fennica Commentationes phys.-math., I, № 37, 1923.

тальным значениям показателей преломления и плотности растворов различной концентрации или индивидуальных соединений при различных температурах.

Соответствующие эксперименты и расчеты были произведены Бетгером и его сотрудниками для ряда растворов электролитов [20, 21] и индивидуальных парафиновых углеводородов [22]. Полученные таким способом радиусы ионов в растворах оказались очень близкими к известным значениям Гольдшмидта для кристаллических соединений. Расчеты эффективных радиусов молекул парафиновых углеводородов от пентана до гексадекана дали значения от 3,55 до 4,43 Å. Эти числа следует рассматривать, конечно, лишь как грубую характеристику, так как форма молекул парафиновых углеводородов далека от сферической.

Метод Бетгера применялся также для определения поляризуемости и радиусов сложных органических ионов и аминокислот в растворах [23, 24].

5. Определение плотности, изменения объема и коэффициентов расширения

В растворах, где единственной независимой переменной является концентрация одного из компонентов, однозначно определяющая свойства раствора, любое из этих свойств может быть точно вычислено по значению какого-либо другого свойства. Из зависимостей такого рода особенно часто используются соотношения между плотностью растворов и их показателем преломления, позволяющие заменить трудоемкие и длительные измерения плотности гораздо более простой и удобной рефрактометрией. При флотационном методе определения плотности порошков, когда исследуемое вещество уравнивается смесью не растворяющих его легкой и тяжелой жидкостей, плотность смеси (равную плотности взвешенного в ней вещества) лучше всего определять, пользуясь графиком $d(n)$ или точно установленной для данной смеси эмпирической формулой [25, 26]. Употребляемые для этой цели жидкости должны сильно различаться по показателю преломления. В простейших случаях зависимость $d(n)$ с достаточной точностью аппроксимируется линейными уравнениями. Например, в системе $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{—CCl}_4$ с точностью до 10^{-3} соблюдается соотношение

$$d = 10,8095n_D - 14,1451 \quad (\text{V}, 19)$$

Ряды гомологов с монотонным изменением состава и структуры также образуют множества с одной независимой переменной, в пределах которых существуют вполне аналогичные функциональные зависимости между d и n . Так, давно уже установленная линейная зависимость

$$d = 2(n - r_i) \quad (\text{V}, 20)$$

с постоянным для каждого гомологического ряда углеводородов значением «интерцепта рефракции» r_i используется при анализе нефтяных фракций (см. гл. II). Для этой же цели предлагались тоже основанные на линейной зависимости $d(n)$ в гомологических рядах «касательная рефракции» (refractivity tangent) r_t и обратная ей величина — «рефракционное отношение» (refractivity quotient) r_q :

$$r_t = r_q^{-1} = (n_\infty - n)/(d_\infty - d) \quad (\text{V}, 21)$$

где n_∞ и d_∞ — постоянные предельные величины, отвечающие бесконечно длинным цепям CH_2 -групп.

Линейные зависимости (V, 20 и V, 21) можно обосновать, исходя из аддитивности молекулярных объемов и рефракций [30—33]. Формулы эти могут применяться для взаимных пересчетов d и n членов гомологических рядов, но большее практическое значение имеет использование их в структурно-групповом анализе и для определения принадлежности вещества с данными значениями d и n к тому или иному ряду гомологов (см. п. 7).

На основе постоянства удельных рефракций может быть установлено несколько полезных соотношений между изменениями d и n при нагревании, охлаждении или сжатии — они дают возможность рефрактометрического исследования термического расширения и других объемных изменений. Коэффициенты объемного расширения $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t}$ предлагалось, например, вычислять по температурным коэффициентам показателей преломления, пользуясь легко выводимым из формулы Лорентц — Лоренца соотношением [34]:

$$\alpha = \frac{6n}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \quad (\text{V}, 22)$$

Объемные изменения в нефтяных парафинах, важные для их практических применений, удобнее изучать рефрактометрически [35, 36], так как прямые определения в дилатометрах требуют много времени и затруднительны из-за необходимости полного удаления газов из твердых образцов.

6. Вычисление молекулярных весов, термических и других свойств по рефрактометрическим данным

Выражение (IV, 2), характеризующее аддитивность молекулярной рефракции органических соединений, есть лишь частная формулировка общего уравнения аддитивности таких молекулярных констант, как паракор, молекулярная теплоемкость, молекулярная теплота сгорания, молекулярная рефракция и дисперсия и т. п.

Если X — молекулярное аддитивное свойство i -го члена гомологического ряда, X_{CH_2} — изменение данного аддитивного свойства

при изменении состава на гомологическую разность CH_2 , а X_1 — величина рассматриваемого свойства у первого члена ряда, то:

$$X = X_1 + (i - 1) X_{\text{CH}_2} \quad (\text{V}, 23)$$

Исключая из (V, 23) и (IV, 2) величину $i - 1$, получим:

$$X = X_1 + \frac{R - R_1}{R_{\text{CH}_2}} X_{\text{CH}_2} \quad (\text{V}, 24)$$

или, вводя новые постоянные $a_X = \frac{X_{\text{CH}_2}}{R_{\text{CH}_2}}$ и $b_X = X_1 - \frac{X_{\text{CH}_2}}{R_{\text{CH}_2}} R_1$:

$$X = a_X R + b_X \quad (\text{V}, 25)$$

Следовательно, в пределах каждого гомологического ряда между любым аддитивным свойством (парахором $X = \frac{M}{d} \sigma^{\frac{1}{4}}$, молекулярной теплотой сгорания $X = Q$ и т. д.), с одной стороны, и молекулярной рефракцией — с другой, существует простая линейная зависимость.

Из линейного соотношения (V, 25) между молекулярными свойствами непосредственно вытекает простая связь между удельной рефракцией r и другими «удельными» свойствами $x = X/M$ (например, удельной теплоемкостью):

$$x = a_X r + \frac{c_X}{M} \quad (\text{V}, 26)$$

где M — молекулярный вес.

Формулы вида (V, 25) и (V, 26) неоднократно предлагались для вычисления по рефрактометрическим данным теплоты сгорания органических соединений [37], теплоемкости [38], поверхностного натяжения [39], температуры кипения и критических температур [46, 47], скорости ультразвука [48] и вязкостной константы Саудерса [49] [$I = (\lg \eta + 2,9)M/d$]. Точность вычислений этих величин зависит от точности соблюдения условия аддитивности для данного свойства в пределах данного гомологического ряда и обычно составляет в среднем 1—2%.

Употребляемые при таких расчетах константы a_X и b_X для нескольких важнейших гомологических рядов приведены в табл. V, 1.

Аддитивным свойством X в уравнении (V, 24) может быть молекулярный вес: $X = M$, $X_1 = M_1$, $X_{\text{CH}_2} = 14,03$. В этом случае (V, 24) легко преобразуется в

$$M = \frac{c}{1 - kr_D} \quad (\text{V}, 27)$$

где константа $k = \frac{14,03}{R_{\text{CH}_2}} = 3,03$, а $c = M_1 + \frac{14,03}{R_{\text{CH}_2}} R_1$. Величина c постоянна для данного гомологического ряда, например для парафиновых углеводородов она равна —4,67, для спиртов —6,70, альдегидов и кетонов —9,30 и т. д.

Таблица V.1

Константы a_x и b_x линейных уравнений (V, 25) и (V, 26) для вычисления теплот сгорания, теплоемкостей, скорости ультразвука v и критической температуры по молекулярной R_D или удельной рефракции r_D

Гомологические ряды	Теплота сгорания [37]		Удельная теплоемкость [38]		Константа Рао $\sqrt[3]{\frac{M}{v}}$ [49]		Критическая температура [47]	
	a_Q	b_Q	a_C	b_C	a_v	b_v	a_{T_c}	b_{T_c}
Парафиновые углеводороды	34,39	22,55	1,462	0,04	41,89	101,4	70,2	23,1
Алифатические спирты	33,7	108,5	1,750	4,60	41,70	81,63	6,74	133,0
Алифатические кетоны	33,5	44,71	1,710	3,54	—	—	—	—
Алифатические кислоты	33,3	219,3	1,990	3,36	—	—	4,09	268,5

Формула (V, 27), как указывалось еще в 1930-х гг. *, может быть использована для определения молекулярных весов органических соединений по их удельной рефракции (т. е. по плотности и показателю преломления), если известно, к какому гомологическому ряду они принадлежат. Эта формула применима и к полимер-гомологическим рядам (разумеется, с иными значениями констант k и c) и может служить для определения молекулярных весов полимеров. Экспериментальная проверка показала, что такой способ определения молекулярного веса дает вполне удовлетворительную точность (до нескольких процентов) для полисилоксанов [51] и полиэтиленгликолей [52] *не очень высокой* степени полимеризации.

Значительно чаще используется в последнее время для определения молекулярного веса полимеров аналогичная (V, 26) зависимость

$$n_D^{20} = a/M + b \quad (V, 28)$$

которая может быть установлена, исходя из аддитивности молекулярного показателя преломления (см. п. 7) и не требует измерения плотности [54—59].

Для полиэтиленгликолей было также установлено линейное соотношение между средним молекулярным весом и частной дисперсией [60].

Кроме рассмотренных выше соотношений, вытекающих из аддитивности свойств в рядах гомологов, имеется довольно много формул, непосредственно связывающих рефрактометрические константы и критические параметры. Такие формулы более универсальны, но обычно менее точны. Например, из соотношения (V, 17) и уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что молекулярная рефракция

* М. М. Самыгин, ЖФХ, 8, 845, 1936.

должна находиться в простой связи с критической температурой T_c и критическим давлением P_c :

$$R = 1,8T_c/P_c \quad (V, 29)$$

Соотношение (V, 29), правило Трутона и теория соответственных состояний позволяют установить зависимость между молекулярной рефракцией, молярной теплотой испарения MI_k и критическим давлением:

$$MI_k = 9P_c R \quad (V, 30)$$

Эти и подобные им соотношения могут быть использованы для приближенной оценки величины критических констант [62].

Весьма обширный круг свойств, оценка которых по рефрактометрическим данным представляет практический интерес, продолжает расширяться с развитием новых физико-химических методов. Так, потребность прогнозирования важнейшего газохроматографического параметра — объема удерживания — привела к появлению ряда работ по корреляции его с показателями преломления и молекулярной рефракцией стационарных жидких фаз и разделяемых соединений [65—68].

Для более или менее ограниченных групп веществ предлагались эмпирические линейные соотношения между показателем преломления и другими физическими свойствами (см., например, [69—74]).

Наконец, имеются эмпирические зависимости между рефрактометрическими константами и другими свойствами, связанные с периодическим законом [75].

7. Классификация, установление строения и количественный анализ органических веществ

Зависимость между каким-либо аддитивным свойством органических соединений и их молекулярной рефракцией (V, 25) графически выражается семейством параллельных (или почти параллельных) линий, каждая из которых соответствует определенному гомологическому ряду.

Если же строить графики зависимости «удельных» свойств x от величины, обратной молекулярному весу, то для семейств гомологических рядов будут получаться семейства прямых линий, сходящихся в одной точке с координатами $1/M = 0$ и $x = X_{CH_2}/M_{CH_2}$.

На координатных осях можно откладывать не только молекулярные аддитивные константы, но и любые другие физические свойства, например n и d , n и $t_{кип}$ и т. д. В таком случае гомологическим рядам будут соответствовать уже не параллельные прямые, а более или менее широкие и искривленные полосы. Подобные диаграммы свойство — свойство могут быть весьма полезны при качественном анализе органических веществ для установления принадлежности исследуемого соединения к тому или иному гомо-

логическому ряду, для определения места этого соединения в данном гомологическом ряду и его идентификации. В принципе для этого достаточно измерить показатель преломления и какое-либо другое физическое свойство и с помощью соответствующей диаграммы с нанесенными на нее линиями гомологических рядов определить, какой линии или полосе отвечают константы анализируемого соединения.

Для иллюстрации возможности классификации и качественного анализа методом диаграмм свойство — свойство на рис. V, 1 приводится построенная автором для углеводородов диаграмма относительная дисперсия — обратный молекулярный вес. Вместо последнего на оси абсцисс отмечено просто число углеродных атомов i (допуская, что $1/M \approx 1/i\text{CH}_2$). Углеводороды со сходным характером неопределенности (числом и взаимным расположением кратных связей) располагаются на такой диаграмме в пределах отчетливо разграниченных полос, что позволяет без каких-либо расчетов достаточно уверенно классифицировать исследуемый углеводород по положению соответствующей ему точки на графике.

Отдельные диаграммы свойство — свойство предлагались для целей качественного органического анализа разными авторами, но особенно рекомендовал такой способ исследования органических соединений Самыгин [46]. Для качественного анализа углеводородов и кислородных производных в литературе имеются довольно подробно разработанные классифика-

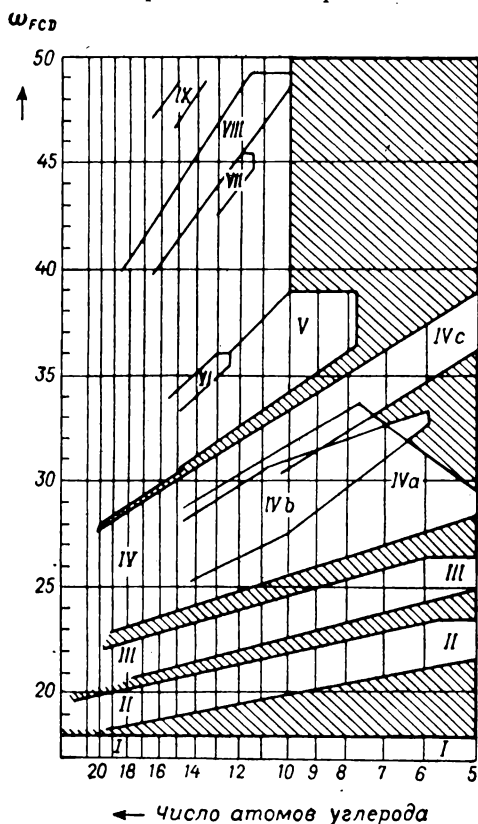


Рис. V, 1. Диаграмма относительная дисперсия — число атомов углерода для классификации углеводородов по степени неопределенности:

I — все углеводороды, не содержащие кратных связей; *II* — углеводороды с одной кратной связью; *III* — углеводороды с 2 изолированными кратными связями; *IV* — углеводороды с 2 конъюгированными; 3–4 изолированными или 3 нейтральноконъюгированными двойными связями; (*IVa* — циклические диены, изолированные триены; *IVb* — бензол и его гомологи; *IVc* — конъюгированные диены и гомологи аллилбензола); *V* — стирол и его гомологи, циклооктатетраен; *VI* — дифенилметан и его гомологи; *VII* — дифенил и его гомологи; *VIII* — нафталин и его гомологи, аценафтен; *IX* — углеводороды ряда флюорена.

ционные диаграммы показатель преломления — плотность, [77, 78].

Систематической разработкой количественного анализа сложных систем (главным образом органических) методом диаграмм свойство — свойство занималась с 1930-х гг. школа Ватермана (Голландия), результаты многочисленных работ которой обобщены в специальной монографии [79]. Упомянутые в гл. II способы «кольцевого анализа» нефтяных фракций в сущности представляют собой детально и количественно разработанные частные случаи применения диаграмм свойство — свойство. В настоящее время этот метод начинает применяться для исследования стекол, силиконов, превращений жирных масел и для характеристики катализаторов. Этот общий метод исследования органических соединений и их смесей, несомненно, заслуживает дальнейшего изучения и развития.

Другой путь использования соотношений между рефрактометрическими и другими свойствами состоит в установлении новых комбинированных констант, в той или иной степени отвечающих условию аддитивности и пригодных для выявления отдельных особенностей строения органических соединений. К числу таких аддитивных констант относится *молекулярный показатель преломления* Эйзенлора [80—82], представляющий собой произведение молекулярного веса на показатель преломления Mn_D^{20} *. Эта величина, в отличие от молекулярной рефракции, весьма чувствительна к особенностям структуры скелета парафиновых и циклопарафиновых соединений.

Недавно предложенной эмпирической константой подобного рода является *рефрактор* [85] — комбинация парахора и показателя преломления:

$$F = \frac{-M}{d} \sigma^{\frac{1}{4}} \lg(n-1) \quad (V, 31)$$

(σ — поверхностное натяжение).

Рефрактор, в частности, был рекомендован для анализа смесей таутомеров, так как разница рефракторов таутомеров значительно больше разности их парахоров и молекулярных рефракций.

8. Оценка реакционной способности по рефрактометрическим данным

Поляризуемость является одним из важнейших параметров, определяющих поведение взаимодействующих частиц. Естественно поэтому допускать связь реакционной способности с поляризуемостью, а следовательно с молекулярной рефракцией. Однако не-

* Аддитивность молекулярного показателя преломления может также использоваться для приблизительного расчета n_D^{20} неизвестных и малоизученных соединений [84].

посредственное сопоставление величин молекулярной рефракции и кинетических данных невозможно, так как молекулярная рефракция дает усредненную характеристику частицы в целом, а не ее реакционного центра, и притом не учитывает анизотропию поляризуемости. Немногочисленные попытки использования данных рефрактометрии для прогноза реакционной способности относятся к весьма важной практически реакции полимеризации, но ограничиваются только мономерами ряда стирола [87, 88]. Критерием поляризуемости реакционного центра служили в этих работах величины экзальтаций, причем для стирола, его гомологов и хлорпроизводных никакой корреляции со скоростями полимеризации не наблюдалось. В реакциях же свободнорадикальной *сополимеризации* стирола с его производными имела место линейная зависимость логарифма относительной реакционной способности замещенных стиролов от разности удельных экзальтаций замещенных стиролов и самого стирола. Подобная же зависимость установлена для ионной сополимеризации стиролов с *n*-хлорстиролом, но для корреляции скоростей радикальной сополимеризации стиролов с метилметакрилатом и ионной сополимеризации замещенных стиролов со стиролом пришлось использовать величины молекулярных (а не удельных) экзальтаций. В случае радикальной сополимеризации замещенных α -метилстиролов с малеиновым ангидридом соответствия экзальтаций и логарифмов относительных скоростей установить не удалось. Причинами ограниченной приложимости непосредственных корреляций экзальтаций и констант скоростей могут быть не учитываемые при таких корреляциях стерические эффекты и влияние полярности реагентов. При сопоставлении удельных экзальтаций производных стирола с характеризующими сопряжение мономеров параметрами Q Алфрея — Прайса действительно обнаружилась весьма хорошая линейная корреляция [88], однако круг укладывающихся в эту корреляцию мономеров был ограничен лишь некоторыми пара- и мета-производными с узким диапазоном молекулярных весов.

В работах по исследованию влияния растворителей на скорости реакций между ионами и полярными молекулами приходится учитывать поляризуемость молекул среды и включать в расчетные формулы функции показателя преломления [89], подобно тому, как это делается при рассмотрении влияния растворителя на спектры растворенных веществ (ср. п. 3). Иногда уравнения, предложенные для корреляции спектральных сдвигов с диэлектрической проницаемостью и показателем преломления растворителей, непосредственно используются для корреляции констант скоростей реакций в различных растворителях [90].

ГЛАВА ШЕСТАЯ

МЕТОД ПРИЗМЫ

1. Преломление лучей в призме и различные
способы измерения показателя преломления
материала призмы

Луч света, падающий на грань призмы параллельно ее главному сечению* под некоторым углом i — углом падения (см. рис. VI, 1), — преломляется сначала на входной грани, а затем на второй (выходной) грани. После этого луч оказывается отклоненным на некоторый угол δ от первоначального направления и составляет угол β с нормалью к выходной грани. Величина угла отклонения δ связана с углом падения i , углом выхода β и преломляющим углом призмы α соотношением:

$$\delta = i + \beta - \alpha \quad (\text{VI, 1})$$

Угол β , в свою очередь, зависит от показателя преломления материала призмы n . Рассматривая преломление лучей на входной и выходной гранях

$$n \sin i' = \sin i \quad \text{и} \quad n \sin \beta' = \sin \beta \quad (\text{VI, 2})$$

и принимая во внимание очевидное из рис. VI, 1 соотношение

$$\alpha = i' + \beta' \quad (\text{VI, 3})$$

можно получить основную формулу преломления лучей в призме [1]:

$$n = \sqrt{\sin^2 i + \frac{(\sin \beta + \cos \alpha \sin i)^2}{\sin^2 \alpha}} \quad (\text{VI, 4})$$

Следовательно, значение показателя преломления n может быть определено путем измерения трех углов α , i и β . Измерение одного из этих углов можно благодаря соотношению (VI, 1) заменить определением угла отклонения δ . Поскольку процедура точного измерения углов довольно продолжительна и утомительна, на прак-

* В оптике *призмой* именуют прозрачное тело, имеющее две плоские грани, угол между которыми называется *преломляющим углом*. Главное сечение призмы — плоскость, перпендикулярная обоим ее граням.

тике предпочитают ограничиваться измерением лишь двух углов, накладывая на величину третьего (i , δ или β) некоторое условие, освобождающее от необходимости каждый раз измерять его и значительно упрощающее расчеты. В зависимости от конкретной формулировки этого условия различают несколько способов измерения показателей преломления, из которых наиболее хорошо изученным и часто применяемым является *метод наименьшего отклонения* Фраунгофера. Как указывает само название метода, измерения производятся здесь при таком положении призмы, когда угол отклонения имеет минимальную величину δ_0 .

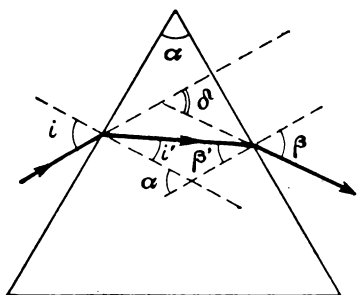


Рис. VI. 1. Преломление лучей в призме.

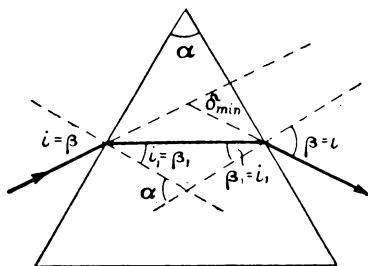


Рис. VI. 2. Ход лучей в призме при условии минимального отклонения.

Рассматривая преломление лучей призмой при условии минимального отклонения (рис. VI, 2), можно показать [1], что в этом случае угол падения равен углу выхода $i = \beta$, углы i' и β' также равны друг другу и общее соотношение (VI, 4) преобразуется в гораздо более простую расчетную формулу:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta_0 + \alpha)}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (\text{VI, 5})$$

Обычно метод наименьшего отклонения применяется для измерений в условиях температур, близких к комнатным, но имеются случаи использования его при низких температурах и высоких давлениях [18], а также при высоких температурах [18а].

Другой широко применяемый вариант метода призмы — *метод автоколлимации* Литтрова — Аббе. В этом методе выходная грань призмы снабжается зеркальным покрытием (алюминиевым или серебряным); добиваются совпадения направлений падающего луча и луча, отраженного от выходной грани, которое возможно лишь при нормальном падении луча на выходную грань, т. е. при $\beta = 0$ (рис. VI, 3). Расчетная формула (VI, 4) в этом случае (когда $\beta = 0$) приобретает вид:

$$n = \sin i / \sin \alpha \quad (\text{VI, 6})$$

При работе этим методом требуется меньше материала на изготовление призмы, но необходимы специальные автоколлимационные гониометры (см. п. 2). Метод Аббе удобен для измерений дисперсии и температурных коэффициентов, дает некоторые выгоды при решении проблемы контроля температуры, но уступает методу минимального отклонения в отношении допустимых ошибок угловых измерений.

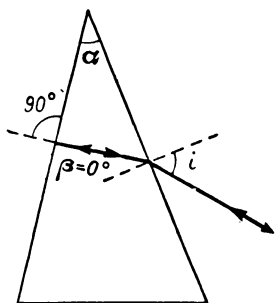


Рис. VI, 3. Ход лучей в призме при работе методом автоколлимации.

Примером использования метода автоколлимации в особых условиях может служить работа [19], содержащая описание рефрактометра для измерения n газов и жидкостей под давлением до 100 кгс/см² с точностью $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ в интервале от 1,0 до 1,7.

В некоторых случаях (например, при повышенных температурах, когда призма должна быть заключена в обогреваемую рубашку) по чисто техническим соображениям целесообразно работать методом *постоянного отклонения*, придавая углу отклонения некоторую неизменную величину (например, $\delta = 40^\circ$). Тогда, кроме преломляющего угла α , достаточно измерить лишь угол выхода β , так как угол i определится соотношением (VI, 1).

Расчеты в методе постоянного отклонения производятся по основной формуле (VI, 4). Метод постоянного отклонения используется в рефрактометрах Эйкмана [23], выпускавшихся фирмой Фюсс [24].

На рефрактометрах Эйкмана выполнялись систематические исследования зависимости удельной рефракции от температуры, сохраняющие значение до нашего времени [25]. Этот же метод использовался для точного измерения показателей преломления эталонных препаратов углеводов при температурах до 100° [26].

Заканчивая краткую характеристику различных вариантов метода призмы, следует упомянуть о так называемом *способе скользящего вхождения лучей* Кольрауша, при котором углу падения придается максимальное значение 90° и источник света располагается в плоскости входной грани (рис. VI, 4). При таком способе освещения призмы наблюдатель видит в поле зрения трубы границу светлого и темного полей, соответствующую предельному лучу полного внутреннего отражения на входной грани (см. гл. VII). Этот способ, в отличие от ранее

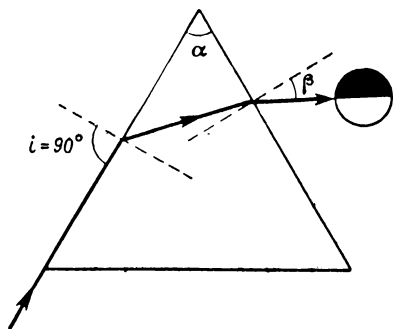


Рис. VI, 4. Способ скользящего вхождения лучей.

описанных, не требует применения коллиматора. Для случая $i = 90^\circ$ формула (VI, 4) принимает вид:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{\cos \alpha + \sin \beta}{\sin \alpha} \right)^2} \quad (\text{VI, 7})$$

Способ скользящего вхождения лучей используется для измерения показателей преломления рабочих призм в некоторых конструкциях рефрактометров предельного угла (см. п. 10 гл. VIII).

2. Измерение показателей преломления на гониометрах

Точные измерения углов, необходимые для определения показателей преломления методом призмы, производятся на специальных приборах — *гониометрах*. На рис. VI, 5 приводится схема универсального однокружного гониометра, употребляемого при измерениях методом наименьшего отклонения и другими способами, кроме способа автоколлимации. Прибор имеет неподвижный коллиматор

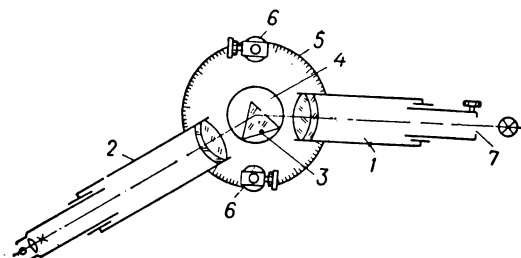


Рис. VI, 5. Универсальный гониометр:

1 — коллиматор; 2 — зрительная труба; 3 — призма;
4 — поворотный столик; 5 — лимб; 6 — отсчетные микрометры; 7 — щель коллиматора.

1 и зрительную трубу 2, которая может поворачиваться вокруг вертикальной оси гониометра и служит для определения направления лучей, преломленных или отраженных исследуемой призмой 3. Призма устанавливается на столике 4, поверхность которого можно специальными винтами наклонять таким образом, чтобы грани призмы расположились строго параллельно оси вращения зрительной трубы. Столик вместе с призмой может поворачиваться около вертикальной оси и закрепляться в нужном положении. Отсчет углов поворота трубы производится с помощью лимба 5 и двух диаметрально расположенных микрометров 6.

Схема автоколлимационного гониометра более простой конструкции, предназначенного для измерений способом Аббе, приводится на рис. VI, 6. Гониометр автоколлимационного типа имеет одну неподвижную зрительную трубу, совмещающую функции телескопа и коллиматора. Столик автоколлимационного гониометра

с установленной на нем призмой может поворачиваться вокруг вертикальной оси вместе с лимбом или отдельно от него.

В качестве источников света используются электрические спектральные лампы и разрядные трубки, дающие линейчатые спектры (см. гл. VIII). На универсальных гониометрах источник света располагается перед щелью коллиматора, а на автоколлимационных — сбоку от окуляра.

Измерениям на гониометре предшествуют тщательная выверка прибора, визирные оси труб которого должны быть строго перпендикулярны оси вращения (а щель коллиматора — параллельна ей), и установка образца. Процедура этих подготовительных операций и самих измерений излагается в практических руководствах по физике, прилагаемых к приборам описаниях и официальных инструкциях [3, 4].

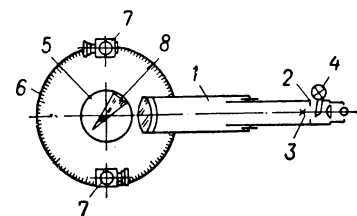


Рис. VI, 6. Автоколлимационный гониометр:

1 — автоколлимационная зрительная труба; 2 — щель; 3 — визирная марка; 4 — источник света; 5 — столлик; 6 — лимб; 7 — отсчетные микрометры; 8 — призма.

Требования, предъявляемые к точности измерения углов на гониометре, определяются главным образом желаемой точностью измерения показателей преломления, несколько изменяясь в зависимости от избранного варианта метода призмы и конкретных условий его осуществления (величины углов и показателей преломления). Для метода наименьшего отклонения, наиболее тщательно изученного в серии работ Тилтона [5—8, 10, 11], допуски на измерения углов, обеспечивающие точность определения показателей преломления до $1 \cdot 10^{-5}$, составляют 2—6'' на преломляющий угол 60-градусной призмы и 6—15'' на угол наименьшего отклонения (табл. VI, 1). «Большие» (2—5-секундные) модели серийных гониометров различных фирм удовлетворяют этим требованиям*. Максимальная точность измерений может быть достигнута только на призмах, имеющих высокое качество полировки преломляющих граней, достаточно большие размеры, оптимальное значение преломляющего угла и надлежащим образом термостатируемых (табл. VI, 1). Рекомендуются государственным стандартом [4] размеры призм для измерений показателей преломления оптического стекла с точностью до $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ приводятся в табл. VI, 2.

На уникальных гониометрах, обеспечивающих точность измерения углов до десятых долей секунды, при условии предъявления соответственно повышенных требований к размерам образца, его качеству и точности термостатирования может быть достигнута наивысшая точность абсолютных измерений показателей преломления твердых тел порядка 10^{-6} . Для жидкостей столь высокая точ-

* Отечественная промышленность выпускает гониометры ГС-1М (односекундный), ГС-5 (пятисекундный) и ГС-10 (с точностью измерений 10'') [20, 21].

Таблица VI, 1

Условия достижения точности $1 \cdot 10^{-5}$ при измерении показателей преломления методом наименьшего отклонения на 60-градусной призме [8, 9]

Источник ошибок	Измеряемый показатель преломления			
	1,3	1,5	1,7	1,9
Ошибка измерения преломляющего угла призмы, секунды	5,7	3,3	2,2	1,6
Ошибка измерения угла наименьшего отклонения, секунды	5,6	6,2	8,0	15,0
Качество преломляющих поверхностей*	2,7 λ	1,4 λ	0,8 λ	0,4 λ
Колебания температуры воздуха, °С	8	7	6	6
Колебания атмосферного давления, мм рт. ст.	22	19	16	15
Колебания температуры измеряемого образца, °С				
стекла		1—2		
органических жидкостей		0,02		

* Максимальное отклонение от плоскостности.

Таблица VI, 2

Рекомендуемые размеры призм для измерения показателей преломления с точностью до $1,5 \cdot 10^{-5}$ (высота призм не менее 10 мм)

Метод измерения	Минимальная длина граней, мм			Преломляющий угол ($\pm 2^\circ$), °		
	$n < 1,7$	$n = 1,7 \div 1,8$	$n > 1,8$	$n < 1,65$	$n = 1,65 \div 1,75$	$n > 1,7$
Метод наименьшего отклонения	25	30	35	60	50	40
Метод автоколлимации	25	30	35	30	25	20

ность была получена лишь при измерении показателей преломления воды в остающейся до сих пор непревзойденной работе Тилтона и Тейлора [10]. Для измерения показателей преломления жидкостей их наливают в полые призмы с плоскопараллельными окнами различной конструкции [10, 12, 13]. При этом возникают дополнительные источники ошибок из-за нестрогой плоскопараллельности окон и высокого температурного коэффициента показателей преломления органических жидкостей, требующих очень тщательного термостатирования. Уменьшение эффекта клиновидности окон достигается изготовлением их из одной пластинки так, чтобы линия разреза располагалась параллельно ребру клина и преломляющему ребру призмы, а направление клиновидности окон было противоположным. При этом рекомендуется измерять *внутренний* преломляющий угол полый призмы, наполнив ее ртутью и наблюдая яркое отражение от внутренних стенок окон [9].

Для термостатирования полых призм с жидкостями их помещают в рубашки, подключаемые к циркуляционным термостатам

[10, 11, 12, 13]. Гониометрические измерения с полыми призмами производились в интервале температур от -70 до $+90^\circ$, правда, со значительным снижением точности до нескольких единиц 10^{-4} [12, 13].

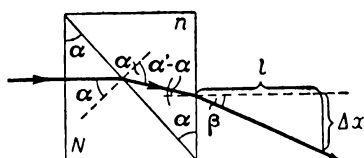
Кроме случаев точных абсолютных измерений, метод призмы нередко применяется для гораздо более грубых определений показателей сильнопреломляющих иммерсионных сред (см. гл. XIII), когда не могут быть использованы распространенные типы рефрактометров. Для таких не очень точных работ применяются небольшие («минутные») гониометры и упрощенные конструкции полых призм без термостатирования (см., например, [14]). Расчеты при гониометрических измерениях невысокой точности могут быть значительно облегчены применением номограмм [15, 16].

3. Отклонение лучей системой призм. Дифференциальные измерения показателей преломления

Рассмотрим сначала простейший случай — комбинацию из двух смежных призм с разными показателями преломления n и N , образующих вместе плоскопараллельную пластинку (рис. VI, 7).

Проходящий через такую систему луч света, падающий нормально на входную грань первой призмы, преломляется на границе раздела призм ($n \sin \alpha' = N \sin \alpha$) и на выходной грани второй призмы (где $n \sin(\alpha' - \alpha) = \sin \beta$), после чего составляет угол β с первоначальным направлением. Отклонение луча рассматриваемой системой призм определяется формулой:

Рис. VI, 7. Отклонение лучей простейшей системой из двух смежных призм.



$$\sin \beta = \sin \alpha (N \cos \alpha - \sqrt{n^2 - N^2 \sin^2 \alpha}) \quad (\text{VI, 8})$$

Особое значение имеет случай, когда разность показателей преломления призм $N - n = \Delta n$ мала. Тогда формула (VI, 8) преобразуется в простое соотношение:

$$\sin \beta = \text{tg } \alpha \cdot \Delta n \quad (\text{VI, 9})$$

Так как при малых значениях угла отклонения β $\sin \beta \cong \beta$, то из (VI, 9) следует, что отклонение лучей системой призм с близкими показателями преломления пропорционально разности их показателей преломления. Это свойство рассмотренной системы призм широко используется в разнообразных конструкциях дифференциальных рефрактометров для точного измерения малых разностей показателей преломления жидкостей. В простейших конструкциях системой призм служит плоскопараллельная прозрачная кювета с наклонной перегородкой, в отделения которой наливаются сравниваемые жидкости (растворитель и разбавленный раствор или два

раствора близкой концентрации). Определение угла отклонения осуществляется измерением пропорционального ему смещения изображения щели коллиматора Δx на достаточно большом расстоянии l от кюветы. Учитывая, что при малых β $\sin \beta = \tan \beta = \frac{\Delta x}{l}$, получим вместо (VI, 9):

$$\Delta n = \Delta x / l \tan \alpha \quad (\text{VI}, 10)$$

Величину смещения Δx нетрудно измерить с точностью до 10^{-3} мм при расстоянии l около 1 м, таким образом разность показателей Δn может быть измерена с точностью порядка 10^{-6} — 10^{-7} без дорогостоящих угломерных устройств.

Многочисленные описанные в литературе конструкции призмных дифференциальных рефрактометров (см., например, [56—60]) отличаются устройством кювет и техническими приспособлениями, позволяющими исключить влияние смещения кюветы при смене растворов, повысить чувствительность измерений и их точность. В качестве примера можно привести одну из схем [58], позволяющую путем двукратного прохождения лучей через кювету особой конструкции достигнуть точности измерения Δn до 10^{-7} (рис. VI, 8).

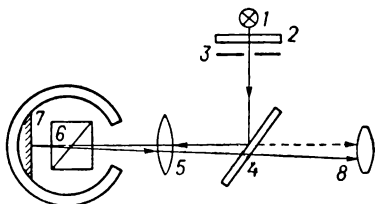


Рис. VI, 8. Схема дифференциального рефрактометра [58]:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — щель; 4 — полупосеребренная стеклянная пластинка; 5 — объектив; 6 — дифференциальная кювета; 7 — зеркало; 8 — окуляр с визирной отметкой, перемещаемый микрометром в направлении, перпендикулярном оптической оси.

Увеличение преломляющего угла смежных призм α , как это видно из (VI, 10), может привести к повышению чувствительности и

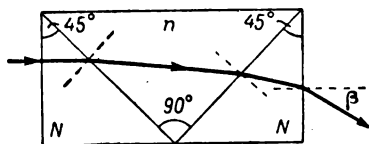


Рис. VI, 9. Отклонение лучей системой трех призм.

точности измерений Δn , однако одновременно должны увеличиваться размеры кюветы и значительно повышаться требования к качеству преломляющих поверхностей. Поэтому для достижения большей точности обычно прибегают к увеличению числа призм в системе. Изображенная на рис. VI, 9 комбинация трех преломляющих призм из двух

материалов с показателями преломления n и N может рассматриваться как сдвоенная двухпризменная система, описанная выше (рис. VI, 7).

Если преломляющие углы крайних призм равны точно 45° , а средней призмы — точно 90° , то соотношение между показателем преломления средней призмы n , показателем преломления (одинаковых) крайних призм N и углом отклонения β будет иметь вид:

$$n = \sqrt{N^2 + \sin^2 \beta} \quad (\text{VI}, 11)$$

Подобные системы призм используются в дифференциальных рефрактометрах [61, 62], а также в специальных рефрактометрах для оптических стекол (см. п. 4).

В описанных выше методах дифференциальных измерений световой луч последовательно проходит через призмы из сравниваемых материалов. Возможны также дифференциальные измерения на двух смежных призмах, установленных в параллельных световых пучках. Этот прием используется обычно для измерений показателей оптических стекол по смещению линейчатых спектров, полученных на одинаковых призмах из исследуемого образца и эталонного стекла с хорошо известным показателем преломления [53]. Недавно, однако, была предложена оригинальная конструкция дифференциального рефрактометра для газов и жидкостей с полыми призмами малого объема, расположенными в параллельных пучках гелий-неонового лазера [63]. Разность смещений световых пятен измеряется с помощью вращающегося диска с прорезями и двух фотодиодов, импульсы которых включают и выключают цифровой электронный таймер с разрешением в 1 мкс. Таким образом, измеряется интервал времени, пропорциональный разности показателей преломления с точностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$. Возможны быстрые измерения (до 1000 в секунду).

4. Рефрактометры, основанные на методе призмы

Хорошие универсальные гониометры — дорогие приборы, требующие квалифицированного обслуживания и применяемые для измерений методом призмы, когда требуется максимальная точность и затрата большого количества времени не имеет значения. Для массовых повседневных измерений, а также для некоторых особых случаев применения метода призмы (работа при повышенных температурах, с малыми количествами жидкостей и т. д.) были разработаны специальные конструкции более простых и доступных, но не столь универсальных приборов; некоторые из них описываются в этом разделе.

Рефрактометр Хильгер — Ченс

Контроль производства современного оптического стекла требует измерения показателей преломления с точностью до нескольких единиц пятого знака. При такой точности измерений на гониометре необходима тщательная полировка граней призм, требующая большого количества времени. Задача быстрого измерения показателей преломления стекла с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ решалась в разных странах по-разному. Известными английскими фирмами Ченс и Хильгер для этой цели был создан специальный рефрактометр, основанный на отклонении лучей системой трех призм (рис. VI, 10) [27].

Основной деталью прибора является V-образный призмный блок из двух тщательно отполированных и посаженных на оптиче-

ский контакт 45—90—45-градусных призм. В образуемую этими призмами прямоугольную полость помещается образец, который должен иметь две почти перпендикулярные грани. Грани образца предварительно смачиваются каплей контактной жидкости, показатель преломления которой достаточно близок к измеряемому показателю преломления образца. Жидкость заполняет неровности поверхности образца и клинообразное пространство между гранями образца и призм, возникающее при отклонении преломляющего угла образца от прямого. Благодаря этому отпадает необходимость полировать образец и точно измерять угол между его гранями, что очень упрощает и ускоряет измерения. Расчеты показывают, что точность измерения показателей преломления в $1 \cdot 10^{-5}$ при отклонениях преломляющего угла образца от прямого до $0,5'$ обеспечивается при уменьшении разности показателей преломления контактной жидкости и образца до 0,02.

Прецизионные измерения возможны и при гораздо больших допусках на преломляющий угол, но при условии более точного соответствия показателей преломления жидкости и образца. Даже в крайнем случае отклонения образца от прямоугольности на 1° можно достигнуть точности в $1 \cdot 10^{-5}$, если показатели преломления образца и контактной жидкости совпадают до нескольких единиц 10^{-4} *.

Образец вместе с призмами блока образует систему из трех призм, рассмотренную в п. 3 (рис. VI, 9). Отклонение луча измеряется с помощью зрительной трубы, вертикального стеклянного лимба и микрометра в пределах ± 30 — 40° с точностью до $0,01'$. Расчет показателей преломления выполняется по прилагаемым к прибору таблицам, составленным по формуле (VI, 11). Указанным выше предельным значениям углов отклонения соответствуют пределы измерения показателей преломления от 1,3 до 1,7 для призмленного блока из стекла с $n_D = 1,511$ и пределы измерения от 1,4 до 1,9 для блока с $n_D = 1,651$.

Аналогичный прибор используется для контроля оптического стекла в США [28].

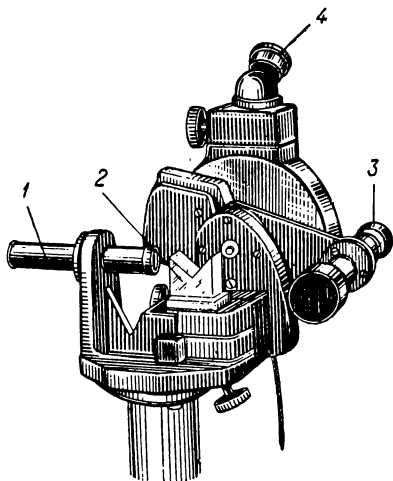


Рис. VI, 10. Рефрактометр Хильгер—Ченс (вид сзади):

1—коллиматор; 2—блок измерительных призм; 3—зрительная труба; 4—окуляр отсчетного устройства.

* Подробное исследование погрешностей имеется в работе [22].

На рефрактометре Хильгер — Ченс можно измерять и показатели преломления жидкостей, для чего имеется специальная кювета,

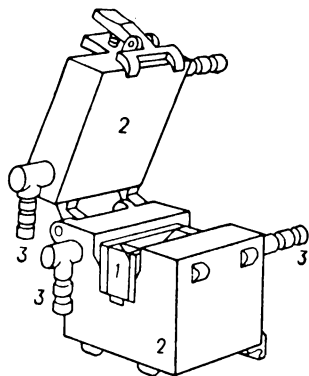


Рис. VI, 11. Кювета для работы с жидкостями к рефрактометру Хильгер — Ченс:

1 — кювета; 2 — полая термостатирующая рубашка; 3 — патрубки для соединения с термостатом.

представляющая собой описанный выше призмный блок, снабженный боковыми стенками и вмонтированный в полую металлическую рубашку, присоединяемую к циркуляционному термостату (рис. VI, 11). Конструкцию термостатирующей рубашки, которая не прижимается вплотную к кювете, нельзя признать удачной, так что для прецизионных измерений показателя преломления жидкостей, очевидно, необходимо термостатирование рабочего помещения. Преимуществом рефрактометров этого типа является возможность работы с сильно преломляющими жидкостями, показатели преломления которых выходят за пределы шкал более распространенных рефрактометров предельного угла.

В современных рефрактометрах Пульфриха (см. гл. VIII) имеются V-образные призмные блоки и сменные коллиматоры, установка которых позволяет использовать все достоинства рефрактометров Хильгер — Ченс.

Рефрактометр Джелли

Микрорефрактометр Джелли (рис. VI, 12), пожалуй, самый простой и дешевый из существующих рефрактометров. Прибор позволяет производить измерения показателей преломления очень малых количеств жидкостей (менее 10^{-4} мл) с точностью до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ и может быть изготовлен в любой оптической лаборатории. Первоначально эта конструкция предназначалась для измерения показателей иммерсионных жидкостей в одном из вариантов иммерсионного метода [29], однако простота и доступность прибора обеспечили ему довольно широкое применение для микроанализа органических веществ [30, 31], а также в производственных и фармацевтических лабораториях, где достаточно точности измерения n порядка 10^{-3} *.

Микрокапля жидкости помещается в миниатюрную кювету, образуемую прижатой к небольшой стеклянной пластинке покровным стеклом (толщиной 0,2 мм), один край которого скошен под углом 45° (рис. VI, 13). Сошлифованный край покровного стекла с нанесенной на него жидкостью образует описанную в п. 3 систему из двух 45° -градусных призм. Кювета устанавливается перед маленьким отверстием в непрозрачном экране, за которым (на расстоянии

* См. литературу по фармацевтическому и промышленному анализу к гл. II.

около 30 см) помещается вертикальная шкала с прорезанной в ней горизонтальной ярко освещаемой сзади щелью. При рассматривании через микроювету с жидкостью изображение щели кажется смещенным по шкале в зависимости от соотношения показателя преломления исследуемой жидкости n и покровного стекла N

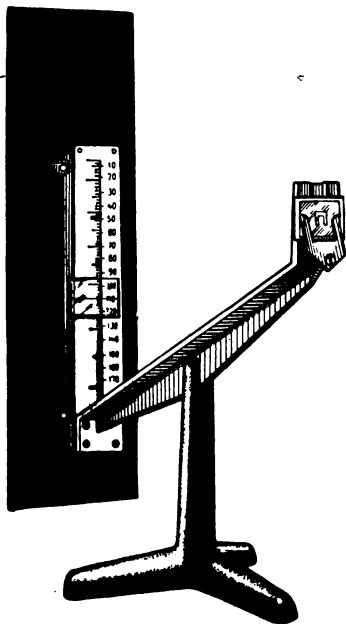


Рис. VI, 12. Микрорефрактометр Джелли.

(VI,8). На шкале нанесены непосредственно показатели преломления, которые рассчитываются по формуле (VI,8), причем поправкой на смещение луча плоскопараллельной пластинкой при указанном достаточно большом расстоянии до шкалы можно пренебречь. В случае самостоятельного изготовления прибора возможна (и даже предпочтительна) эмпирическая калибровка шкалы по жидкостям с известными показателями преломления [30].

На рефрактометре Джелли работают обычно с белым светом,

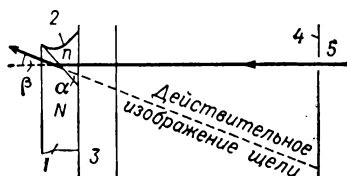


Рис. VI, 13. Схема микрорефрактометра Джелли:

1—покровное стекло со скошенным краем; 2—микрокапля жидкости; 3—стеклянная пластинка; 4—экран со шкалой; 5—щель.

причем изображение щели расплывается в спектр, но, взяв отсчет для желтого цвета, легко оценить n_D с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$.

Снабженный специальным электрическим нагревательным приспособлением, рефрактометр Джелли [31] может быть использован для одновременного микроопределения температуры плавления и показателя преломления, что весьма удобно при идентификации органических веществ.

5. Измерение показателей преломления методом полый призмы в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра

Метод призмы сохраняет значение одного из основных способов измерения показателей преломления и в невидимых областях спектра. Однако визуальные наблюдения на обычных гониометрах

могут производиться лишь в непосредственно примыкающих к видимому спектру узких участках УФ- и ИК-областей путем применения флюоресцентных окуляров [33] и трубок для трансформации изображения [34]. Пригодных для работы далеко за пределами видимой области универсальных гониометров не выпускают, и приходится создавать в каждом случае особые установки, характеризующиеся использованием специальной оптики (чаще всего зеркальной), не дающей хроматической аберрации в широком интервале длин волн, и применением объективной (в УФ-области — фотографической) регистрации. Наиболее выгодный при визуальных измерениях способ наименьшего отклонения за пределами видимого спектра связан с техническими затруднениями, и ему обычно предпочитают различные варианты установки призм с постоянным углом падения или отклонения.

В связи со значительным повышением интереса к изучению свойств оптических материалов в ИК-области спектра, вызванным потребностью быстро развивающейся инфракрасной техники, появился ряд специальных обзоров [32, 43—49]. Мы ограничимся здесь двумя примерами использования метода полый призмы в ИК-области, которыми могут служить работы Пфунда [41] и Магана [42], измеривших дисперсию нескольких простейших органических веществ в интервале $\lambda = 1 \div 8\text{—}11$ мкм с точностью 10^{-3} — 10^{-4} . Эти авторы применяли установки из двух зеркальных спектрометров, один из которых с призмой из NaCl служил монохроматором, а другой имел полую призму с солевыми окнами и работал в минимуме отклонения по схеме Водсворта.

Менее интенсивно разрабатывалась техника измерений в УФ-области, но и здесь создано несколько уникальных приборов для измерений показателей преломления твердых оптических материалов [49, 51—55]. Метод полый призмы в различных его вариантах применялся в УФ-области рядом авторов [35—40].

Холбро [35] использовал гониометр с ахроматическим в УФ-области коллиматором и трубкой, которая могла заменяться фотографической камерой. Угол падения и преломляющий угол призмы измерялись при помощи зрительной трубы обычным образом. Для определения угла отклонения применялось фотографирование образуемого полый призмой спектра. Положение спектральных линий определялось по реперным отметкам, наносимым на ту же пластинку фотографированием щели коллиматора при снятой призме и определенных углах поворота фотокамеры. Показатель преломления измерялся при этом с точностью до 0,00025.

В схеме Байена [36] фотографируется линейчатый спектр источника, получаемый при помощи неподвижной полый призмы с исследуемой жидкостью, щели, двух сферических и одного плоского зеркал (рис. VI, 14). Показатель преломления определяется по расстоянию спектральной линии от реперной отметки. Установка калибруется по жидкостям с известными показателями преломления

в видимой области, так что измерения углов полностью исключаются и достигается точность $1 \cdot 10^{-4}$.

Отклонение лучей системой призм также неоднократно использовалось для работы в УФ-области [37—40]. Предложенная для этой цели Мартенсом [37] призматическая кювета (рис. VI, 15) со-

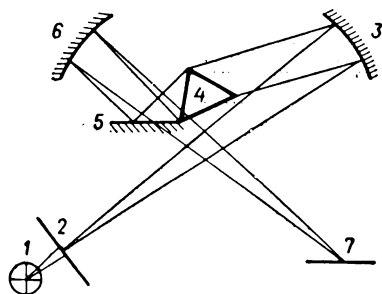


Рис. VI, 14. Схема установки Байена [36] для измерения показателей преломления в УФ-области спектра:

1 — источник света; 2 — щель; 3, 6 — вогнутые зеркала; 4 — полая призма; 5 — плоское зеркало; 7 — фотопластинка.

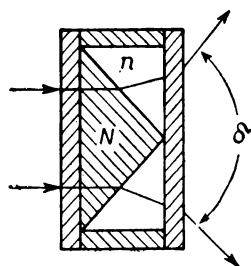


Рис. VI, 15. Кварцевая кювета для измерения показателей преломления в УФ-области спектра по Мартенсу.

стоит из кварцевых плоскопараллельных пластинок и кварцевой призмы, пространство между которыми заполняется исследуемой жидкостью. Пучок параллельных лучей после прохождения через кювету превращается в два пучка, образующих угол δ , вдвое больший угла отклонения, определяемого формулой (VI, 8). В случае малого преломляющего угла кварцевой призмы $\alpha = \sin \alpha = \tan \alpha$ показатель преломления жидкости n может быть вычислен по упрощенной формуле:

$$n = N - \delta/2\alpha \quad (\text{VI, 12})$$

где N — показатель преломления кварца, который должен быть известен.

Кювета применяется в спектрографической установке вместе с флюоритовой или кварцевой призмой, ребро которой располагается перпендикулярно преломляющему ребру кюветы (метод «скрещенных призм») [37, 38]. Получаемая при этом спектрограмма состоит из двух расходящихся спектральных полос (рис. VI, 16), расстояние между одинаковыми линиями которых служит для определения угла δ и показателя преломления по (VI, 12). Точность измерения n этим методом около $1 \cdot 10^{-3}$.

Оригинальной модификацией способа отклонения лучей системой призм является метод Анри [39], использованный для измерения показателей преломления в УФ-области многих органических

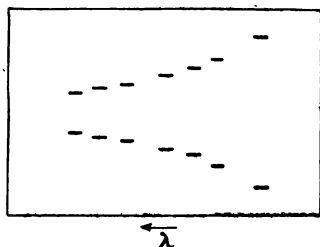


Рис. VI, 16. Спектрограмма, получаемая по методу Мартенса.

жидкостей [40]. Основная деталь рефрактометра Анри — кварцевая призматическая кювета, схематически изображенная на рис. VI, 17. Одна половина кюветы представляет собой полую призму, заполняемую исследуемой жидкостью, а другая — кварцевую призму с переменным преломляющим углом. Изменение преломляющего угла достигается поворотом кварцевого полуцилиндра, вставленного в соответствующий полуцилиндрический вырез кюветы. При повороте полуцилиндра на угол φ (рис. VI, 17), измеряемый специальной шкалой, преломляющий угол

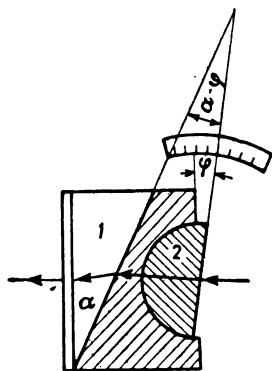


Рис. VI, 17. Схема кюветы в рефрактометре Анри: 1 — полость, заполняемая исследуемой жидкостью; 2 — поворотный кварцевый полуцилиндр.

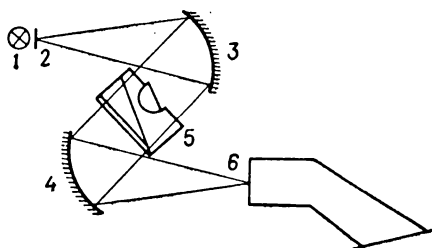


Рис. VI, 18. Схема ультрафиолетового рефрактометра Анри:

1 — источник света; 2 — щель; 3, 4 — вогнутые зеркала; 5 — кювета; 6 — щель спектрографа.

кварцевой призмы станет равным $\alpha - \varphi$. Рефрактометр Анри, схема которого дана на рис. VI, 18, применяется в сочетании с кварцевым спектрографом по методу скрещенных призм. Разложенный кюветой рефрактометра в спектр, свет железной дуги фокусируется на щели спектрографа и образует на фотопластинке спектральную полосу, наклон которой будет зависеть от угла поворота полуцилиндра кюветы φ . Снимают несколько наклонных спектров при разных углах поворота полуцилиндра, а затем — горизонтальный спектр, вставив в полую часть кюветы кварцевый клин и обратив ее в плоскопараллельную пластинку.

Точки пересечения наклонных спектров с горизонтальным отвечают такому соотношению между показателями преломления и углами обеих половин кюветы, при котором она не отклоняет лучей соответствующей длины волны. Это соотношение, имеющее вид

$$n \sin \alpha = \sin \varphi \cos (\alpha - \varphi) + \sin (\alpha - \varphi) \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi} \quad (\text{VI, 13})$$

используется для вычисления показателя преломления жидкости n по известному показателю преломления кварца N . Таким образом, в методе Анри измерение спектрограммы заменяется установкой определенных преломляющих углов кюветы по угломеру. Достигнутая этим способом точность доходила до $1 \cdot 10^{-4}$.

МЕТОД ПРЕДЕЛЬНОГО УГЛА

1. Полное внутреннее отражение света.

Предельный угол

Согласно закону преломления света (I, 1), при $n_{21} = \frac{n_2}{n_1} > 1$, $\sin i_1 > \sin i_2$ и, следовательно, $i_1 > i_2$. Отсюда следует, что при преломлении света угол i_2 не может быть больше некоторой величины $\varphi < 90^\circ$, соответствующей $i_1 = 90^\circ$ и определяемой непосредственно вытекающим из закона преломления соотношением:

$$\sin \varphi = n_1/n_2 \quad (\text{VII, 1})$$

Как показывает опыт, луч, падающий из среды с бóльшим показателем преломления на границу раздела с менее преломляющей средой под углом $i_2 > \varphi$, не преломляется, а *полностью отражается* (рис. VII, 1). Это явление, называемое *полным внутренним отражением*, было известно давно и отмечено Кеплером еще до открытия закона преломления света.

При $i_2 < \varphi$ происходит преломление луча, сопровождающееся частичным отражением от границы раздела.

Предельное значение $i_2 = \varphi$ называется *предельным*, или *критическим*, *углом*.

Предельный угол можно измерять двумя способами. Во-первых, можно направить на границу раздела пучок лучей со стороны среды с бóльшим показателем преломления под углом, близким к предельному, и наблюдать отраженный свет, как показано на рис. VII, 2. а. Во-вторых, можно осветить границу раздела сред скользящим пучком лучей со стороны слабопреломляющей среды и рассматривать преломленные лучи (рис. VII, 2. б). В обоих случаях наблюдается граница светотени, соответствующая предельному углу. Второй способ (способ «скользящего вхождения лучей» или способ «работы в проходящем свете») дает очень отчетливую и контрастную границу, но пригоден только для прозрачных сред. Первый из этих способов (работа в отраженном свете) может применяться и в том случае, когда слабопреломляющая среда мало-прозрачна, но дает небольшую разницу освещенностей светлой и затемненной частей поля зрения, так что граница наблюдается труднее.

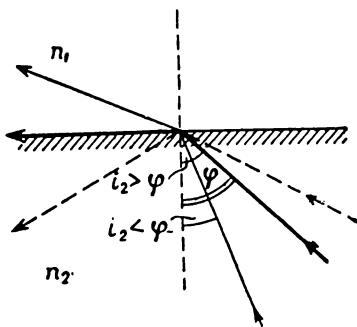


Рис. VII, 1. Полное внутреннее отражение.

Лучи, падающие на границу раздела из более преломляющей среды ($n_1 < n_2$) под углом, превышающим φ (предельный угол), полностью отражаются от границы раздела.

Для наблюдения предельного угла на плоской границе между двумя твердыми телами необходимо устранить тончайшую прослойку воздуха, которая остается между полированными поверхностями твердых тел при простом наложении их друг на друга. Устранения воздушной прослойки достигают, раздавливая между складываемыми гранями каплю жидкости с высоким показателем преломления, так называемой контактной жидкостью. Показатель преломления контактной жидкости должен быть больше, чем у твердого тела, в противном случае наблюдаемый предельный угол будет соответствовать полному внутреннему отражению на границе жидкости и твердого тела, а не на границе двух твердых тел.

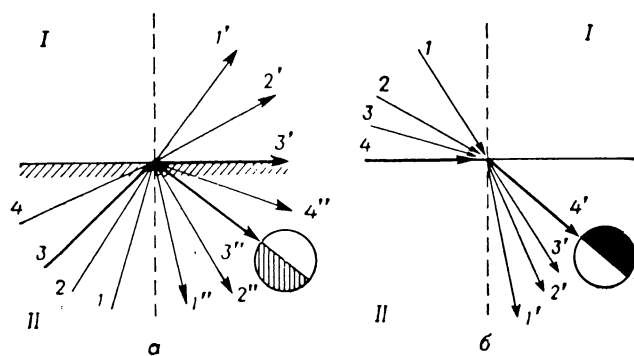


Рис. VII, 2. Два способа наблюдения предельного угла:
 а — в отраженном свете; б — в проходящем свете.
 I — среда с меньшим показателем преломления; II — среда с большим показателем преломления.

Непосредственный оптический контакт между поверхностями двух твердых тел может быть достигнут, если одна из этих поверхностей плоская, а другая слабо выпуклая. При сдавливании таких поверхностей возникают кольца Ньютона, причем на центральном пятне можно наблюдать полное внутреннее отражение без контактной жидкости. Такой способ наблюдения полного внутреннего отражения на границе твердых тел начал применяться в рефрактометрии сравнительно недавно [4, 5]. Он может быть полезен при измерении показателей преломления сильнопреломляющих твердых тел, когда трудно подобрать контактную жидкость с достаточно высоким показателем преломления.

При работе с интенсивно окрашенными веществами следует иметь в виду, что в области поглощения понятие предельного угла теряет определенность. Вблизи максимума поглощения вместо резкого скачка интенсивности отраженного света при критическом угле наблюдается лишь постепенное увеличение коэффициента отражения, и точное визирирование нерезкой границы светотени становится невозможным [13, 14, 19].

2. Определение показателей преломления методом предельного угла [1—3]

Величина предельного угла на границе двух веществ зависит только от показателей преломления этих веществ (VII, 1). Следовательно, если известен показатель преломления одного вещества, то показатель преломления другого вещества можно определить, измерив предельный угол φ :

$$n_1 = n_2 \sin \varphi \quad (\text{VII, 2})$$

Удобство этого способа состоит в том, что требуется измерение только одного угла, а исследуемому телу не надо придавать строго определенную геометрическую форму, так как для наблюдения полного внутреннего отражения существенно лишь наличие плоской границы раздела.

Измерение предельного угла для определения показателей преломления было, по-видимому, впервые использовано Волластоном в начале XIX в.* С конца XIX в., когда были созданы удобные конструкции специальных рефрактометров, метод предельного угла получил широкое распространение и в настоящее время служит важнейшим способом измерения показателей преломления в химических приложениях рефрактометрии.

Существенной деталью большинства рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является *измерительная призма* из оптического стекла с точно известным показателем преломления N . Одна из граней измерительной призмы (так называемая *входная грань*) приводится в оптический контакт с измеряемым телом и служит границей раздела, на которой происходит преломление и полное внутреннее отражение. Преломление или отражение света на этой грани наблюдается в зрительную трубу обычно через вторую (*выходную*) грань призмы (рис. VII, 3).

Как сказано выше (см. гл. VI), угол α между входной и выходной гранями называется *преломляющим углом* призмы. Луч, соответствующий предельному углу φ и называемый *предельным лучом*, после преломления на границе стекло призмы — воздух составляет с нормалью к выходной грани некоторый угол β .

При рассматривании вышедших из призмы лучей, близких к предельному, поле зрения трубы оказывается разделенным на освещенную и темную части, граница между которыми соответствует предельному лучу.

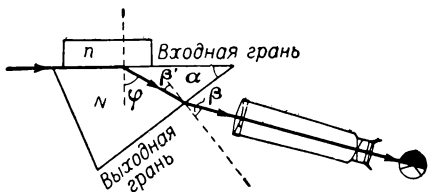


Рис. VII, 3. Принципиальная схема рефрактометра, основанного на измерении предельного угла.

* W. H. Wollaston. Phil. Trans., 92, 365, 1802.

Разные типы рефрактометров предельного угла отличаются величиной преломляющего угла измерительных призм, величиной их показателей преломления, конструкцией угломерных устройств и применяемыми источниками света.

Каждый рефрактометр предельного луча пригоден для измерения показателей преломления только в определенных пределах их значений и в этом отношении не является прибором вполне универсальным. Верхний предел измеряемых показателей преломления n зависит от показателя преломления стекла измерительной призмы N . Нетрудно видеть, что при показанном на рис. VII, 3 способе наблюдения предельного луча должно соблюдаться неравенство $n < N$, т. е. измеряемый показатель преломления должен быть меньше показателя преломления измерительной призмы. Нижний предел измеряемых n зависит от конструкции прибора (угла α , размеров призм, угломерного устройства).

Как следует из изложенного, в методе предельного угла измеряется обычно не непосредственно предельный угол φ , а угол β между предельным лучом и нормалью к выходной грани.

Формулу, связывающую величину угла β с показателем преломления исследуемого вещества n , нетрудно получить, рассматривая преломление предельного луча на гранях призмы. Для полного внутреннего отражения на входной грани имеем соотношение

$$\sin \varphi = n/N \quad (\text{VII, 3})$$

а для преломления на выходной грани

$$\sin \beta = N \sin \beta' \quad (\text{VII, 4})$$

причем

$$\beta' = \pm (\varphi - \alpha) \quad \text{или} \quad \varphi = \alpha \pm \beta' \quad (\text{VII, 5})$$

Знак «плюс» в уравнениях (VII, 5) относится к случаю, когда предельный луч выходит от нормали в сторону преломляющего ребра призмы, как на рис. VII, 3, а знак «минус» — когда предельный луч располагается по другую сторону от нормали.

Исключая промежуточные углы β' и φ из уравнений (VII, 3, 4 и 5), получим:

$$n = \sin \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta} \pm \cos \alpha \sin \beta \quad (\text{VII, 6})$$

Эта формула лежит в основе всех расчетов при измерениях методом предельного угла на призме. По формуле (VII, 6) производятся вычисления показателей преломления n , расчеты шкал рефрактометров и вспомогательных таблиц к ним.

Дифференцируя (VII, 6) по N , α или β , нетрудно получить соотношения, необходимые для учета возможных погрешностей измерений. Наиболее важным из них является соотношение для учета несоответствия истинного значения показателя преломления стекла

призмы принимаемому при расчете значению N . Ошибка ΔN повлечет за собой ошибку в определении n , равную

$$\Delta n = \frac{N \sin \alpha}{\sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}} \Delta N \quad (\text{VII}, 7)$$

Формула (VII, 7) используется, в частности, для внесения температурных поправок, когда ΔN вызывается отклонением температуры призмы от стандартной.

Неточность преломляющего угла призмы $\Delta \alpha$ вызовет ошибку измерения показателя преломления Δn :

$$\Delta n = (\cos \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta} - \sin \beta \sin \alpha) \Delta \alpha = \sqrt{N^2 - n^2} \Delta \alpha \quad (\text{VII}, 8)$$

Наконец, угломерная ошибка $\Delta \beta$ приведет к ошибке Δn , равной

$$\Delta n = \frac{\cos \beta \sqrt{N^2 - n^2}}{\sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}} \Delta \beta \quad (\text{VII}, 9)$$

3. Некоторые варианты метода предельного угла

Описанный выше способ наблюдения полного внутреннего отражения на плоской грани прозрачной призмы является основным вариантом метода предельного угла. Этот способ используется в большинстве конструкций рефрактометров, предназначенных для измерения показателей преломления жидкостей и изотропных твердых тел. Однако рефрактометры предельного угла со стеклянной призмой неудобны для измерений при очень высоких или очень низких температурах. Рефрактометры этого типа неудобны также для измерения показателей преломления анизотропных кристаллов и для работы в невидимых областях спектра.

При наблюдении предельного угла на призме с плоскими гранями оказывается невозможным построение широкодиапазонных приборов с равномерными шкалами показателей преломления, что весьма желательно для повышения точности отсчетов и измерения градиентов показателей преломления. Поэтому, прежде чем подробно излагать в последующих главах технику измерений на призмённых рефрактометрах, следует рассмотреть некоторые другие варианты метода предельного угла, применяемые в упомянутых специальных случаях.

Способ стеклянной полусферы

В этом варианте метода предельного угла свет преломляется не на гранях призмы, а на грани стеклянной полусферы с высоким показателем преломления. Измеряемое тело приводится в оптический контакт с плоской поверхностью полусферы и освещается пучком лучей, скользящих вдоль грани, как показано на рис. VII, 4. Через зрительную трубу наблюдается граница светлой и темной

частей поля зрения, соответствующая предельному лучу, преломляющемуся в центре полусферы. Лучи, идущие из центра полусферы

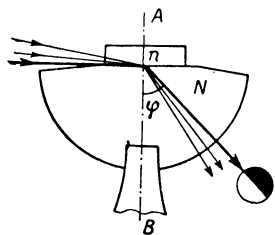


Рис. VII, 4. Ход лучей при измерении предельного угла на грани полусферы.

в радиальном направлении, не преломляются на сферической поверхности, и поэтому угломерное устройство позволяет непосредственно определить предельный угол φ . Вычисление показателя преломления исследуемого вещества производится по простейшей формуле (VII, 2), для чего должен быть известен показатель преломления стекла полусферы. Условие наблюдения предельного луча в радиальном направлении требует, чтобы ось вращения зрительной трубы проходила точно через центр полусферы. Связанная с этим необходимость специальной (довольно сложной) юстировки полусферы делает рассматриваемый способ менее удобным для точных измерений, чем способ призмы. Однако по сравнению с призмой полусфера имеет преимущество, очень существенное при измерении показателей преломления анизотропных тел. Это преимущество заключается в возможности удобно изменять положение исследуемого тела относительно падающих на него лучей путем вращения полусферы вокруг вертикальной оси AB .

Определенная ориентация относительно световых лучей необходима при измерении показателей преломления анизотропных кристаллов. Поэтому способ полусферы широко используется в различных моделях так называемых *кристалл-рефрактометров*, служащих для минералогических и кристаллографических исследований. Подробное описание техники измерений на распространенной модели кристалл-рефрактометра Аббе имеется в руководстве Болдырева [6]. Вполне аналогичные кристалл-рефрактометры выпускались отечественной промышленностью под маркой КРМ.

Способ призмы с цилиндрической гранью

В работах [16, 17] указано на преимущества, которые может дать наблюдение полного внутреннего отражения на цилиндрической поверхности раздела. Пусть прямоугольная призма, гипоте-

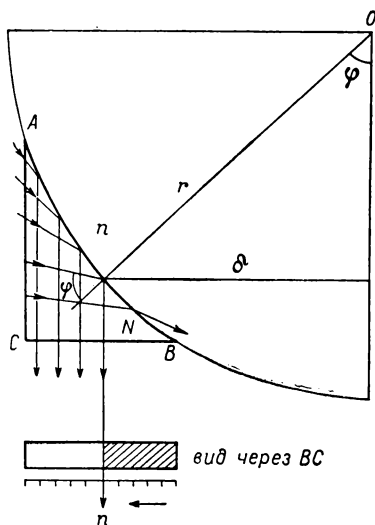


Рис. VII, 5. Полное внутреннее отражение на цилиндрической поверхности.

нузная грань которой имеет форму вогнутой цилиндрической поверхности радиуса r (рис. VII, 5), находится в контакте с жидкостью n . Если поверхность раздела призмы и жидкости освещать через одну плоскую грань, а рассматривать через другую, как показано на рис. VII, 5, то будет наблюдаться граница полного внутреннего отражения, положение которой определится формой призмы и значением предельного угла ϕ . Обозначив буквой S расстояние от граничной линии полного внутреннего отражения на цилиндрической поверхности призмы до плоскости, проходящей через ось цилиндра O и перпендикулярной выходной грани призмы, получим

$$S/r = \sin \phi \quad (\text{VII}, 10)$$

или, принимая во внимание (VII, 3):

$$n = SN/r = \text{const } S \quad (\text{VII}, 11)$$

Таким образом, определение показателя преломления жидкости n сводится к измерению прямо пропорционального ему расстояния S .

Измерение это может быть выполнено с помощью *равномерной* шкалы, проектируемой в поле зрения полупрозрачным зеркалом (рис. VII, 6, а). Для достижения максимальной точности граница

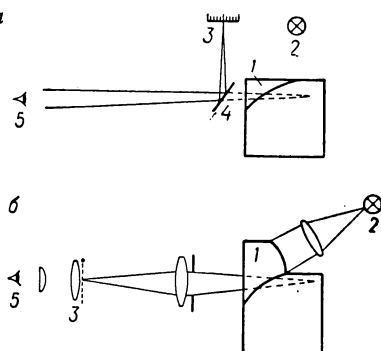


Рис. VII, 6. Способы наблюдения полного внутреннего отражения на призме с цилиндрической гранью:

1—призма; 2—источник света; 3—шкала; 4—полупрозрачное зеркало; 5—глаз наблюдателя.

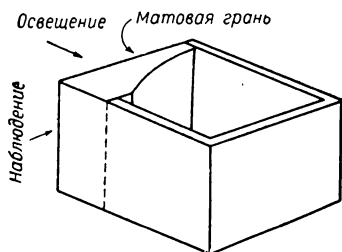


Рис. VII, 7. Кювета с цилиндрической поверхностью.

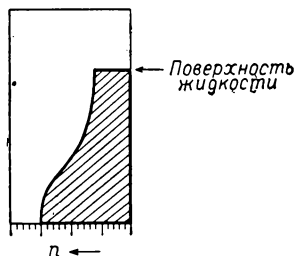


Рис. VII, 8. Граница полного внутреннего отражения в цилиндрической кювете при наличии градиента n вдоль вертикальной оси.

рассматривается с увеличением через систему линз, а освещение производится с помощью коллиматора через цилиндрическую входную грань, как показано схематически на рис. VII, 6, б. Простейшая кювета для измерений этим способом изображена на рис. VII, 7. В такой кювете можно непосредственно исследовать диффузионные и другие процессы, приводящие к возникновению

градиента показателя преломления вдоль оси цилиндрической поверхности. Наблюдаемая при этом картина зависимости n от высоты слоя в кювете иллюстрируется рис. VII, 8.

Призма с вогнутой цилиндрической поверхностью может быть сделана в стенку трубопровода и служить датчиком проточного рефрактометра, не мешая току жидкости.

Способ плоскопараллельных пластинок

Почти одновременно с появлением первых рефрактометров Видеман [7] предложил простой способ измерения предельного угла на границе с воздухом, а не со стеклом измерительной призмы (или полусферы), как в упомянутых выше приборах. На рис. VII, 9 схематически поясняется этот способ. Две прозрачные плоскопараллельные пластинки A_1 и A_2 склеены

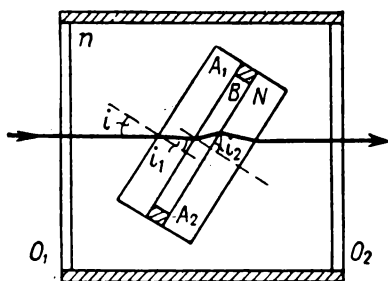


Рис. VII, 9. Измерение показателя преломления способом плоскопараллельных пластинок.

по краям таким образом, что между ними имеется тонкая прослойка воздуха B . Обе пластинки погружены в жидкость, находящуюся в сосуде с окнами O_1 и O_2 . Пластинки можно поворачивать в жидкости вокруг вертикальной оси, перпендикулярной к плоскости рисунка, измеряя угол их поворота. Если через сосуд с жидкостью рассматривать пучок параллельных лучей, поворачивая пластинки, то при некотором угле поворота на границе с воздушной прослойкой наступит полное вну-

треннее отражение. В этот момент в поле зрения будет видна граница темного и светлого полей, соответствующая предельному лучу. Резкость границы светотени зависит от толщины воздушной прослойки, которую подбирают опытным путем, подкладывая между краями пластинок листочки слюды или фольги нужной толщины.

Лучи, падающие из жидкости, имеющей показатель преломления n , на пластинку с показателем преломления N под углом i , преломляются сначала на границе с жидкостью, а затем на границе с воздушной прослойкой.

Согласно закону преломления (I, 1a), на границе пластинки с жидкостью соблюдается соотношение

$$n \sin i = N \sin i_1 \quad (\text{VII, 12})$$

а на границе с воздушной прослойкой

$$N \sin i_1 = \sin i_2 \quad (\text{VII, 13})$$

откуда

$$n \sin i = \sin i_2 \quad (\text{VII, 14})$$

Для предельного луча $i_2 = 90^\circ$ и $\sin i_2 = 1$, следовательно:

$$n = 1/\sin i_{\text{пред}} \quad (\text{VII, 15})$$

Таким образом, зная угол i , при котором наступает полное отражение, можно определить показатель преломления жидкости. На практике измеряют угол поворота пластинок от одного положения полного отражения до второго, когда нормаль к поверхности пластинок составит такой же угол i с падающим лучом, но будет наклонена в противоположную сторону. Этот угол поворота θ будет, очевидно, равен $2i$, и вместо (VII, 15) можно написать:

$$n = 1/\sin \frac{\theta}{2} = \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \quad (\text{VII, 16})$$

Важная особенность способа Видемана состоит в том, что показатель преломления пластинок N может оставаться неизвестным, а размеры пластинок не играют существенной роли *.

Воздушную прослойку между пластинками можно эвакуировать и таким образом непосредственно измерять абсолютные показатели преломления. Благодаря этим особенностям способ плоскопараллельных пластинок удобен для абсолютных измерений в широких интервалах температур и длин волн. Способ Видемана оказался, в частности, весьма полезным при определении показателей преломления сжиженных газов (см., например, [8]). Он используется также в новом рефрактометре для текстильных волокон [20].

Для измерений по Видеману требуется сравнительно большое количество исследуемой жидкости, что является недостатком этого способа.

Измерение малых разностей показателей преломления жидкостей по Гальваксу

Точность измерений показателей преломления на современных рефрактометрах со стеклянными призмами не превышает нескольких единиц 10^{-5} . Однако точность измерения малых разностей показателей преломления жидкостей (например, разбавленного раствора и растворителя) может быть значительно повышена, если воспользоваться предложенным Гальваксом [9] вариантом метода предельного угла.

В способе Гальвакса сравниваемые жидкости помещают в отделения кюветы, горизонтальный разрез которой показан на рис. VII, 10.

Перегородка кюветы I и одна из стенок II изготовлены из плоскопараллельных пластин и строго перпендикулярны друг другу.

* Необходимо только, чтобы соблюдалось соотношение $n < N$. В противном случае, когда показатель преломления жидкости больше, чем у пластинок, наблюдаемый предельный угол соответствует показателю преломления N . Это обстоятельство может быть использовано с целью определения показателей преломления плоскопараллельных пластинок, для чего их погружают в сильнопреломляющую жидкость ($n > N$) и ведут измерения, как описано выше.

Остальные стенки кюветы делаются из простого зеркального стекла.

Кювета устанавливается на площадке гониометра и освещается монохроматическим светом так, чтобы он скользил вдоль перегородки со стороны менее преломляющей жидкости. Отделение кюветы с более преломляющей жидкостью ($n > n_0$) играет в этом случае роль измерительной призмы с преломляющим углом $\alpha = 90^\circ$. Угол выхода предельного луча измеряется гониометром.

Основная формула (VII, 6) принимает для рассматриваемого случая вид:

$$n_0 = \sqrt{n^2 - \sin^2 \beta} \quad (\text{VII, 17})$$

Принимая во внимание, что в интересующем нас случае разность $n - n_0$ мала и $n_0 \approx n$, соотношение (VII, 17) можно преобразовать так:

$$n - n_0 = \sin^2 \beta / 2n_0 \quad (\text{VII, 18})$$

Точность измерения разности $n - n_0$ определяется точностью измерения угла β согласно формуле

$$\Delta n = \frac{\sin \beta \cos \beta}{n_0} \Delta \beta \quad (\text{VII, 19})$$

которую нетрудно получить, дифференцируя (VII, 18). Полученная формула (VII, 19) иллюстрирует интересную особенность метода предельного угла: точность измерения разности $n - n_0$ оказывается тем выше, чем меньше угол β (т. е. чем меньше разность $n - n_0$). Это свойство лежит в основе способа Гальвакса.

Рис. VII, 10. Измерение разности показателей преломления жидкостей по Гальваксу.

При сравнении показателей преломления водных растворов и воды ($n_0 = 1,333$) точности измерения угла β до одной минуты ($\Delta \beta = 1'$) отвечает, согласно (VII, 19), приведенная ниже точность определения $n - n_0$ (в единицах пятого знака):

β°	2,5	5	10	20
$(n - n_0) \cdot 10^5$	45	285	1131	4388
$\Delta(n - n_0) \cdot 10^5$	1,0	1,9	3,7	7,1

Если учесть, что угол β нетрудно измерить с точностью до $0,1'$, то легко видеть, что способом Гальвакса можно измерить малые разности показателей преломления ($< 0,01$) с точностью до нескольких единиц шестого знака (10^{-6}). Следует, однако, иметь в виду, что для обеспечения такой точности необходимо полное равенство температур во всех частях кюветы. Кроме того, условия наблюдения граничного луча по мере уменьшения угла β становятся все менее благоприятными, резкость границы уменьшается и точность ее визирования снижается.

4. Использование метода предельного угла в невидимых областях спектра

Метод предельного угла, являющийся важнейшим способом измерения показателей преломления в видимой области спектра, за ее пределами применяется реже других методов. Одна из причин этого заключается в трудности подыскания материалов для изготовления измерительных призм, полусфер или пластинок (в методе Видемана), которые должны быть не только прозрачными в УФ- и ИК-областях, но и сильнее преломляющими, чем исследуемое вещество. В УФ-области для этой цели используется кварц, имеющий, к сожалению, не очень высокий показатель преломления и поэтому далеко не всегда пригодный.

В модификации Видемана способ предельного угла применялся для измерения показателей преломления углеводов в ультрафиолете на спектрографе [15] и на спектрофотометре Бекмана, причем в последнем случае достигалась точность до $2 \cdot 10^{-4}$ [10].

Для работы с жидкостями методом предельного угла в ИК-области употреблялись блоки из двух призм с прослойкой жидкости между ними, подобные блокам описываемых в гл. IX рефрактометров Аббе. В близкой ИК-области (до 27 мкм) использовались стеклянные призмы [11], в более длинноволновой (до 6 мкм) — призмы из трехсернистого мышьяка [12], имеющего очень высокий показатель преломления. В последней из упомянутых работ поворотный призмный блок устанавливался с системой зеркал перед входной щелью обычного инфракрасного призмного спектрометра типа Перкин — Эльмер 12С и точность измерений составляла $3 \cdot 10^{-4}$. Аналогичная установка с призмами из KRS-5 (рис. VII, 11) позволяла проводить измерения при еще больших длинах волн с точностью порядка $1 \cdot 10^{-3}$ [18]. Для предотвращения нагрева исследуемой жидкости в призмном блоке поглощаемой ИК-радиацией применялся светофильтр в виде кюветы с той же жидкостью.

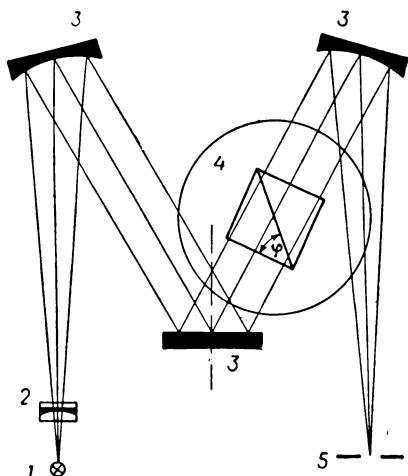


Рис. VII, 11. Схема установки для измерения показателей преломления в инфракрасной области методом предельного угла.

1 — источник света; 2 — кювета с исследуемой жидкостью, служащей светофильтром; 3 — зеркала; 4 — вращающийся столик с призмным блоком Аббе; 5 — входная щель монохроматора.

РЕФРАКТОМЕТРЫ ТИПА ПУЛЬФРИХА

1. Принцип работы и конструкция [1, 2].

Рефрактометр ИРФ-23

Рефрактометр Пульфриха — основной прибор, применяемый для специальных исследовательских работ в области химических приложений рефрактометрии и для контроля производства оптического стекла с конца XIX в.* На рис. VIII, 1 показана одна из современных моделей приборов этого типа — рефрактометр ИРФ-23.

Характерной особенностью рефрактометров Пульфриха является использование источников света с линейчатым спектром и измерительных призм с преломляющим углом 90° . Подставив $\alpha = 90^\circ$ в основную формулу (VII, 6), получим формулу для определения показателя преломления на рефрактометрах данного типа:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta} \quad (\text{VIII, 1})$$

Ход лучей в призме рефрактометра Пульфриха схематически показан на рис. VIII, 2.

Для измерения показателей преломления жидкостей к входной (верхней) грани призмы приклеивается стеклянный стаканчик, в который наливается исследуемая жидкость (рис. VIII, 3). Края верхней грани призмы сошлифованы по сфере, так что входная грань имеет форму круга, радиус которого несколько меньше внутреннего радиуса стаканчика. Нижняя часть стаканчика также имеет сферический шлиф, притертый по сферической части призмы. При такой конструкции призмы и кюветы скользящие по входной грани лучи проходят выше места склейки кюветы и не искажаются слоем клея.

Устройство для измерения угла β состоит из зрительной трубы, наглухо соединенной со стеклянным лимбом, закрытым металлическим кожухом, и спирального микрометра ОМС-7. Поле зрения спирального микрометра показана на рис. VII, 4. В окуляре микрометра имеется вертикальная шкала с десятью делениями, каждое из которых соответствует $0,1^\circ$. Сотые и тысячные доли градуса определяются при помощи вращающейся спирали с двойными витками. Шаг этой спирали (смещение при полном обороте) точно равен расстоянию между делениями окулярной шкалы, т. е. соответствует $0,1^\circ$. Спираль имеет круговую шкалу со 100 делениями, каждое из которых соответствует $0,001^\circ$. Маховичком 6 (рис. VIII, 1) вращает спираль до тех пор, пока градусный штрих лимба не расположится симметрично между двойными штрихами витка спирали (рис. VIII, 4). Номер этого градусного штриха дает число целых

* С. Pulfrich. Z. phys. Chem., 18, 294, 1895; Труды Отд. физ. наук Об-ва любителей естествознания, 8, вып. 1, 41, 1896 (рефрактометр для химиков).

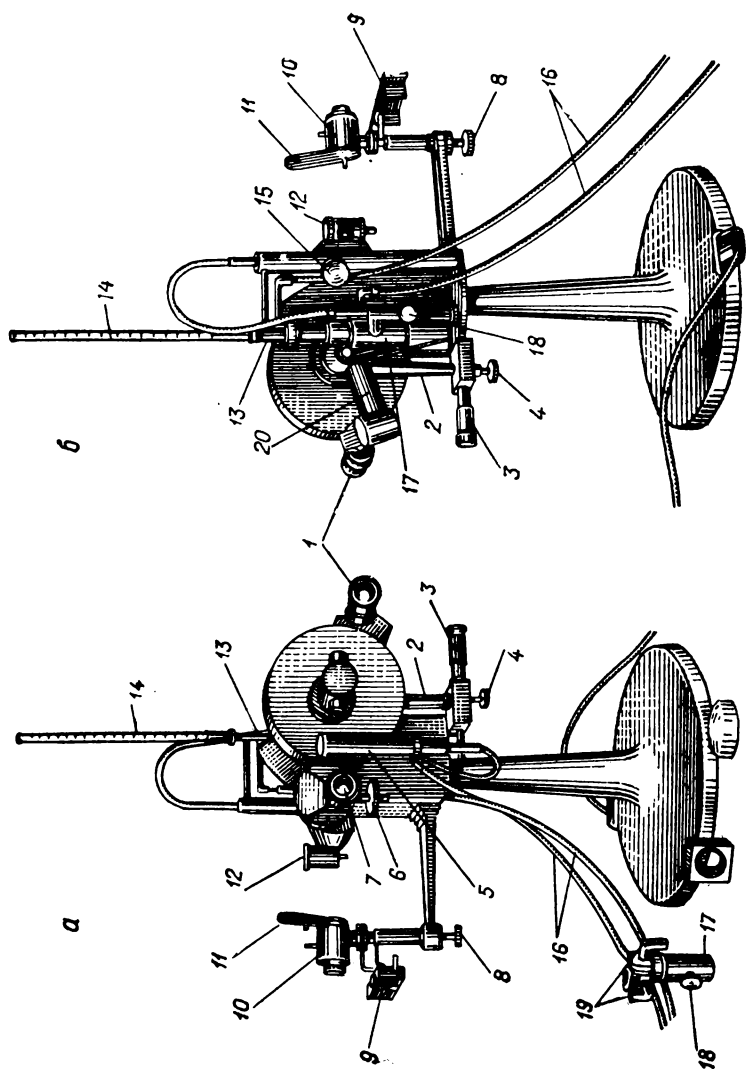


Рис. VIII, 1. Рефрактометр ИРФ-23:

а — вид спереди; б — вид сзади; 1 — окуляр зрительной трубы; 2 — рычаг точной наводки трубы; 3 — винт точной наводки трубы; 4 — арретир рычага точной наводки; 5 — осветитель шкалы; 6 — маховик отсчетного устройства; 7 — окуляр отсчетных устройств; 8 — винт вертикального перемещения конденсора; 9 — приспособление для установки спектральных трубок; 10 — конденсор; 11 — диафрагма конденсора; 12 — отражающая призма для быстрого перехода к другим источникам света; 13 — нагреватель для работы с жидкостями; 14 — термометр; 15 — винт установки нагревателя; 16 — шланг для подачи термостатирующей воды; 17 — кронштейн с измерительной призмой; 18 — зажимной винт; 19 — патрубки для подачи воды в рубашку призмы; 20 — объектив зрительной трубы с диафрагмой.

градусов (12°). Десятые доли определяются числом целых делений окулярной шкалы, пройденных градусным штрихом лимба ($0,2^\circ$). Сотые и тысячные доли отсчитывают против индекса на кольцевой шкале спирали. На рис. VIII, 4 отсчетное устройство показывает $12,2725^\circ$.

Таким образом, точность и удобство измерений углов значительно повышаются и отпадает необходимость в отдельной шкале микрометрического винта для дифференциальных измерений. Микрометрический винт служит в приборе ИРФ-23 только для точной наводки трубы. Отсчетное устройство ИРФ-23 позволяет значительно расширить пределы точных дифференциальных измерений и приближает этот прибор к типу прецизионных рефрактометров.

Рис. VIII, 2. Ход лучей в измерительной призме рефрактометра Пульфриха.

В фокальной плоскости окуляра трубы расположен визирный крест, наводимый при измерениях на границу внутреннего отражения. При рассматривании границы полного внутреннего отражения в трубу наблюдается ряд спектральных полос, ширина которых зависит от положения диафрагмы конденсора, ограничивающей сверху пучок падающих на призму лучей (рис. VIII, 2). Поворотом диафрагмы можно регулировать ширину полос и добиться разделения близко расположенных спектральных линий.

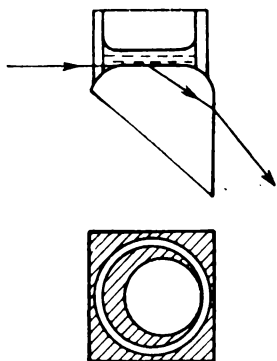
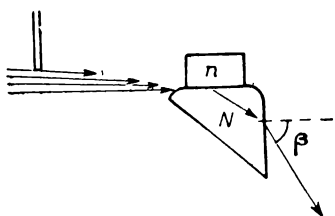


Рис. VIII, 3. Кювета для работы с жидкостями.

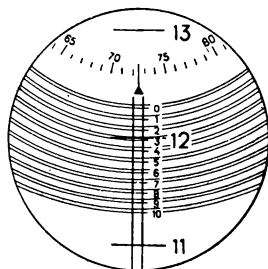


Рис. VIII, 4. Поле зрения спирального микрометра ОМС-7.

Взаимное расположение спектральных полос зависит от соотношения численных значений дисперсий измеряемого вещества и стекла призмы. Чем больше они различаются, тем больше видимое расстояние между полосами. Обычно дисперсия измеряемого вещества меньше дисперсии стекла призмы, и вверху поля зрения располагаются красные линии, а внизу — синие и фиолетовые. Об-

ратное (необычное) расположение линий имеет место, когда дисперсия вещества больше дисперсии призмы.

Чтобы измерить угол β , надо навести крест на *верхнюю* (резкую) границу * спектральной полосы. (как на рис. VIII, 5) и произвести отсчет по лимбу и спиральному микрометру. К рефрактометру Пульфриха прилагается несколько призм, каждая из которых предназначена для измерений в определенных пределах n . Полный комплект к прибору ИРФ-23 состоит из трех призм. Призма № 1 изготавливается из флинта Ф-2 ($N_D = 1,617$) и предназначена для работы с жидкими и твердыми образцами, имеющими $n = 1,31 \div 1,61$. Призма № 2 сделана из тяжелого флинта ТФ-4 ($N_D = 1,740$) и позволяет измерять $n = 1,46 \div 1,73$. Призма № 3 делается из стекла ТФ-10 с очень высоким показателем преломления ($N_D = 1,806$) и служит для измерения n некоторых сильно преломляющих стекол и неорганических жидкостей, не укладывающихся в интервал показателей призмы № 2 ($n = 1,54 \div 1,80$).

К каждой призме имеется таблица для перевода углов β в показатели преломления, рассчитанная по формуле (VIII, 1). Точные значения показателей преломления призм, изготовленных в разное время из стекла разных варок, несколько различаются и гравировются на матовой части верхней поверхности призм. Следует обращать внимание на соответствие указанных в таблицах значений показателей преломления выгравированным на самих призмах.

Необходимо отметить, что традиционный набор призм из флинта и двух тяжелых флинтов, охватывающий интервал измеряемых $n = 1,31—1,80$ уже не отвечает современным требованиям. Пределы измерений рефрактометров Пульфриха могут быть расширены до 1,22—2,03 путем изготовления первой призмы из легкого флинта (вместо флинта) и дополнения комплекта четвертой призмой из сверхтяжелого флинта [17]. Весьма целесообразно изготовление дополнительных призм из химически стойких сильнопреломляющих теллуридных стекол [18], что позволило бы измерять показатели преломления до 2,15 и полностью удовлетворить потребности минералогических лабораторий в рефрактометрах для проверки иммерсионных жидкостей [19].

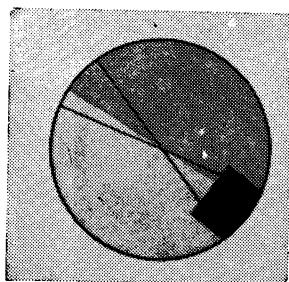


Рис. VIII, 5. Установка креста на граничную линию.

* Распространенной ошибкой является установка креста не на верхнюю границу, а на середину спектральной полосы. Ширина спектральной полосы, а следовательно, и положение ее середины зависит от положения диафрагмы конденсора. Результаты измерений при такой неправильной установке креста будут ниже истинных значений показателей преломления.

2. Подготовка к измерениям [2, 3]

Оборудование рабочего места. Полного затемнения при работе на рефрактометрах Пульфриха не требуется. При достаточно интенсивных источниках света рефрактометр можно просто установить в теневой части лабораторного помещения. К рабочему столу должен быть подведен электрический ток для питания источников света и термостата. Справа от прибора оставляют место для записи измерений.

Работа с жидкостями ведется при тщательном термостатировании, для чего вблизи рефрактометра устанавливается циркуляционный термостат, соединяемый короткими шлангами с рубашкой призм и нагревательным приспособлением. При работе с жидкостями желательно, чтобы поблизости был водопроводный кран с водоструйным насосом для промывки и сушки призм со стаканчиками (см. ниже).

На столе должны находиться склянка с растворителем (спирт, эфир или их смесь) для чистки призм, запас мелко нарезанной фильтровальной бумаги и чистых стеклянных пипеток (типа медицинских). Для измерения показателей преломления твердых веществ надо также иметь под рукой склянки с сильно преломляющими жидкостями и чистую мягкую тряпочку для вытирания призм и образцов.

Температура комнаты не должна сильно отличаться от нормальной (20°). При точной работе с жидкостями желательно термостатирование помещения.

Приклейка кювет. Кюветы (стаканчики) для жидкостей могут быть приклеены к призме любым клеем или цементом, *нерастворимым в исследуемой жидкости*. При работе с водными растворами можно применять канадский бальзам или растворы целлулоида в ацетоне и амилацетате. Для большинства органических жидкостей пригодны гуммиарабик* или смесь жидкого стекла с тальком. С успехом можно пользоваться универсальным клеем БФ-2. Рекомендовано также применение зубного цемента и пичейна. Хорошие результаты дает эпоксидный оптический клей ОК-50.

Клеящее вещество наносят на матовую стеклянную полусферу, имеющуюся среди принадлежностей к прибору (рис. VIII, 1). Сферический шлиф кюветы прикладывают к слою клея на полусфере и вращательными движениями распределяют клей ровным слоем по шлифу. Затем чистой тряпочкой снимают лишний клей со стенок кюветы и переносят ее на измерительную призму.

Устанавливают кювету эксцентрично по отношению к полированной входной грани, как показано на рис. VIII, 3 внизу, прижимают ее сверху и оставляют на несколько часов до высыхания клея. В правильно приклеенной кювете клей не должен выступать

* Растительный клей.

из-под шлифа, а на шлифе не должно оставаться пузырьков воздуха.

Для отклейки кювету длительное время отмачивают вместе с призмой в подходящем растворителе (вода — для гуммиарабика, ацетон — для целлюлоида и т. п.). Зубной цемент отклеивают, смачивая шлиф соляной кислотой (1 : 1).

Установка призмы. Выбрав из комплекта призму с нужным показателем преломления, надевают ее на трехгранный стержень станины и обязательно закрывают стопорным винтом 18 (рис. VIII, 1). Для работы с жидкостями рубашку призмы с помощью патрубков 19 присоединяют шлангами к циркуляционному термостату и нагревателю 13. Нижний патрубок соединяют с подводящим шлангом от термостата.

Определение нулевой точки. В идеально изготовленном приборе отсчет по лимбу должен быть равен нулю, когда оптическая ось зрительной трубы перпендикулярна к выходной (вертикальной) грани призмы. Обычно это условие не соблюдается вполне точно, и при указанном положении трубы шкала лимба показывает некоторый угол θ_0 , называемый нулевой точкой призмы. При измерении угла β эту нулевую точку надо вычитать из показаний шкалы θ :

$$\beta = \theta - \theta_0 \quad (\text{VIII}, 2)$$

Для определения нулевой точки служит специальное автоколлимационное приспособление, схематически изображенное на рис. VIII, 6. В зрительную трубу вблизи окуляра вделана маленькая автоколлимационная призма 1, отбрасывающая лучи от вспомогательного источника света 2 вдоль оси зрительной трубы на выходную грань призмы 3. После отражения от последней лучи вновь попадут в поле зрения трубы, если она установлена (почти) перпендикулярно грани призмы. При этом в поле зрения будет видно светлое окно с изображением нитей креста (рис. VIII, 7). Если труба установлена строго перпендикулярно призме, изображение креста должно точно совпасть с крестом или же расположиться симметрично относительно креста, как показано на рис. VIII, 7, а и б*. В противном случае будет наблюдаться

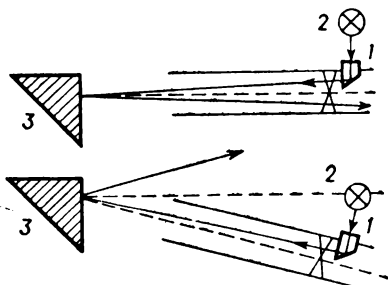


Рис. VIII, 6. Схема автоколлимационного устройства:

1 — автоколлимационная призма; 2 — вспомогательный источник света; 3 — измерительная призма.

* Симметричное смещение изображения вызывается неперпендикулярностью оси трубы к преломляющему ребру призмы. При измерении n с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ такое небольшое смещение допустимо, но в прецизионных рефрактометрах Пульфриха (п. 10) имеются специальные приспособления для его устранения.

нѣсимметричное смѣщення изображения (рис. VIII, 7, *в* и *г*). Чтобы определить нулевую точку, освобождают арретиры и рукой поворачивают трубу с лимбом, пока нулевой градусный штрих лимба не расположится в начале вертикальной шкалы отсчетного микрометра, а в поле зрения трубы не появится ярко освѣщенное окно с изображеніем креста. Перед этим, разумеется, надо включить лампочку подсветки шкалы 5 (рис. VIII, 1), освѣщающую также с помощью укрепленной на корпусе лимба оптической системы и автоколлимационную призму. Затем лимб арретируют и устанавливают окуляры спирального микрометра и трубы по глазу, чтобы шкала и визирный крест были видны совершенно отчетливо. Вращая микрометрический винт 3, добиваются симметричного расположения креста и его изображения, как на рис. VIII, 7, *а* или *б*.

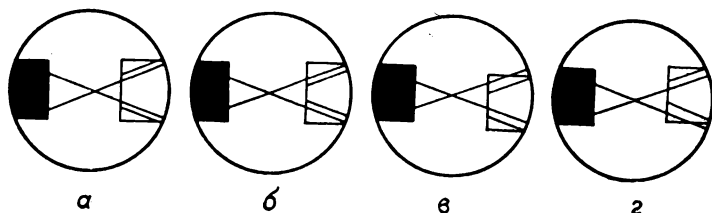


Рис. VIII, 7. Определение нулевой точки:

а или *б* — труба установлена перпендикулярно к призме; *в* или *г* — труба наклонена по отношению к призме.

Отсчет по спиральному микрометру после такой установки дает нулевую точку θ_0 с точностью до $0,001$ — $0,002^\circ$. В пределах $0,01^\circ$ нулевая точка — величина постоянная для каждой призмы данного прибора, и при аккуратной работе она не изменяется в течение многих лет. Наиболее вероятная причина небольших колебаний нулевой точки — перекосы трубы при попытках поворачивать ее, не освободив арретира (из-за неопытности или рассеянности). Другая причина смещений нулевой точки — набухание замазки (удерживающей призму в оправе) при попадании на нее жидкостей, выливающих через край кюветы при неаккуратной работе. Наконец, возможны изменения нулевой точки вследствие попадания соринки между трехгранным стержнем станины и соответствующим пазом в оправе призмы при ее перестановке.

Нулевую точку следует проверять после смены призм, после переклейки кювет и перед ответственными измерениями.

Источники света и их установка. На рефрактометрах типа Пульфриха, так же как и на спектрометрах, применяются источники света, дающие линейчатый спектр: газовые разрядные трубки и спектральные лампы. Лишь в виде исключения используются гораздо более дорогие и менее удобные монохроматоры [30]. Разрядные трубки укрепляются в специальных зажимах 9 (на рис. VIII, 1) перед конденсором 10 так, чтобы капиллярная часть трубки располагалась на оптической оси конденсора,

Тонкими проводниками подключают разрядную трубку к источнику высокого напряжения (несколько тысяч вольт) — индукционной катушке, автотракторным бобином и т. п. Весьма удобны специальные осветительные устройства, имеющие повышающий трансформатор с регулируемым напряжением до 3000 В для питания разрядных (гейслеровых) трубок, низковольтный трансформатор для подвески шкал и дроссель для зажигания натриевых ламп. Разрядные трубки следует включать только на время измерения. Продолжительное непрерывное употребление разрядных трубок приводит к снижению яркости спектральных линий и выходу ламп из строя. Поэтому разрядную трубку надо выключить сразу же после установки креста.

Для увеличения срока службы водородных разрядных трубок предлагалось [24] запаивать в них кристаллогидраты (например, медный купорос). Регенерация таких трубок производилась простым нагреванием кристаллика. В водородных трубках типа ГВ-3 применялась значительно более совершенная система регенерации [19]. Наблюдаемый в этих трубках спектр атомарного водорода возникает вследствие диссоциации в электрическом разряде содержащихся в них паров воды. При работе трубки образующийся при диссоциации воды кислород поглощается металлом электродов, что приводит к уменьшению концентрации паров воды и накоплению молекулярного водорода в слишком большом избытке. Для регенерации переставшей светиться трубки нагревают в течение нескольких десятков минут специальной маленькой электропечью отросток трубки, содержащий окись меди. Избыточный водород реагирует с окисью меди, причем восстанавливается оптимальное давление паров воды, регулируемое содержащейся в другом отростке твердой щелочью.

При работе с окрашенными веществами мощность обычных водородных трубок может оказаться недостаточной. В литературе описаны конструкции более мощных водородных трубок с охлаждением и постоянной сменой водорода [28, 29]. Кроме водородных трубок, используются также разрядные трубки с гелием и ртутью.

Предварительная регулировка положения разрядной трубки производится следующим образом. Перед измерительной призмой ставят вертикально кусочек белой бумаги и вращают трубку вместе с зажимом около вертикальной оси, пока яркое светлое пятно на листе бумаги не расположится посередине призмы*. Затем осторожно перемещают трубку в зажиме в вертикальном направлении так, чтобы световое пятно расположилось на уровне верхней грани призмы.

Окончательная регулировка осветителя производится при наблюдении граничной линии в зрительную трубу. Сначала открывают

* При этом отражательная призма 12 (рис. VIII, 1) на приборах ИРФ-23 должна быть отведена в крайнее положение от наблюдателя, а диафрагма конденсора 11 — поднята.

овальное отверстие диафрагмы в объективе зрительной трубы*. В кювету наливают какую-либо жидкость или устанавливают твердый образец, как описано ниже. Вращая трубу, отыскивают граничную линию и затем арретируют трубу. Вращением винта 8 поднимают или опускают осветитель вместе с конденсором до тех пор, пока граничная линия *не перестанет перемещаться* в поле зрения. Осторожным поворотом зажима с разрядной трубкой добиваются наибольшей яркости спектральных полос. Ширина полос регулируется опусканием диафрагмы конденсора. Темная часть поля зрения не должна быть ни слишком светлой, ни совершенно черной — такой, чтобы крест нитей был отчетливо виден. Освещенность темной части поля зрения зависит от количества попадающего в трубу паразитного света и может регулироваться вращением эллиптической диафрагмы перед объективом трубы.

Электрические натриевые или ртутные лампы включают в осветительную сеть через прилагаемые к ним трансформаторы или дроссели. Эти лампы устанавливают на расстоянии 30—50 см за рефрактометром так, чтобы их свет отражался от призмы 12 и падал на верхнюю грань измерительной призмы. В это время отражательная призма 12 должна быть повернута до отказа к наблюдателю, а ее зубчатая диафрагма — влево. Натриевая и ртутная лампы помещаются в металлические чехлы с небольшими отверстиями (диаметром 1—2 см).

При правильной установке граничная линия не должна смещаться при небольших перемещениях источника света и отражательной призмы.

3. Измерение показателей преломления жидкостей. Термостатирование

Исследуемую жидкость наливают в кювету так, чтобы она покрыла входную грань слоем толщиной 2—3 мм (не более); на это требуется примерно 0,5 мл. Ввиду большого температурного коэффициента у показателя преломления жидкостей, при работе с ними весьма важно поддержание постоянной температуры. Для этого на кювету надевают деревянный чехол (для лучшей теплоизоляции) и осторожно погружают в жидкость отросток 2 нагревательного приспособления с термометром, как показано на рис. VIII, 8. Для опускания и подъема нагревателя служит винт 15 (рис. VIII, 1). Надо следить, чтобы отросток располагался точно по оси цилиндрической кюветы и жидкость не выливалась через ее край. Кювета должна быть плотно закрыта сверху резиновой или фетровой прокладкой 3 (рис. VIII, 8).

Перед наполнением кюветы жидкостью рубашка призмы и нагревательное приспособление должны быть нагреты до желаемой температуры током воды от циркуляционного термостата. Темпе-

* В нерабочее время это отверстие следует закрывать, чтобы объектив не запачкался.

ратуру следует определять *термометром на рефрактометре*, так как за то время, пока вода проходит от термостата, она может охладиться или нагреться. Чтобы уменьшить перепад температур между рефрактометром и термостатом, следует по возможности сократить длину резиновых шлангов, снабдить их теплоизоляцией и усилить ток воды. Все же, когда рабочая температура значительно отличается от комнатной, этих мер недостаточно. Если рабочая температура выше комнатной, то на подводящей резиновой трубке можно установить дополнительный маломощный подогреватель, регулируемый маленьким реостатом [12]. Проще всего устанавливать терморегулятор термостата по термометру рефрактометра, но тогда установку терморегулятора надо каждый раз изменять в зависимости от комнатной температуры и скорости циркуляции воды.

Циркуляционные термостаты, пригодные для рефрактометрических измерений, выпускаются в настоящее время многими предприятиями в разных странах. Особенно удобны модели, имеющие два насоса — нагнетающий и всасывающий, как, например, термостат Вобзер У-8 (Мединген, ГДР). Приборы такого типа позволяют поддерживать постоянную температуру не только в рубашках рефрактометра, но одновременно и в любом другом открытом сосуде (для определения плотностей). Кроме того, такая конструкция позволяет избежать повышенного давления в нагревателе рефрактометра, сжимающего шарик термометра и заметно искажающего его показания.

Допустимые колебания температуры зависят от требуемой точности измерений и температурного коэффициента dn/dt вещества. При измерении n жидкостей с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ достаточно точность термостатирования $\pm 0,05$ — $0,1^\circ$. Во время измерений дисперсии жидкостей и других дифференциальных измерений колебания температуры не должны превышать $0,02$ — $0,05^\circ$.

Поместив жидкость в кювету, надо выждать некоторое время (5—15 мин), пока она не примет температуру нагревателя. Для стабильных веществ лучшим критерием установления теплового

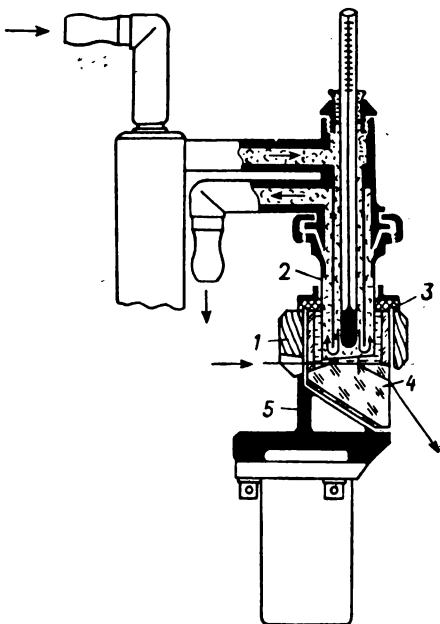


Рис. VIII, 8. Установка нагревателя при работе с жидкостями:

1 — деревянный чехол; 2 — нагревательный отросток; 3 — прокладка; 4 — измерительная призма; 5 — рубашка измерительной призмы.

равновесия служит постоянство предельного угла во времени. Чтобы проверить это, устанавливают крест точно на граничную линию

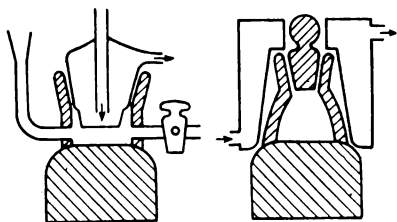


Рис. VIII, 9. Закрытые кюветы для работы с летучими, гигроскопичными и изменяющимися на воздухе веществами.

и через несколько минут смотрят, не переместилась ли она. Если положение граничной линии не изменилось, производят отсчет по лимбу. Наводку креста и отсчет повторяют, причем они должны совпасть до $0,002^\circ$. Угол β находят по (VIII, 2), учитывая нулевую точку.

Показатель преломления вычисляют по прилагаемому к прибору таблицам или по формуле (VIII, 1).

В обычных открытых кюветах (рис. VIII, 3) нельзя работать с летучими смесями, гигроскопичными и изменяющимися на воздухе жидкостями. Уплотнение резиновой или фетровой прокладкой в этих случаях может оказаться недостаточным. Граница будет тогда перемещаться во времени даже при установлении теплового равновесия вследствие изменения состава образца. Для работы с такими веществами предложены особые конструкции закрытых кювет [5, 6, 9]; некоторые из них схематически изображены на рис. VIII, 9. Удобная новая закрытая кювета с наружным нормальным шлифом и усовершенствованным нагревателем [6] показана в разрезе на рис. VIII, 10. Летучая (или гигроскопичная) смесь вводится в эту кювету с помощью маленького медицинского шприца через отверстие в крышке нагревателя (рис. VIII, 11). По окончании измерений снимают нагреватель с кюветы и собирают жидкость пипеткой. Кончик пипетки опускают к передней (матовой) поверхности призмы, ни в коем случае не касаясь им полированной входной грани. Стекло призмы очень мягкое, и его легко поцарапать, от этого четкость границы уменьшится и точность измерений снизится.

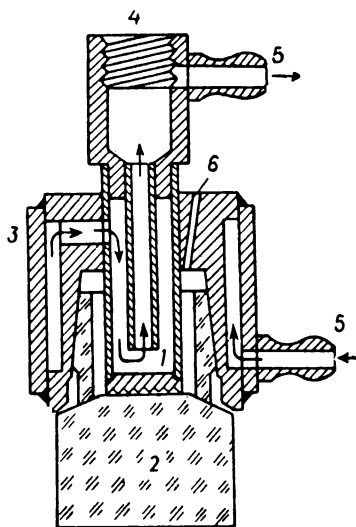


Рис. VIII, 10. Новая герметизированная кювета с наружным нормальным шлифом и усовершенствованным нагревателем:

1—полый отросток нагревателя; 2—измерительная призма с приклеенной кюветой; 3—рубашка нагревателя с внутренним коническим шлифом; 4—отверстие для термометра; 5—патрубки для соединения с термостатом; 6—наклонное отверстие для введения шприца.

Для промывки в кювету наливают летучий растворитель (спирт, ацетон, эфир, нефтяной эфир) и окунают в него отросток нагре-

вателя, который затем вытирают фильтровальной бумагой. Растворитель отсасывают тонкой резиновой трубкой, соединенной с работающим водоструйным насосом. Промывку растворителем повторяют несколько раз, после чего кювету высушивают током воз-

a

б

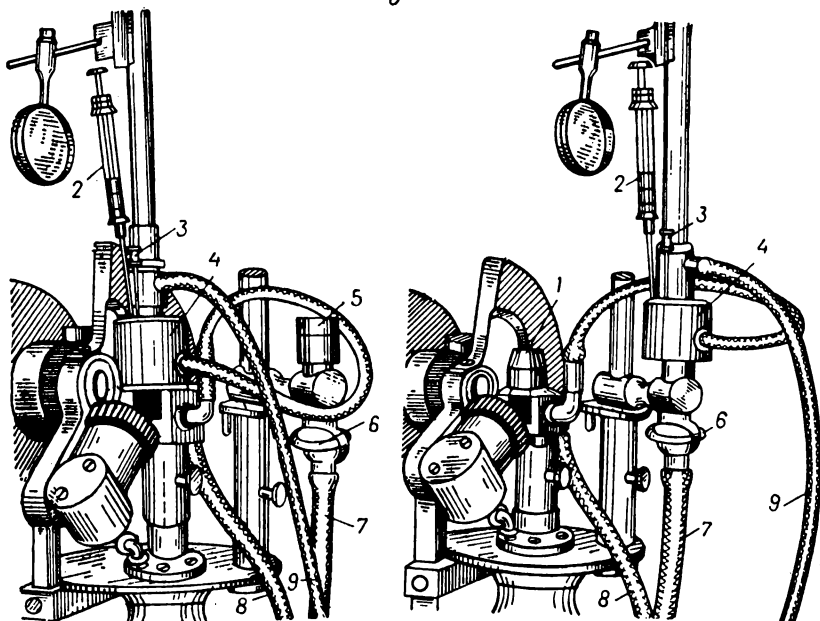


Рис. VIII, 11. Рефрактометр ИРФ-23 с усовершенствованным нагревательным приспособлением (вид сзади):

a—во время измерений; *б*—во время промывки и сушки нагревателя. 1—кювета с внешним шлифом; 2—шприц для введения смеси; 3—заглушка второго отверстия; 4—нагреватель; 5—латунный стаканчик для промывки и сушки нагревателя; 6—кран для соединения с водоструйным насосом; 7—шланг к водоструйному насосу; 8, 9—подводящий и отводящий шланги циркуляционного термостата.

духа, опустив в нее резиновую трубочку от водоструйного насоса.

На измерение показателя преломления одного образца и чистку призмы требуется при налаженной установке 15—20 мин.

4. Измерения при высоких температурах и температурные поправки

Если требуемая температура более чем на 5°C превышает комнатную, нагревательное устройство, показанное на рис. VIII, 1 и VIII, 11, не обеспечивает равенства температуры циркулирующей воды и измеряемого образца. Вследствие теплоотдачи образец будет иметь меньшую температуру, чем нагреватель, и значения n окажутся несколько завышенными. Разность температур образца и нагревателя приблизительно пропорциональна разности температур

нагревателя и помещения. Если последняя разность равна 10° , то ошибка в определении температуры образца составит $0,2\text{--}0,5^\circ$ [7, 10]. Предлагалось непосредственно измерять температуру жидкости в кювете платиновым термометром сопротивления [7] или термопарой [8], однако это осложняет работу, а остающийся в кювете градиент температуры может привести к снижению точности отсчетов из-за нерезкости граничной линии, и для устранения его требуется перемешивание жидкости.

Радикальное улучшение условий термостатирования жидкостей на рефрактометрах Пульфриха может быть достигнуто применением нагревателя с *ребристой* поверхностью, вплотную подводимой к входной грани измерительной призмы, и с полой рубашкой, окружающей кювету [10]. Конец опускаемого в жидкость полого отростка нагревателя снабжается десятью продольными пазами треугольного сечения глубиной около 1,3 мм и с расстоянием между острыми ребрами 1,5 мм (рис. VIII, 10). Внутренняя стенка поллой латунной рубашки нагревателя имеет нормальный конический шлиф, соответствующий наружному шлифу специальной стеклянной кюветы, приклеиваемой к призме обычным способом. Таким образом, нагреватель служит одновременно крышкой кюветы. Пазы отростка нагревателя располагаются параллельно оптической оси конденсора, а их острые ребра подходят к поверхности призмы с зазором менее 0,2 мм, практически уничтожая градиент температуры в измеряемой жидкости. В то же время свет свободно поступает на грань призмы вдоль пазов, так что в поле зрения трубы наблюдается обычная картина с совершенно резкими границами спектральных полос, соответствующими предельным лучам.

В нерабочее время, а также во время смены образцов и чистки кюветы нагреватель находится на специальном латунном стаканчике, имеющем размеры кюветы и устанавливаемом на рефрактометре вместо кронштейна со старым нагревателем (рис. VIII, 11). Этот стаканчик служит также для промывки и сушки нагревателя. Отверстие в дне стаканчика сообщается через кран и патрубок с резиновым шлангом от водоструйного насоса. При закрытом кране в стаканчик наливается 1,5—2 мл летучего растворителя (спирт, эфир и т. п.), и на стаканчик переносится с призмы нагреватель, отросток которого, загрязненный исследуемой жидкостью, при этом погружается в растворитель. Открыв кран, отсасывают растворитель и высушивают поверхность нагревателя током воздуха.

Тепловое равновесие в новой конструкции устанавливается гораздо быстрее, чем в старой, причем границы спектральных полос сохраняют резкость до температур $50\text{--}60^\circ\text{C}$. С описанным нагревательным приспособлением на рефрактометрах ИРФ-23 можно производить прецизионные измерения показателей преломления органических жидкостей с точностью $\pm(4\text{--}5) \cdot 10^{-5}$ до температур порядка 30° без термостатирования помещения. Точность измерений до $1 \cdot 10^{-4}$ обеспечивается до температур около 50° .

Более совершенное термостатирование при повышенных температурах (до 85° С) может быть достигнуто устройством дополнительного обогреваемого кожуха, закрывающего призму, образец и объектив трубы [11].

При высоких температурах необходимо особо заботиться об устойчивости клея кювет к воздействию измеряемой жидкости. В упомянутой работе при 85° С употреблялись специальные кюветы со шлифом, уплотненным золотой фольгой.

Если рабочая температура более чем на 5—10° отличается от стандартной (20° С), то нужно вносить поправку Δn на изменение показателя преломления стекла призмы с температурой:

$$n^t = n_{\text{табл}} + \Delta n \quad (\text{VIII}, 3)$$

где $n_{\text{табл}}$ — показатель, отсчитанный по таблицам; n^t — истинный показатель преломления при температуре t° . Поправку Δn находят по формуле (VII, 7), которая для случая $\alpha = 90^\circ$ принимает вид:

$$\Delta n = \frac{N}{n} \Delta N \quad (\text{VIII}, 4)$$

где

$$\Delta N_\lambda = N_\lambda^t - N_\lambda^{20} \quad (\text{VIII}, 5)$$

В табл. VIII, 1 приводятся величины ΔN_λ нескольких оптических стекол, применяемых или рекомендованных к применению [17, 18]

Таблица VIII, 1 Приращения абсолютного показателя преломления

$$\Delta N_\lambda = (N_\lambda^t - N_\lambda^{20}) \cdot 10^5$$

Марка стекла	Линии спектра	Температура $t, ^\circ\text{C}$							
		0	10	15	25	30	40	50	$\epsilon 0$
БК6	C	−0,1	−0,1	−0,1	0,1	0,2	0,6	1,1	1,6
	D	−0,5	−0,3	−0,15	0,2	0,4	0,9	1,6	2,4
	F	−1,2	−0,7	−0,3	0,4	0,8	1,7	2,8	4,0
Ф2	C	−5,9	−3,1	−1,6	1,6	3,3	6,8	10,6	14,5
	D	−6,8	−3,5	−1,8	1,8	3,7	7,7	11,8	16,3
	F	−9,0	−4,6	−2,3	2,4	4,8	9,9	15,3	20,8
ТФ4	C	−11,0	−5,6	−2,8	2,9	5,9	11,9	18,3	24,6
	D	−12,8	−6,5	−3,3	3,4	6,8	13,4	20,9	28,3
	F	−17,7	−9,0	−4,5	4,6	9,2	18,8	28,5	38,5
ТФ10	C	−14,7	−7,5	−3,8	3,8	7,8	15,8	24,1	32,7
	D	−16,9	−8,6	−4,3	4,4	8,9	18,1	27,5	37,3
	F	−22,4	−11,4	−5,7	5,8	11,7	23,8	36,3	49,1
СТФ2	C	3,4	1,4	0,6	−0,7	−0,9	−1,4	−1,3	−0,6
	D	−1,5	−1,0	−0,6	0,6	1,6	3,8	6,5	9,9
	F	−10,8	−7,2	−3,7	3,7	7,9	16,5	25,9	36,0

в рефрактометрах ИРФ-23 [21]. Для упрощения расчетов по (VIII, 4) удобно пользоваться готовыми таблицами ΔN (табл. VIII, 2).

Таблица VIII, 2 Произведения $\Delta N \cdot 10^5$ для некоторых оптических стекол

Марка стекла	Линии спектра	Температура t , °C							
		0	10	15	25	30	40	50	60
БК6	C	−0,15	−0,15	−0,15	0,15	0,3	0,9	1,7	2,5
	D	−0,8	−0,5	−0,2	0,3	0,6	1,4	2,5	3,7
	F	−1,8	−1,1	−0,5	0,6	1,2	2,6	4,3	6,2
Ф2	C	−9,5	−5,0	−2,6	2,6	5,3	10,9	17,0	23,2
	D	−10,9	−5,6	−2,9	2,9	5,9	12,4	18,9	26,2
	F	−14,6	−7,5	−3,7	3,9	7,8	16,1	24,9	33,9
ТФ4	C	−19,1	−9,7	−4,8	5,0	10,2	20,6	31,7	42,6
	D	−22,3	−11,3	−5,7	5,9	11,8	23,3	36,4	49,3
	F	−31,1	−15,8	−7,9	8,1	16,2	33,1	50,2	67,7
ТФ10	C	−26,4	−13,5	−6,8	6,8	14,0	28,4	43,3	58,8
	D	−30,5	−15,5	−7,8	7,9	16,1	32,7	49,6	67,4
	F	−41,0	−20,8	−10,4	10,6	21,4	43,5	66,5	89,8
СТФ2	C	7,3	3,0	1,3	−1,5	−1,9	−3,0	−2,8	−1,3
	D	−3,5	−2,2	−1,3	1,3	3,5	8,2	14,0	21,4
	F	−23,9	−15,9	−8,2	8,2	17,4	36,5	57,3	79,5

В заводских инструкциях рекомендуется вычислять приращение ΔN с помощью температурного коэффициента dN/dt :

$$\Delta N = dN/dt (t - 20) \quad (\text{VIII, 6})$$

где t — рабочая температура. При этом принимают $dN/dt = \text{const}$. Однако установлено, что политермы показателей преломления оптических стекол имеют сложный вид, проходя через минимумы при разных температурах у стекол различных марок.

Для многих стекол в пределах нескольких десятков градусов вблизи комнатных температур температурный коэффициент не может считаться строго постоянным. В этих условиях формула (VIII, 6) оказывается пригодной только в узком диапазоне температур (порядка 10°С) при использовании температурных коэффициентов, соответствующих данному диапазону. Между тем, имеющиеся в стандартах температурные коэффициенты показателей преломления отечественных оптических стекол относятся к интервалу от −60 до +20°С, т. е. отвечают средней температуре −20°С и не соответствуют условиям лабораторной работы.

При рабочих температурах, сильно отличающихся от комнатной, возникает некоторая неопределенность в отношении температуры воздуха. В обычных рефрактометрах термостатируются только рубашки призм и обогреваются не все пространство между призмой и объективом трубы, а только непосредственно прилегающая к выходной грани прослойка воздуха, которую можно считать плоскопараллельной. Определяемый при этом угол выхода лучей соответствует показателю преломления вещества, отнесенному к воздуху при *комнатной* температуре, если при расчетах по (VIII, 4 и 5) употребляется *абсолютный* температурный коэффициент показателя преломления стекла призмы, т. е. величина $\partial N/\partial t$, равная

$$\partial N/\partial t = \partial N/\partial t + \partial n_{\text{в}}/\partial t \quad N = \partial N/\partial t - 0,92 \cdot 10^{-6} N \quad (\text{VIII}, 7)$$

где $\partial N/\partial t$ — температурный коэффициент относительного показателя преломления призмы N ; $\partial n_{\text{в}}/\partial t$ — температурный коэффициент показателя преломления воздуха.

Вычисленный таким образом относительный показатель преломления n^t будет меньше, чем n^t , отнесенный к воздуху при той же рабочей температуре t приблизительно на $1 \cdot 10^{-5}$ на каждые 7° превышения t над стандартной (комнатной). Если желательно определять величины n^t по отношению к воздуху при той же температуре t , надо в расчетных формулах (VIII, 4 и 5) употреблять относительные температурные коэффициенты $\partial N/\partial t$, связанные с абсолютными коэффициентами $\partial N/\partial t$ выражением (VIII, 7).

Внесение температурных поправок очень существенно при точных измерениях дисперсии, поскольку температурные приращения ΔN_{λ}^t сильно зависят от длины волны λ .

5. Измерение показателей преломления твердых тел в крупных кусках. Рефрактометр ИРФ-25

Исследуемое твердое тело должно иметь две взаимно перпендикулярные (с точностью до $10'$) грани. Одна из граней должна быть отполирована до двух интерференционных полос и иметь площадь от 1 до 4 см². Толщину образца можно варьировать от 0,2 мм до нескольких сантиметров.

Для образцов стекол рекомендуются размеры $2 \times 2 \times 1$ см. На рабочих краях образца (соприкасающихся с призмой) не должно быть завалов и выколок.

Оптический контакт между образцами и призмой обеспечивается тонким слоем жидкости, *имеющей больший показатель преломления, чем у образца*. Наиболее употребительные сильно-преломляющие жидкости и их свойства указаны в табл. XIII. Полированную грань образца с нанесенной на нее небольшой каплей жидкости прикладывают и прижимают к верхней грани призмы так, чтобы вторая (вертикальная) грань образца была повернута к источнику света. В слое контактной жидкости не должно

оставаться пузырьков воздуха. Если лишняя жидкость выступает за края образца, то ее удаляют фильтровальной бумагой.

Специфическим источником ошибок при измерении показателей преломления твердых тел является неплоскопараллельность промежуточного слоя жидкости. Возникающая вследствие клинообразной формы слоя жидкости ошибка будет тем значительнее, чем больше разность показателей преломления образца и контактной жидкости и чем больше угол клина. Ошибка вследствие «клинового эффекта» может достигнуть $2 \cdot 10^{-4}$ *. Поэтому прежде чем приступить к измерениям, надо проверить, не имеет ли слой промежуточной жидкости форму клина. Клинообразность слоя жидкости обнаруживается наличием в ней интерференционных полос. Эти полосы можно наблюдать непосредственно через прозрачный образец или же через зрительную трубу. В последнем случае устанавливают трубу на граничную линию и рассматривают в сильную лупу действительное изображение поверхности призмы, которое находится примерно на 1 см перед окуляром трубы. Интерференционные полосы, перпендикулярные к преломляющему ребру призмы, не имеют значения, но число полос, параллельных преломляющему ребру, не должно превышать одной-двух. Число полос и их положение можно изменять, притирая образец к призме со слабым нажимом.

Ошибки из-за клинового эффекта можно значительно снизить подбором контактной жидкости с показателем преломления, близким показателю преломления исследуемого образца.

После установки образца, во время измерений, к нему не прикасаются руками, чтобы не сбить и не нагреть его.

Отсчет углов производится так же, как при работе с жидкостями.

Сняв образец с призмы, вытирают ее мягкой тряпочкой, смоченной спиртом. Если для измерений ряда твердых тел пользуются одной и той же контактной жидкостью, то вытирать призму после каждого образца не рекомендуется во избежание быстрого износа ее поверхности.

Работа с твердыми телами на рефрактометре Пульфриха производится только при комнатной температуре, без термостатирования. Благодаря малым значениям температурного коэффициента показателей преломления твердых тел это допустимо.

Под маркой ИРФ-25 выпускалась модификация рефрактометра ИРФ-23, специально предназначенная для измерения показателей преломления изотропных твердых тел (стекол). Прибор ИРФ-25, в отличие от ИРФ-23, не имеет нагревателя и кювет для работы с жидкостями. Среди принадлежностей к ИРФ-25 имеется три комплекта измерительных призм (всего 9 штук) и высоковольтный трансформатор для питания гейслеровых трубок. В остальном

* Детальный анализ источников ошибок при измерении показателей преломления твердых тел имеется в брошюре Г. О. Багдыкянц [2].

конструкция и детали ИРФ-25 такие же, как у ИРФ-23. Точность получаемых на ИРФ-25 данных, согласно техническим условиям, несколько выше и составляет $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ при дифференциальных измерениях.

6. Измерение показателей преломления порошков

Если в кювету с жидкостью всыпать немного порошка так, чтобы он покрыл входную грань призмы тонким слоем, то границная линия в поле зрения трубы расплывется и исчезнет. Резкая и отчетливая граница сохранится только в том случае, если показатели преломления жидкости и порошка будут одинаковы. На этом основан простой и точный (до $\pm 2 \cdot 10^{-4}$) метод определения показателей преломления порошков, предложенный Лебланом [14].

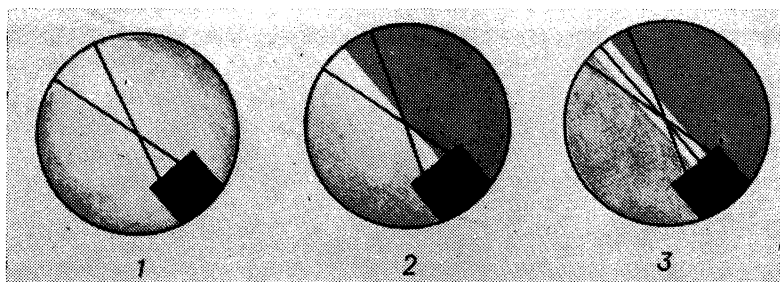


Рис. VIII, 12. Определение показателей преломления порошков по Леблану:

1 — $n_{\text{жидк}} \neq n_{\text{тверд}}$; 2 — $n_{\text{жидк}} = n_{\text{тверд}}$; 3 — $n_{\text{жидк}}$ немного больше $n_{\text{тверд}}$

Этот метод пригоден для изотропных порошков с размером частиц от 0,01 до 1 мм. Для работы необходимо иметь две неограниченно смешивающиеся нелетучие жидкости: одну с более низким показателем преломления, а другую с более высоким, чем у исследуемого порошка. Порошок не должен заметно растворяться в этих жидкостях и должен быть тяжелее их. Для многих органических веществ такими жидкостями могут служить вода и насыщенный раствор ртутно-иодистокалиевой соли, а для неорганических соединений — углеводороды и галогенпроизводные.

В кювету наливают 1—2 мл слабо преломляющей жидкости и всыпают несколько миллиграммов исследуемого порошка. Затем медленно, по каплям, каждый раз помешивая, прибавляют сильно преломляющую жидкость. Когда показатель преломления жидкости приблизится к показателю преломления порошка, в трубу можно будет наблюдать размытую светлую полосу. При дальнейшем осторожном прибавлении второй жидкости границная линия будет становиться все более отчетливой, а когда показатели преломления жидкости и порошка сравняются, граница станет совершенно резкой. Этот момент может быть точно установлен, так как дальнейшее

очень незначительное увеличение n жидкости приводит к появлению узкой светлой полоски, отделяющей граничную линию от темной части поля зрения (рис. VIII, 12). Наводкой креста на границу темной и светлой полосок получают достаточно точное значение угла β , соответствующее показателю преломления порошка.

По методу Леблана можно также определять показатель преломления обыкновенного луча в порошках одноосных кристаллических веществ.

7. Дифференциальные измерения. Измерение дисперсии

Согласно техническим условиям прибор ИРФ-23 дает точность абсолютных измерений показателей преломления $\pm 1 \cdot 10^{-4}$, хотя при повторной установке трубы легко достигается воспроизводимость отсчетов до $1 \cdot 10^{-5}$. Точность абсолютных измерений значительно ниже воспроизводимости отсчетов главным образом из-за неустраненных ошибок эксцентриситета лимба, оптических недостатков трубы, механического смещения ее при арретировании, недостаточно точного термостатирования жидкостей и клиновидности слоя контактной жидкости у твердых образцов. При измерении не очень больших *разностей* показателей преломления (до 0,01—0,03) влияние этих источников ошибок в значительной степени элиминируется и может быть достигнута гораздо более высокая точность — до $(1-2) \cdot 10^{-5}$, если соблюдать ряд предосторожностей.

Ошибки эксцентриситета лимба при измерении малых разностей углов почти не сказываются. Эффекты недостатков трубы и механического смещения ее арретиром можно значительно уменьшить, если наводку трубы на спектральные линии осуществлять, не перефокусируя ее и не трогая арретира, пользуясь только микрометрическим винтом. Неточность установки твердого образца при дифференциальных измерениях не скажется, если во время измерений не изменять его положения и не прикасаться к нему. Наконец, при дифференциальных измерениях жидкостей необходимо обеспечить постоянство температуры до 0,02°, что сделать гораздо легче, чем выдерживать некоторую заданную температуру с указанной степенью точности.

Перечисленные условия легко реализуются при *измерениях дисперсии*, которые сводятся к последовательной наводке трубы на границы различных спектральных полос; поэтому частные дисперсии стабильных веществ могут быть измерены с точностью до $(1-2) \cdot 10^{-5}$ (для ярких спектральных линий).

Прилагаемые к рефрактометру расчетные таблицы содержат данные для спектральных линий водорода, ртутных линий e и g , а также линий D натрия и d гелия.

Если нужно измерить дисперсию для других линий, то пользуются двумя способами. Во-первых, можно интерполировать табличные данные для показателя преломления N_λ на нужные

длины волн, пользуясь дисперсионной формулой Гартмана (I, 63) или графическим путем. Полученные значения N_λ используют для последующих расчетов по основной формуле (VIII, 1).

Другой путь состоит в экспериментальном определении угла β_λ для эталонного образца с точно известным n_λ и вычислений N_λ по формуле (VIII, 1). Чтобы облегчить расчеты, можно вместо вычисления N_λ определить поправку Δn_λ к табличным значениям $n_{\text{табл}}$ для другой линии:

$$n_\lambda = n_{\text{табл}} + \Delta n_\lambda \quad (\text{VIII}, 8)$$

Δn_λ можно вычислить по экспериментальному значению $n_{\text{табл}}$ для эталона с известным n_λ по формуле (VIII, 4), которая для данного случая принимает вид:

$$\Delta n_\lambda = n_\lambda - n_{\text{табл}} = A/n_{\text{табл}} \quad (\text{VIII}, 9)$$

где A — эмпирическая константа.

Точные измерения разности показателей преломления двух жидкостей (например, раствора и растворителя) можно выполнить путем последовательной смены образцов при указанных выше условиях. В этом случае необходимо уделять особое внимание тщательности термостатирования (до $\pm 0,02^\circ$).

Для точного измерения разности показателей преломления двух образцов стекол их склеивают и полируют вместе, как обыкновенный образец, и устанавливают на призму так, чтобы плоскость склейки была перпендикулярна к преломляющему ребру призмы. Дальнейшие измерения производятся, как описано выше, но без термостатирования.

8. Рефрактометры Пульфриха фирмы Цейсс

Новейшая модель рефрактометра Пульфриха, выпущенная фирмой Цейсс в Иене (рис. VIII, 13), характеризуется весьма высокой точностью и удобством измерений. Отсчет углов (в пределах от 15 до 100°) производится стеклянным лимбом с градусными делениями, совмещаемыми при помощи винта точной наводки с одним из делений линейной 60-минутной шкалы, так что доли минуты отсчитываются по вспомогательной шкале, разделенной на $0,05'$ с оценкой на глаз величины угла до $0,01'$ (рис. VIII, 14). Наводка трубы и отсчеты производятся через один и тот же неподвижный окуляр, причем граница раздела благодаря особой конструкции оптической системы всегда располагается в горизонтальном направлении независимо от угла выхода лучей из призм, что делает измерения удобными и надежными. Стандартные отклонения отсчета углов при 5 установках не превышают $0,05'$, что соответствует чувствительности к величинам n не хуже $(5-8) \cdot 10^{-6}$. В отличие от всех иных моделей, рефрактометр Пульфриха PR-2 позволяет работать с 90-градусными призмами не только в проходящем, но и в отраженном свете. Прибор имеет три источника света (ртутную

лампу, гелиевую и водородную гейслеровы трубки); возможна также установка других ламп. Монохроматические светофильтры

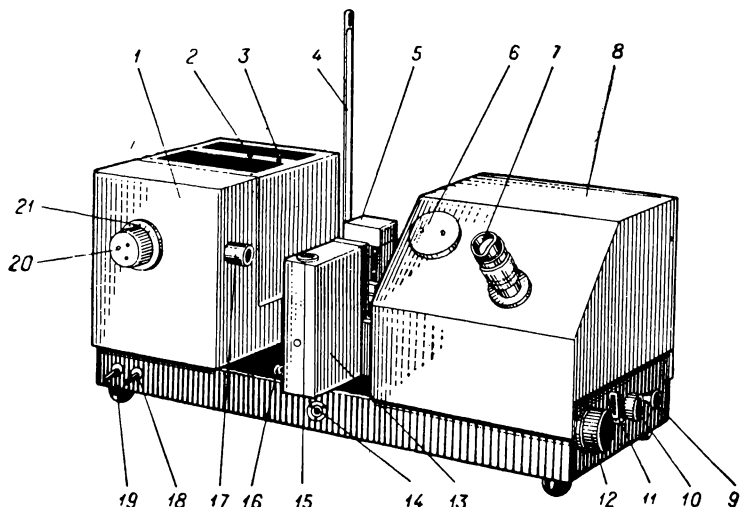


Рис. VIII, 13. Рефрактометр Пульфриха PR-2:

1—осветитель; 2, 3—юстировочные винты для H_2 и He-ламп; 4—термометр; 5—измерительная призма; 6—крышка; 7—окуляр; 8—корпус измерительного устройства; 9—выключатель для автоколлимации; 10—рукоятка шкалы для точной установки; 11—переключатель для отсчета в зрительной трубе и по лимбу; 12—маховичок наводки зрительной трубы; 13—коллиматор; 14, 15—юстировочные винты для измерительной призмы и коллиматора соответственно; 16—кнопка включения гейслеровых трубок; 17—выходной объектив осветителя со светофильтром; 18—выключатель ртутной лампы; 19—главный выключатель; 20—переключатель для смены ламп; 21—рукоятка смены светофильтров.

выделяют 6 наиболее употребительных спектральных линий, но при выключенных светофильтрах можно работать на всех остальных видимых линиях этих источников с тремя 90-градусными измерительными призмами Пульфриха и одним V-образным призмённым блоком (рис. VIII, 15). Одна из призм предназначена для измерений показателя преломления стекол в диапазоне $n_c = 1,45 \div 1,73$, а две другие — для работы с жидкостями, имеющими $n_c = 1,45 \div 1,73$ и $1,29 \div 1,60$. Призмы для жидкостей (снабженные термостатируемыми рубашками), выпускаются двух вариантов: с приклеиваемыми цилиндрическими кюветами (призмы F) и для особо агрессивных жидкостей — с кюветами, укрепленными на входной грани с помощью конического шлифа (призмы A). Для измерений жидкостей и

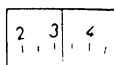
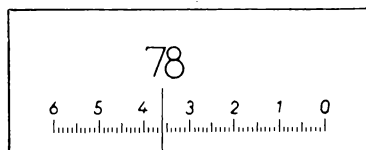


Рис. VIII, 14. Отсчетные шкалы рефрактометра PR-2 (отсчет составляет $78^{\circ}36,3'$).

дрическими кюветами (призмы F) и для особо агрессивных жидкостей — с кюветами, укрепленными на входной грани с помощью конического шлифа (призмы A). Для измерений жидкостей и

стекло в более широких пределах ($n_c = 1,29 \div 1,81$) предназначен термостатированный V-образный призмный блок, позволяющий работать с твердыми образцами, имеющими две перпендикулярные матированные плоскости шириной до 20 мм*. Попра-

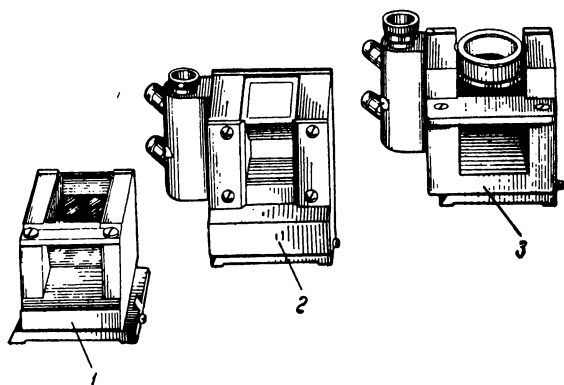


Рис. VIII, 15. Измерительные призмы рефрактометра PR-2:

1 — призма G для измерений твердых тел (не термостатируемая); 2 — V-образная призма; 3 — призма A.

вок на нулевую точку при отсчете углов не требуется, так как все призмы юстируются с помощью специального винта (рис. VIII, 13), а коллиматор (употребляемый при работе с V-образным призм-

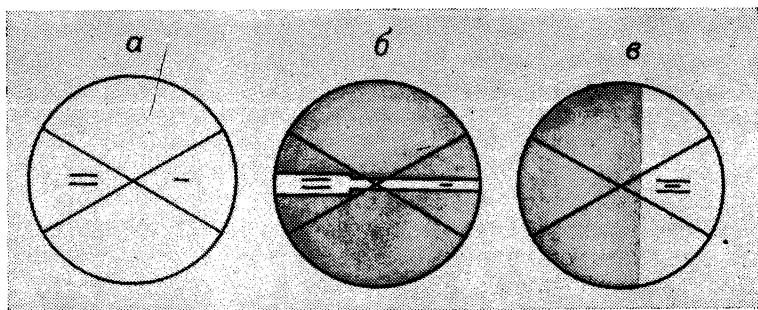


Рис. VIII, 16. Поле зрения при различных установках:

а — измерительные метки; б — установка на изображение щели; в — автоколлимационная установка.

ным блоком) также имеет юстировочное приспособление. Автоколлимационное устройство, вводимое вытягиванием специальной кнопки (рис. VIII, 13), позволяет быстро проверять положение призм во время серийных измерений,

* См. главу VI,

Визирные метки в поле зрения трубы (рис. VIII, 16) позволяют производить точную установку на границу полного внутреннего отражения (крест) или на середину изображения щели (штрихи).

Значения углов переводятся в значения показателей преломления с помощью удобных таблиц, рассчитанных для 6 длин волн (C, d, e, F, g, h). Впрочем, обеспечиваемая отсчетным устройством высокая точность измерений (порядка 10^{-5}) может быть реализована только в оптимальных условиях при температурах, близких к комнатной, так как кюветы для жидкостей не имеют надежного термостатирования и не герметизированы, что исключает возможность точной работы со смесями летучих жидкостей и при температурах до 50°C .

9. Проверка рефрактометров Пульфриха

Даже приборы, сделанные на лучших заводах, могут давать неточные результаты из-за случайных отклонений N измерительных призм от средних значений, сообщаемых заводом-изготовителем в расчетных таблицах.

Проверка рефрактометров производится измерением эталонных образцов с точно известными показателями преломления. Такими эталонами служат обычно оптические стекла или стабильные органические жидкости, показатели преломления которых тщательно измерены на гониометрах или прецизионных рефрактометрах (см. п. 10). Среди принадлежностей к рефрактометру ИРФ-23 имеется три эталонных стеклянных кубика с выгравированными на них значениями показателей преломления для проверки призм. Для более тщательной проверки рекомендован набор из пяти кубиков: ЛК6, К20, Ф6, ТФ3 и ТБФ2 [17].

Если не имеется образцов с точно измеренными показателями преломления, то в качестве эталонов используют очень чистые препараты веществ, хорошо изученных и описанных в литературе. Для проверки призмы № 1 таким эталонным веществом может служить дистиллированная вода, точные значения показателей преломления которой приведены в табл. II и III.

Для проверки других призм можно использовать наиболее доступные, легко очищаемые и стабильные вещества из числа указанных в табл. IV. Использованию этих веществ в качестве эталонов должна предшествовать их тщательнейшая очистка, с проверкой степени чистоты, точным определением температуры плавления, плотности и температуры кипения.

Каждую призму следует проверять для всех длин волн, с которыми предполагается работать.

Если при соблюдении описанных выше правил работы полученные значения n_d эталонов расходятся с истинными более чем на $1 \cdot 10^{-4}$, то, по-видимому, неточны указанные в таблицах показатели преломления N стекла призм. Ошибку ΔN можно вычислить по

формуле (VIII, 4) из экспериментальной ошибки Δn при измерении эталона:

$$N \Delta N = n \Delta n \quad (\text{VIII}, 10)$$

Определив $N \Delta N$, нетрудно будет вносить во все последующие измерения соответствующие поправки Δn , пользуясь формулой (VIII, 4):

$$\Delta n = \frac{N}{n} \Delta N$$

Для упрощения расчетов целесообразно составить дополнительную табличку поправок к расчетным таблицам, вычислив значения Δn для разных n через каждые 0,01—0,05. Разумеется, поправки Δn надо определить для каждой длины волны особо. Правильность установленных таким образом поправок следует подтвердить измерением еще нескольких эталонов с различными показателями преломления.

Следует также иметь в виду, что при работе с жидкостями источником ошибок может быть неточность прилагаемого к прибору термометра. Термометр рефрактометра должен быть сверен с нормальным лабораторным термометром погружением в термостат до нижнего конца металлической оправы.

Другой источник ошибок — неточность преломляющего угла измерительной призмы — при работе с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ на приборах известных оптических заводов можно не принимать во внимание, так как существующие весьма жесткие допуски на величину преломляющего угла обеспечивают указанную точность измерений. Однако если призмы рефрактометра были в ремонте и подвергались переполировке, то их преломляющий угол следует измерить на хорошем гониометре и при обнаружении отклонений от 90° вычислить соответствующие поправки по формуле (VII, 8). Имеются готовые таблицы этих поправок [15]. Было замечено также, что с годами преломляющий угол может слегка изменяться, так как разбухающая замазка деформирует призмы.

Проверка лимба может быть произведена с помощью эталонов углов в виде стеклянных многогранников с 4—6 полированными гранями определенных размеров [20], установленных вместо призм.

Как уже отмечалось выше, весьма совершенное отсчетное устройство ИРФ-23 позволяет значительно расширить пределы точных дифференциальных измерений и приближает этот прибор к типу прецизионных рефрактометров (ср. п. 10). Хотя заводы-изготовители гарантируют точность абсолютных измерений на ИРФ-23 только до $1 \cdot 10^{-4}$, но при аккуратной работе можно повысить точность абсолютных измерений до $(3-4) \cdot 10^{-5}$ путем тщательной сверки по многим эталонам с известными до $1 \cdot 10^{-5}$ показателями преломления. Каждую из призм следует проверить по 5—7 эталонам, охватывающим весь диапазон измеряемых на данной призме показателей преломления. Для внесения поправок с точностью до пятого знака уже нельзя пользоваться формулой (VIII, 4) или

другими аналогичными простыми формулами, не учитывающими одновременного эффекта нескольких источников ошибок. Результаты точной сверки рефрактометров ИРФ-23 лучше всего выражать в виде графиков поправок к показателям преломления как функции вычисленных значений n .

10. Прецизионный рефрактометр типа Пульфриха — Гилда

Прецизионный рефрактометр, выпущенный английской фирмой Биллингем — Стенли (рис. VIII, 17), представляет собой прибор

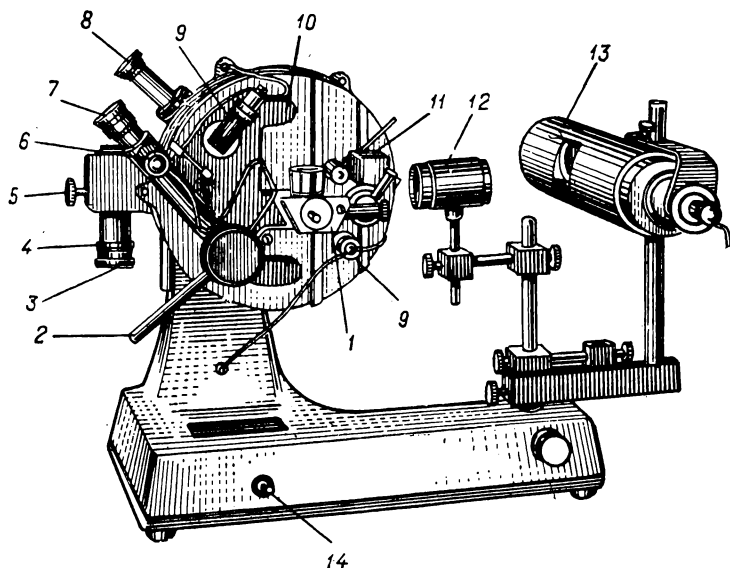


Рис. VIII, 17. Прецизионный рефрактометр типа Пульфриха — Гилда:

1 — измерительная призма; 2 — рычаг грубой наводки зрительной трубы; 3 — микрометрический винт; 4 — шкала микрометрического винта; 5 — арретир; 6 — осветитель автоколлимационного устройства; 7 — окуляр зрительной трубы; 8 — окуляр отсчетного устройства; 9 — осветители шкалы лимба; 10 — лимб с градусной шкалой; 11 — экран для регулировки ширины освещенной части поля зрения; 12 — конденсор; 13 — натриевая лампа; 14 — выключатель освещения шкалы и автоколлимации.

типа Пульфриха с рядом конструктивных усовершенствований, часть которых была предложена Гилдом [1].

Главное отличие от обычных рефрактометров Пульфриха состоит в коренном усовершенствовании конструкции измерительной призмы и способа ее установки. Прямоугольные призмы Пульфриха заменены здесь измерительными призмами с преломляющим углом 60° (рис. VIII, 18). Это позволяет непосредственно измерять на самом приборе показатель преломления стекла призмы по отношению к воздуху, чего нельзя сделать на обычных рефрактомет-

рах Пульфриха. Важное достоинство 60-градусной призмы состоит также в том, что выходящие граничные лучи более близки к нормали, чем в случае 90-градусной. Таким образом, значительно уменьшается влияние недостатков лимба и во многих случаях становится возможным употребление одного микрометра, без лимба.

Поскольку точность измерения малых показателей на данной призме ниже, чем больших, применение сильнопреломляющих призм нежелательно, и фирма выпускает три призмы ($N_D = 1,6$, 1,75 и 1,9). Призма с $N_D = 1,6$ выпускается с дифференциальной

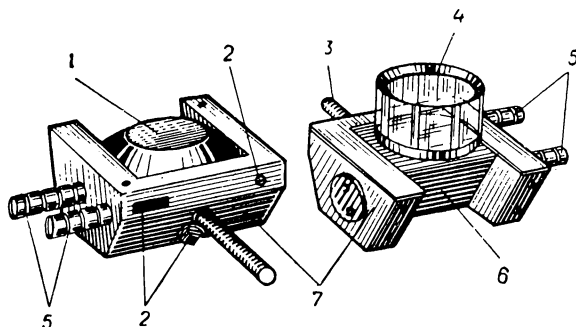


Рис. VIII, 18. Измерительные призмы прецизионного рефрактометра Пульфриха — Гилда:

1—верхняя (входная) грань; 2—опорные гнезда для регулировочных винтов; 3—винт зажимной гайки; 4—кювета для измерения жидкостей; 5—патрубки для подачи термостатирующей жидкости; 6—выходная грань; 7—металлическая поляя оправа для установки и термостатирования.

кюветой для жидкостей, позволяющей точно измерить разность показателей преломления растворов и растворителей. Кроме того, прибор может быть укомплектован V-образным призмным блоком (с коллиматором), предназначенным для сильнопреломляющих жидкостей (до $n_D = 1,95$), а также для твердых образцов, имеющих две перпендикулярные грани.

Измерениям n на описываемом рефрактометре предшествует точная установка призмы, определение ее преломляющего угла и показателя преломления N . Положение призмы относительно осей лимба и зрительной трубы можно точно регулировать специальными винтами. Кроме того, призма вместе с кронштейном, на котором она установлена, может перемещаться в горизонтальном направлении, чтобы предельный луч располагался строго по оси зрительной трубы и этим обеспечивалось более точное измерение предельного угла.

Ошибки измерения углов вследствие эксцентриситета лимба уменьшаются благодаря тому, что берут средний из отсчетов в двух диаметрально противоположных точках лимба. Отсчетная труба позволяет рассматривать оба противоположных участка лимба одновременно (рис. VIII, 19). Цена делений шкалы лимба

равна 15', секунды отсчитывают по шкале микрометрического винта 3 (рис. VIII, 17) или (в более новых приборах) кругового индикатора.

Расчеты при работе с описываемым прибором ведут по основной формуле (VII, 6), а показатель преломления стекла призмы N вычисляют по формуле (VI, 7).

После измерения α и N можно производить определения показателей преломления твердых или жидких тел в принципе так же, как на рефрактометре Пульфриха. При этом надо особенно внимательно следить за плоскопараллельностью слоя контактной жидкости при твердых образцах и точною термостатирования — при жидких. Для работы с жидкостями на призму приклеивают цилиндрическую кювету (рис. VIII, 18) и пользуются нагревательной рубашкой с термометром и отростком, погружаемым в жидкость (на рисунках не показаны).

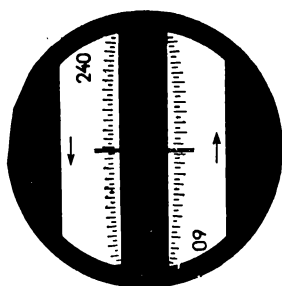


Рис. VIII, 19. Поле зрения отсчетного устройства прецизионного рефрактометра.

Стрелки указывают направление градуировки.

Если при расчетах показателей преломления пользуются логарифмами*, то целесообразен следующий порядок расчета. Сначала вычисляют угол β' (VII, 4):

$$\sin \beta' = \sin \beta / N$$

Затем вычисляют предельный угол φ (VII, 5):

$$\varphi = \alpha \pm \beta'$$

(знак плюс берут, когда выходящий граничный луч наклонен от нормали в сторону преломляющего ребра призмы, а минус — когда в противоположную сторону).

Наконец определяют n из удобного для логарифмирования основного соотношения (VII, 2):

$$n = N \sin \varphi$$

Эти расчеты и измерения требуют гораздо больше времени, чем работа на обычных рефрактометрах Пульфриха. Поэтому прецизионный рефрактометр Пульфриха — Гилда следует применять только в тех случаях, когда в нем действительно есть необходимость, а именно: при точных рефрактометрических исследованиях, для измерения показателей очень чистых эталонных препаратов и при работе со слабопреломляющими веществами ($n < 1,3$), выходящими за пределы шкал обычных рефрактометров (некоторые фтористые соединения).

* Следует применять семизначные таблицы логарифмов Вега.

Описанная модель фирмы Биллингем — Стенли имеет ряд недостатков, снижающих ее ценность, в особенности при химических исследованиях. Отсчетное устройство не свободно от ошибок вследствие параллакса и нуждается в дополнительной диафрагме. Установленный на нагревательной рубашке термометр слишком груб для работы с жидкостями и должен быть заменен более точным. Приспособления для быстрой смены источников света нет. Кювета фактически остается открытой, что делает невозможным точное измерение показателей преломления летучих смесей и жидкостей, изменяющихся на воздухе.

РЕФРАКТОМЕТРЫ ТИПА АББЕ

1. Особенности конструкции [1, 2]

Особенности рефрактометров Аббе заключаются в устройстве измерительной призмы, наличии дополнительной, так называемой *осветительной* призмы, использовании для измерений «белого» (дневного или электрического) света и в конструкции шкалы.

Прибор имеет измерительную призму из тяжелого флинта * с преломляющим углом α около 60° .

Капля измеряемой жидкости помещается на гипотенузную (входную) грань этой призмы и прижимается вспомогательной (осветительной) призмой так, что между гипотенузными гранями обеих призм остается очень тонкий (0,1—0,2 мм) слой жидкости (рис. IX, 1). Направленный на вспомо-

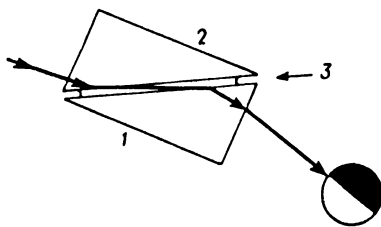


Рис. IX, 1. Схема призм рефрактометра Аббе:

1—измерительная призма; 2—осветительная призма; 3—слой исследуемой жидкости.

гательную призму свет поступает в жидкость, преломляется на границе ее с измерительной призмой, а затем на границе с воздухом и попадает в зрительную трубу. Из рис. IX, 1 видно, что при таком способе освещения жидкости нельзя получить лучи, строго скользящие по входной грани измерительной призмы. Однако, так как слой жидкости очень тонок, то наблюдаемый в такой системе граничный луч в требуемых пределах точности

соответствует предельному лучу полного внутреннего отражения **. Гипотенузная грань осветительной призмы делается матовой, чтобы наблюдению граничной линии не мешали изображения предметов, находящихся вблизи от источника света и случайно попадающих в поле зрения трубы. Сорт стекла и величина углов осветительной призмы не имеют значения.

Измерительная и осветительная призмы вмонтированы в полые металлические рубашки (*камеры*), по которым может циркулировать термостатирующая вода. Наружные поверхности камер, соприкасающиеся при работе с измеряемой жидкостью, имеют антикоррозионное покрытие (никелевое, золотое или палладиевое). Камеры соединены шарниром и образуют вместе *призменный*

* С целью расширения пределов измерений и повышения устойчивости к действию химических реагентов было рекомендовано применение в призменных блоках Аббе специальных сортов сильнопреломляющих бесвинцовых стекол [19, 20].

** О величине возникающих из-за этого «эффекта экранирования» ошибок см. [3] и [17].

блок — важнейшую деталь рефрактометров Аббе. Призмный блок Аббе представляет собой остроумную конструкцию, обеспечивающую точные измерения и надежное термостатирование при весьма малых количествах жидкостей (0,05 мл).

Другая существенная особенность рефрактометра Аббе состоит в использовании для измерений *белого* света. При наблюдении полного внутреннего отражения в белом свете вследствие дисперсии вместо резкой границы светотени получается размытая радужная спектральная полоса. Для устранения этого эффекта служит *компенсатор дисперсии*, устанавливаемый перед объективом зрительной трубы.

Основная деталь компенсатора — так называемая призма прямого видения, или *призма Амичи*. Призма Амичи — сложная, она склеена из трех призм (рис. IX, 2): двух крайних из крона и средней из флинта. Эти призмы подобраны с таким расчетом, чтобы желтые лучи D проходили через всю систему призм, не изменяя своего направления. При этом лучи красного конца спектра отклоняются на некоторый угол в сторону от направления желтых лучей, а зеленые, синие и фиолетовые лучи — в противоположную сторону на различные углы в зависимости от длины волны.

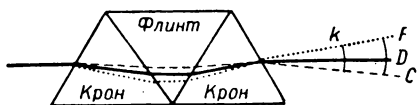


Рис. IX, 2. Призма Амичи.

Принцип действия компенсатора сводится к следующему. Из призмного блока Аббе лучи разного цвета выходят под разными углами, зависящими от соотношения показателей преломления исследуемой жидкости и измерительной призмы (n_λ и N_λ). Разность между углами выхода красных (C) и голубых (F) лучей, называемая *угловой дисперсией* $\Delta\beta$, будет для разных образцов различна. Если на пути выходящего из измерительной призмы пучка цветных лучей установить призму Амичи таким образом, чтобы ее угловая дисперсия (k на рис. IX, 2) была равна по величине и противоположна по знаку угловой дисперсии $\Delta\beta$, то суммарная дисперсия системы блок — компенсатор будет равна нулю. При этом пучок цветных лучей соберется в белый луч, направление которого совпадет с направлением желтого граничного луча D . Линия полного внутреннего отражения представится в этом случае в виде резкой границы между светлой и темной частями поля зрения, причем положение границы будет соответствовать предельному лучу D , хотя для освещения применялся белый свет.

Компенсатор дисперсии универсальных рефрактометров Аббе состоит из двух совершенно одинаковых призм Амичи, вмонтированных в оправы с коническими шестернями 1, 2 (рис. IX, 3). Шестерни призм сцеплены с третьей конической шестерней 3, вращаемой маховичком 4 (рис. IX, 3). При вращении маховичка верхняя шестерня 1 повернется вместе с верхней призмой Амичи на некоторый угол γ вокруг вертикальной оси, совпадающей с осью

зрительной трубы. В это же время нижняя шестерня 2 повернется вместе со своей призмой на такой же угол в противоположном направлении. Суммарная угловая дисперсия компенсатора $\Delta\beta$ при таком вращении призмы Амичи будет изменяться, складываясь из дисперсий призм k по правилу сложения векторов (рис. IX, 4) и пробегая все значения от $+2k$ до $-2k$:

$$\Delta\beta = 2k \cos \gamma \quad (\text{IX, 1})$$

Из этой формулы видно, что при полном обороте призмы компенсатора его угловая дисперсия $\Delta\beta$ дважды пройдет через одно

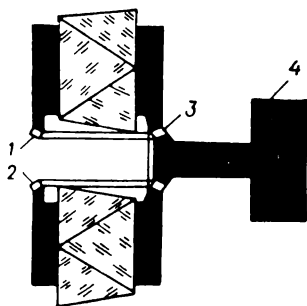


Рис. IX, 3. Схема устройства компенсатора дисперсии:

1 — коническая шестерня верхней призмы Амичи; 2 — то же нижней призмы Амичи; 3 — коническая шестерня маховичка; 4 — маховичок компенсатора.

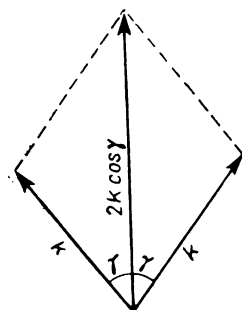


Рис. IX, 4. Сложение угловой дисперсии призм компенсатора при их повороте.

и то же значение: один раз при угле γ , а другой — при $360^\circ - \gamma$. Таким образом, компенсация дисперсии призмленного блока Аббе (обесцвечивание граничной линии) будет достигаться при двух положениях компенсатора.

Шкала рефрактометров Аббе градуируется непосредственно в значениях показателя преломления n_D . Необходимость каких-либо вычислений поэтому отпадает, и вся процедура измерений занимает несколько минут.

Классическая модель рефрактометра Аббе, изображенная на рис. IX, 5, выпускалась около ста лет с незначительными конструктивными изменениями. Большое число этих приборов используется и в современных лабораториях, несмотря на появление описываемых ниже более совершенных модификаций. Удобство работы на рефрактометрах этого типа, большой диапазон измеряемых показателей преломления (от 1,3 до 1,7 и даже до 1,85), малый расход исследуемых жидкостей и быстрота измерений при достаточно высокой точности [до $(1-2) \cdot 10^{-4}$] обеспечили рефрактометрам Аббе очень широкое распространение*.

* См. В. Небе. 100-летие рефрактометра Эрнста Аббе, Иенское обозрение, 14, 211, 1969.

Из недостатков этого типа рефрактометров можно отметить невысокую точность измерений дисперсии (см. п. 6), неудобство работы с очень летучими жидкостями и необходимость всесторонней

Рис. IX, 5. Рефрактометр Аббе:

проверки компенсатора и шкалы для обеспечения указанной выше точности измерений.

Рефрактометр устанавливают перед окном или 50—100-ваттной электрической лампой. Одну-две капли исследуемой жидкости помещают между призмами рефрактометра с помощью пипетки. Это можно сделать тремя способами:

нее каплю жидкости; затем закрыть блок и повернуть его в рабочее положение *;

3) приоткрыв блок, поместить на нижнюю (осветительную) призму каплю жидкости и быстро закрыть ее.

Первый способ хорош для летучих, маловязких жидкостей, но требует обычно больше одной-двух капель. При малом количестве образца лучше применять второй или третий способы.

Работа с жидкостями требует обязательного термостатирования с точностью до $\pm 0,1-0,2^\circ$, для чего через рубашки призм пропускают воду (или другую жидкость) постоянной температуры от циркуляционного термостата **.

Вращая маховичок алидады 8 (рис. IX, 5), наводят трубу на границу света и тени ^{3*}. Поворотом зеркала 11 добиваются наилучшей освещенности поля зрения и устанавливают окуляр на отчетливую видимость визирного креста. Затем, вращая маховичок компенсатора 3, добиваются уничтожения окраски граничной линии. Маховичком алидады точно устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей и производят отсчет по шкале n_D , пользуясь лупой 5 ^{4*}.

Цена наименьшего деления шкалы n_D составляет 0,001 ^{5*}. Четвертый знак (десятичные доли) оценивается на глаз по положению визирного штриха алидады, причем опытный экспериментатор без труда воспроизводит свои отсчеты с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$.

По окончании отсчетов открывают призмный блок и вытирают рабочие поверхности камер и призм чистой мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой. Полированную грань измерительной призмы надо вытирать очень осторожно, *не нажимая на нее*, чтобы не повредить полировку. Затем призмы промывают спиртом или эфиром, вводя несколько капель его в блок так же, как измеряемую жидкость. После промывки призмы вновь вытирают и оставляют блок на некоторое время открытым для просушки.

На рефрактометре Аббе можно также производить измерения показателей преломления полупрозрачных и темноокрашенных образцов, работая в *отраженном свете*. Для этого свет направляют не в осветительную призму, а в специальное окно 9 измерительной призмы, сняв предварительно с него крышку 12 (рис. IX, 5). При работе в отраженном свете контраст между светлой и темной частью поля зрения гораздо меньше и видимость границы хуже.

* В некоторых модификациях рефрактометра Аббе (ИРФ-22, РЛ) измерительная призма всегда располагается под осветительной и переворачивать блок нет надобности. В этом случае третий способ введения жидкости отпадает.

** См. предыдущую главу.

^{3*} Если поле зрения остается темным при всех положениях алидады, то это указывает на плохое заполнение пространства между призмами измеряемой жидкостью и последнюю надо ввести вновь.

^{4*} Предварительно следует винтообразным перемещением лупы в гнезде фокусировать шкалу и добиться хорошей освещенности последней.

^{5*} У некоторых современных моделей — 0,0005.

Значительного улучшения контраста можно достигнуть, применяя поляризованный свет (см. п. 5).

Исследование легко окисляющихся или гидролизующихся веществ рекомендуется производить на рефрактометре, помещенном в специальную камеру из полистирола для работы в инертной атмосфере, измерения выполняются через прозрачную верхнюю крышку камеры [14].

3. Измерения при высоких и низких температурах

Условия термостатирования тонкого слоя жидкости, заключенного между камерами призм рефрактометра Аббе, лучше, чем в рефрактометре Пульфриха. Поэтому рефрактометр Аббе можно применять в более широком интервале температур (примерно от -100 до $+100^{\circ}\text{C}$) и измерять показатели преломления расплавленных твердых тел и низкокипящих жидкостей*.

Измерения при повышенных температурах от 40 до 80 — 100°C часто производятся при исследовании жиров и анализе парафина. Для работы при максимальной температуре 100°C требуется дополнительная термоизоляция призмennого блока пробковыми пластинами и установка рефрактометра по эталонам с известными n_D (гексадекан, *цис*-декалин). Термостатирование в этом случае просто осуществляется пропусканием через рубашки призм водяного пара [5].

Если необходимо работать при температурах, которые значительно ниже комнатной, то следует принять меры против запотевания входного и особенно выходного окон призмennого блока. Для этого окна прикрываются покровными стеклами (от микроскопа), укрепляемыми вазелином на стенках камер. Под стекла кладут крупинки хлористого кальция, а снаружи стекла смачивают спиртом. Термостатирование при низких температурах может быть достигнуто пропусканием в рубашки призм изобутана, метилового эфира или пропана, кипящих в замкнутой системе под регулируемым давлением [4].

При температурах до -60°C удобнее всего работать с циркуляционными термостатами, имеющими внешние «аккумуляторы холода» (например, с упомянутым в предыдущей главе термостатом Вобзера). При еще более низких температурах (до -120°C) в рубашки призм, снабженные дополнительной толстой термоизоляцией, подается сухой сжатый воздух, охлажденный жидким воздухом [15].

Шкала показателей преломления n_D рассчитывается для стандартной температуры (обычно 20°C). Если измерения производятся при иных температурах и требуются точные значения n_D^t ,

* Некоторые модели допускают нагревание призм до 200°C (при одновременном охлаждении корпуса). Имеется сообщение о специальном приборе, работающем до 380°C [21].

то к отсчету по шкале n_D нужно ввести поправку на температуру. При не очень большом отличии рабочей температуры t от стандартной t_0 поправки к показаниям шкалы можно вычислять по формуле:

$$\Delta n \approx 0,87 (t - t_0) \Delta n_D / \Delta t \quad (\text{IX}, 2)$$

где $\Delta n_D / \Delta t$ — температурный коэффициент показателя преломления стекла измерительной призмы*.

Приняв для тяжелого флинта, из которого изготовлены призмы Аббе, среднее значение $\Delta n_D / \Delta t = 0,084 \cdot 10^{-4}$, получим:

$$\Delta n \approx 0,073 (t - t_0) \cdot 10^{-4} \quad (\text{IX}, 3)$$

Из этой формулы видно, что на рефрактометре, калиброванном при 20°C , можно производить измерения при $15\text{—}25^\circ\text{C}$, пренебрегая температурными поправками к шкале n_D . При температурах $5\text{—}15^\circ\text{C}$ отсчет по шкале надо уменьшить на $1 \cdot 10^{-4}$, а при температурах $25\text{—}35^\circ\text{C}$ — увеличить на $1 \cdot 10^{-4}$. Точный учет температурных поправок Δn затруднителен, так как их величина зависит не только от температурного коэффициента стекла призмы $\Delta n_D / \Delta t$, но также от дисперсии вещества и призмы и от температуры компенсатора.

Фирма Хильгер рекомендует вычислять температурные поправки к показаниям шкал своих рефрактометров по формуле:

$$\Delta n = r_1 (t_1 - 20) + r_2 Z (t_2 - 20) \quad (\text{IX}, 4)$$

где t_1 — температура призмного блока (в $^\circ\text{C}$); t_2 — температура компенсатора, определяемая вспомогательным термометром, шарик которого прикладывается снаружи к компенсатору; Z — отсчет по шкале компенсатора; r_1 и r_2 — зависящие от показателя преломления образца коэффициенты, значения которых следующие:

n_D	$r_1 \cdot 10^5$	$r_2 \cdot 10^5$
1,30	0,68	0,0624
1,40	0,67	0,0556
1,50	0,67	0,0472
1,60	0,67	0,0364
1,70	0,70	0,0184

Для точных измерений при высоких или низких температурах лучше всего найти поправки к шкале n_D эмпирически, по эталонам с точно известными n_D^t . С другой стороны, если величины n_D^t используются только для идентификации и анализа, то можно вообще не вносить температурной поправки, приводя неисправленные значения n_D^t . Во всяком случае, следует указать, вносилась ли температурная поправка и каким именно способом.

* Формула (IX, 2) получается упрощением основной формулы (VII, 7). Угол β в рефрактометрах Аббе обычно не выходит за пределы $\pm 25^\circ$, так что членом $\sin^2 \beta$ в (VII, 7) можно пренебречь. Коэффициент $0,87 \approx \sin \alpha$.

4. Работа с малыми количествами жидкостей

Объем жидкости, необходимый для измерений на обычном рефрактометре Аббе (около 0,05 мм), можно в несколько раз уменьшить, помещая в пространство между призмами кусочек папиросной бумаги размером 10×15 мм.

Дальнейшего уменьшения объема жидкого образца (примерно до 1 мм³) можно достигнуть применением специального вкладыша из металлической фольги с окном из папиросной бумаги [6]. На рис. IX, 6 показаны отдельные стадии изготовления такого вкладыша. В пластинке из оловянной или алюминиевой фольги толщиной 0,08 мм и размером 10×10 мм делают два параллельных

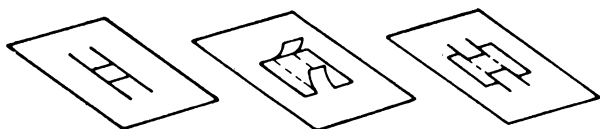


Рис. IX, 6. Изготовление вкладыша для работы с малыми количествами жидкостей.

прореза длиной 5 мм на расстоянии 2 мм. Вырезают прямоугольник длиной 3 мм, а остающиеся концы отгибают (см. рис. IX, 6 в середине), вставляют кусочек папиросной бумаги 3×4 мм и закрепляют его, прижимая концы фольги вниз. Затем полученный вкладыш спрессовывают до абсолютной гладкости.

Для измерений вкладыш кладут на середину нижней (осветительной) призмы, наносят на него микрокаплю образца и закрывают блок, поворачивая рефрактометр и стараясь сохранять при этом нижнюю призму в горизонтальном положении. Освещенность поля зрения при работе с вкладышем уменьшается, но все же достаточна для измерений.

После измерений вкладыш вынимают и промывают эфиром.

5. Измерение показателей преломления твердых тел и пластиков [7, 8]

При работе в проходящем свете к твердому образцу предъявляются примерно такие же требования, как при измерениях на рефрактометре Пульфриха (гл. VIII, п. 5). Размер тщательно отполированной грани образца должен быть приблизительно $10 \times \times 20$ мм, а толщина не менее 1 мм*.

Вторая (меньшая) грань образца, перпендикулярная к первой, может быть и не полированной. При помощи капли бромнафталина (или другой сильно преломляющей жидкости) укрепляют

* Возможна работа и с неполированными образцами, но тогда надо подбирать контактную жидкость с показателем преломления, близким к образцу [22].

образец полированной гранью на входной грани измерительной призмы так, чтобы вторая грань образца была обращена вниз (рис. IX, 7). Ребро между перпендикулярными рабочими гранями образца должно быть параллельно ребрам призмы и расположено как можно ближе к удаленному от зрительной трубы краю призмы. Важно, чтобы перед образцом не выступал избыток контактной жидкости. Поверхность камеры осветительной призмы используют как отражатель, направляя свет на образец. В этом несколько неудобном положении рефрактометра (рис. IX, 7) и производятся измерения*.

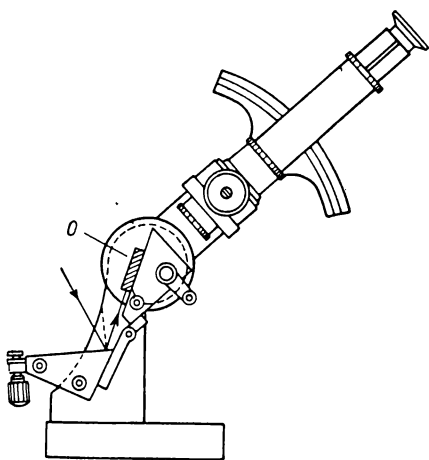


Рис. IX, 7. Положение рефрактометра Аббе при измерении показателей преломления твердых тел в проходящем свете.

Ахроматизация границы, установка на нее креста и отсчеты производятся совершенно так же, как при работе с жидкостями. Измерения ведут при комнатной температуре, без термостатирования.

Для работы в отраженном свете твердый образец может иметь только одну плоскую грань. В этом случае свет направляют через специальное окно измерительной призмы, а осветительной призмой совсем не пользуются.

К работе в отраженном свете часто прибегают также при измерениях показателей преломления прозрачных тугоплавких смол и пластиков.

Гладкую поверхность материала в этом случае получают двумя путями:

1) расплавляют вещество, наносят его на поверхность плоскопараллельной стеклянной пластинки с показателем преломления, превышающим n_D вещества, а затем охлаждают расплав;

2) раствор вещества (например, каучука) в летучем растворителе испаряют с поверхности стеклянной пластинки до полного удаления растворителя.

Пластинку со слоем исследуемого вещества устанавливают свободной поверхностью на измерительную призму (при помощи бромнафталина или другой контактной жидкости) и производят измерения в отраженном свете.

Для многих смол с $n_D < 1,51—1,52$ в качестве вспомогательных пластинок можно использовать обычные покровные стекла от микроскопов. Чтобы устранить возможную ошибку из-за нестругой

* В модификациях рефрактометра Аббе с расположенной внизу измерительной призмой (рефрактометры Оптон, ИРФ-22, РЛ) это неудобство отпадает и прибор находится в таком же положении, как при работе с жидкостями.

параллельности пластинки, надо сделать два отсчета n_D , повернув после первого отсчета пластинку на 180° .

Полужидкие и легко размягчающиеся материалы можно наносить непосредственно на измерительную призму. Мягкие образцы каучука приводят в оптический контакт с призмой, просто прижимая их рукой; более твердые каучуки предварительно вальцуют. При работе с твердыми и полужидкими образцами в отраженном свете осветительная призма не используется и остается открытой.

Контраст между светлой и темной частями поля зрения в отраженном свете уменьшается с уменьшением толщины образца. При тонких пленках он часто настолько слаб, что трудно найти границу. Значительное увеличение контраста можно получить, работая в поляризованном свете. Для этого между источником света и измерительной призмой помещают поляризатор так, чтобы плоскость поляризации составила 45° с плоскостью главного сечения призмы*, а над окуляром устанавливают скрещенный с поляризатором анализатор**. Этим часто достигается поразительное увеличение контраста, причем освещенность полей обращается.

Следует иметь в виду, что измеряемый на рефрактометрах Аббе показатель преломления твердых тел относится только к слоям, непосредственно примыкающим ко входной грани призмы. При исследовании полипропилена было показано, что гомогенны лишь очень тонкие пленки толщиной менее 270 мкм [26].

6. Измерение дисперсии при помощи компенсатора

Угловая дисперсия $\Delta\beta$ выходящих из измерительной призмы граничных лучей связана с дисперсией вещества и призмы формулой, которую можно получить, дифференцируя и комбинируя соотношения (VII, 3—4 и 5):

$$\Delta\beta = \frac{\Delta n \cos \beta' - \Delta N \sin \alpha}{\cos \beta \cos \varphi} \quad (\text{IX, 5})$$

где $\Delta\beta$ — угол между выходящими из призмы граничными лучами двух близких длин волн (в радианах); Δn и ΔN — частные дисперсии вещества и призмы для этих длин волн. Обозначения углов те же, что на рис. VII, 3.

Решая уравнение (IX, 5) относительно Δn , получим:

$$\Delta n = \frac{\cos \beta \cos \varphi}{\cos \beta'} \Delta\beta + \frac{\sin \alpha}{\cos \beta'} \Delta N \quad (\text{IX, 6})$$

Вводя обозначения $\frac{\sin \alpha}{\cos \beta'} \Delta N = A$ и $\frac{\cos \beta \cos \varphi}{\cos \beta'} = B'$, можно написать:

$$\Delta n = A + B' \Delta\beta \quad (\text{IX, 7})$$

* Т. е. с плоскостью, перпендикулярной к преломляющему ребру.

** Удобен анализатор от поляризационного микроскопа.

Величины A и B' зависят от показателей преломления призмы и вещества. Эту зависимость можно выявить, выразив величины $\cos \varphi$ и $\cos \beta'$ через N и n с помощью соотношений (VII, 3—5). Пропустив необходимые преобразования*, получим:

$$A = \frac{N \sin \alpha \Delta N}{G} \quad (\text{IX, 8})$$

и

$$B' = \frac{\sqrt{(N^2 - n^2)(1 - N^2 + G^2)}}{G} \quad (\text{IX, 9})$$

где

$$G = n \sin \alpha + \sqrt{N^2 - n^2} \cos \alpha \quad (\text{IX, 10})$$

Когда вращением компенсатора уничтожена цветная кайма граничной линии, угловая дисперсия компенсатора равна общей угловой дисперсии измерительной призмы и исследуемого образца ($\Delta \beta$). Подставляя значение $\Delta \beta$ из (IX, 1) в (IX, 7), получаем:

$$\Delta n = A + 2kB' \cos \gamma \quad (\text{IX, 11})$$

Обозначив $2kB' = B$ и $\cos \gamma = \sigma$, получим основную формулу для измерения дисперсии компенсатором рефрактометра Аббе:

$$\Delta n = A + B\sigma \quad (\text{IX, 12})$$

Таким образом, измерение дисперсии на рефрактометре Аббе сводится к определению угла поворота компенсатора (γ), при котором граничная линия бесцветна. Для этого требуется лишь отметить показания Z шкалы компенсатора (2 на рис. IX, 5) после отсчета по шкале n_D .

Необходимые для вычисления средней дисперсии значения функций A , B и σ даются в прилагаемых к рефрактометрам *дисперсионных таблицах* или номограммах. Для приборов, к которым дисперсионные таблицы не прилагаются, они могут быть рассчитаны самим экспериментатором по формулам (IX, 8—10), после того как величины α , N , ΔN и k измерены или получены их значения от завода-изготовителя.

При расчетах по формуле (IX, 12) следует обращать внимание на знак величины σ , который может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от дисперсии вещества**.

Метод измерения дисперсии при помощи компенсатора Аббе легкий и прост, но может давать надежные и достаточно точные результаты (до 1—2%) только в руках опытного экспериментатора на тщательно проверенном или специально калиброванном приборе.

* Подробный вывод имеется в статье Додда [9].

** В отечественных и немецких приборах с равномерной шкалой компенсатора σ положительны для отсчетов по шкале $Z > 30$ и отрицательны при $Z < 30$. У английских рефрактометров фирмы Хильгер шкала компенсатора имеет неравномерные деления, пропорциональные σ , с указанием их знака.

Чтобы уменьшить случайные ошибки в измерении угла поворота компенсатора, обесцвечивание граничной линии и отсчет по шкале компенсатора следует повторить 10 раз и взять среднее значение Z . Каждый раз надо внимательно оценивать окраску граничной линии, устанавливая компенсатор колебательными движениями маховичка 3 (рис. IX, 5) попеременно на красноватую и на синеватую кайму и постепенно уменьшая амплитуду колебаний, пока не будет достигнуто наилучшее обесцвечивание. Из 10 определений 5 надо сделать, вращая компенсатор в одну сторону от нулевого положения, и 5 — вращая в противоположную (т. е. при втором положении компенсации). В таком случае среднее значение Z будет свободно от возможной систематической ошибки вследствие неточности установки шкалы компенсатора*.

Хорошо тренированный наблюдатель с нормальным цветным зрением может добиться *воспроизводимости* полученных описанным методом значений средней дисперсии до 0,0001—0,0002. Однако *точность* результатов может быть значительно ниже из-за разного рода систематических ошибок, поддающихся, впрочем, выявлению и учету [3, 9, 11].

При обычной методике измерений дисперсии с помощью компенсатора и серийных дисперсионных таблиц возможны систематические ошибки трех видов: 1) инструментальные ошибки, связанные с качеством изготовления данного экземпляра рефрактометра; 2) субъективные ошибки, зависящие от особенностей цветоощущения экспериментатора; 3) ошибки, обусловленные природой применяемого источника «белого» света.

Инструментальные ошибки вызываются несоответствием оптических данных отдельных экземпляров рефрактометров прилагаемым к ним серийным дисперсионным таблицам. Это может быть связано как с неточным изготовлением деталей рефрактометра (в особенности призм компенсатора), так и с неправильным их монтажом. В частности, причиной несоответствия фактической величины B указываемому в дисперсионных таблицах значению ее может быть неправильная установка компенсатора. Схема действия компенсатора, показанная на рис. IX, 4, предполагает, что при $\gamma = 0$ плоскости главных сечений призм Амичи не только совпадают друг с другом, но и совпадают с плоскостью главного сечения измерительной призмы. Однако если компенсатор установлен небрежно, то при $\gamma = 0$ призмы Амичи образуют некоторый угол $\gamma' \neq 0$ с плоскостью главного сечения измерительной призмы. Тогда максимальная угловая дисперсия компенсатора в этой плоскости составит не $2k$, а $2k \cos \gamma'$ и эффективная величина B будет равна $B \cos \gamma'$, т. е. меньше указанной в таблицах.

В литературе описаны случаи, когда неточное изготовление рефрактометров Аббе приводило к ошибкам в измерении дисперсии

* При правильной установке шкалы компенсатора показания ее должны быть для обоих положений компенсации совершенно одинаковы; часто, однако, наблюдается некоторое расхождение.

до нескольких десятков процентов. Впрочем, столь значительные инструментальные ошибки, по-видимому, встречаются редко.

Субъективные ошибки возникают из-за невозможности одновременной совершенно полной компенсации частных дисперсий для любых длин волн. По этой причине граничная линия полного внутреннего отражения в рефрактометре Аббе не бывает совершенно бесцветной. Между светлой и темной частями поля зрения даже при наилучшем положении компенсатора наблюдается *вторичный спектр* в виде слабого цветного оттенка. Разные наблюдатели в зависимости от личного опыта (привычки) и особенностей их цветоощущения по-разному интерпретируют слабую окраску граничной линии и считают ее бесцветной при несколько различных положениях компенсатора (разных цветах вторичного спектра). При этом каждый из наблюдателей обычно хорошо воспроизводит свою установку компенсатора, а бесцветную по мнению других наблюдателей граничную линию считает красной или синей. По данным автора, расхождения между результатами разных наблюдателей при измерениях в одинаковых условиях систематичны и могут составлять 0,0002—0,0005 единиц разности $n_F - n_C$.

Влияние природы источника света. При измерениях на рефрактометре Аббе пользуются дневным светом или светом электрической лампы накаливания. Для показателей преломления n_D с обоими источниками света получаются одинаковые числа, однако результаты измерения средней дисперсии существенно зависят от распределения энергии в спектре «белого» света.

В дневном свете, более богатом синими лучами, чем свет электролампы, граничная линия кажется бесцветной при более «синем» положении компенсатора. Результаты измерений дисперсии в дневном свете получаются поэтому более высокими, чем результаты, получаемые тем же лицом на том же приборе в электрическом свете. Согласно наблюдениям автора, расхождения результатов измерений средней дисперсии в дневном и электрическом свете приблизительно постоянны и составляют около 0,0003.

Охарактеризованные выше источники ошибок при составлении дисперсионных таблиц не учитываются и даже не упоминаются в прилагаемых к приборам брошюрах-инструкциях. Поэтому, прежде чем пользоваться компенсатором для измерений дисперсии, совершенно необходимо определить величину систематических ошибок у данного инструмента и наблюдателя и проверить пригодность самого наблюдателя для этих измерений (измерять дисперсию компенсатором Аббе могут только лица с нормальным цветовым зрением).

Наблюдатель должен определить для каких-либо образцов средние значения показаний шкалы компенсатора Z в соответствии с описанной выше методикой. При повторных определениях с тем же образцом $Z_{\text{средн}}$ должно воспроизводиться с точностью до $\pm 0,05$. Если даже после некоторой тренировки наблюдатель не в состоянии воспроизводить собственные отсчеты по шкале компен-

сатора с указанной точностью, — он не обладает достаточно острым цветным зрением и не может производить точные измерения дисперсии компенсатором.

Для установления величины систематических ошибок при измерении дисперсии в данных условиях (один и тот же наблюдатель, рефрактометр и источник света) надо измерить дисперсию нескольких (5—7) эталонных образцов с точно известной величиной $n_F - n_C$. Серия эталонов должна охватывать максимальный диапазон дисперсий и включать образцы, сильно отличающиеся по n_D при близкой средней дисперсии. В зависимости от имеющихся возможностей пользуются или образцами жидкостей и стекол, дисперсия которых точно измерена рефрактометром Пульфриха, или же чистыми препаратами, для которых имеются надежные литературные данные по дисперсии (табл. IV).

Результаты измерений эталонов сравнивают с истинными значениями $n_F - n_C$. На хороших рефрактометрах величина расхождений найденных и истинных значений дисперсии невелика (менее 0,001) и обычно приблизительно постоянна. В этом случае достаточно в получаемые с помощью дисперсионных таблиц результаты вносить постоянную эмпирическую поправку, найденную измерением эталонов и свойственную данному наблюдателю на данном приборе. Если обнаруженные небольшие расхождения непостоянны и показывают явную зависимость от дисперсии вещества, то следует построить график поправок как функции σ (в простейшем случае прямая линия). Если же обнаружится полная непригодность дисперсионных таблиц (ошибки в несколько десятков процентов), то рефрактометр для измерений дисперсии следует специально калибровать [9]. При необходимости калибровать компенсатор для дисперсионметрического анализа углеводородных смесей лучше воспользоваться способом калибровки по эталонным углеводородным смесям [12].

Рефрактометры типа Аббе можно также приспособить для измерений показателей преломления иных длин волн, кроме линии D , если применить интенсивный источник линейчатого спектра (например, ртутную лампу) и наводить трубу последовательно на границы получающихся при таком освещении резко очерченных цветных полос. При этом можно или воспользоваться компенсатором для большего разделения границ [9], или же снять компенсатор. * В первом случае для определения n_λ нужно построить специальные графики поправок к шкале рефрактометра (Додд). Во втором случае необходимые поправки к шкале n_D можно вычислить по формуле (VII, 7), зная преломляющий угол призмы α , ее N_D и $\Delta N = N_\lambda - N_D$. Рат [10] составил подробные таблицы этих поправок для измерения дисперсии без применения компенсатора

* Можно также выключить компенсатор из оптической схемы прибора, установив его на нулевую угловую дисперсию ($Z = 30$).

на рефрактометрах Аббе заводов Цейсс (в Иене) и Оптон (в Оберкохене). Точность измерения n_λ без компенсатора с применением таблицы поправок такая же, как для n_D , т. е. $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

7. Установка и проверка рефрактометров Аббе

Прежде чем установить прибор на правильные показания и проверить шкалу n_D , необходимо произвести проверку правильности изготовления компенсатора дисперсии*. Для этого помещают каплю воды между призмами и освещают блок белым светом. Вращая компенсатор, добиваются обесцвечивания граничной линии, наводят на нее визирный крест трубы и производят отсчет по шкале n_D . Далее, продолжая вращать компенсатор, приходят ко

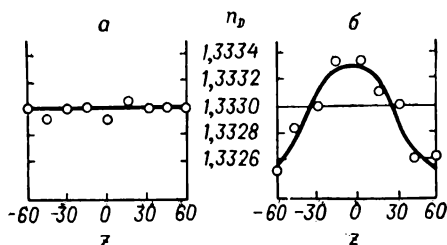


Рис. IX, 8. Проверка компенсатора дисперсии в натриевом свете:

а — хороший компенсатор; б — плохой компенсатор;

второму положению компенсации дисперсии, вновь устанавливают крест на границу и отсчитывают n_D . Отсчеты n_D при обоих положениях компенсатора должны совпасть с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$. Более значительное расхождение свидетельствует о том, что призмы компенсатора имеют *пирамидальную ошибку***.

В последнем случае для получения правильных значений показателей преломления необ-

ходимо все определения производить при обоих положениях компенсатора и брать среднее значение n_D .

Далее необходимо проверить компенсатор на *призматическую ошибку* (отклонение желтых лучей в плоскости, перпендикулярной к преломляющим ребрам призм Амичи). Для этого переносят рефрактометр в затемненное помещение и освещают его монохроматическим желтым натриевым светом. Затем определяют n_D воды при *нескольких положениях компенсатора*, например, устанавливая шкалу компенсатора последовательно на 0, 15, 30, 45, 60, —45, —30, —15^{3*}. Если призмы компенсатора изготовлены правильно и не отклоняют желтые лучи натрия, то при любом положении компенсатора отсчет по шкале n_D будет одним и тем же. В противном случае кривая $n_D - Z$ ^{4*} будет иметь синусоидальную форму (рис. IX, 8, б). Пользуясь этой кривой, можно вносить поправку на отклонение желтых лучей компенсатором при работе с белым светом. Однако если есть возможность постоянно пользо-

* О погрешностях, связанных с компенсатором см. [23].

** Т. е. имеют форму усеченной пирамиды и отклоняют лучи в плоскости, параллельной их преломляющим ребрам.

^{3*} Показания одной половины шкалы компенсатора условно считают положительными, а другой — отрицательными.

^{4*} Z — отсчет по шкале компенсатора.

ваться натриевой лампой, то плохой компенсатор лучше просто снять с прибора и работать в монохроматическом свете. Можно также не снимать компенсатора, а установить его в некоторое определенное положение (например, $Z = 0$) и не изменять этого положения при всей последующей работе в натриевом свете.

После проверки компенсатора устанавливают прибор на правильные показания. Установка рефрактометра Аббе и его проверка могут производиться как по твердым эталонам (*юстировочным пластинкам*), так и по жидкостям с точно известными n_D . При этом надо иметь в виду, что из-за неточности монтажа осветительной призмы условие наблюдения скользящего луча может соблюдаться не всегда достаточно точно. При измерении же твердых тел, когда осветительной призмой не пользуются, наблюдается строго скользящий луч. Вследствие этого рефрактометр Аббе с упомянутым дефектом осветительной призмы будет давать несколько различные показания для жидкого и твердого образцов с одинаковыми показателями преломления.

Из сказанного следует, что для точных измерений с твердыми телами рефрактометр Аббе лучше устанавливать и проверять по твердым эталонам, а для точной работы с жидкостями — по эталонным жидкостям. В последнем случае все операции надо производить при тщательном термостатировании и стандартной температуре.

Чтобы юстировать (установить на правильные показания) рефрактометр Аббе, помещают в него эталонный образец и устанавливают визирный штрих шкалы n_D точно на значение n_D^{20} эталона. Затем наблюдают в трубу граничную линию. Если крест окажется смещенным относительно границы, то устанавливают его на границу при помощи прилагаемого к прибору ключа (или отвертки). Для этого вставляют ключ в гнездо на корпусе зрительной трубы и осторожно вращают его до совмещения перекрестья с граничной линией.

После установки рефрактометра надо проверить правильность его показаний в нескольких местах шкалы n_D , удаленных от n_D эталона, по которому устанавливался рефрактометр. Измерив n_D^{20} нескольких подходящих эталонов, сравнивают полученные значения с истинными n_D^{20} и, в случае необходимости, составляют таблицу (или график) поправок.

Если рефрактометр имеет плохой компенсатор, то надо также учитывать упомянутую выше поправку на отклонение желтых лучей компенсатором.

8. Некоторые варианты основной модели рефрактометра Аббе. Рефрактометр ИРФ-22

Описанная выше типичная модель рефрактометра Аббе выпускалась многими предприятиями в различных странах с незначительными конструктивными вариациями. К приборам этого вида

принадлежит и рефрактометр РЛУ Киевского завода аналитических приборов.

Измерительная призма РЛУ имеет преломляющий угол $\alpha = 58^\circ 46'$; изготовлена она из стекла ТФ5. Оправы призм никелированные и допускают работу со щелочными и слабокислыми жидкостями. Приборы разных годов изготовления имеют компенсаторы с несколько различной угловой дисперсией. Дисперсионные

таблицы к прибору не прилагаются, а шкала компенсатора часто установлена произвольно. Упомянутый выше способ калибровки компенсатора по сериям эталонных образцов может быть применен и к рефрактометру РЛУ. Следует, однако, отметить, что из-за большой угловой дисперсии компенсатора условия для измерения дисперсии на приборах РЛУ менее благоприятны, чем на аналогичных рефрактометрах заводов Цейсс и Хильгер. По наблюдениям автора, приборы РЛУ прошлых лет изготовления часто имели плохие компенсаторы со значительным отклонением желтых лучей D . Поэтому для обеспечения точности до $(1-2) \cdot 10^{-4}$ совершенно необходима тщательная проверка этих рефрактометров и составление графиков поправок.

Рефрактометры Аббе фирмы Хильгер (послевоенного изготовления) характеризуются увеличенными размерами камер призм, что улучшает условия термостатирования. Шкала компенсатора

Рис. IX, 9. Рефрактометр Аббе народного предприятия Цейсс в Иене (модель G):

1—зрительная труба; 2—отсчетная труба; 3—кожух шкалы; 4—винт поворота призменного блока и шкалы; 5—зеркало; 6—призменный блок; 7—крышка окна для работы в отраженном свете; 8—термометр; 9—зеркальце подсветки шкалы; 10—барaban компенсатора; 11—винт компенсатора.

этих рефрактометров имеет неравномерные деления, пропорциональные $\cos \gamma$, с указанием их знака (+ или —). Это улучшение делает расчет дисперсии более удобным. Окно для работы в отраженном свете у этой модели отсутствует.

Новая модель рефрактометра Аббе завода Цейсс в Иене, изображенная на рис. IX, 9 (модель G), имеет стеклянную шкалу с делениями в показателях преломления и процентах сухого вещества, расположенную в защитном кожухе. Шкала рассматривается через отсчетную трубу, расположенную на одном уровне со зрительной трубой, так что наблюдение можно вести двумя глазами одновременно через обе трубы. Полезным нововведением в этом приборе является съемный призменный блок. Снятие и установка

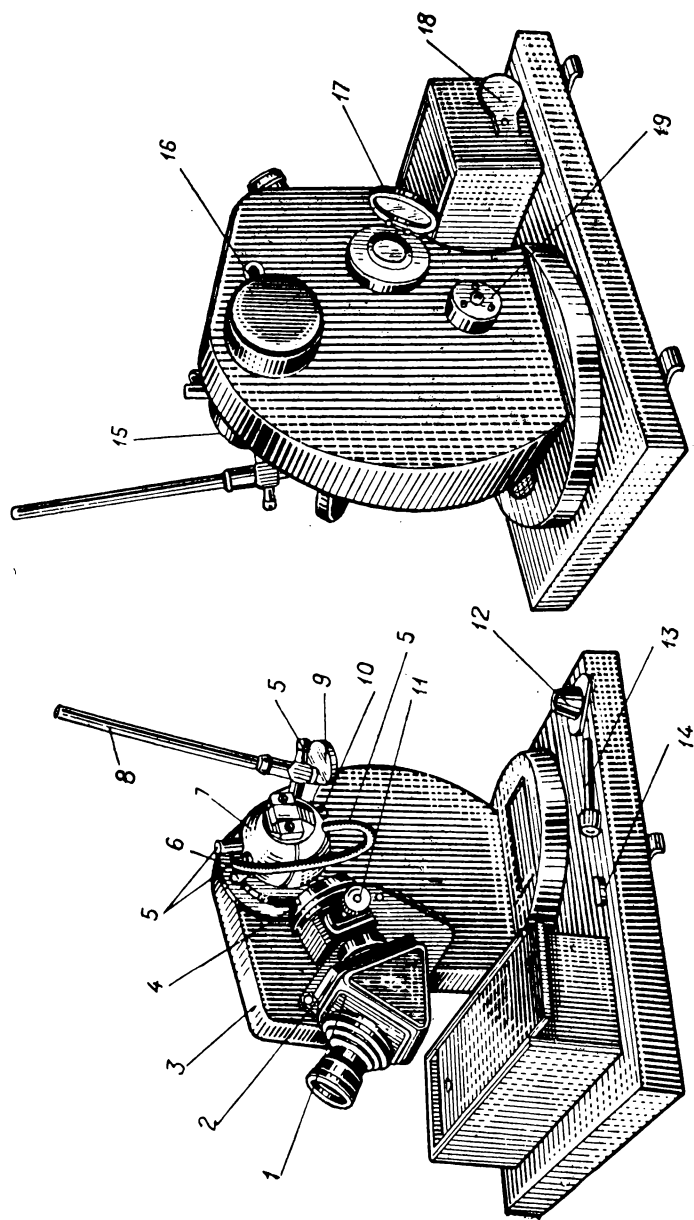


Рис. IX, 10. Рефрактометр ИРФ-22:

1—зрительная труба; 2—юстировочный винт; 3—корпус; 4—барабан со шкалой компенсатора дисперсии; 5—штуцеры для подвода и отвода термостатирующей воды; 6—резиновый шланг, соединяющий камеру призмы; 7—осветительная призма; 8—термометр; 9—зеркало подсветки исследуемого вещества; 10—крышка окна измерительной призмы; 11—маховичок компенсатора дисперсии; 12—диафрагма для работы в отраженном свете; 13—ключ для юстировки; 14—юстировочная пластинка; 15—окно осветительной призмы; 16—стойпорный винт зеркала; 17—зеркало подсветки шкалы показателей преломления; 18—крышка гнезда для хранения термометра; 19—маховичок наклона измерительной призмы.

призмленного блока могут производиться самим экспериментатором, что очень упрощает ремонт и замену призм, пришедших в негодность. Вместо обычного призмленного блока на этом рефрактометре может быть установлен специальный проточный блок из плотно свинченных призм с тонкой пластмассовой прокладкой между ними, образующих термостатируемую проточную кювету объемом 0,2 мл. Через специальные отверстия этот блок может быть непосредственно соединен с ректификационной или хроматографической колонкой для контроля за ходом разделения компонентов жидких смесей по изменению показателя преломления. Рефрактометр, аналогичный модели G (но без сменных и проточных призмленных блоков), выпускается Киевским заводом аналитических приборов под маркой РДУ.

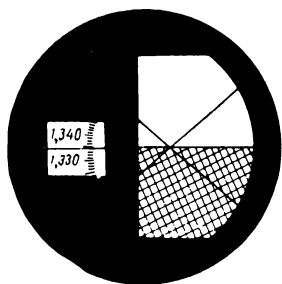


Рис. IX, 11. Поле зрения трубы рефрактометра ИРФ-22.

Современную модификацию рефрактометра Аббе представляет собой и прибор ИРФ-22, конструктивные особенности которого делают еще более удобным и менее утомительным производство измерений. Скрытая в корпусе прибора и вращающаяся вместе с призмленным блоком стеклянная шкала подсвечивается зеркалом 9 (рис. IX, 10) и проектируется специальной оптической системой в поле зрения трубы. Таким образом, в поле зрения трубы ИРФ-22 видны одновременно границная линия, крест, деления шкалы и визирный штрих шкалы (рис. IX, 11).

Призмленный блок (измерительная головка) установлен так, что измерительная призма располагается *под* осветительной, а не над ней, как в описанных выше моделях. Такое расположение призм более удобно для измерения твердых и полужидких тел. Жидкости можно помещать непосредственно на измерительную призму, не переворачивая блока, как у старых моделей. Благодаря низкому расположению маховичка поворота призмы 19 (рис. IX, 10) рука экспериментатора во время работы покоится на столе и не утомляется. Пределы и точность измерений, возможности применения и правила обращения для рефрактометра ИРФ-22 совершенно такие же, как у описанных выше моделей рефрактометров Аббе.

Одной из лучших современных модификаций рефрактометра Аббе является модель фирмы Оптон с неподвижной призмой и неподвижной трубой (рис. IX, 12) [16]. Внутри корпуса между призмой и трубой располагается соединенное со стеклянной шкалой поворотное зеркало, служащее для наводки граничного луча на перекрестье трубы. Шкала проектируется в поле зрения трубы и видна одновременно с граничной линией (рис. IX, 13). Прибор выпускается в двух вариантах: модель А — для лабораторных исследований при температурах до 80 °С, модель В — для производ-

ственных условий в холодных или жарких помещениях с повышенной влажностью. Призмный блок последней модели можно на-

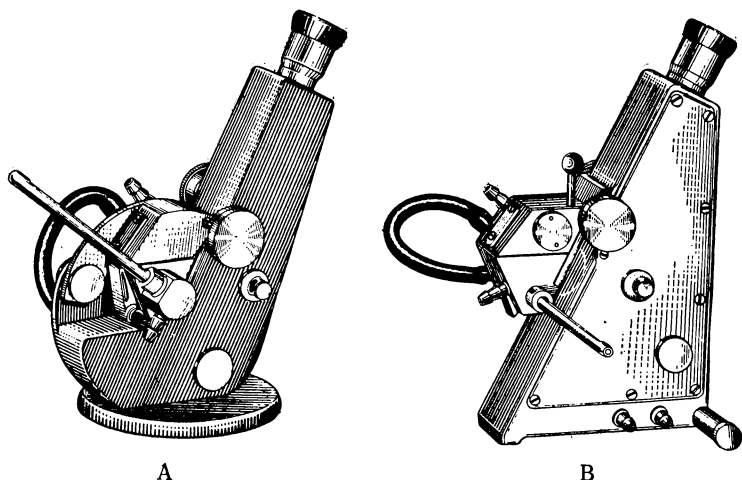


Рис. IX, 12. Новейшие модели рефрактометра Аббе фирмы Оптон.

гревать до 140°C , а с веществами, не действующими на цемент, — приблизительно до 200°C . Эта модель имеет автономное освещение, позволяющее работать при затемнении. Кроме шкалы показателей преломления имеется шкала содержания сахара в водных растворах от 0 до 95% (на рис. IX, 13 внизу). Стандартные измерительные призмы для интервала $n_D = 1,3 \div 1,71$ сменные, и рефрактометры могут быть доукомплектованы дополнительными призмами для слабопреломляющих ($n_D = 1,17 \div 1,56$) и сильнопреломляющих ($n_D = 1,45 \div 1,85$) веществ. Вместо осветительных призм могут быть установлены проточные кюветы, для заполнения которых требуется 1,6 мл образца, а для промывки 6 мл. В лабораторных условиях они удобны для работы с быстро испаряющимися и изменяющимися на воздухе жидкостями, а на производстве — для непрерывного контроля продукции.

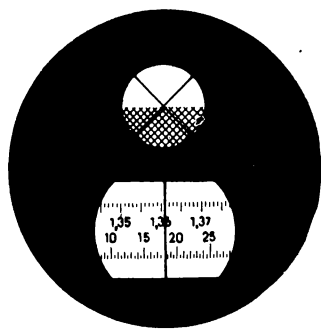


Рис. IX, 13. Поле зрения рефрактометра Аббе фирмы Оптон.

9. Специализированные рефрактометры Аббе

Широкие диапазоны измерения показателей преломления и средних дисперсий универсальных рефрактометров практически не используются при многих весьма важных и распространенных

рефрактометрических методах анализа продуктов, полупродуктов и сырья сахарной, молочножировой и бродильной промышленности. Официальное признание и быстрое развитие этих методов сделало уже в начале XX в. вполне целесообразным и рентабельным создание специализированных недорогих рефрактометров с более узкими

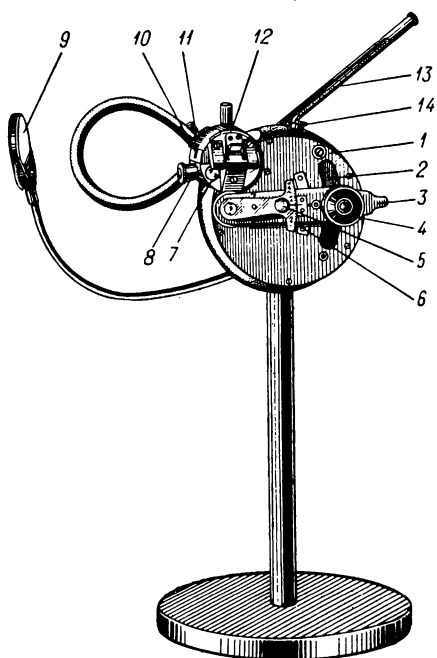


Рис. IX, 14. Рефрактометр для пищевых продуктов:

1—корпус; 2—шкала показателей преломления; 3—рукоятка визирного устройства; 4—окуляр; 5—головка компенсатора; 6—шкала компенсатора; 7—камера измерительной призмы; 8—крышка входного отверстия для работы в отраженном свете; 9—зеркало; 10—входное отверстие для проходящего света; 11—крышка входного отверстия 10; 12—камера осветительной призмы; 13—термометр; 14—пробка отверстия для юстировки.

пределами измерений. Очень удачная конструкция такого рода, разработанная Лёве в 1926 г., предопределила направление последующих усовершенствований рефрактометров с применением неподвижных горизонтально расположенных измерительных призм и стеклянных шкал. Под названием *рефрактометр для пищевых продуктов* («пищевой рефрактометр») эта модель уже около 50 лет выпускается заводом Цейсс без существенных изменений (рис. IX, 14).

Серийное производство аналогичных приборов было организовано в СССР еще в конце 30-х годов (рефрактометры РЛ, а затем РЛ-2 и РПЛ-3, различающиеся лишь второстепенными деталями). Изготавливаемая в настоящее время Киевским заводом аналитических приборов модель РПЛ-3 имеет автономное электрическое освещение. Измерительная призма этой модификации рефрактометра Аббе сделана не из тяжелого флинта, а из тяжелого крона*. В связи с этим, пищевые рефрактометры имеют более узкий интервал измеряемых показателей преломления: от 1,30 до 1,54. Такие пределы охватывают, од-

нако, достаточно большое число индивидуальных органических соединений, растворов и промышленных продуктов сложного состава. Вместе с тем, пищевые рефрактометры значительно дешевле универсальных и нашли поэтому очень широкое применение в учебных, промышленных и исследовательских лабораториях. Их компенсатор дисперсии состоит всего из одной

* Преломляющий угол измерительной призмы РЛ равен 67° , $n_D = 1,5724$ (ТК2).

призмы Амичи, вращаемой головкой 5 через систему шестерен, расположенных в корпусе прибора. Он имеет меньшую угловую дисперсию, чем компенсаторы универсальных рефрактометров Аббе, и позволяет поэтому ахроматизировать граничную линию только для образцов с не очень высокой дисперсией (относительная дисперсия ω_{FCD} не более 30—32). Таким образом, показатели преломления некоторых веществ (например, бензола) хотя и укладываются в охватываемый рефрактометром РЛ интервал n_D , но не могут быть точно измерены на нем из-за неполной ахроматизации граничной линии.

Объектив визирного устройства и установочное приспособление помещаются внутри корпуса, а окуляр располагается снаружи. При помощи рукоятки 3 окуляр вместе с объективом и компенсатором может передвигаться вдоль продолговатой прорези в передней крышке корпуса. В прорези укреплена стеклянная шкала показателей преломления n_D . Цена деления этой шкалы равна 0,001, десятитысячные доли могут быть отсчитаны на глаз. Справа от шкалы n_D располагается дополнительная шкала — «процент сухих веществ» — с делениями от 0 до 95% и ценной наименьшего деления 0,2% до 50% и 0,1% свыше 50% — «сухих веществ». Показания шкалы «сухих веществ» соответствуют содержанию сахарозы в водных растворах и используются при различных аналитических определениях в лабораториях пищевой промышленности. В поле зрения окуляра (рис. IX, 15) видны одновременно граничная линия, деления шкал и три визирных штриха. При помощи рукоятки 3 (рис. IX, 14) визирные штрихи совмещаются с граничной линией, предварительно ахроматизированной вращением головки компенсатора 5, и производится отсчет делений шкалы n_D (или «сухих веществ»), указываемых визирными штрихами.

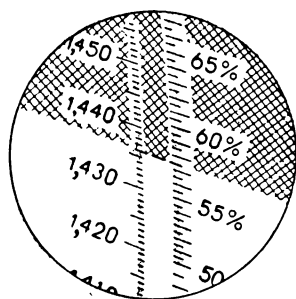


Рис. IX, 15. Поле зрения окуляра пищевого рефрактометра.

Техника работы с жидкими, полужидкими и твердыми телами на рефрактометре РЛ совершенно такая же, как на вышеописанных рефрактометрах Аббе. Возможна работа как в проходящем, так и в отраженном свете. В первом случае свет направляется зеркалом 9 в окно осветительной призмы или непосредственно на твердый образец. Для работы в отраженном свете надо снять крышку с окна измерительной (нижней) призмы и направить в него зеркалом свет.

Все сказанное в предыдущих разделах о термостатировании и проверке универсальных рефрактометров Аббе полностью приложимо и к рефрактометрам для пищевых продуктов. Установка прибора производится специальным ключом, вставляемым через

отверстие в верхней части корпуса, закрытое отвинчивающейся металлической пробкой 14. Хорошо изготовленные и тщательно выверенные пищевые рефрактометры позволяют измерять n_D с той же точностью, что и универсальные рефрактометры Аббе, т. е. $(1-2) \cdot 10^{-4}$.

Рефрактометры РЛ прошлых лет изготовления часто имеют плохо сделанные компенсаторы, что может привести к значительным ошибкам в измерении n_D образцов с дисперсией, отличающейся от дисперсии воды (или другого вещества, по которому устанавливался прибор). Этот источник ошибок может быть учтен вышеописанной проверкой компенсатора в желтом свете и составлением графика поправок [13].

Компенсатор пищевых рефрактометров имеет секторную шкалу b и в принципе может быть использован для измерения дисперсии, однако дисперсионные таблицы к нему не прилагаются. Шкалу компенсатора можно калибровать по эталонным углеводородным смесям (см. п. 6), но достигаемая этим путем (на приборах Киевского завода) точность измерения дисперсии примерно вдвое ниже, чем на универсальных рефрактометрах Аббе*.

Пищевой рефрактометр народного предприятия Цейсс выпускается в двух вариантах, различающихся только конструкцией шкал: один из них имеет в интервале $n_D = 1,422 \div 1,490$ вместо шкалы показателей преломления условную равномерную шкалу широко применявшихся ранее «масляных рефрактометров» и предназначен для масложировой промышленности.

К числу специализированных рефрактометров типа Аббе относится и рефрактометрический анализатор молока АМ-2, созданный на базе РПЛ-3. Он имеет кроме шкалы $n = 1,32 \div 1,37$ механически связанную с угломерным устройством двойную кольцевую шкалу, показывающую процент сухих обезжиренных веществ (суммы

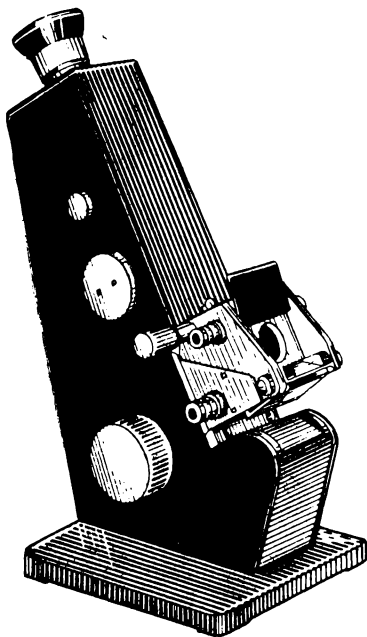


Рис. IX. 16. Сахарный рефрактометр фирмы Шмидт — Хенш со шкалой от 0 до 85% сахарозы, неподвижным компенсатором и оранжевым свето-фильтром.

* Главным образом, из-за недостаточной механической точности шестеренчатой передачи компенсатора.

молочного сахара и солей) и белков. Содержание сухих обезжиренных веществ находится сравнением непосредственных отсчетов для молока и воды, а процент белков — по разности отсчетов для молока и сыворотки, приготовляемой в стандартных условиях [24].

Узкоспециализированные рефрактометры-сахариметры («сахарные рефрактометры») имеют еще более простое устройство, так как близость дисперсии воды и растворов углеводов позволяет отказаться от сложных компенсаторов с поворотными призмами Амичи и использовать жестко закрепленные компенсаторы и светофильтры (рис. IX, 16).

10. Прецизионные рефрактометры типа Аббе

Обычные модели рефрактометров Аббе имеют неравномерные шкалы с ценой деления $1 \cdot 10^{-3}$ (иногда $0,5 \cdot 10^{-3}$); оценка четвертого десятичного знака производится визуальной интерполяцией. Неравномерность шкал n исключает возможность применения нониусов или других приспособлений для более точного объективного отсчета.

Выпускаемые некоторыми фирмами модели повышенной точности имеют равномерные градусные шкалы с нониусами, и величина показателя преломления определяется с помощью прилагаемых к ним таблиц. Компенсаторы дисперсии, являющиеся источниками дополнительных ошибок, в этих приборах упразднены и измерения ведутся в монохроматическом свете (натриевая лампа, водородная и ртутная лампы со светофильтрами). К приборам этого типа относится рефрактометр Аббе-60 (рис. IX, 17), обеспечивающий, по фирменным данным, точность измерений n_D до $4 \cdot 10^{-5}$.

Для дальнейшего уменьшения погрешностей требуется повышение механической точности угломерного устройства, которое в прецизионных рефрактометрах фирмы Бауш и Ломб (рис. IX, 18) достигается применением вертикального конического подшипника вместо обычного горизонтального цилиндрического [18]. Чтобы более точно выполнять условия наблюдения предельного луча, геометрические размеры призм сильно увеличены. Существует несколько вариантов прибора, различающихся интервалами измеряемых показателей преломления ($n_D = 1,30 \div 1,51$, $1,33 \div 1,64$ и $1,40 \div 1,70$).

Рефрактометр Бауш и Ломб удачно сочетает ряд достоинств конструкции Аббе с высокой точностью измерений и удобен для работы с жидкостями. На приборах этой фирмы получены точные значения показателей преломления весьма чистых углеводов и сернистых соединений, приведенные в табл. IV (стр. 322 и сл.).

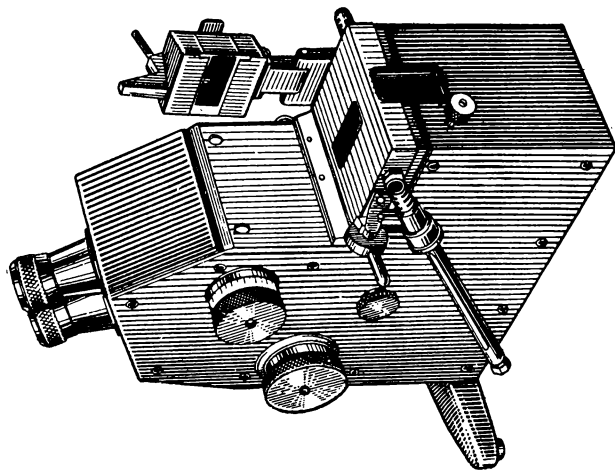


Рис. IX, 17. Рефрактометр Аббе-60 фирмы Биллингем — Стенли.

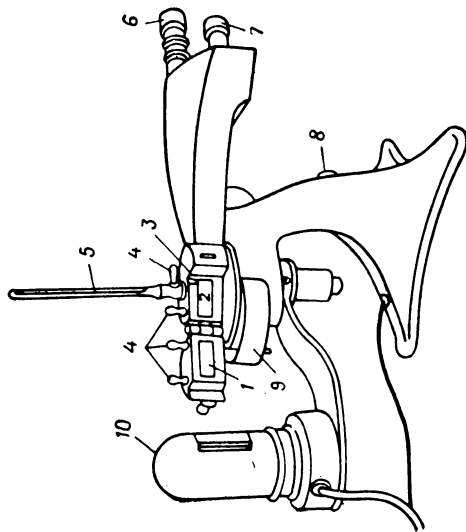


Рис. IX, 18. Прецизионный рефрактометр типа Аббе фирмы Бауш и Ломб.
 1 — осветительная призма; 2 — измерительная призма;
 3 — воронка для измеряемой жидкости; 4 — патрубки для воды; 5 — термометр; 6 — зрительная труба; 7 — лупа на шкалы; 8 — выключатель осветителя шкалы; 9 — чашечка для стока лишней жидкости; 10 — натриевая лампа.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

РЕФРАКТОМЕТРЫ ПРЕДЕЛЬНОГО УГЛА С НЕПОДВИЖНЫМИ ПРИЗМОЙ, ШКАЛОЙ И ТРУБОЙ

Еще в 1874 г. Аббе описал простую конструкцию шкального рефрактометра с *неподвижно* соединенными призмой и трубой* и указал на возможное применение такого прибора в техническом анализе. К концу XIX в. фирмой Цейсс было выпущено несколько разновидностей подобных приборов, которые благодаря их достоинствам получили вскоре широкое признание. В настоящее время рефрактометры предельного угла, не имеющие механических угломерных устройств, являются важнейшим и наиболее распространенным типом рефрактометров, применяемых в промышленных и сельскохозяйственных лабораториях.

Упразднение механических угломерных устройств сильно снижает стоимость изготовления и упрощает эксплуатацию приборов, делая обращение с ними доступным работникам невысокой квалификации. С устранением подвижных деталей отпадают источники механических ошибок и открывается возможность повышения точности измерений за счет применения зрительных труб с большим увеличением. Однако одновременно значительно ограничиваются пределы измеряемых показателей преломления: диапазоны шкал таких рефрактометров менее 0,1 и доходят до 0,03—0,05. Поэтому характерная особенность большинства приборов рассматриваемого типа состоит в узком ограничении их применения однородными объектами определенной природы. Для анализа важных промышленных и сельскохозяйственных продуктов создание таких специализированных рефрактометров вполне оправдывается.

1. Погружной рефрактометр

Погружной рефрактометр (рис. X, 1 и 2) — наиболее универсальный и точный из рассматриваемых в этой главе рефрактометров. Прибор был сконструирован на рубеже XIX и XX вв. Пульфрихом и доведен до его современного вида Лёве [1].

Измерительная призма погружного рефрактометра имеет вид косо срезанного цилиндра и во время работы погружается в стакан с исследуемой жидкостью — отсюда название прибора. Связанное с этим значительное увеличение объема образца в ряде случаев (например, в производственных условиях) не имеет значения. Зато удаление осветительной призмы позволяет строго соблюсти условие наблюдения предельного луча, и граница светотени получается более резкой, что способствует повышению точности измерений.

* E. A b b e. Jenaische Z. Naturwiss., 8, 96, 1874.

Измерительная призма укрепляется непосредственно на нижнем конце зрительной трубы (рис. X, 1 и 2). Положение предельного луча определяется при помощи стеклянной шкалы, расположенной в фокальной поверхности объектива трубы и наблюдаемой в окуляр одновременно с граничной линией (рис. X, 3). Шкала равномерная и имеет 110 делений. Для приведения к правильным показаниям и точной оценки десятых долей деления шкала может пе-

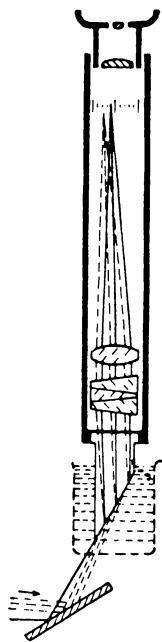


Рис. X, 1. Схема действия погружного рефрактометра.

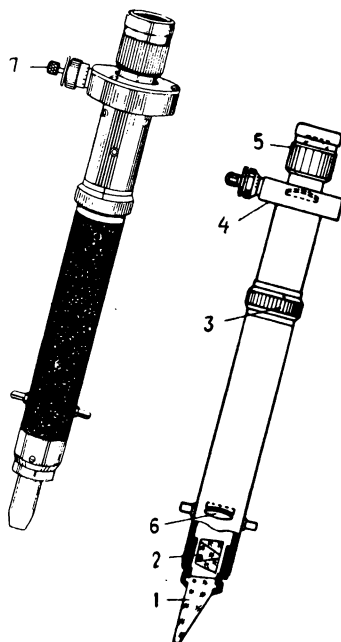


Рис. X, 2. Внешний вид и основные детали погружного рефрактометра: 1 — призма; 2 — компенсатор; 3 — кольцо компенсатора; 4 — шкала; 5 — окуляр; 6 — объектив; 7 — барабан микрометрического винта.

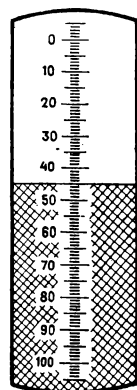


Рис. X, 3. Поле зрения трубы погружного рефрактометра.

ремещаться на небольшие расстояния специальным микрометрическим винтом (рис. X, 2 и 4). Винт снабжен отсчетным барабанчиком с десятью делениями, каждое из которых соответствует 0,1 деления шкалы.

Измерения ведутся в белом свете. Для устранения цветной каемки у граничной линии имеется компенсатор, состоящий из одной призмы Амичи с угловой дисперсией $45'$. Расположенным на корпусе трубы кольцом 3 (рис. X, 2) компенсатор можно поворачивать в пределах 80° , добиваясь устранения цветной каймы. Разность углов выхода лучей, соответствующая концам окулярной шкалы, составляет всего около 5° , что отвечает строго ограничен-

ным интервалам показателей преломления, зависящим от сорта стекла и величины преломляющего угла измерительной призмы.

Погружные рефрактометры комплектуются 6—12 призмами, каждая из которых охватывает интервал $n_D \approx 0,03 \div 0,04$, а весь комплект позволяет измерять достаточно широкие пределы n_D (от 1,325 до 1,544, 1,597 или 1,647 — в зависимости от числа призм).

К приборам заводов Цейсс и Оптон, а также к отечественным рефрактометрам ИРФ-451 прилагаются призмы со следующими интервалами измеряемых n_D :

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1) 1,3254 ÷ 1,3664 | 6) 1,5011 ÷ 1,5322 |
| 2) 1,3642 ÷ 1,3999 | 7) 1,5312 ÷ 1,5631 |
| 3) 1,3989 ÷ 1,4360 | 8) 1,5621 ÷ 1,5899 |
| 4) 1,4350 ÷ 1,4678 | 9) 1,5899 ÷ 1,6205 |
| 5) 1,4668 ÷ 1,5021 | 10) 1,6195 ÷ 1,6470 |

Более старые приборы и приборы других фирм имеют несколько иные комплекты призм с иными интервалами n_D *. Специально для анализа сахарных растворов иногда прилагается особая призма Z с диапазоном $n_D = 1,333 \div 1,381$.

При работе с призмами высоких номеров интервал компенсируемых дисперсий мал и устранить окраску граничной линии компенсатором не всегда удастся. В таких случаях приходится прибегать к освещению натриевой лампы.

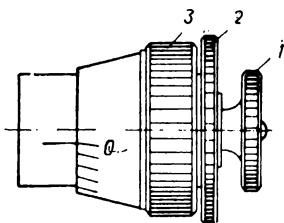


Рис. X, 4. Микрометрический винт шкалы погружного рефрактометра:

1 — зажимной винт; 2 — установочная шайба; 3 — отсчетный барабан.

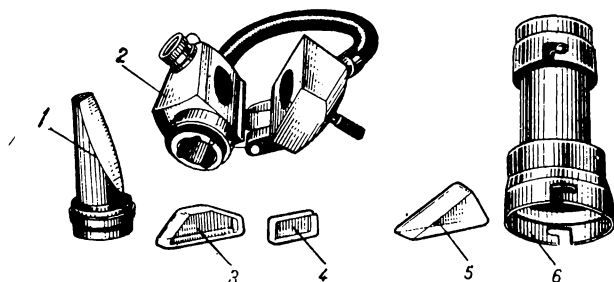


Рис. X, 5. Призмы к погружному рефрактометру:

1 — сменная погружная призма; 2 — сменный призмный блок с термостатирующими рубашками; 3 — юстировочная призма Рихтера; 4 — юстировочная пластинка; 5, 6 — вспомогательная призма и насадка для работы с малыми количествами жидкостей.

Для работы с несколькими каплями жидкостей прилагаются специальные насадки, надеваемые на измерительную призму (рис. X, 5).

* Предшествовавшая рефрактометру ИРФ-451 модель ИРФ-1 имела всего одну призму с интервалом $n_D = 1,3254 \div 1,3664$, идентичную первой призме универсальных погружных рефрактометров.

Термостатирование при работе с погружными призмами осуществляется выдерживанием стаканчиков с жидкостями в специальных водяных банях с зеркалами для направления света и гнездами для помещения одновременно нескольких проб (рис. X, 6). В эти же бани погружаются и насадки с вспомогательными призмами для работы с малыми количествами жидкостей. Такие бани-термостаты без терморегуляторов эффективны лишь при температурах, близких к комнатной. Из этих соображений нормальная

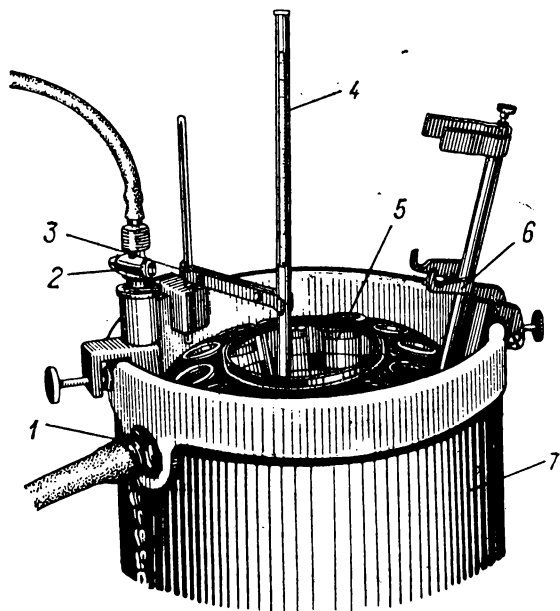


Рис. X, 6. Термостатирующая баня к погружному рефрактометру:

1—сливное отверстие; 2—подводная труба с краном; 3—держатель термометра; 4—термометр от 10° до 30 °С; 5—приспособление для смены проб с 12 стеклянными стаканчиками; 6—держатель рефрактометра с зеркалом; 7—сосуд из твердого фарфора емкостью 8 л.

рабочая температура для погружных рефрактометров принята равной 17,5°. Если рабочая температура сильно отличается от комнатной, то в открытых стаканчиках возможны градиенты температуры в направлении к поверхности испарения, приводящие к снижению четкости границы и точности измерений.

Более надежное термостатирование достигается установкой погружных рефрактометров и стаканчиков с пробам непосредственно на термостатах (рис. X, 7). Современные погружные рефрактометры (в том числе и рефрактометр ИРФ-451) комплектуются десятью дополнительными призмами, соответствующими по интервалам измеряемых показателей преломления погружным призмам,

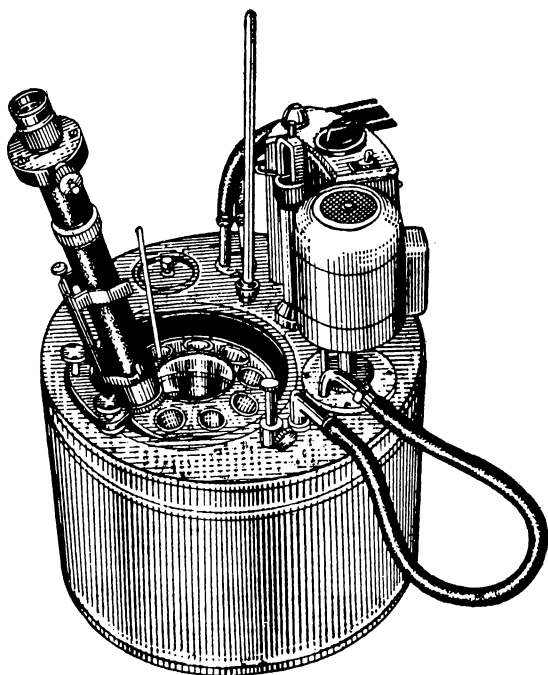


Рис. X, 7. Установка погружного рефрактометра на термостате.

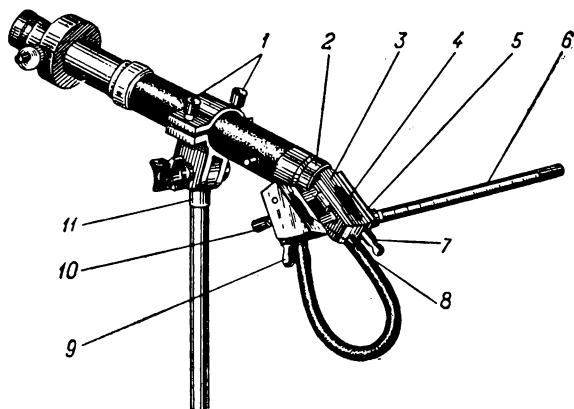


Рис. X, 8. Рефрактометр с термостатируемым призмным блоком на штативе:

1—закрепительные винты; 2—кольцо с нарезкой; 3—отверстие для ввода летучих жидкостей; 4—измерительная призма; 5—накидная гайка; 6—термометр; 7, 9—отвод и подвод воды для терморегулирования; 8—осветительная призма; 10—рукоятка для открывания и закрывания блока; 11—штатив.

но вмонтированными в сменные термостатируемые блоки вместе с осветительными призмами (рис. X, 5). Такие призмённые блоки вполне аналогичны блокам рефрактометров Аббе и позволяют работать с малыми количествами летучих жидкостей в более широких диапазонах температур (до 50°C). Они устанавливаются вместо погружных призм (рис. X, 8) или присоединяются к зрительной трубе рефрактометра через адаптор (рис. X, 9). Последняя установка вполне целесообразна, так как обеспечивает горизонтальное

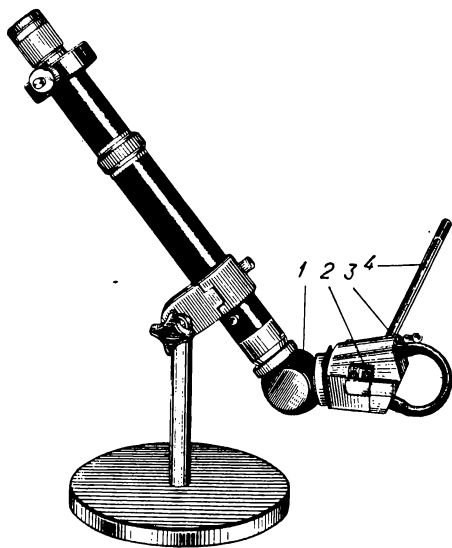


Рис. X, 9. Рефрактометр фирмы Оптон с присоединенным через адаптор призмённым блоком.

1—адаптор; 2—камера измерительной призмы; 3—камера осветительной призмы; 4—термометр.

совпасть с 15-м делением шкалы при температуре $17,5^{\circ}\text{C}$. В противном случае ослабляют зажимной винт 1 и, придерживая отсчетный барабан 3 в нулевом положении, совмещают нужное (15-е) деление шкалы с граничной линией вращением шайбы 2. Наконец, удерживая барабан и шайбу в нулевом положении, закрепляют их зажимным винтом 1.

Остальные призмы устанавливают по прилагаемым к рефрактометрам стеклянным юстировочным пластинкам или призмочкам*, которыми пользуются, как описано в предыдущей главе.

* Интервалы шкал для второй и третьей призм выходят за пределы показателей преломления стеклянных юстировочных пластинок, поэтому для их установки применяются специальные юстировочные призмы [2].

Если при измерениях граничная линия располагается между делениями шкалы, то ее совмещают с ближайшим меньшим делением, вращая отсчетный барабан 7 (рис. X, 2). Показания шкалы

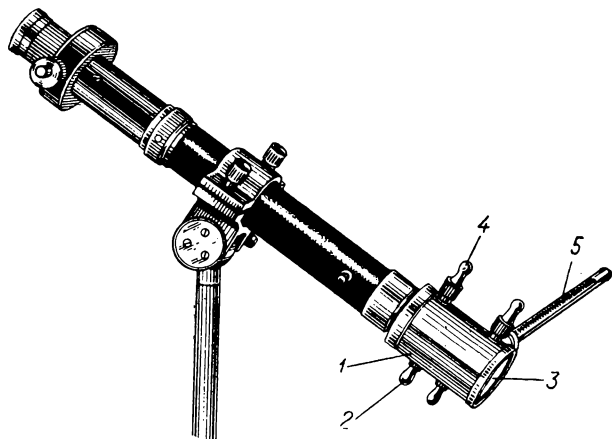


Рис. X, 10. Погружной рефрактометр Цейсса с проточной кюветой:

1—проточная кювета; 2—ввод исследуемой жидкости; 3—окно кюветы; 4—патрубки для термостатирующей воды; 5—термометр.

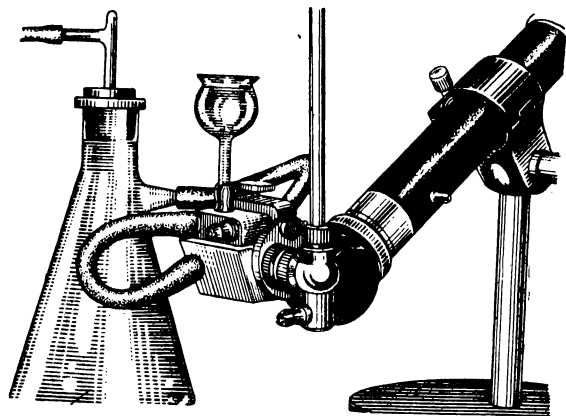


Рис. X, 11. Проточная кювета к рефрактометру фирмы Оптон.

барабана (число десятых долей деления) прибавляют к отсчитанному по шкале целому числу делений. Отсчет повторяют 2—3 раза и берут среднее. Точности отсчета в 0,1 деления шкалы соответствует точность $n_D \approx 4 \cdot 10^{-5}$. На хороших приборах с повышенным увеличением окуляра можно достигнуть точности $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Перевод показаний шкалы в n_D для каждой призмы производится при помощи специальной таблицы.

Для призмы 1 рефрактометра ИРФ-451 и немецких рефрактометров связь между числом делений шкалы S и измеряемым показателем преломления выражается формулой:

$$n = 1,32735 + 3,93 \cdot 10^{-4}S - 2 \cdot 10^{-7}S^2$$

Для измерений протекающих жидкостей выпускаются специальные термостатируемые кюветы, надеваемые на погружные измерительные призмы. Изображенная на рис. X, 10 модель проточной кюветы требует для полной замены пробы 10 мл измеряемой жидкости [8].

Значительно меньший объем (1 мл) имеют проточные кюветы, устанавливаемые вместо осветительных призм термостатируемых призмённых блоков (рис. X, 11). Для промывки и одного измерения на этой кювете требуется всего 5 мл образца.

Погружные рефрактометры нашли широкое применение в лабораториях бродильной и сахарной промышленности и в пищевых лабораториях. В литературе имеется много данных, непосредственно выражающих концентрацию растворов различных веществ в делениях шкалы погружных рефрактометров (см. например, [3]).

2. Специализированные прецизионные рефрактометры

Отраслевые лаборатории и научно-исследовательские институты, нуждающиеся в рефрактометрах повышенной точности для технического анализа, при работе с универсальными погружными рефрактометрами обычно используют из всего комплекта лишь 1—2 призмы, отвечающие по диапазону показателей преломления исследуемым в данной лаборатории объектам. В связи с этим выпущен ряд модификаций погружных рефрактометров с одним несменяемым призмённым блоком. Так, например, все измерения, выполняемые с призмой Z погружных рефрактометров, могут быть произведены на более дешевом прецизионном лабораторном рефрактометре РПЛ, предназначенном для определения процентного содержания «сухих веществ» в водных растворах. Шкала его охватывает интервал $n_D = 1,333 \div 1,381$ (т. е. до 30% сухих веществ по сахарозе). Внешне прибор мало отличается от установленного на штативе погружного рефрактометра с термостатируемым призмённым блоком (ср. рис. X, 8).

Для освещения служит дневной свет или электролампа. Компенсатор дисперсии состоит из одной призмы Амичи, поворачиваемой с помощью кольца, установленного на корпусе зрительной трубы.

Повышение точности измерений до нескольких единиц пятого десятичного знака достигается в этой конструкции применением зрительной трубы с большим увеличением и неподвижным соеди-

нением измерительной призмы с трубой, а также увеличением геометрических размеров призм.

Для определения положения предельного луча имеется равномерная стеклянная шкала и микрометрический винт совершенно такой же конструкции, как в погружном рефрактометре.

Нулевое деление шкалы отвечает показателю преломления чистой воды при 20 °С. Прибор РПЛ рассчитан главным образом на применение в лабораториях сахарной промышленности, поэтому прилагаемые к нему таблицы служат для перевода показаний шкалы (в произвольных делениях) непосредственно в проценты сахарозы в водном растворе. Если необходимо определить n_D исследуемой жидкости, то показания прибора в процентах сахарозы пересчитывают, пользуясь официальной таблицей показателей преломления растворов сахарозы (см. табл. VII). Контрольная проверка показаний прибора может быть произведена по водным растворам чистой сахарозы известной концентрации.

Точность отсчета в 0,1 деления шкалы (1 деление барабана) соответствует точности $n_D \approx 5 \cdot 10^{-5}$ (0,03% сахарозы).

Если предполагается использовать рефрактометр РПЛ для работы с жидкостями, дисперсия которых заметно отличается от дисперсии воды, то надо иметь в виду возможность значительных ошибок из-за несовершенства компенсатора и проверить его, как было описано в предыдущей главе.

Более новая модель РПЛ-2 (рис. X, 12) существенно отличается от описанной конструктивным оформлением [4]. Входная грань измерительной призмы располагается всегда горизонтально, а зрительная труба — под постоянным наклоном, удобным для наблюдения, как в новейших рефрактометрах Аббе. Такое изменение расположения основных деталей достигается введением между измерительной призмой и трубой дополнительной отражательной призмы. Прибор снабжен собственным источником света — мало-вольтовой электролампочкой, питаемой от сети через трансформатор. Радикально изменена конструкция приспособления для отсчета десятых долей деления шкалы. Вместо механического окуляра-микрометра между объективом и окуляром зрительной трубы

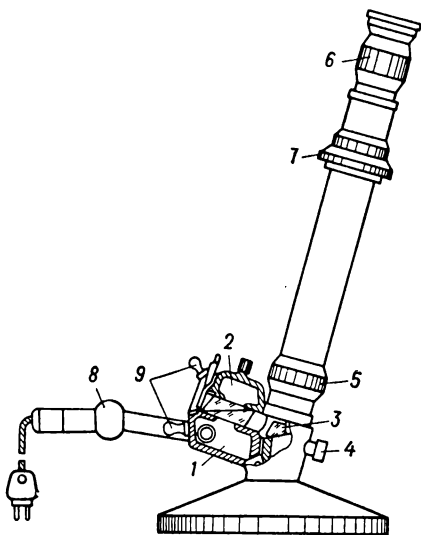


Рис. X, 12. Рефрактометр РПЛ-2:

1 — камера измерительной призмы; 2 — камера осветительной призмы; 3 — отражательная призма; 4 — регулировочный винт; 5 — кольцо компенсатора; 6 — окуляр трубы; 7 — лимб «оптического нониуса»; 8 — осветитель; 9 — штуцеры для присоединения камер к термостату.

установлена наклонная плоскопараллельная пластинка, вращаемая круговым лимбом с десятью делениями, соответствующими 0,1 деления шкалы. Конструкция окулярной шкалы, диапазон и точность измерений у РПЛ-2 такие же, как у РПЛ. Юстировка прибора производится специальным регулировочным винтом, изменяющим наклон отражательной призмы.

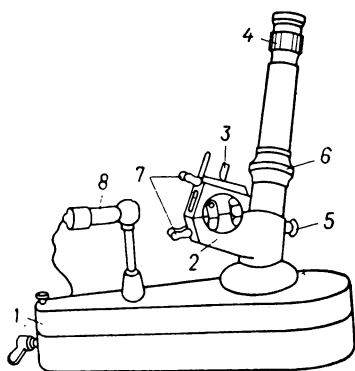


Рис. X, 13. Рефрактометр РМ:
1—основание, служащее футляром;
2—камера измерительной призмы;
3—камера осветительной призмы;
4—окуляр зрительной трубы; 5—регулирующий винт для приведения к правильным показателям; 6—кольцо компенсатора; 7—штуцеры для присоединения к термостату; 8—осветитель.

Кроме определения сахара и «сухих веществ» в разнообразных пищевых продуктах (для которого предназначаются описанные выше рефрактометры РПЛ), весьма большое практическое значение имеют рефрактометрические методы анализа полупродуктов и продуктов бродильной и масложировой промышленности. Для анализа таких объектов предназначаются выпущенные Киевским заводом аналитических приборов рефрактометры повышенной точности: прецизионный «пивной рефрактометр» РПП и «масличный рефрактометр» РМ (рис. X, 13). Основные данные этих приборов приводятся в табл. X, 1.

Оба рефрактометра конструктивно выполнены подобно РПЛ-2 и характеризуются низким расположением блоков Аббе, жестко соединенных с неподвижной трубой под удобным для наблюдения наклоном. Как и в РПЛ-2, для удобства расположения трубы используются отражательные призмы и применяются собственные источники света. Окулярные шкалы обоих приборов (в отличие от РПЛ и погружных рефрактометров) градуированы непосредственно в значениях показателей преломления.

Таблица X, 1 Рефрактометры РПП и РМ

Характеристика	РПП	РМ
Пределы измерений показателей преломления	1,333 ÷ 1,350	1,615 ÷ 1,660
Цена деления шкалы	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Допустимая погрешность измерений	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Максимальная компенсируемая средняя дисперсия	0,0085	0,0326

Для определения жиров методом извлечения специально предназначен выпущенный в 1959 г. Киевским заводом «жировой рефрактометр» РЖ. Имея в общем сходное с рефрактометром РМ

расположение основных деталей, новый прибор приспособлен для дифференциальных измерений. Входная грань его измерительной призмы разделена продольной канавкой на две равные части. Поместив на одну половину входной грани растворитель (хлорнафталин или бромнафталин), а на другую — раствор жира, можно наблюдать две граничные линии. Разность отсчетов по шкале для этих двух границ будет свободна от ряда инструментальных ошибок*. Главное же практическое преимущество такой конструкции — возможность точных определений без термостатирования.

Благодаря близости температурных коэффициентов растворов и растворителей жиров, можно производить сравнение их показателей преломления с точностью до нескольких единиц пятого знака при любых комнатных температурах (10—35°C), не внося никаких температурных поправок. Упразднение термостатирования существенно упрощает эксплуатацию прибора и позволяет использовать его в небольших сельскохозяйственных лабораториях и непосредственно на заготовительных пунктах для контроля масличности семян.

В поле зрения РЖ видны одновременно две параллельные шкалы показателей преломления от 1,610 до 1,640 и от 1,635 до 1,660, рассчитанные на работу с хлорнафталином и бромнафталином. Переключение на один из этих диапазонов производится изменением наклона отражательной призмы. Цена наименьшего деления шкал $2 \cdot 10^{-4}$; с помощью оптического нониуса отсчет может быть произведен в десять раз точнее — до $2 \cdot 10^{-5}$. Для этого подводят границу к ближайшему верхнему (меньшему) делению шкалы, вращая лимб нониуса против часовой стрелки, и отсчет по нониусу прибавляют к показаниям шкалы. Допустимая погрешность прибора $5 \cdot 10^{-5}$ при чувствительности $2 \cdot 10^{-5}$.

3. Упрощенные рефрактометры специального назначения

Широкое применение рефрактометрических методов анализа для контроля технологических процессов сахарной, масло-жировой, спирто-водочной и пищевой промышленности, а также в сельском хозяйстве для контроля качества и зрелости плодов, овощей и семян масляничных растений привело к созданию многочисленных образцов упрощенных рефрактометров, не имеющих подвижных деталей. Эти рефрактометры дешевы и надежны в работе, но рассчитаны на измерение показателей преломления в узких пределах, применительно к анализируемым промышленным продуктам. Так, существуют специальные рефрактометры для пищевых жиров и масел («масляный» рефрактометр), для эфирных растворов жиров

* Аналогичная конструкция призмного блока Аббе для дифференциальных измерений предлагалась еще в 1918 г. (G. A. Shook. Ind. Eng. Chem., 10, 553, 1918.)

(«молочножировой» рефрактометр), для фруктовых и овощных пюре («томатный» рефрактометр), для проверки дугогасящей жидкости мощных электрических выключателей [9] и т. п. В табл. X, 2 указаны некоторые модели таких приборов и охватываемые ими интервалы показателей преломления.

Таблица X, 2 Технические рефрактометры

Название	Измеряемый интервал	
	показателя преломления	процента сухих веществ
Полевой рефрактометр РП	1,333—1,381	0—30
Ручной сахарный рефрактометр Оптон:		
модель А	1,333—1,400	0—50
модель В	1,333—1,490	0—80
Томатный рефрактометр Цейсса:		
модель А	1,333—1,356	0—15
модель В	1,356—1,420	15—50
Молочножировой рефрактометр	1,333—1,420	0—50
Масляный рефрактометр *	1,420—1,492	50—80
Ручной рефрактометр Цейсса	1,333—1,381	0—30 **
Ручной гликолевый рефрактометр Цейсса	1,333—1,39	0—50 ^{3*}
Ручные рефрактометры Голдберга с температурной компенсацией		
модель 10423	1,333—1,390	0—35
модель 10421	1,333—1,420	0—50
модель 10422	1,420—1,490	35—80
модель 10400 (TS Meter)	1,333—1,373	0—15 ^{4*}
модель 10401 (TS Meter)	1,333—1,373	2,5—13 ^{5*}

* Может быть также использован для анализа фруктовых желе и мармелада.

** Вторая шкала в градусах Эхсле ($1^\circ \text{ Эхсле} = 0,2353\%$ сухих веществ).

^{3*} Объемные проценты этиленгликоля в смесях с водой.

^{4*} Процентное содержание сухих веществ в плазме крови. Вторая шкала — плотность мочи.

^{5*} Концентрация протеинов г/100 мл. Вторая шкала — n_D .

Каждый из перечисленных в табл. X, 2 рефрактометров представляет собой измерительный блок Аббе, неподвижно соединенный со зрительной трубой, имеющей в фокальной плоскости окуляра равномерную стеклянную шкалу. Визирной линией служит сама граница полного внутреннего отражения, наблюдаемая на фоне шкалы. Шкала градуируется в процентах «сухих веществ» (по сахарозе) или же в условных делениях, переводимых с помощью прилагаемых к прибору таблиц в показатели преломления.

Подвижных компенсаторов дисперсии простейшие технические рефрактометры не имеют. Окраска граничной линии устраняется применением стеклянных светофильтров (рефрактометр РП), установкой дополнительной неподвижной компенсирующей призмы или же приданием особой геометрической формы самой измерительной призме.

Для учета влияния температуры некоторые модели имеют специальные термометры со шкалой температурных поправок применительно к продуктам, для которых предназначается данный рефрактометр.

Расчитанные на применение в стационарных условиях, масляные рефрактометры в настоящее время вытесняются более универсальными и недорогими приборами типа РЛ (см. гл. IX). Однако удобные конструкции очень простых в обращении ручных и полевых рефрактометров получают все большее распространение и выпускаются в многочисленных модификациях, предназначенных для работы в проходящем или отраженном свете с различными диапазонами шкал [7].

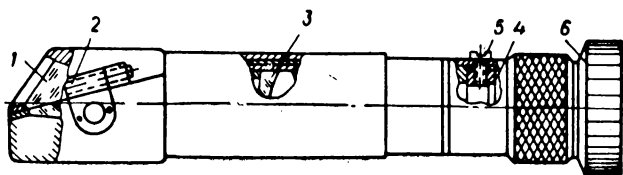


Рис. X, 14. Полевой рефрактометр РП:

1—осветительная призма; 2—измерительная призма; 3—объектив; 4—шкала; 5—регулирующий винт; 6—окуляр.

Интересна выпущенная Американской оптической компанией в начале 60-х годов серия моделей ручных рефрактометров с температурной компенсацией. Они не требуют ни контроля температуры, ни внесения температурных поправок к отсчетам при работе с водными растворами в интервале $15\text{--}38^\circ\text{C}$. Компенсация температурных влияний достигается здесь без применения каких-либо механизмов путем использования полой измерительной призмы с жидкостью, температурный коэффициент показателя преломления которой близок к температурному коэффициенту водных растворов [10]. Совершенная температурная самокомпенсация позволила использовать трубки с большим увеличением и растянутые шкалы с делениями через $2 \cdot 10^{-4} n_D$ и 0,1% сухих веществ, освобождающие от интерполяции последнего знака на глаз. Кроме обычных шкал, градуированных в процентах сухих веществ по сахарозе (модели 10421—10423), выпускаются модификации, предназначенные для медицинских анализов крови и мочи, со шкалами содержания протеинов, плотности мочи и процента сухих веществ в сыворотке крови (модели 10400 и 10401). Модель 10402 (рефрактометр Голдберга) с двойной шкалой показателей преломления и разности $(n - n_{H_2O}) \cdot 10^4$ может служить как «концентриметр» для быстрого и точного анализа водных растворов. Замена осветительной призмы легко откидывающейся прозрачной накладкой позволяет использовать рефрактометр Голдберга не только как ручной, но и как погрузной, а специальный штатив с осветителем делает

работу с этим прибором очень удобной в обычных лабораторных условиях.

Из технических рефрактометров отечественного производства упомянем полевой рефрактометр РП (рис. X, 14), который предназначается для определения процента сухих веществ в соке сахарной свеклы и других овощей в полевых условиях. Он может применяться не только для оценки качества и зрелости плодов и овощей, но и для определения концентрации сахарных растворов, фруктовых и овощных пюре и соков непосредственно у рабочего места или у места их продажи. Точность отсчета по шкале до 0,1% сухих веществ. Полевой рефрактометр укладывается в футляр-сумку вместе со вспомогательным инструментом: щупом для взятия проб мякоти плодов и прессиком для отжатия сока.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

1. Интерференционные и дифракционные явления, используемые в рефрактометрии [1, 2, 4]

Освещенность поверхности, обусловленная действием двух или нескольких *независимых* источников, равна сумме освещенностей, создаваемых каждым отдельным источником. Если же источники не независимы, т. е. излучают световые волны с постоянным смещением фаз, то аддитивность освещенности нарушается: в некоторых точках пространства вокруг источников интенсивность света

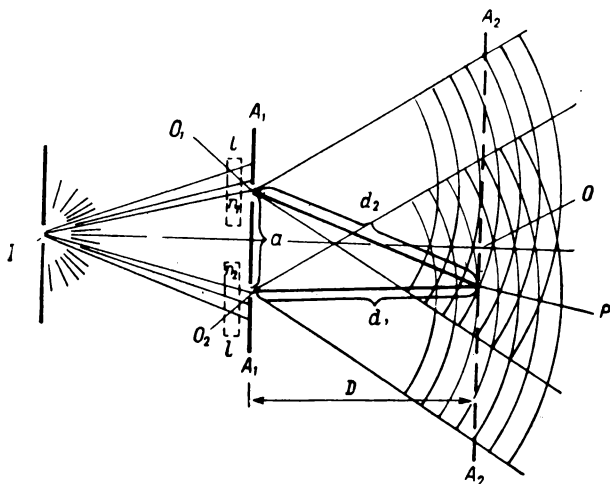


Рис. XI, 1. Дифракция и интерференция света, проходящего через два малых отверстия в экране:

I — точечный источник или освещенная щель; O_1 и O_2 — малые отверстия (или щели) в экране A_1 ; A_2 — плоскость, в которой наблюдают интерференционную картину; P — произвольная точка в плоскости A_2 ; O — полярная точка плоскости A_2 . Пунктиром изображены два прозрачных тела толщины l , имеющие показатели преломления n_1 и n_2 .

оказывается больше, а в других меньше, чем при независимых источниках. Такого рода явление называется интерференцией света, а источники — когерентными. Примером когерентных источников могут служить два малых отверстия O_1 и O_2 в экране (рис. XI, 1), освещаемом ярким точечным источником I . Малые участки поверхности световой волны, совпадающие с отверстиями в экране, можно рассматривать как центры новых шаровых волн; при этом световые колебания в точках O_1 и O_2 происходят с постоянной разностью фаз. Следовательно, разность фаз колебаний в любой точке P

определяется только геометрической разностью хода лучей $\Delta = O_1P - O_2P = d_2 - d_1$ и остается постоянной во времени. Если разность хода равна целому числу волн, т. е. $\Delta = \pm k\lambda$, где $k = 0, 1, 2, \dots$, то в точке P гребень волны, идущей из O_1 , совпадает с гребнем другой волны, идущей из O_2 . В этом случае амплитуда колебания в точке P равна сумме амплитуд элементарных волн. Если же разность хода Δ равна нечетному числу полуволн $\Delta = (2k + 1)\lambda/2$, то гребень одной волны приходит в точку P одновременно с впадиной другой и амплитуда результирующего колебания равна разности амплитуд элементарных волн.

Таким образом, в точке O на плоскости A_2 располагается максимум освещенности нулевого порядка ($k = 0$). Слева и справа к этому максимуму примыкают минимумы освещенности ($\Delta = \pm \lambda/2$). За ними следуют максимумы первого порядка ($k = \pm 1$) и т. д. Совокупность максимумов и минимумов освещенности образует в плоскости A_2 , параллельной экрану A_1 , систему *интерференционных полос*.

Ширина каждой полосы, т. е. расстояние между соседними максимумами (или минимумами), приближенно равна:

$$b = D\lambda/a \quad (\text{XI}, 1)$$

где D — расстояние между экраном A_1 и плоскостью A_2 ; λ — длина световой волны; a — расстояние между источниками.

Величина a не должна быть слишком большой по сравнению с длиной волны, так как в противном случае расстояние между интерференционными максимумами становится слишком малым, полосы накладываются друг на друга, и интерференционная картина размывается.

Если перед отверстиями O_1 и O_2 поместить два плоскопараллельных прозрачных тела с показателями преломления n_1 и n_2 (рис. XI, 1), то световые колебания достигнут точек O_1 и O_2 с разностью хода Δ' , определяемой длиной пути света в этих телах l и разностью их показателей преломления:

$$\Delta' = l(n_2 - n_1) \quad (\text{XI}, 2)$$

На величину Δ' изменится также разность хода лучей, сходящихся в любой точке пространства. В силу этого интерференционная картина сместится на N полос, где $N = \Delta'/\lambda$.

Измерив величину смещения N , можно определить разность показателей преломления по формуле:

$$n_2 - n_1 = N\lambda/l \quad (\text{XI}, 3)$$

Эта формула лежит в основе всех интерференционных методов измерения показателей преломления, различающихся условиями наблюдения интерференционной картины и способами определения ее смещения.

Как нетрудно подсчитать по формуле (XI, 3), точность (и чувствительность) интерференционных определений разности показате-

телей преломления при обычной точности измерения $N(\pm 0,03)$ и достаточно больших l (порядка 10—100 см) может быть доведена до 10^{-7} — 10^{-8} .

Рассмотренный выше случай возникновения интерференционных полос характеризуется проникновением света в область геометрической тени экрана, т. е. дифракцией света. Дифракционные явления, происходящие на конечных расстояниях от источников и экранов, были исследованы Френелем и носят его имя.

Начиная с 1919 г. дифракция Френеля с большим успехом применяется в рефрактометрии*. Значительно ранее получили распространение интерференционные рефрактометры, в которых используется другой вид дифракции, связанный с именем Фраунгофера. Для осуществления дифракции Фраунгофера точечный источник или ярко освещенная щель помещается в фокальной плоскости объектива коллиматора L_1 (рис. XI, 2). Дифракционная картина образуется в фокальной плоскости другого объектива L_2 , где собираются пучки параллельных лучей, частично загораживаемых экраном A_2 между объективами. Щели O_1 и O_2 являются центрами вторичных шаровых волн. Интенсивность света в некоторой точке P фокальной плоскости объектива зависит от разности хода собирающихся в ней лучей. Последняя, для лучей, идущих под углом φ к первоначальному направлению, равна $\Delta = a \sin \varphi$, где a — расстояние между щелями O_1 и O_2 . Таким образом, в ряде точек, отвечающих условию $a \sin \varphi = \pm k\lambda$ (k — целое число), интенсивность света проходит через максимальные значения; в плоскости F возникает ряд равноотстоящих полос.

Эта интерференционная картина отличается от картины, получаемой в условиях френелевой дифракции, большей яркостью полос. Расстояние между соседними полосами b (как и в случае дифракции Френеля) обратно пропорционально расстоянию a между щелями и прямо пропорционально длине волны:

$$b = f \frac{\lambda}{a} \quad (XI, 4)$$

где f — фокусное расстояние объектива L_2 .

Интерференционные полосы, возникающие при белом источнике света, вследствие отмеченной выше зависимости их ширины от

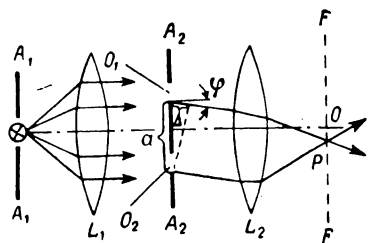


Рис. XI, 2. Дифракция Фраунгофера на двух щелях:

A_1 — экран с освещенной щелью, проходящей через главный фокус линзы L_1 ; O_1 и O_2 — щели в экране A_2 ; L_2 — линза, в фокальной плоскости которой наблюдаются дифракционные полосы (спектры); Δ — разность хода лучей.

* И. В. Обреимов. Труды Гос. оптич. ин-та, т. 1, вып. 1. 1919.

Длины волны, оказываются окрашенными. Только нулевой максимум (общий для излучений любых длин волн) остается белым (ахроматичным). Полосы первого порядка ($k = \pm 1$) имеют заметное радужное окаймление. С повышением порядка радужность усиливается и постепенно приводит к полному размыванию картины. Бесцветность нулевой полосы служит критерием для ее распознавания.

Наряду с описанными дифракционными явлениями в рефрактометрии используется интерференция света, происходящая при наложении широких световых пучков, в условиях, когда влияние диафрагм на распределение интенсивности света пренебрежимо мало. К подобного рода случаям относится интерференция световых волн,

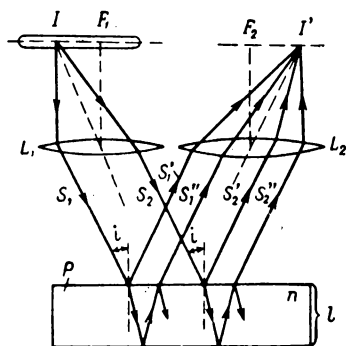


Рис. XI. 3. Образование полос равного наклона:

I — протяженный источник, расположенный в фокальной плоскости F_1 линзы L_1 ; P — прозрачная плоскопараллельная пластина толщиной l , имеющая показатель преломления n ; i — угол падения лучей S на пластину; L_2 — линза, в фокальной плоскости F_2 которой образуются полосы равного наклона; I' — изображение точки I (точка на полосе равного наклона).

отраженных от противоположных поверхностей прозрачных пластин, или слоя жидкости, зажатой между пластинами. При этом различают два вида интерференционных полос: полосы равного наклона и полосы равной толщины.

Полосы равного наклона образуются в фокальной плоскости собирающей линзы, на которую падают лучи протяженного источника, отраженные под разными углами от поверхностей *весьма однородной строго плоскопараллельной пластины*. Это поясняется рис. XI. 3. Луч S_1 после отражений и преломлений на поверхностях пластины P дает начало параллельным лучам S'_1 и S''_1 . При помощи линзы L_2 эти лучи сводятся к точке I' с разностью хода, зависящей от угла падения i

$$\Delta = 2l \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \lambda/2 \quad (\text{XI, 5})$$

где l — толщина и n — показатель преломления пластины P . Всякая другая пара лучей (S'_2 и S''_2), образованная лучом S_2 , параллельным лучу S_1 , также соберется в точке I' с прежней разностью хода Δ (XI, 5). Следовательно, интенсивность света в точке I' зависит от величины соответствующего этой точке угла i , а *интерференционная полоса данного порядка образуется лучами, одинаково наклоненными к пластине P* . Полосы равного наклона используются при абсолютных измерениях показателей преломления прозрачных пластин. Эти полосы используются также в ряде интерферометров, где плоскопараллельные пластины служат лишь для получения двух пучков когерентных лучей (см. п. 2).

При рассмотрении полос равного наклона игнорировался вклад в интерференцию лучей, испытавших более двух отражений, что справедливо при малой отражательной способности поверхностей. Особым случаем получения полос равного наклона является интерференция многих лучей, претерпевших многократное отражение на гранях пластинки с нанесенными для этой цели покрытиями, имеющими высокий коэффициент отражения. Как показывает теория [1], при многолучевой интерференции полосы равного наклона получаются значительно более резкими и точность интерференционных измерений существенно повышается.

Полосы равной толщины возникают на поверхности пластины, освещаемой протяженным источником, если толщина пластины постепенно меняется от места к месту. Лучи S'_A и S''_A (рис. XI, 4), выходящие из одной светящейся точки I_1 и отраженные гранями пластины P , собираются линзой L в точке A' , являющейся изображением точки A на поверхности пластины. Лучи, выходящие из другой

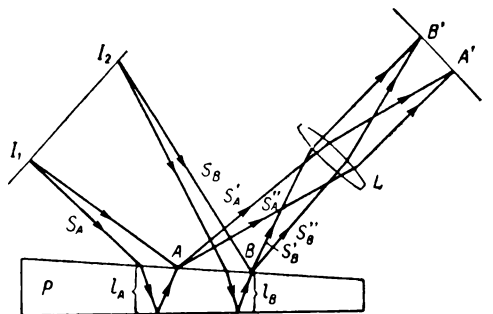


Рис. XI, 4. Образование полос равной толщины:

I_1 и I_2 — источники; P — прозрачная пластина переменной толщины ($l_A > l_B$); L — линза, создающая изображение поверхности пластины AB в сопряженной плоскости $A'B'$, или глазной хрусталик, создающий изображение поверхности пластины на сетчатке.

точки I_2 источника, попадут в поле зрения линзы L (лишь отразившись от граней пластины P в другой «точке» B) и поэтому в точку A' не попадут. Следовательно, яркость изображения A' точки A определяется значением разности хода лучей S'_A и S''_A ; точно так же яркость изображения B' точки B определяется разностью хода лучей S'_B и S''_B . При переменной толщине пластины разность хода соответственных лучей меняется главным образом в зависимости от толщины l (см. XI, 5). Таким образом, на поверхности пластины или в плоскости ее изображения можно наблюдать интерференционные полосы, каждая из которых соответствует геометрическому месту точек равной толщины пластины. Наблюдение полос равной толщины невооруженным глазом возможно лишь при малой толщине пластин, когда угол между интерферирующими лучами настолько мал, что они могут пройти через зрачок.

Полосы равной толщины используют для определения показателей преломления жидкостей, заключенных между отражающими поверхностями. Они образуются, в частности, в интерферометре Майкельсона.

2. Основные типы интерферометров, применяемых в рефрактометрии

Из интерференционных приборов, применяемых в химических лабораториях, наибольшее распространение получили интерферометры типа Рэлея (1896) *. В этих интерферометрах, предназначенных для точных измерений малых разностей показателей преломления жидкостей и газов, используется рассмотренное выше явление дифракции Фраунгофера; их принципиальная схема не отличается от изображенной на рис. XI, 2. Характерной особенностью интерферометра типа Рэлея является возможность осуществления второй системы интерференционных полос, используемой в качестве репера для измерения сдвига основных интерференционных

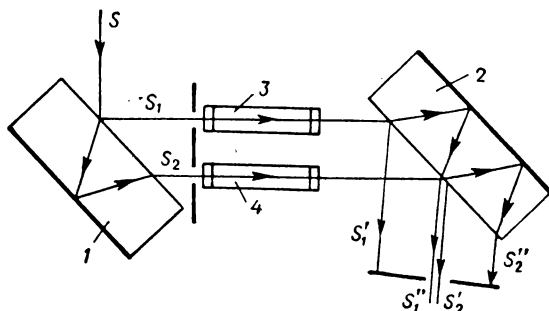


Рис. XI, 5. Схема интерферометра Жамена:

1 и 2 — плоскопараллельные пластины, изготовленные из высокооднородного оптического стекла; 3 и 4 — камеры кюветы для сравниваемых веществ.

полос (см. п. 3). Благодаря применению реперных полос уменьшается влияние механических деформаций прибора и повышается точность измерений. Другой особенностью интерферометров рэлеевского типа, связанной с использованием фраунгоферовой дифракции, является необходимость применения небольших расстояний между щелями, а значит, и между кюветами со сравниваемыми веществами. Так, при расстоянии между щелями 15 мм, фокусном расстоянии 200 мм и длине волны 600 нм ширина интерференционных полос составит всего 0,008 мм. Для разрешения столь узких полос необходимо применять очень узкую входную щель, что делает прибор малосветосильным.

Близость расположения кювет со сравниваемыми веществами удобна для обычных аналитических применений интерферометра, но не дает возможности использовать схему Рэлея, когда сравниваемые вещества должны находиться при разных температурах или

* Rayleigh. Proc. Roy. Soc., 59, 198, 1896. В этой работе новый интерферометр был применен для измерения показателей преломления аргона и гелия.

когда кювета со стандартным веществом по условиям эксперимента не может располагаться рядом с исследуемым веществом.

В таких случаях применяются интерферометры типа Жамена (1856) *, характеризующиеся возможностью значительно большего разведения когерентных лучей и высокой яркостью интерференционных полос. В интерферометре Жамена раздвоение потока лучей выполняется при помощи точно плоскопараллельной пластины 1 (рис. XI, 5), изготовленной из однородного оптического стекла. Луч S после отражения и преломления на передней и задней (посеребренной) плоскостях образует два параллельных когерентных луча S_1 и S_2 . Эти лучи проходят через соответственные кюветы с газами или жидкостями 3 и 4 и отражаются от плоскостей пластины 2, в точности такой же, как пластина 1. Из образовавшихся четырех лучей S'_1 , S'_1 , S'_2 и S'_2 два луча S'_1 и S'_2 направляются в сфокусированную на бесконечность зрительную трубу (на рисунке не показана). Если пластины 1 и 2 параллельны друг другу, то, независимо от наклона лучей S_1 и S_2 , разность их хода равна нулю. В этом случае поле зрения имеет равномерную освещенность. При небольшом изменении ориентации пластин компенсация разности хода в них нарушается. Остаточная разность хода меняется в зависимости от наклона лучей. При протяженном источнике в поле зрения возникает равномерный ряд полос равного наклона **. В монохроматическом свете одинаково хорошо видны полосы и низких и высоких порядков. Их ширина увеличивается с уменьшением угла между пластинами. В белом свете можно различить ахроматичную полосу и несколько максимумов первых порядков **.

Однако значительное разведение интерференционных пучков в интерферометре Жамена требует использования очень толстых пластин, имеющих чрезвычайно высокую оптическую однородность и обработанных с высочайшей точностью, что сложно реализовать на практике.

Еще большие разведения пучков достигаются в интерферометре Майкельсона.

Поэтому в тех случаях, когда требуется весьма значительное удаление интерферирующих пучков, например, для исследования однородности больших стеклянных пластинок, нагретых тел, для наблюдения конвекционных потоков воздуха, кювет со сравниваемыми веществами и т. д., более удобен интерферометр Майкельсона **, схема которого показана на рис. XI, 6. Падающий луч S_1 разделяется полупосеребренной пластинкой 1 на два когерентных луча, один из которых направляется к зеркалу 3, а второй к зеркалу 4. Лучи отражаются зеркалами по первоначальному

* J. C. Jamín. С. г., 42, 482, 1856; Ann. chim. phys., [3], 52, 163, 1858. Интерферометр предназначался для измерения n воды при разных давлениях.

** См. С. Э. Фриш и А. В. Тиморева. Курс общей физики, т. III, 1962.

* Условием их видимости является такая ориентация пластин 1 и 2, при которой линия пересечения плоскостей рабочих граней параллельна плоскости рисунка.

** A. Michelson. Am. J. Sci., 22, 120, 1881.

направлению, вновь соединяются пластинкой 1 и выходят из интерферометра по направлению S_2 . В ходе лучей находятся кюветы со сравниваемыми веществами 2 и 5.

При работе с белым светом длина оптического хода лучей в верхней ветви интерферометра будет различна для различных длин волн вследствие дисперсии пластинки 1. Для компенсации в правой ветви интерферометра установлена пластинка 6, сделанная из того же стекла, что и пластинка 1. Обе пластины одинаковой толщины и ориентированы параллельно друг другу. В этом случае разность хода для всех длин волн становится одинаковой и могут наблюдаться полосы в белом свете.

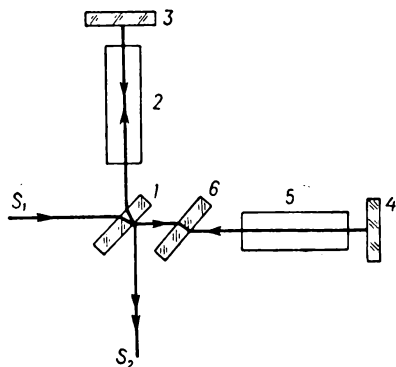


Рис. XI, 6. Схема интерферометра Майкельсона:

1 — полупереотребренная плоскопараллельная пластинка; 2 и 5 — кюветы; 3 и 4 — зеркала; 6 — компенсирующая пластинка.

Большое разведение интерферирующих лучей в схеме Майкельсона, имеющее и положительные качества, приводит к некоторым конструктивным затруднениям, так как прибор становится чувствительным к вибрациям, механическим и температурным деформациям. Если удаления кювет не требуется, интерферирующие пучки можно сделать параллельными и сблизить с помощью дополнительных зеркал. Такая схема осуществлена, например, в лабораторном интерферометре конструкции Киндера [10].

Смещение интерференционных полос, возникающее в результате прохождения света через камеры кюветы со сравниваемыми веществами, измеряется различными способами:

1. При постепенном смещении полос вследствие изменения состояния (концентрации, температуры или давления) одного из веществ можно непосредственно считать полосы (в монохроматическом свете), проходящие мимо метки (креста) в окуляре.

2. Измерение смещения полос может быть выполнено путем возврата интерференционной картины в нулевое (исходное) положение изменением наклона одной из пластин (или вспомогательных призм) с помощью микрометрического винта. В этом случае нулевая полоса распознается по отсутствию цветной каймы (в белом свете), и ее положения отмечают по шкале микрометра, а подсчет числа полос ведется в монохроматическом свете при медленном вращении микрометра от одного до другого деления его шкалы, отвечающего положению бесцветной полосы.

3. Возврат интерференционной картины в исходное положение и измерение смещения полос может быть достигнуто введением специального компенсатора разности хода лучей (см. п. 3).

4. Смещение интерференционной картины может быть измерено прямым отсчетом по шкале в поле зрения прибора.

В перечисленных схемах интерферометров производится сравнение показателей преломления двух сред, помещаемых в пучки интерферирующих лучей. Существенное отличие интерферометра Фабри — Перо* состоит в том, что в нем измеряется показатель преломления одного вещества в виде плоскопараллельного слоя, заключенного между двумя прозрачными пластинками с нанесенными на них отражающими покрытиями. Сами пластины делаются слегка клиновидными для устранения вредного влияния света, отраженного внешними непокрытыми поверхностями. Интерферометр помещается в параллельном пучке света.

Свет от протяженного монохроматического источника света образует узкие полосы равного наклона (ср. рис. XI, 3), образующие кольца.

Порядок интерференции без учета сдвига фазы равен:

$$m = \frac{2nl \cos \theta}{\lambda} \quad (\text{XI, 6})$$

где n — показатель преломления исследуемого вещества; l — расстояние между отражающими плоскостями; θ — угол отражения; λ — длина волны света.

Изменение n приводит к увеличению или уменьшению радиуса колец (порядка интерференции), который, благодаря большой контрастности колец, может определяться с большой точностью. Это и определяет высокую точность интерферометра Фабри — Перо, полученную, например, в [11]. Недостатком интерферометра является узкий диапазон измерения и необходимость использования строго монохроматического источника света.

Для получения четкой интерференционной картины в интерферометрах рассмотренных типов необходима строгая параллельность и плоскостность граней кювет или твердых образцов, что связано с использованием широких (по сравнению с длиной волны)

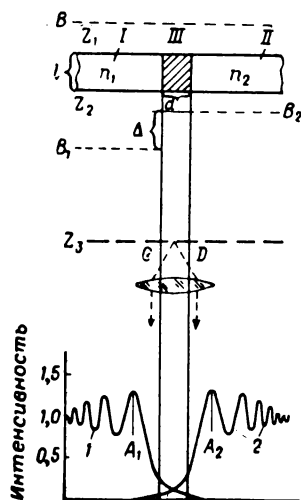


Рис. XI, 7. Прохождение плоской световой волны через соприкасающиеся плоскопараллельные тела I и II:

B — фронт падающей волны; z_1 и z_2 — общие плоские грани тел I и II; B_1 и B_2 — фронт волны после прохождения через тела I и II (Δ — разность хода); z_3 — произвольно выбранная плоскость наблюдения; CD — область геометрической тени тонкого слоя III. Внизу — кривые распределения интенсивности света в плоскости z_3 , как они выглядели бы при отсутствии взаимодействия между волнами B_1 и B_2 ; A_1 и A_2 — внефазовые дифракционные максимумы.

* C. Fabry, A. Perot. Ann. chim. phys., 16, 115, 1899.

пучков когерентных лучей. По этой причине такие интерферометры мало пригодны для исследования твердых тел.

Обреимов [4] показал, что, используя дифракцию Френеля, можно достигнуть высокой точности измерения показателей преломления твердых и жидких тел при относительно грубой обработке образцов и кювет.

Основанные на дифракции Френеля рефрактометры нашли широкое применение в СССР, особенно для контроля оптического стекла. Принцип действия приборов этого типа поясняет рис. XI, 7.

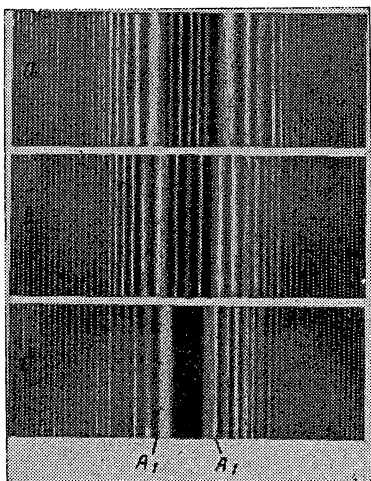


Рис. XI, 8. Дифракционная картина в плоскости z_3 (на рис. XI, 7) при $n_1 = n_2$ в зависимости от толщины d слоя III; a —0,22 мм; b —0,11 мм; c —0,01 мм; A_1 и A_2 —внетеневые максимумы.

Плоский волновой фронт B , проходя через прозрачные тела I (n_1) и II (n_2) толщины l , расщепляется на два фронта— B_1 и B_2 . Каждый из этих фронтов, действуя независимо от другого, вызвал бы в плоскости z_3 распределение освещенности, передаваемое кривыми I и 2 (соответственно). Волны, проникающие в область геометрической тени CD тонкого непрозрачного слоя III между средами I и II , интерферируют и образуют ряд равноотстоящих полос. Ширина и яркость этих полос увеличиваются с уменьшением толщины d слоя III (см. рис. XI, 8, a , b , c). Случай бесконечно тонкого слоя, отвечающий самой высокой чувствительности метода, рассматривается в п. 5. При толщине слоя порядка 0,01 мм диапазон между главными внетеновыми максимумами A_1 и A_2 заполняется одной интерференционной полосой. В зави-

симости от разности хода лучей в телах I и II освещенность внутритеновой зоны претерпевает периодические изменения, по которым в соответствии с формулой (XI, 3) может быть определена разность показателей преломления. Распределение освещенности на внетеновых участках плоскости z слабо зависит от разности хода лучей в среде I и II , и внетеновые максимумы A_1 и A_2 могут служить реперами для оценки симметричности положения центральной полосы.

Для общей характеристики описываемого метода важно отметить, что рабочая (внутритеновая) часть дифракционной картины определяется условиями прохождения света в областях, непосредственно примыкающих к границе раздела сравниваемых сред. Это и придает методу отмеченную выше малую чувствительность к качеству обработки образцов и кювет.

3. Лабораторный интерферометр Цейсса, интерферометры ИТР-1 и ИТР-2

Отечественные интерферометры ИТР-1 и ИТР-2, а также аналогичные им лабораторный и переносный интерферометры фирмы Цейсс широко применяются для измерений малых разностей показателей преломления газов и жидкостей. Благодаря высокой чувствительности и точности этих приборов, они очень удобны для определения концентраций газовых смесей и растворов, а также для определения степени чистоты веществ.

Все эти интерферометры имеют общую принципиальную схему, разработанную Рэлеем (см. п. 2). На рис. XI, 9 и 10 даны схема и

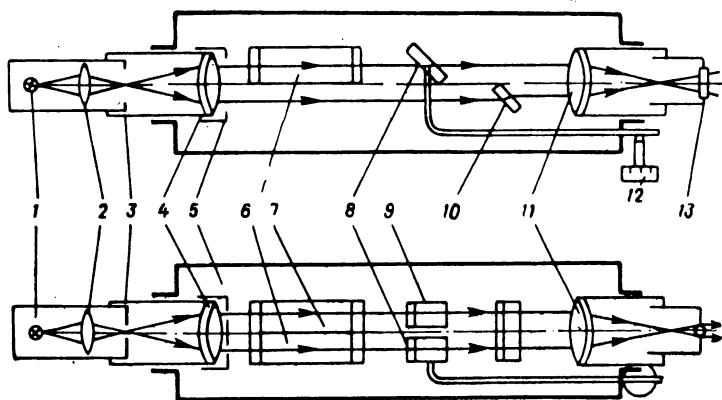


Рис. XI, 9. Схема лабораторного интерферометра типа Рэлея (вид сбоку и план):

1 — лампа накаливания; 2 — конденсор; 3 — входная щель; 4 — объектив коллиматора; 5 — двущелевая диафрагма; 6, 7 — камеры кюветы; 8, 9 — пластины компенсатора; 10 — пластина, смещающая лучи кверху; 11 — объектив зрительной трубы; 12 — микрометрический винт компенсатора; 13 — цилиндрический окуляр.

общий вид лабораторного интерферометра Цейсса (в конструктивном оформлении Лёве). Некоторые детали прибора (кюветы и термокамера) показаны на рис. XI, 11 и 12.

Прямая нить лампочки накаливания 1 (рис. XI, 9) проектируется конденсором 2 на щель 3 коллиматора. Двущелевая диафрагма 5 выделяет из потока параллельных лучей, выходящих из объектива 4, два одинаковых пучка. Лучи верхних половин каждого из этих пучков проходят через камеры кюветы 6 и 7, пластины компенсатора 8, 9 (см. ниже стр. 223) и объектив 11. В фокальной плоскости последнего образуется верхняя (подвижная) система дифракционных полос.

Лучи нижних половин пучков свободно проходят под камерами кюветы и пластинами компенсатора, несколько приподнимаются специальной плоскопараллельной пластиной 10 и, пройдя объектив 11, образуют непосредственно под верхней системой полос

такую же неподвижную систему. На рис. XI, 13 дано схематическое изображение поля зрения прибора.

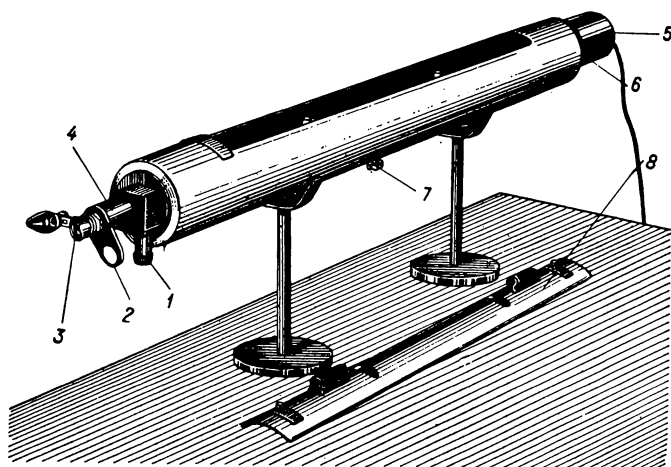


Рис. XI, 10. Лабораторный интерферометр Цейсса:

1—микрометрический винт компенсатора; 2—отсчетная лупа; 3—окуляр; 4—зрительная труба; 5—осветительное устройство; 6—защитный колпак коллиматора; 7—винт крепления термокамеры и газовых кювет; 8—крышка.

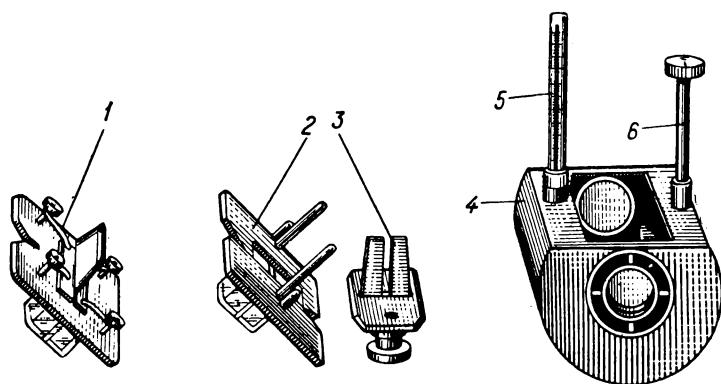


Рис. XI, 11. Кюветы для жидкостей и термокамера к интерферометру Цейсса:

1—основной тип кюветы; 2—кювета толщиной 5 мм; 3—крышка со стеклянными вкладышами, уменьшающими толщину слоя жидкости до 1 мм; 4—термокамера; 5—термометр; 6—мешалка.

Дифракционная картина рассматривается через окуляр 13 (рис. XI, 9), представляющий собой вертикальную стеклянную палочку. Такой окуляр изображает светящуюся точку в виде линии. При этом в каждой точке изображения собираются лучи, проходящие через определенное горизонтальное сечение объектива. Сле-

довательно, нижняя и верхняя половины каждой интерференционной полосы образуются лучами, проходящими соответственно через нижнюю и верхнюю половины отверстия объектива.

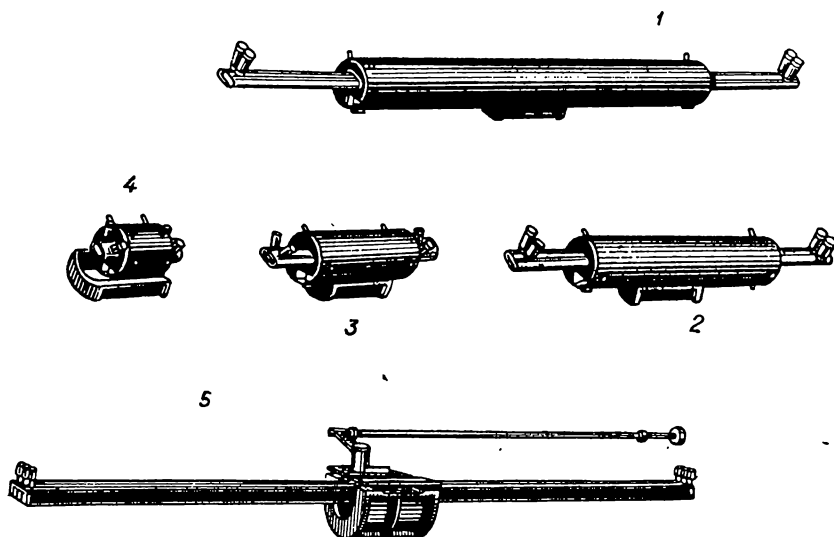


Рис. XI, 12. Газовые камеры к интерферометру Цейсса:

1, 2, 3, 4—стеклянные кюветы длиной 100, 50, 25 и 10 см (соответственно); 5—металлическая кювета длиной 100 см.

В горизонтальном направлении окуляр дает 150—200-кратное увеличение, благодаря чему интерференционные полосы видны во

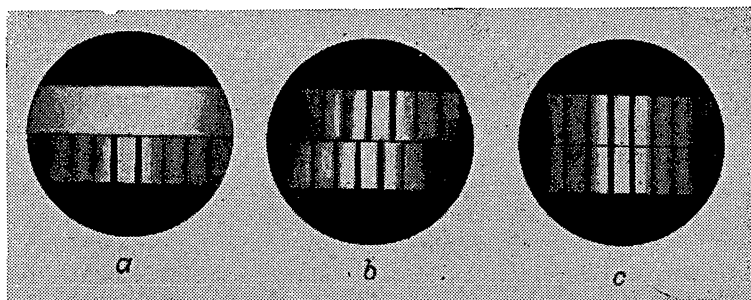


Рис. XI, 13. Поле зрения интерферометра.

Неподвижная (нижний ряд) и подвижная системы полос.

всех необходимых деталях. Для настройки резкости изображения по глазу окуляр снабжен подвижной глазной линзой.

Весьма существенной деталью рассматриваемых приборов является *компенсатор*, состоящий из пары одинаковых стеклянных

плоскопараллельных пластин 8 и 9, расположенных рядом друг с другом. В исходном положении обе пластины одинаково наклонены к оптической оси прибора. Одна из них (9) закреплена неподвижно, а другая (8) при помощи рычага, соединенного с микрометрическим винтом 12, может поворачиваться вокруг горизонтальной оси. С изменением наклона этой пластины изменяется разность хода лучей в компенсаторе.

Микрометрический винт снабжен обычными отсчетными шкалами: целые обороты отсчитываются по линейной шкале на неподвижном цилиндре (30 делений), а доли оборота — по шкале на барабане (100 делений). Полный диапазон компенсатора соответствует приблизительно 100 интерференционным полосам; таким образом, цена деления барабана приблизительно равна $\frac{1}{30}$ полосы.

Принцип компенсационных измерений разности показателей преломления. Положение видимой в окуляр верхней системы интерференционных полос зависит от разности хода лучей, проходящих через кювету и компенсатор. В том случае, когда камеры кюветы заполнены одним и тем же веществом, а пластины компенсатора установлены параллельно друг другу, суммарная разность хода лучей равна нулю и верхняя система полос с ахроматичной полосой в центре располагается точно над нижней (рис. XI, 13, *a*). Если же камеры кюветы заполнить веществами с разными показателями преломления, то верхняя система полос смещается, как показано на рис. XI, 13, *b* и *c*. Изменяя с помощью микрометрического винта наклон одной из пластин компенсатора, можно создать в нем разность хода лучей, равную по абсолютной величине и противоположную по знаку разности хода в камерах кюветы. При этом суммарная разность хода вновь станет равной нулю и верхняя система полос вернется в исходное положение (рис. XI, 13, *a*). Произведенное смещение микрометрического винта служит мерой, вносимой компенсатором разности хода лучей и, следовательно, разности показателей преломления сравниваемых веществ. Для вычисления последней надо знать соотношение между показаниями шкалы микрометрического винта и разностью хода лучей в компенсаторе, выражаемой числом длин волн N' . В компенсаторе данной конструкции зависимость между N' и отсчетом по шкале T не линейна и для ее установления требуется детальная градуировка, описываемая ниже (стр. 227). Число N' , определяемое по градуировочной таблице, подставляется в расчетную формулу:

$$n_2 - n_1 = N' \lambda / l \quad (\text{XI, 7})$$

где $(n_2 - n_1)$ — разность показателей преломления сравниваемых веществ; l — длина кюветы, см; λ — длина волны, при которой произведена градуировка компенсатора, см.

Необходимо иметь в виду, что формула (XI, 7) может применяться лишь в тех случаях, когда разности хода в сравниваемых средах и в компенсаторе одинаково зависят от длины волны.

Обычно это условие соблюдается при сравнении показателей преломления сильно разбавленных растворов и растворителей или растворов близких концентраций в одном растворителе. Однако в общем случае различие дисперсий сравниваемых веществ проявляется в том, что центральная ахроматичная интерференционная полоса верхнего ряда *может иметь порядок k , отличный от нуля*. Это значит, что смещение полос N , вызываемое сравниваемыми веществами, не равно смещению N' , обусловленному компенсатором, как предполагает формула (XI, 7), а отличается от него на величину k :

$$N' - N = \pm k \quad (\text{XI, 8})$$

Следовательно, для этого общего случая расчетная формула (XI, 7) принимает вид:

$$n_2 - n_1 = \frac{N' \mp k}{l} \lambda \quad (\text{XI, 9})$$

Таким образом, при компенсационных измерениях разности показателей преломления в белом свете, кроме определения N' по шкале компенсатора, необходимо еще определить величину k . Подробное изложение теории компенсатора имеется в работе Небе [14].

При возрастании величины N' (например, вследствие повышения концентрации раствора) в достаточно широких пределах поправочный член k принимает последовательно ряд целочисленных значений ($k = 0, 1, 2, \dots$). Вследствие этого графики зависимости разности показателей преломления или концентраций растворов от N' (разности хода лучей в компенсаторе, выраженной в длинах волн) представляют собой ступенчатые кривые, как показано на рис. XI, 14.

Переход с одной ступеньки кривой на соседнюю, соответствующий изменению k на единицу, называют «сбросом» или «хроматическим сдвигом». В области, предшествующей сбросу, при постепенном повышении концентрации раствора наблюдается постепенное окрашивание первоначально ахроматичной полосы. Одновременно происходит постепенное обесцвечивание одной из соседних полос (например, правой). Наступает момент, когда обе полосы представляются одинаковыми; при этом вместо двух черных минимумов появляются три. При небольшом дальнейшем повышении концентрации раствора ахроматичной представляется уже только правая полоса, т. е. происходит смещение ахроматичной полосы на один порядок. Соответствующее этому моменту значение N' и

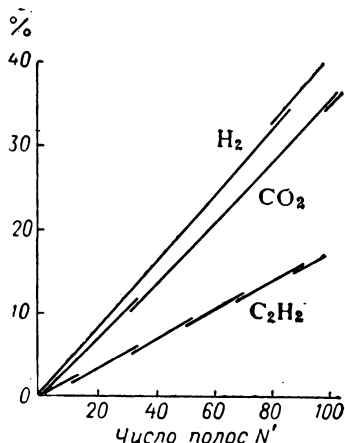


Рис. XI, 14. Градуировочные кривые для смесей водорода, углекислого газа и ацетилена с воздухом.

называют точкой сброса. Начиная с этого значения N' следует увеличить на единицу поправку k (XI, 9) и пользоваться новым значением k вплоть до следующего сброса.

Отыскание точек сбросов посредством построения всей калибровочной кривой $C(N')$ в широком интервале концентраций требует большой затраты времени. Эта задача облегчается тем, что интервалы между сбросами (начиная с $k = 1$) приблизительно одинаковы (см. [9], а также [38] в гл. II).

Получив значения точек сбросов N_{k1}, N_{k2}, \dots , можно проверить их достоверность, измерив один и тот же раствор в двух или нескольких кюветах различной длины. Отношение исправленных значений разности хода при постоянной концентрации раствора должно быть равным отношению длин соответствующих кювет.

Выбор кюветы производится в соответствии с требуемой точностью и величиной измеряемой разности показателей преломления. Так как $\Delta(n_2 - n_1) = \Delta N \frac{\lambda}{l}$ (ср. XI, 7), то предельный интервал $(n_2 - n_1)$ и погрешность измерений обратно пропорциональны длине кюветы. Соответствующие данные для набора кювет, прилагаемых к лабораторному интерферометру Цейсса, приведены в табл. XI, 1. Диапазоны измерений и достижимую точность анализа газовых смесей с кюветами различной длины можно найти по диаграмме, изображенной на рис. XI, 15. Необходимые для этого значения показателей преломления газов имеются в табл. V.

Таблица XI, 1 **Предельные разности показателей преломления для кювет различной длины (лабораторный интерферометр Цейсса)**

Длина кюветы, мм	Погрешность $\Delta(n_2 - n_1)$	Приближенная ширина диапазона измеряемых разностей $n_2 - n_1$
<i>Для газов</i>		
3000	$7 \cdot 10^{-9}$	0,000018
1000	$2 \cdot 10^{-8}$	0,00005
500	$4 \cdot 10^{-8}$	0,00010
250	$8 \cdot 10^{-8}$	0,00020
100	$2 \cdot 10^{-7}$	0,00050
<i>Для жидкостей</i>		
80	$2,5 \cdot 10^{-7*}$	0,00063
40	$5 \cdot 10^{-7*}$	0,00125
20	$1 \cdot 10^{-6}$	0,00250
10	$2 \cdot 10^{-6}$	0,00500
5	$4 \cdot 10^{-6}$	0,01000
1	$2 \cdot 10^{-5}$	0,05000

* Чувствительность может быть повышена втрое нанесением на наружные поверхности окон кюветы зеркальных покрытий, так чтобы при наклонной установке кювет имело место трехкратное прохождение лучей (Ю. Штраассбургер. Иенское обозрение, 14, 182, 1969).

Следует иметь в виду, что погрешности, указанные в табл. XI, 1 отвечают ошибке определения смещения ΔN до $1/30$ полосы, достигаемой при усреднении 5—7 отсчетов по шкале компенсатора. Фактическая точность измерений может оказаться ниже из-за других источников ошибок. В частности, большое значение имеет равенство температур в камерах кюветы. Не следует также недооценивать влияние абсолютной величины температуры [16, 6]. Во многих случаях необходимо термостатирование с точностью до десятых долей градуса. Заводские кюветы не рассчитаны на работу в широком интервале температур и с очень летучими веществами. В литературе описаны особенности техники измерения в этих случаях [17, 18, 19].

Градуировка шкалы компенсатора заключается в следующем. Сначала, сняв кюветы и термокамеру, совмещают в белом свете ахроматичные полосы и определяют нулевую точку шкалы. Соответствующий отсчет по шкале микрометра вычитают из всех последующих отсчетов. Затем снимают колпак 6 (рис. XI, 10) с лампочкой накаливания и устанавливают перед входной щелью источник монохроматического света (ртутная лампа со светофильтром, пропускающим линию $\lambda = 546,1$ мм). Вращая барабан микрометра, смещают верхнюю систему полос на одну полосу и записывают соответствующий отсчет, исправленный на положение нуля. Таким образом проходят всю шкалу компенсатора. Полученные данные сводят в таблицу А, а затем методом линейной интерполяции получают точки, соответствующие кратным десяти делениям шкалы, и строят удобную для практического использования таблицу В.

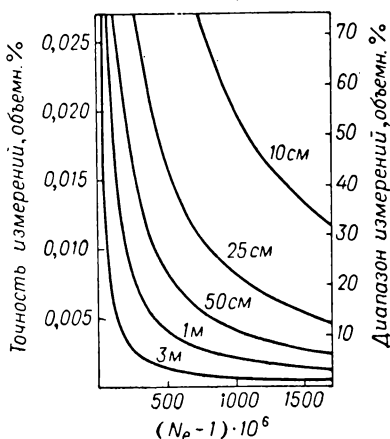


Рис. XI, 15. Диаграмма для определения диапазонов и точности измерений концентрации газов в кюветах различной длины.

Таблица А		Таблица В	
Число полос	Отсчет по шкале микрометра (исправленный на нулевую точку)	Отсчет по шкале микрометра (исправленный на нулевую точку)	Число полос
0	0	0	0
1	30	10	0,33.
2	60	20	0,67
3	91	30	1,00

Измерение разности показателей преломления состоит в определении двух отсчетов компенсатора: начального T_0 — при наполнении обеих камер кюветы стандартным веществом, и конечного T — при наполнении одной камеры стандартным, а другой — исследуемым веществом.

Перед началом работы с жидкостями термокамеру (рис. XI, 11), закрепленную в корпусе прибора, наполняют термостатной жидкостью, показатель преломления которой не должен отличаться от показателя преломления исследуемой жидкости более чем на 0,1. Затем в термокамеру погружают кювету со стандартной жидкостью (в обеих камерах), следя за тем, чтобы ножки оправы находились в гнездах термокамеры, а сторона оправы с выгравированной буквой L находилась слева от наблюдателя (т. е. со стороны окуляра). Отсчет, соответствующий соединению ахроматических полос, записывают после установления в термокамере и кювете температурного равновесия. Признаками равновесия являются установившиеся показания термометра, четкость и линейность полос и повторяемость (с точностью до одного деления барабана) установок компенсатора. Далее освобождают одну из камер от стандартной жидкости и наполняют ее исследуемым раствором, имея в виду, что среда с большим показателем преломления должна находиться на стороне барабана компенсатора (т. е. справа). Уровень жидкостей не должен превышать $\frac{3}{4}$ высоты кюветы.

Конечный отсчет компенсатора можно записывать приблизительно через 5 мин после помещения закрытой кюветы в термокамеру. В течение этого времени термостатную жидкость следует перемешивать. Переход от отсчетов по шкале микрометрического винта T_0 и T к разностям хода $N'\lambda$ выполняется при помощи градуировочной таблицы или графика.

Дальнейшие действия зависят от типа имеющейся калибровки прибора. Если исследуемая жидкость представляет собой раствор, а стандартная — растворитель и определению подлежит концентрация раствора, то для ее нахождения требуется либо эмпирическая таблица зависимости C от N' , либо знание положений сбросов и связи между показателем преломления и концентрацией раствора. В первом случае требуется, чтобы калибровка и измерение неизвестной концентрации выполнялись с применением одной и той же кюветы. Во втором случае при определении неизвестной концентрации можно пользоваться любыми кюветами. Расчет разности показателей преломления выполняется при этом по формуле (XI, 9), а концентрация находится по эмпирической зависимости от показателя преломления.

Интерферометр ИТР-2 (рис. XI, 16) и аналогичный переносный интерферометр Цейсса отличаются от описанного выше лабораторного интерферометра своей портативностью, достигаемой применением автоколлимационной схемы (рис. XI, 17).

Благодаря двукратному прохождению лучей через кювету и компенсатор в приборе ИТР-2 эффективная длина кювет

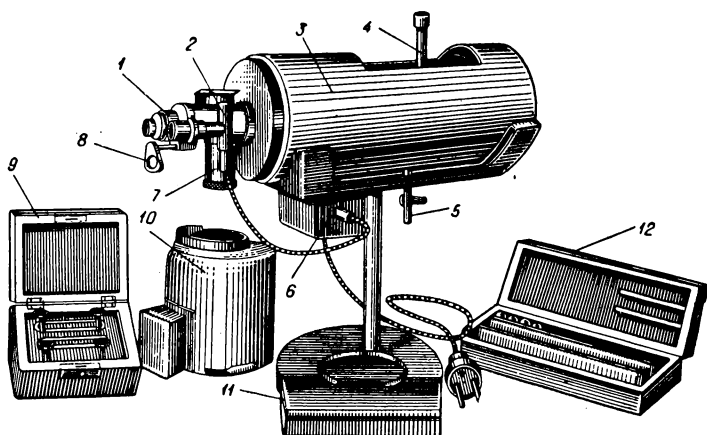


Рис. XI, 16. Интерферометр ИТР-2.

1—зрительная труба с автоколлимационным окуляром; 2—осветительное устройство; 3—кожух с двойными стенками; 4—мешалка; 5—кран термокамеры; 6—трансформатор; 7—микрометрический винт; 8—отсчетная лупа; 9—кювета для жидкостей в футляре; 10—колпак; 11—крышка; 12—термометры, запасные лампочки и мешалка.

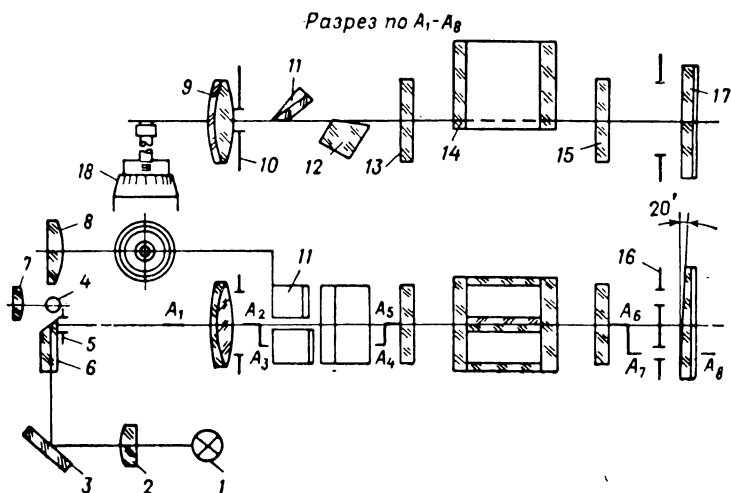


Рис. XI, 17. Оптическая схема интерферометра ИТР-2 (вид сбоку и план):

1—лампа накаливания; 2, 3, 6—конденсор, зеркало и отражательная призма проекционной системы; 4—цилиндрический окуляр; 5—входная щель; 7—глазная линза; 8—отсчетная лупа; 9—объектив автоколлимационной трубы; 10—диафрагма; 11—пластины компенсатора; 12—сдвигающая пластина; 13, 15—окна термокамеры; 14—кювета; 16—двухщелевая диафрагма; 17—плоское зеркало; 18—микрометрический винт компенсатора.

удваивается, диапазон компенсатора увеличивается до 200 полос, а цена его деления становится равной $\frac{1}{15}$ полосы. Сочетание этих параметров таково, что табл. XI, 1 остается в силе, но расчетная формула (XI, 9) приобретает вид:

$$n_2 - n_1 = \frac{N' \pm k}{2l} \lambda \quad (\text{XI, 10})$$

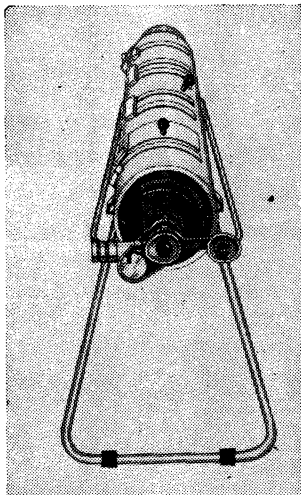


Рис. XI, 18. Интерферометр LI-3.

В комплекте интерферометра ИТР-2 имеется 5 кювет для жидкостей (длинной 80, 40, 20, 10 и 5 мм) и одна кювета для газов (длинной 100 мм).

Лабораторный интерферометр LI-3 — новая модель Цейсса (рис. XI, 18) — имеет компенсатор, ось вращения которого не горизонтальна (как в предыдущих приборах), а вертикальна и параллельна щели коллиматора [20, 21]. Это усовершенствование позволяет сохранить контрастность интерференционной картины и возможность точных отсчетов на всем диапазоне шкалы компенсатора вплоть до предельных углов наклона его пластинки. В старой конструкции интерференционные полосы начиная с середины шкалы становились расплывчатыми, а к концу ее — непригодными для точных измерений. Комплекты кювет этой модели такие же, как у предыдущих. Минимальное необходимое для работы количество жидкости составляет 0,1 мл (в 10-миллиметровой кювете с 9-миллиметровым вкладышем).

4. Переносные интерферометры для технического газового анализа

Для определения взрывоопасных или вредных примесей в воздухе промышленных предприятий выпускаются компактные газовые интерферометры, позволяющие производить анализ непосредственно на месте отбора пробы.

Советские шахтные интерферометры ШИ-2, ШИ-3, ШИ-5, ШИ-7 и ШИ-10 предназначены для определения метана и углекислого газа в рудничном воздухе и различаются, в основном, диапазонами шкал и точностью измерений. По оптической схеме (рис. XI, 19) газоопределители этих серий относятся к интерферометрам типа Жамена. В двух полостях газовой камеры-кюветы помещается чистый сухой воздух, служащий эталоном, и образец исследуемого воздуха, засасываемый с помощью резиновой груши через специальные патроны с осушителем (силикагелем) и поглотителем углекислого газа (натронной известью). Возникающая в результате наличия примесей разность хода лучей приводит к сме-

щению центральной (бесцветной) полосы интерференционной картины в поле зрения окуляра от нулевого штриха. Это смещение измеряется по шкале, непосредственно указывающей концентрацию определяемого газа.

Для определения углекислого газа отключают поглотитель с натронной известью и засасывают анализируемый воздух в камеру только через осушитель. Отсчет по шкале дает в этом случае сумму метана и углекислого газа (в процентах), из которой вычитают найденное перед этим содержание метана.

Интерферометр ШИ-3 рассчитан на определение до 6 объемн. % метана и углекислого газа с точностью $\pm 0,3\%$ (в условиях шахты) и имеет равномерную шкалу от 0 до 6% с ценой деления 0,5%. Модель ШИ-5 отличается от ШИ-3 только отсутствием автономного освещения и предполагает использование для подсветки шахтерской лампы.

Шахтный интерферометр ШИ-7 служит для определения высоких концентраций метана и углекислого газа. Расширение диапазона измерений до 100% достигается путем уменьшения газовой полости камеры при одновременном увеличении допустимой погрешности до 25% (цена наименьшего деления шкалы 5%). Габариты и вес этого портативного газоанализатора наименьшие.

В более старой модели ШИ-2 подвижная отражательная призма 5 (рис. XI, 19) использовалась как компенсатор и отсчеты производились по шкале микрометрического винта, изменяющего наклон призмы при возврате центральной полосы интерференционной картины на нулевой визирный штрих. Новейшая модель ШИ-10 имеет приспособление для корректировки нуля в шахтах, когда заполнение камеры чистым воздухом невозможно.

Переносные газовые интерферометры Цейсса М-10, как и лабораторные приборы этой фирмы, относятся к интерферометрам типа Рэлея и имеют компенсатор с двойной шкалой, показывающей число интерференционных полос и процент метана в воздухе (с диапазоном измерений от 0 до 100%). Наличие шкалы числа интерференционных полос позволяет с удобством использовать этот прибор не только в качестве шахтного интерферометра, но и для

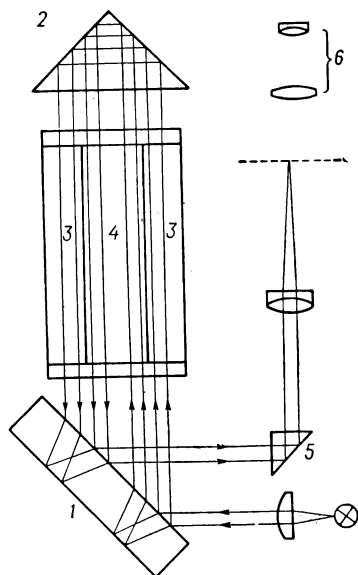


Рис. XI, 19. Оптическая схема шахтного интерферометра ШИ-3:

1 — плоскопараллельная пластина; 2 — призма полного внутреннего отражения; 3 — воздушная полость кюветы; 4 — газовая полость кюветы; 5 — подвижная отражательная призма, служащая для установки нуля; 6 — окуляр.

многих других анализов, в частности — для определения паров растворителей в цехах лакокрасочных заводов и сушильных камер. Число интерференционных полос N может быть просто пересчитано на концентрацию любого вещества в смеси с воздухом $C\%$ по формуле:

$$C = UGN$$

где U — характерный для данного вещества постоянный множитель; G — поправочный фактор для учета давления и температуры [30].

В шахтном цейссовском интерферометре GASI, однако, используется схема Жамена [22—24]. Прибор этот по своим данным вполне аналогичен советским ШИ-3 и ШИ-5, но за счет применения многократного прохождения лучей через кювету более компактен и легок (0,6 кг). Осветитель его съемный, так что при выходе из строя батарейки можно пользоваться шахтерской лампой. Модификация этого портативного интерферометра под названием «галанометр» применяется для определения концентрации наркотика галана в смеси с кислородом и закисью азота при анестезии [25].

5. Измерение показателей преломления методом Обреимова. Рефрактометр ИРМ-1

Основанный на явлении френелевой дифракции иммерсионный метод Обреимова [31] получил широкое распространение в СССР для контроля оптического стекла [32]. Важным достоинством этого метода является возможность проведения измерений на образцах почти произвольной формы, что освобождает от необходимости их шлифовки и полировки.

Как и большинство других интерференционных методов, метод Обреимова является дифференциальным и сводится к измерению разности показателей преломления исследуемого образца, эталона и жидкости, в которую их погружают. Иммерсионная жидкость подбирается так, чтобы для одной длины волны видимого света ее показатель преломления был такой же, как у эталона, а для другой — совпадал с показателем преломления исследуемого образца. В качестве иммерсионных жидкостей могут служить смеси бромнафталина с керосином (в интервале показателей от 1,46 до 1,66) и другие смеси (см. гл. XIII). Измерение состоит из двух стадий: а) установление равенства показателей преломления образца и иммерсионной жидкости в *монохроматическом свете*; б) определение разности показателей преломления жидкости и эталона.

Прямоугольная кювета с жидкостью и погруженным в нее образцом и эталоном ставится на пути лучей, выходящих из монохроматора (рис. XI, 20). Эталон, представляющий собой плоскопараллельную пластинку со скошенным углом (фаской), устанавливается так, чтобы его малая грань с фаской располагалась параллельно вертикальной щели монохроматора. Критерием пра-

вильности установки служит максимальная четкость дифракционной картины (см. рис. XI, 8, с), наблюдаемой при помощи лупы (4X—10X). В данном случае телам I и II (рис. XI, 7) соответствуют эталон и примыкающий к его боковой грани слой жидкости. Вращая барабан монохроматора и постепенно изменяя длину волны, наблюдают периодические исчезновения дифракционной картины при целочисленных значениях разности хода лучей. При этом фаска в верхнем углу эталона остается темной до тех пор,

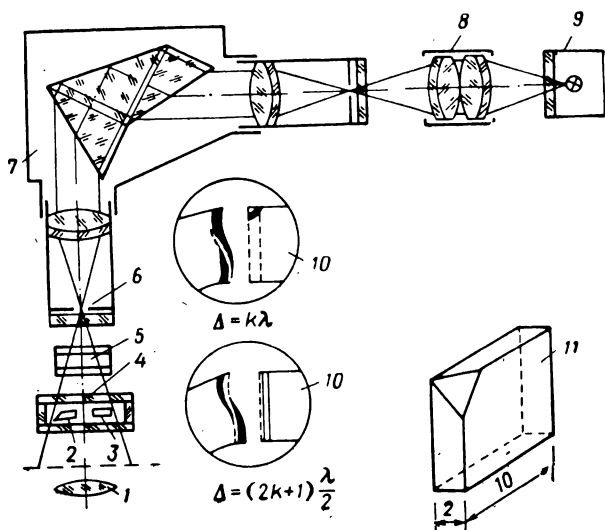


Рис. XI, 20. Схема установки для измерений разностей показателей преломления по Обреимову:

1 — лупа 4X—10X; 2 — исследуемый образец; 3 — эталон; 4 — кювета с иммерсионной жидкостью; 5 — призма Дове для регулирования наклона изображения щели; 6, 7 — монохроматор; 8 — конденсор; 9 — лампа накаливания в корпусе; 10 — вид поля зрения; 11 — эталонная пластинка.

пока при некоторой длине волны λ_0 не станут равными показатели преломления эталона и жидкости.

Вторая дифракционная картина, образуемая краем образца, также изменяется при изменении длины волны; однако, вследствие непостоянства толщины образца эта картина полностью исчезает только при совпадении показателей преломления стекла и жидкости. В этот момент ($\lambda = \lambda_0$) контуры образца размываются и он становится невидимым, если его поверхность не загрязнена и материал однороден. Для определения разности хода лучей в иммерсионной жидкости и эталоне при длине волны λ_0 (в момент «исчезновения» образца) достаточно подсчитать число N интерференционных полос, проходящих мимо края эталона при изменении длины волны от λ_0 до λ_0 . Дробная часть этого числа определяется

линейной интерполяцией отсчетов по барабану монохроматора для соседних целочисленных значений N .

Показатель преломления образца n_{λ_0} вычисляют по формуле:

$$n_{\lambda_0} = n_{\lambda} \pm N\lambda_0/l \quad (\text{XI, 11})$$

где n_{λ} — показатель преломления эталона для волны λ_0 ; l — толщина эталона; знак $+$ берется при $\lambda_{\lambda} > \lambda_0$, а знак $-$ при $\lambda_{\lambda} < \lambda_0$.

Изменяя состав иммерсионной жидкости, можно измерить показатели преломлений для ряда длин волн и построить кривую дисперсии образца.

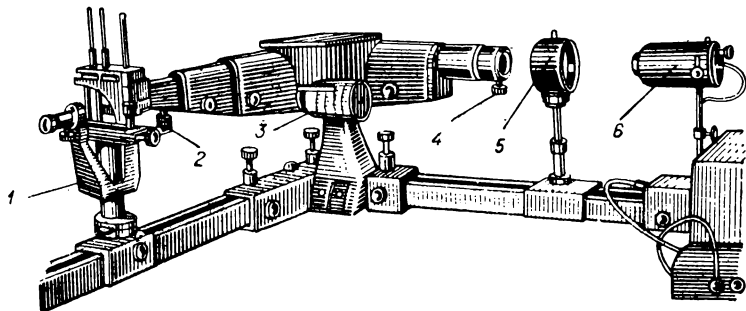


Рис. XI, 21. Общий вид рефрактометра ИРМ-1:

1 — штатив для образца, эталона, окуляра и призмы Дове; 2, 4 — микрометрические винты входной и выходной щелей монохроматора; 3 — барабан для отсчета углов поворота призмы монохроматора (длины волны выходящего излучения); 5 — конденсор; 6 — корпус с лампой накаливания.

В частном случае, когда измеряется показатель преломления стекла, для которого имеется эталон *той же марки*, можно считать разность показателей преломления эталона и образца не зависящей от длины волны. При этом формула (XI, 11) преобразуется в следующую:

$$n = n_{\lambda} \pm N\lambda_0/l \quad (\text{XI, 12})$$

где n и n_{λ} — показатели преломления образца и эталона для любой длины волны (не обязательно равной λ_0).

Точность метода составляет $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ при разности показателей преломления измеряемого стекла и эталона не более $5 \cdot 10^{-3}$. Главным источником ошибок является непостоянство температуры иммерсионной жидкости в процессе измерений. Кроме того, четкость дифракционной картины может нарушаться возникновением градиентов концентраций или температур в кювете, для устранения которых необходимо энергичное перемешивание иммерсионной жидкости.

Рефрактометр ИРМ-1 (рис. XI, 21), предназначенный для измерения показателей преломления стекол по методу Обреимова, состоит из монохроматора УМ-2 с лампой накаливания, шта-

тива для образцов с призмой Дове* и набора эталонов, показатели преломления которых указываются для линий C , D и F с точностью до $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$, а толщина — до $\pm 0,01$ мм.

Тридцать эталонов комплекта охватывают диапазон $n_D = 1,392 \div 1,806$. В промежутке от 1,43 до 1,75 интервалы между показателями преломления соседних эталонов составляют 0,01—0,015.

В заключение отметим, что метод Обреимова может быть использован для визуальных измерений показателей преломления и дисперсии жидкостей в принципе так же, как он используется (с применением спектрографа) в ультрафиолетовой части спектра (см. п. 8).

6. Компенсационный рефрактометр Рыскина

Повышение точности иммерсионного метода Обреимова на 1,5—2 порядка затруднено большой разностью температурных коэффициентов показателей преломления жидкостей и твердых тел и потребовало бы очень точного термостатирования. Захарьевским [39] был разработан метод *непосредственного* сравнения показателей преломления твердых тел, в принципе аналогичный методу Обреимова, но свободный от указанного недостатка. Метод Захарьевского применялся для контроля оптического стекла в течение ряда лет наряду с методом Обреимова.

Принятый в настоящее время стандартный метод измерения малых разностей показателей преломления стекол [35, 38] сохраняет принцип непосредственного сравнения твердых тел. Этот метод отличается от метода Захарьевского повышенной точностью и простотой, достигнутыми благодаря впервые осуществленному при френелевой дифракции компенсационному измерению разности хода лучей. Последнее стало возможным после разработки нового компенсатора, в котором интерферирующие лучи проходят в непосредственной близости друг от друга [36].

Компенсатор (рис. XI, 22) состоит из двух стеклянных клиньев 1 и 3 и плоскопараллельной пластинки 2. Каждая из этих деталей склеена из двух стекол с разными показателями преломления и практически равными средними дисперсиями**. Клинья образуют вместе плоскопараллельную пластинку, толщина которой может

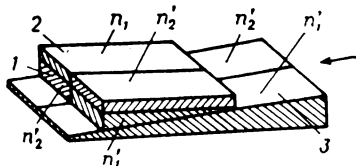


Рис. XI, 22. Схема компенсатора: 1 — неподвижный клин; 2 — плоскопараллельная пластинка, соединенная с клином 1 посредством оптического контакта; 3 — подвижный клин.

* Призма Дове служит для регулирования наклона изображения выходной щели монохроматора относительно ребра эталона.

** Такой подбор стекол приводит к устранению сбросов (см. п. 3) в практически важном случае применения прибора, когда дисперсии сравниваемых стекол мало отличаются друг от друга.

быть изменена путем перемещения одного из клиньев в направлении стрелки при помощи микрометрического винта. Разности хода, приобретаемые лучами в пластинке постоянной толщины и в клиньях, имеют разные знаки. Это достигается указанным на рисунке расположением стекол: против поля с показателем преломления n'_1 пластинки лежит поле с показателем n'_2 клиньев (и наоборот). Следовательно, при некотором положении подвижного клина можно достичь равенства нулю полной разности хода лучей в компенсаторе. Смещение клина на отрезок s увеличивает разность хода на величину

$$\Delta_k = Cs \quad (\text{XI, 13})$$

где $C = (n'_2 - n'_1) \sin \varphi = \text{const}$ — постоянная компенсатора; n'_2 и n'_1 — показатели преломления стеклянных деталей компенсатора; φ — угол клина.

Таким образом, разность хода лучей в данном компенсаторе связана с показаниями шкалы микрометрического винта линейной зависимостью, что упрощает калибровку компенсатора и расчет измеряемой разности хода.

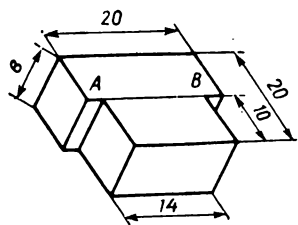


Рис. XI, 23. Образец, изготовленный из исследуемого и стандартного стекла, для измерения разностей показателей преломления компенсационным методом.

Большие грани полируются: погрешности плоскостей — 2 полосы при отсутствии изломов на линии AB .

Если такой компенсатор установить перед сравниваемыми стеклами так, чтобы их плоская граница раздела совпала с плоскостью склейки стекол компенсатора, то можно наблюдать знакомую уже нам дифракционную картину (см. п. 2). В момент, когда суммарная разность хода лучей в сравниваемых средах и компенсаторе равна нулю, в центральной области картины между главными дифракционными полосами A_1 , A_2 симметрично располагается несколько менее яркий внутритеневого максимум. В белом свете этот максимум ахроматичен.

Вращая винт компенсатора, можно наблюдать периодические изменения освещенности между внетеневыми дифракционными полосами A_1 и A_2 . При разности хода $\Delta = 0,5\lambda$ в центре картины оказывается черная полоса — первый минимум. Максимумы первых порядков и вторые минимумы отличаются заметной окраской.

Образец для измерения разности показателей преломления пары стекол с одинаковыми дисперсиями показан на рис. XI, 23. Равенство геометрических путей световых лучей, проходящих по обе стороны от плоскости склейки, достигается в нем путем совместной полировки больших граней. Более подробное описание требований к обработке образцов этого рода см. в работе Захарьевского [39].

Оптическая схема основанного на компенсационном принципе рефрактометра Рыскина РК-1 дана на рис. XI, 24, а внешний вид прибора — на рис. XI, 25.

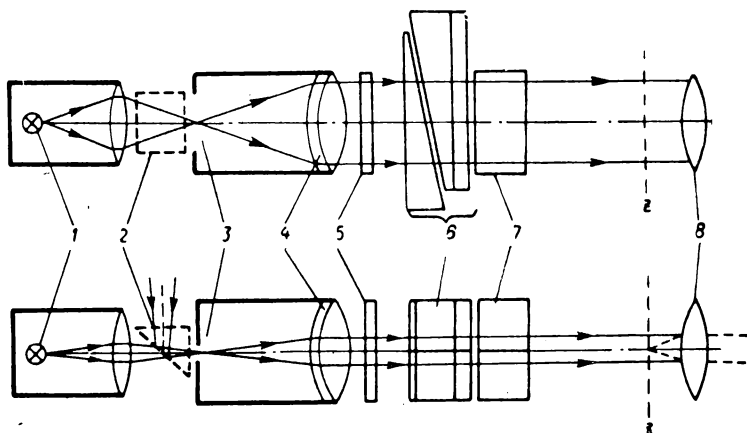


Рис. XI, 24. Схема рефрактометра РК-1:

1—осветитель (лампа с прямой нитью и конденсор); 2—призма на шарнирном кронштейне; 3—щель; 4—объектив коллиматора; 5—стеклянный сменный светофильтр; 6—компенсатор; 7—двойной образец; 8—окуляр, сфокусированный на плоскость 2.

Основными частями рефрактометра РК-1, кроме описанного выше компенсатора, являются: коллиматор с раздвижной щелью;

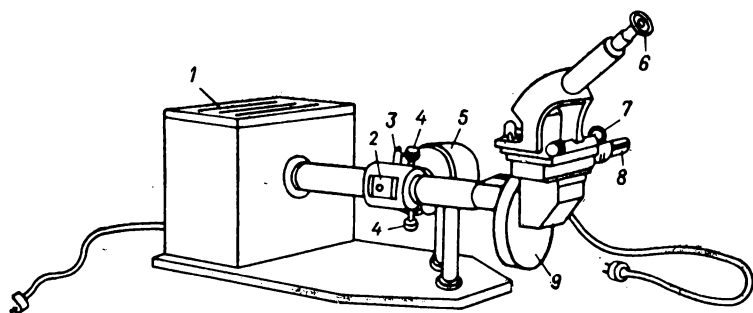


Рис. XI, 25. Общий вид рефрактометра РК-1:

1—корпус ртутной или ртутно-кадмиевой дуги; 2—окно для наблюдения щели; 3—рычаг для включения отражательной призмы; 4—винты для регулирования раскрытия щели; 5—корпус лампы накаливания; 6—окуляр; 7—винт для регулирования ориентации образца; 8—микрометрический винт компенсатора; 9—барaban с фильтрами.

окуляр, через который рассматривается дифракционная картина; осветитель; барабан со светофильтрами* и источники света (ртутная дуга и лампа накаливания). Диапазон компенсатора РК-1

* Светофильтры употребляются при измерении разностей дисперсий.

равен приблизительно 40 полосам. Его увеличение до 100 порядков не связано с техническими затруднениями.

При измерении разностей показателей преломления стекол с одинаковой дисперсией источником света служит лампочка накаливания. Ее нить проектируется на щель коллиматора. Если фокусировка изображения нити выполнена правильно, то при раскрытии щели на 0,03—0,05 мм центральная часть поля зрения оказывается освещенной равномерно. Перед началом измерений, до того как образец вставлен в оправу, проверяют положение нулевой точки компенсатора, отвечающей, как уже было сказано, ахроматичности и симметричному расположению внутритеневой полосы. Затем устанавливают образец в держателе прибора так, чтобы выступающие части более длинной половины плотно прилегали к упорам держателя (короткая половина должна находиться между упорами). Если окажется, что дифракционные картины образца и компенсатора совмещены неточно, то корректировку установки образца можно произвести при помощи винтов 7 (рис. XI, 25).

При значительной разности хода ($\Delta \approx 10\lambda$) центральная полоса имеет грязно-бурый тон. Если вращать барабан компенсатора в сторону, соответствующую уменьшению полной разности хода лучей, то полоса сначала становится радужной, а затем постепенно обесцвечивается. Отсчет m по микрометру, соответствующий полной компенсации разности хода лучей в образце, записывают, и среднее значение из пяти таких отсчетов подставляют в расчетную формулу:

$$n_2 - n_1 = \frac{C(m - m_0)}{l} \cdot 10^{-6} \quad (\text{XI, 14})$$

где C — постоянная компенсатора, нм/мм; m и m_0 — отсчеты по микрометру компенсатора; l — толщина образца, мм, измеренная с точностью до 0,01 мм.

Для определения постоянной компенсатора находят величину смещения клина $m_1 - m_0$, соответствующую изменению разности хода монохроматических лучей на целое возможно большее число N_1 полос; величину C вычисляют по формуле:

$$C = \frac{N_1 \lambda}{m_1 - m_0} \quad (\text{XI, 15})$$

При определении постоянной C пользуются имеющейся в приборе ртутной дугой с зеленым светофильтром, пропускающим излучение длины волны $\lambda = 546,1$ нм.

Точность измерений разности показателей преломления компенсационным методом при тщательном изготовлении двойного образца может достигать $\pm 3 \cdot 10^{-6}$, если измеряемая разность $(n_2 - n_1) \leq 2 \cdot 10^{-3}$ и $l = 10$ мм. При этом погрешность ΔN принята равной $\pm 0,02$, что соответствует воспроизводимости отдельных установок микрометра компенсатора.

При сравнении образцов с разной дисперсией следует учитывать возможность появления сбросов (см. п. 3). В этих случаях целесообразно работать в монохроматическом свете, определяя при помощи компенсатора лишь дробную часть порядка интерференционной полосы для данной длины волны (с точностью до 0,02). Целая часть числа N может быть определена различными способами, обычно связанными с некоторой дополнительной обработкой образцов [39]; она может быть, например, вычислена на основе результатов предварительных измерений разности показателей преломления с точностью до $(2-3) \cdot 10^{-5}$ на рефрактометре Пульфриха.

7. Интерференционно-поляризационный метод измерения разности показателей преломления

Точность классических интерференционных методов, описанных в предыдущих разделах, ограничена возможностями регистрации дробной доли интерференционной полосы, составляющими при визуальной регистрации $0,1\lambda-0,05\lambda$, а при фотоэлектрической $\sim 0,01\lambda$. Для повышения чувствительности измерений до $10^{-8}-10^{-9}$ приходится использовать кюветы очень большой длины (1—2 м). Это приводит к весьма серьезным трудностям термостатирования и в конечном счете не позволяет получить нужную точность. Кроме того, увеличение объема кювет крайне нежелательно в ряде важных химических приложений.

Этих недостатков в значительной мере лишен интерференционно-поляризационный метод измерения, сущность которого заключается в поляриметрическом определении разности хода двух лучей со взаимно ортогональными плоскостями поляризации, интерферирующими после прохождения через среды с показателями преломления n_1 и n_2 .

Академик Лебедев одним из первых практически применил схему поляризационного интерферометра для определения под микроскопом показателя преломления микроскопических зерен и оптических неоднородностей в оптических стеклах, а также в тонких биологических срезах*. Затем модификация схемы Лебедева была использована в микрорефрактометре Захарьевского**. Легко достигаемая с помощью этих приборов точность измерения $0,001\lambda$ и даже выше в сочетании с простотой измерения недоступна для других методов исследования микрообъектов.

В последние годы интерференционно-поляризационной рефрактометрией начинают с успехом пользоваться для прецизионных макроизмерений.

На рис. XI, 26 показана принципиальная схема интерференционно-поляризационного рефрактометра. Плоскополяризованный пучок света разделяется с помощью поляризационного элемента *I*

* А. А. Лебедев. Труды ГОИ, 5, вып. 53, 1, 1931.

** А. Н. Захарьевский, Авт. свид. 110269, 1957.

(кристалл кварца или исландского шпата, призма Волластона и др.) на два когерентных пучка равной интенсивности, поляризованных во взаимноортогональных плоскостях. На пути пучков помещается кювета 2 со сравниваемыми веществами. Разность хода, вводимая этими веществами, определяется по формуле (XI, 2). Сведение пучков осуществляется аналогичным поляризационным элементом 3. Суммарная разность хода Δ_{Σ} после сведения пучков определяется выражением:

$$\Delta_{\Sigma} = 2\Delta + (n_2 - n_1)l \quad (\text{XI, 16})$$

Величина вносимой каждым поляризационным элементом разности хода Δ является постоянной при достаточной температурной

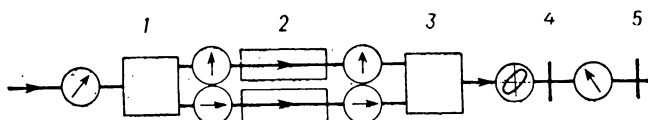


Рис. XI, 26. Принципиальная схема интерференционно-поляризационного рефрактометра:

1, 3 — поляризационные элементы; 2 — кюветы со сравниваемыми веществами; 4 — пластинка «в четверть волны»; 5 — анализатор.

и механической стабилизации поляризационных элементов и может быть либо скомпенсирована [40], либо при достаточной временной когерентности используемого излучения (например, He—Ne ОКГ) просто исключена из рассмотрения как постоянная составляющая. Таким образом, можно считать, что при данной длине кюветы Δ_{Σ} определяется только величиной $n_2 - n_1 = \Delta n$, которой соответствует разность фаз δ :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \cdot l \quad (\text{XI, 17})$$

Световые пучки равной интенсивности с разностью фаз δ , складываясь во втором поляризационном элементе, главное направление которого ориентировано параллельно главному направлению первого, дают эллиптически поляризованную волну, причем большая ось эллипса либо параллельна, либо перпендикулярна плоскости поляризации падающего света. Фазовая пластинка «в четверть волны» 4 с главными направлениями, ориентированными параллельно осям эллипса, преобразуют эллиптическое колебание в плоскополяризованное. Плоскость поляризации выходящего из фазовой пластинки луча повернута относительно первоначального плоскополяризованного луча на угол $\psi = \delta/2$, связанный, согласно (XI, 17), с разностью показателей преломления n_1 и n_2 соотношением:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi l} \psi \quad (\text{XI, 18})$$

Угол ψ с помощью анализатора 5 может измеряться с точностью до $0,001^\circ$, что при малой величине отношения λ/l обеспечивает

чрезвычайно высокую чувствительность интерференционно-поляризационного метода.

Анализируя формулу (XI, 18) для сопоставления данных интерференционно-поляризационного метода с аналогичными параметрами интерферометра Рэлея (см. табл. XI, 1), находим, что чувствительность описываемого метода выше на четыре порядка, что позволяет с миллиметровой кюветой достигнуть чувствительности измерения вдесятеро более высокой, чем на метровой кювете обычного лабораторного интерферометра. При этом рабочий диапазон Δn , который может быть сведен к одному порядку интерференции ($\varphi = 180^\circ$), также будет более чем в 10 раз шире.

Высокая чувствительность интерференционно-поляризационного метода нашла практическое применение при изучении диффузионных процессов (см. гл. XIV). О разработке интерференционно-поляризационных рефрактометров имеются пока лишь предварительные сообщения [41, 42].

8. Интерференционные методы измерения показателей преломления в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра

Для измерения показателей преломления в невидимых областях спектра могут быть использованы явления интерференции в тонких пластинках. Луч, прошедший слой вещества l порядка нескольких длин волн, и луч, дважды отраженный от стенок кюветы (рис. XI, 27), имеют оптическую разность хода $2ln$. Условие максимального усиления их при интерференции

$$2ln = N\lambda \quad (\text{XI, 19})$$

может служить для определения показателя преломления n , если известен порядок интерференции N .

Техника измерений интерференционным методом в УФ-области с применением фотографирования разработана Лоури и Олсопом [43], а соответствующая аппаратура выпускалась фирмой Хильгер. Оптическая схема установки Лоури и Олсопа показана на рис. XI, 28. Кювета с двумя кварцевыми полуплатинированными окнами 1, 2 и стеклянным кольцом 3, между которыми помещается тонкий слой исследуемой жидкости, находится в термостатируемой рубашке (не изображенной на рисунке), между кварцевыми отражательными призмами 4. Ахроматической системой кварцевых и флюоритовых линз прошедший через кювету свет вольфрамовостальной дуги фокусируется на входной щели спектрографа с большой дисперсией.

Регистрируемая фотопластинкой интерференционная картина схематически изображена на рис. XI, 29. На фоне вертикальных

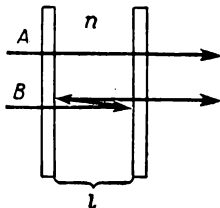


Рис. XI, 27. Возникновение разности хода лучей A и B при отражении луча B от стенок кюветы.

спектральных линий дуги наблюдается ряд наклонных интерференционных полос, ширина которых может регулироваться приданием некоторой клиновидности слою жидкости с помощью специального регулировочного винта на кювете. Спектрограмма пересекается горизонтальной реперной линией, соответствующей натянутой на щель спектрографа нити.

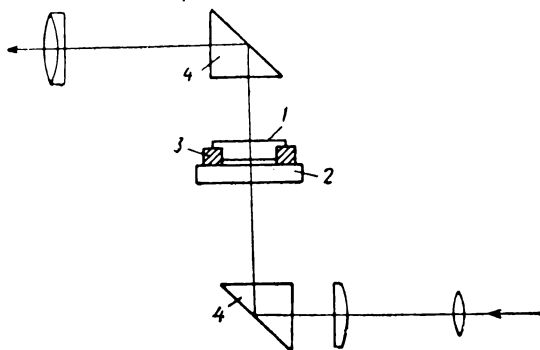


Рис. XI, 28. Схема установки для измерения показателей преломления в УФ-области спектра фотографическим методом:

1, 2 — кварцевые окна кюветы; 3 — стеклянное кольцо; 4 — отражательные кварцевые призмы.

Обработка спектрограммы (в последнем, более точном варианте) состоит в отыскании точек пересечения спектральных линий и интерференционных полос на реперной линии, отмеченных на

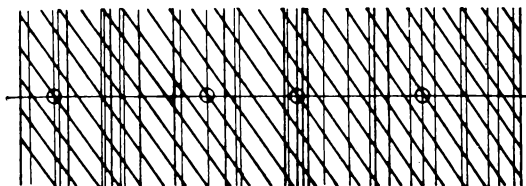


Рис. XI, 29. Спектрограмма, получаемая по методу Лоури и Олсола (схема).

рис. XI, 29 кружками. Затем подсчитывают число интерференционных полос между точками пересечения и по линиям спектра дуги определяют соответствующие точкам пересечения длины волн.

Для каждой точки пересечения соблюдается условие (XI, 19), так что имеем:

$$\frac{N_0 \lambda_0}{n_0} = \frac{(N_0 + p_1) \lambda_1}{n_1} = \frac{(N_0 + p_2) \lambda_2}{n_2} \quad \text{и т. д.} \quad (\text{XI, 20})$$

Здесь n_0 , n_1 и n_2 — показатели преломления при длинах волн λ_0 , λ_1 и λ_2 ; N_0 — порядок интерференции для точки пересечения линий при λ_0 ; p_1 и p_2 — числа интерференционных полос между точками

λ_0 и λ_1 и между λ_0 и λ_2 , определяемые прямым подсчетом. Величина N_0 рассчитывается на основании измерений показателей преломления для двух длин волн (например, λ_0 и λ_1) видимой области спектра рефрактометром Пульфриха (результаты вычислений округляют до ближайшего целого числа).

Описанный интерференционный метод позволяет измерять показатели преломления с точностью порядка 10^{-4} до предела прозрачности слоя жидкости.

Для измерений в ИК-области использовались в принципе аналогичные способы, основанные на интерференции в плоскопараллельных солевых кюветах с полупрозрачным металлическим покрытием или в кюветах из сильноотражающего прозрачного материала, устанавливаемых перед входной щелью обычных инфракрасных спектрометров [44—47]. Получаемые при этом спектрограммы имеют вид синусоидальных кривых, обрабатываемых далее на основе соотношения (XI, 20). Толщину слоя в кювете определяют по спектрограмме пустой кюветы ($n = 1$) или по данным измерений в видимой области. Обработка таких интерферограмм упрощается, если использовать прибор, позволяющий работать не только при постоянной

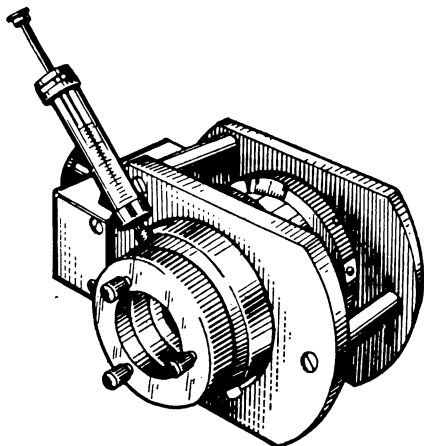


Рис. XI, 30. Кювета переменной толщины, используемая в качестве интерферометра Фабри — Перо для измерения показателей преломления в ИК-области спектра.

толщине слоя и переменной длине волны, но и при постоянной длине волны и переменной толщине. С этой целью предлагалось использовать кюветы переменной толщины от спектрофотометров UR-20 с окнами из KRS-5, германия или кремния (рис. XI, 30) [48]. При фиксированной длине волны и равномерном увеличении толщины кюветы (вращением ее барабана электродвигателем) получают интерференционные картины, показанные на рис. XI, 31. По такой интерферограмме можно сразу же определить показатель преломления для некоторой длины волны λ , пользуясь формулой:

$$n_\lambda = \frac{\Delta m \cdot \lambda}{2 \Delta l} \quad (\text{XI, 21})$$

где Δm — разность порядков наблюдаемых максимумов; Δl — соответствующее изменение толщины слоя. При разностях толщин в 100 мкм ошибка определения n этим методом составляла $1 \cdot 10^{-3}$.

Метод Обреимова (см. п. 5) может быть применен и в УФ-области [49], для чего перед входной щелью спектрографа устанавливают

кювету с приклеенным к одному из кварцевых окон кварцевым эталоном (рис. XI, 32). Рабочая грань эталона AB (на которой наблюдается дифракция) располагается перпендикулярно к щели спектрографа. Освещая кювету параллельным пучком света криптоновой лампы сверхвысокого давления, получают спектрограмму из ряда овальных дифракционных пятен, схематически показанную на рис. XI, 33. Для определения соответствующих центрам пятен длин волн рядом с дифракционной кар-

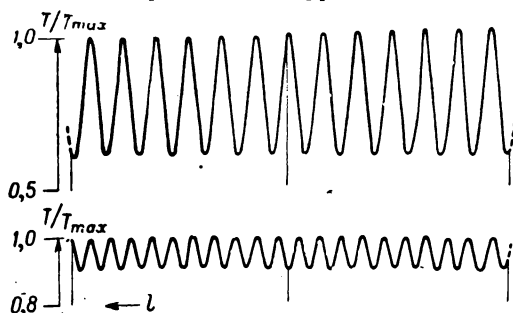


Рис. XI, 31. Интерферограммы, полученные на кювете переменной толщины при $\lambda = 3$ мкм.

Вверху — воздух; внизу — сероуглерод. Отметки толщины слоя сделаны через 10 мкм; начальная толщина 50 мкм.

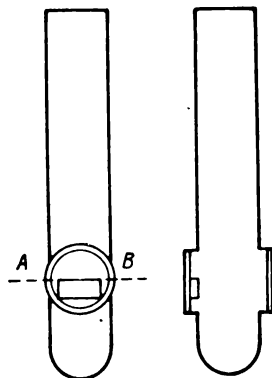


Рис. XI, 32. Кювета для измерения показателей преломления в УФ-области спектра методом Обреимова.

тиной фотографируют спектр железной дуги. Расчеты производятся по формуле (XI, 19), для чего должны быть известны кривая дисперсии кварцевого эталона, его толщина и номер дифракционного пятна. Номер дифракционного пятна, соответствующего длине



Рис. XI, 33. Спектрограмма, получаемая методом Обреимова.

волны 5893 \AA , определяют вычислением по показателю преломления исследуемой жидкости, измеренному на рефрактометре Аббе; прибавляя к нему отсчитанные по спектрограмме числа пятен, получают их порядковые номера (порядка интерференции).

Метод Обреимова несколько проще, чем описанный выше метод Лоури и Олсопа, дает примерно такую же точность, но требует значительно большего количества образца. Описан также вариант метода Обреимова с применением дифференциальной кюветы [50].

ПРОТОЧНЫЕ АВТОМАТИЧЕСКИЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ

Быстро развивающаяся автоматизация предприятий химической, нефтяной, фармацевтической и пищевой промышленности требует разработки и усовершенствования методов непрерывного контроля состава сырья, полупродуктов и целевых продуктов, процессов их очистки и разделения, контроля и регулирования смешения реагентов, а также контроля основных химических процессов. Из многих средств автоматического контроля и управления технологическими процессами рефрактометрия привлекает своей универсальностью, высокой чувствительностью и простотой измерений при сравнительной легкости их автоматизации. Другой, не менее важной областью приложения автоматической рефрактометрии является контроль современных высокоэффективных лабораторных физико-химических процессов разделения, очистки и анализа — жидкостной хроматографии, противоточного распределения и ректификации. Обе эти сферы применения автоматической рефрактометрии выдвигают специфические метрологические и технические проблемы [1, 6—8]. Отчасти это общие и для промышленных и для лабораторных приложений проблемы, связанные с особыми условиями точного измерения меняющихся во времени показателей преломления потоков жидкостей или газов и техникой непрерывной регистрации оптических измерений. При этом, однако, требования, предъявляемые к автоматической регистрации показателей преломления в промышленных и лабораторных условиях столь существенно различаются, что целесообразно выделить и рассматривать отдельно два типа автоматических регистрирующих рефрактометров — промышленные и лабораторные.

В отличие от сложившегося в течение столетия устойчивого типажа рефрактометров с визуальным отсчетом, разрабатываемые различными фирмами и конструкторскими бюро автоматические рефрактометры быстро модифицируются и сменяют друг друга. Многообразие предлагаемых конструкций, все возрастающее число статей, патентов и рекламных материалов по автоматическим рефрактометрам свидетельствуют об ускоренном развитии этой области рефрактометрии. Процесс ее становления далек от завершения и в связи с этим до сих пор не имеется обстоятельных итоговых работ по теории и технике автоматической рефрактометрии, а многочисленные обзоры сводятся, в основном, к некритическому изложению фирменных проспектов и патентов (см., например, [2—4]).

1. Особенности автоматического измерения показателей преломления в потоке

Для характеристики проточных рефрактометров недостаточно критериев чувствительности, точности, диапазона измерений; необходимо ввести дополнительные параметры, определяющие возможности и условия точного воспроизведения кривых зависимости показателей преломления от объема протекающей жидкости или от времени. Таким дополнительным параметром является прежде всего объем кюветы Δv . С ним связано понятие *объемной разрешающей способности* R_v — предельного числа независимых измерений показателя преломления, которые могут быть произведены в 1 мл протекающего раствора [1]:

$$R_v = 1/\Delta v \quad (\text{XII}, 1)$$

Объем кюветы определяет погрешность регистрации формы кривой $n(v)$. В предположении полного и моментального перемешивания поступающих в кювету порций жидкости в пределах ее объема ошибка измерения Δn вследствие отклонения показаний рефрактометра от истинной величины будет пропорциональна наклону кривой $n(v)$ и объему кюветы:

$$\Delta n = \partial n / \partial v \cdot \Delta v \quad (\text{XII}, 2)$$

Максимальная допустимая при заданной точности измерений скорость потока зависит от разности температур текущей жидкости и кюветы, так как жидкость должна принять определенную температуру. Эта максимальная скорость определяется экспериментально. Предельная регистрируемая величина производной $\partial n / \partial v$ или аналогичной производной по времени $\partial n / \partial \tau$ зависит от конструкции прибора, эффективности перемешивания жидкости в кювете, инерции самописца и также должна определяться опытным путем.

Весьма важной динамической характеристикой проточного рефрактометра является постоянная времени T , определяющая показываемое прибором изменение показателя преломления Δn_τ через τ секунд после скачкообразного изменения показателя преломления входящей в кювету жидкости на величину Δn_0 :

$$\Delta n_\tau = \Delta n_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T}} \right) \quad (\text{XII}, 3)$$

Постоянная T определяется экспериментально как время, в течение которого показания рефрактометра достигнут 63% величины скачка входного сигнала Δn_0 (при максимально большом расходе жидкости). Предполагается, что поступающая в прибор жидкость мгновенно полностью перемешивается в объеме кюветы. Для случая же полного отсутствия перемешивания постоянная времени проточной кюветы определится как отношение ее объема к расходу жидкости Q :

$$T = \Delta v / Q \quad (\text{XII}, 4)$$

Для дифференциальных автоматических рефрактометров с замкнутыми кюветами, содержащими эталонный образец, следует также учитывать постоянную времени по каналу температуры T_3 — время, в течение которого изменение температуры замкнутой кюветы достигнет 63% скачкообразного изменения температуры, входящей в проточную кювету жидкости. Постоянная T_3 замкнутой кюветы определяется массой m и теплоемкостью c содержащейся в ней жидкости, площадью теплопередающих стенок кюветы S и коэффициентом теплопередачи их материала D :

$$T_3 = mc/SD \quad (\text{XII}, 5)$$

2. Методы непрерывного контроля показателей преломления

Для непрерывной регистрации показателей преломления чаще всего используются те же методы измерения, что и в визуальной рефрактометрии, а именно: дифференциальный гониометрический метод, метод полного внутреннего отражения и реже — интерференционный и фотометрический методы.

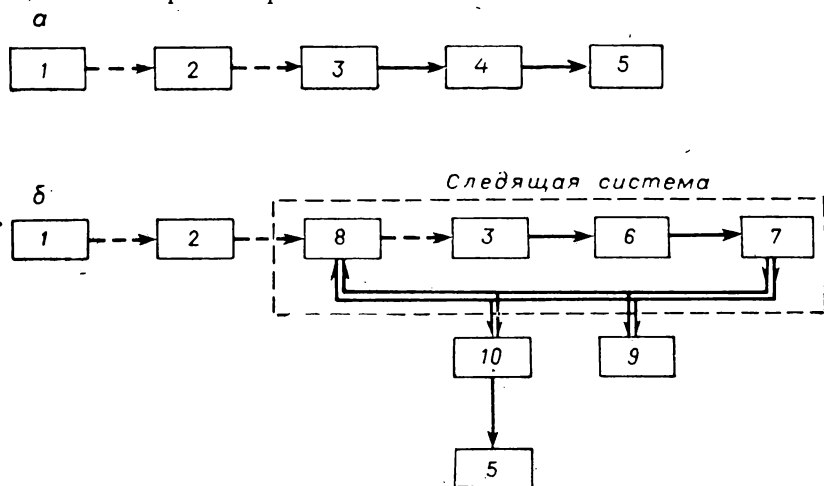


Рис. XII, 1. Блок-схемы автоматических рефрактометров:

а — прямого отсчета, *б* — компенсационного отсчета:

1 — источник света; 2 — кювета; 3 — фотоприемное устройство; 4 — преобразователь; 5 — самописец; 6 — фазочувствительный усилитель; 7 — двигатель; 8 — компенсатор; 9 — шкала; 10 — реохорд.

Пунктирные стрелки означают оптические связи, сплошные — электрические, двойные — механические.

По принципу осуществления автоматических измерений регистрирующие рефрактометры подразделяются на приборы прямого отсчета и компенсационные. В рефрактометрах прямого отсчета (рис. XII, 1а) изменение состояния светового потока после прохождения рефрактометрической кюветы (изменение его направления,

интенсивности или появление разности хода) посредством фотоприемного устройства преобразуется в электрический сигнал, амплитуда и фаза которого характеризуют измеряемую величину показателя преломления. После соответствующего преобразования (усиления, определения фазы) сигнал регистрируется с помощью самописца. Недостатком рефрактометров прямого отсчета является необходимость обеспечения стабильности источника света и приемно-усилительной схемы. По этой причине они чаще применяются в лабораториях, где можно удовлетворить указанные требования.

Для работы в промышленных условиях обычно применяются компенсационные рефрактометры (рис. XII, 16). В приборах этого типа электрический сигнал фотоприемного устройства автоматически с помощью электромеханической следящей системы и компенсатора обрабатывается до нулевого значения (поэтому компенсационные измерения иногда называют «нулевыми»), причем величина перемещения компенсатора пропорциональна измеряемому n . Компенсация обычно осуществляется в оптическом канале, однако иногда она производится непосредственно в электрической части.

Автоматические дифференциальные рефрактометры имеют систему полых призм, заполненных исследуемыми веществами (см. гл. VI). Различные типы таких рефрактометров отличаются конструкцией кювет, способами регистрации отклонения лучей или осуществления компенсации, а также способами изменения диапазона измерений.

Осветителем дифференциального рефрактометра обычно является коллиматор, направляющий параллельный пучок света на рефрактометрическую кювету. Для этой цели в фокальную плоскость объектива коллиматора помещается щель, освещаемая источником света. Иногда вместо одиночной щели применяется система щелей, образующих растр. Такой прием позволяет повысить чувствительность регистрации отклонения лучей пропорционально числу щелей в растре [9]. Источником света служит вольфрамовая лампа накаливания, дающая сплошной спектр.

При сильном различии дисперсии составных призм после прохождения кюветы образуется спектр, поэтому требуется монохроматизация света, осуществляемая с помощью светофильтров. В последние годы появились сообщения (например, [10]) об использовании в качестве осветителя в дифференциальном рефрактометре газового ОКГ («лазера»), дающего узкий параллельный монохроматический пучок большой яркости.

Кроме описанных в гл. VI простых схем дифференциальных кювет, часто используются кюветы более сложной конфигурации (рис. XII, 2), имеющие некоторые преимущества. Кювета *a* при установке гипотенузной грани полый призмы по диаметру цилиндрической части, а катетной — нормально к вхождению лучей, исключает погрешность, вызываемую радиальным градиентом температуры и не требует дополнительных фокусирующих элементов [11]. Кюветы *b* и *в* позволяют плавно изменять чувствительность и диа-

пазон измерения перемещением полуцилиндрического и цилиндрического отсеков в указанных на рис. XII, 2 направлениях [12, 13].

Измерение смещения изображения щели коллиматора осуществляется фотоэлектрическим приемным устройством, которое состоит

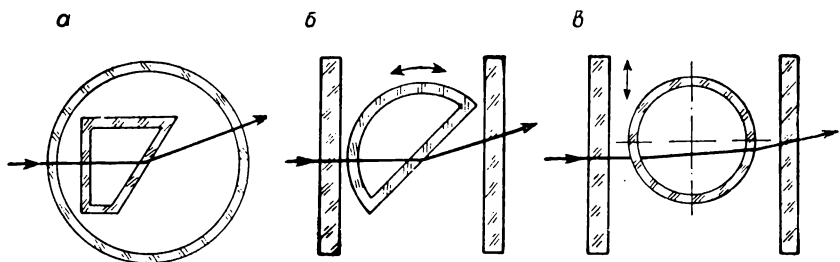


Рис. XII, 2. Некоторые разновидности дифференциальных проточных кювет:

а — призматическая; *б* — полуцилиндрическая; *в* — цилиндрическая.

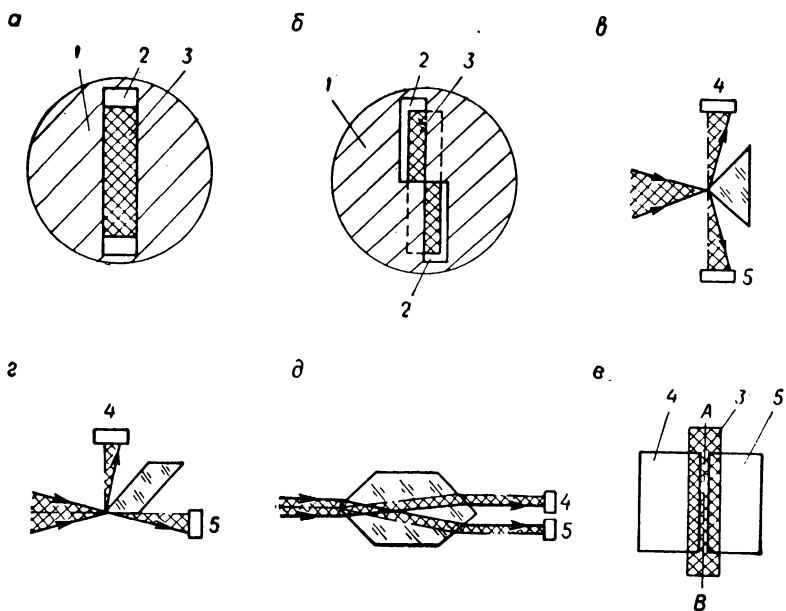


Рис. XII, 3. Различные типы координаторов:

а — щелевой; *б* — двухщелевой; *в* — прямоугольная призма; *г* — зеркало-нож; *д* — гексагональная призма; *е* — дифференциальный фотоприемник; *1* — диафрагма; *2* — щель диафрагмы; *3* — изображение щели коллиматора; *4, 5* — фотоприемники; *AB* — линия раздела половин дифференциального фотоприемника.

из координатора, т. е. элемента, относительно которого определяется наклон светового пучка, и одного или двух фотоэлектрических приемников. В качестве координаторов используются диафрагмы со щелями различного вида, призмы и т. д. (рис. XII, 3). В диафрагме

а имеется одна щель, по ширине равная (или несколько большая) ширине изображения щели, при смещении которой изменяется световой поток, прошедший через диафрагму, что и регистрируется фотоприемником. В диафрагме *б* имеются две щели одинаковой ширины, сдвинутые по высоте. Равенство световых потоков, проходящих через щели, имеет место только при симметричном положении изображения щели и центра диафрагмы. Смещение изображения щели приведет к различию световых потоков через щели, регистрируемому двумя фотоприемниками (*а* при соответствующей модуляции — одним).

Действие призмы *в* и зеркала *г* в качестве координатора подобно действию диафрагмы *б*. При смещении изображения щели относительно ребра призмы или зеркала меняется соотношение световых потоков, причем равны они только при симметричном положении изображения щели и ребра. Некоторое конструктивное неудобство, связанное с непараллельностью разведенных координатором лучей, исключается при использовании гексагональной призмы *д*. Наиболее удобным и чаще других используемым координатором является линия раздела двух фотоприемников *е* (дифференциальное фотосопротивление или фотоэлемент с двойным фотокатодом). Здесь координатор и фотоприемники органически соединены в один узел.

Весьма перспективно использование для регистрации отклонения лучей фотоэлементов с продольным фотоэффектом, представляющих собой пластинку германия *n*-типа, в которой путем вплавления капли индия создана область с *p*-проводимостью. Смещение светового пятна в области *p* — *n*-перехода приводит к возникновению э.д.с., причем позиционная чувствительность составляет $\sim 1\text{--}2$ мВ/мкм, что позволяет регистрировать смещение пятна в сотые доли микрометра. Такой фотоэлемент, названный авторами фотодиодным индикатором перемещений светового луча, позволяет исключить сложную электромеханическую следящую систему и создать точный и надежный автоматический рефрактометр [15, 16].

Принципиально отличается от описанных выше фазометрический способ регистрации отклонения лучей [14]. Прошедший рефрактометрическую кювету световой пучок проектируется на вращающийся обтюратор с прорезями (рис. XII, 4), после чего регистрируется фотоприемником. Световой поток модулируется по амплитуде с частотой, определяемой скоростью вращения обтюратора и количеством прорезей на нем. При изменении направления светового пучка фаза фотоэлектрического сигнала изменится относительно начальной. Подбирая подходящее соотношение размеров обтюратора и светового пучка (изображения щели), можно небольшое изменение направления преобразовать в достаточно большое изменение фазы, измеряемое с помощью электрического фазометра.

Для уменьшения погрешностей измерения изменение фазы определяется относительно некоторого опорного сигнала, образуемого с помощью вспомогательного источника света и фотоприемника или

путем разделения светового пучка на две части с последующим сравнением фазы образуемых ими сигналов.

Электрический сигнал фотоприемного устройства усиливается перед дальнейшей его обработкой. В большинстве случаев для этого используются *усилители* переменного тока, в которых почти отсутствует дрейф нуля, чего нельзя сказать об усилителе постоянного тока. Для работы на переменном токе сигнал определенным образом прерывается (модулируется) с некоторой частотой либо в оптическом канале, либо в электрическом.

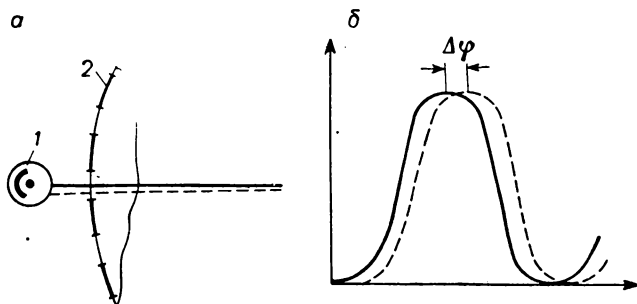


Рис. XII, 4. Фазометрический способ регистрации отклонения пучка лучей:

а — прохождение пучка лучей через обтюратор: 1 — фотоприемник; 2 — обтюратор; *б* — изменение фазы сигнала $\Delta\varphi$ при отклонении пучка лучей. Пунктирными линиями показаны отклоненный луч и соответствующий ему сигнал.

Для определения знака разности Δn усилитель имеет фазочувствительный блок, в котором осуществляется сравнение фазы выпрямленного рабочего сигнала с фазой опорного сигнала той же частоты, генерируемого обычно с помощью модулятора.

Выходной сигнал фазочувствительного усилителя в рефрактометрах прямого отсчета непосредственно регистрируется или записывается. В компенсационных рефрактометрах этот сигнал дополнительно усиливается по мощности и с помощью двигателя управляет работой *компенсатора*. Важной характеристикой компенсатора является коэффициент преобразования, под которым понимается отношение перемещения компенсатора (углового или линейного) к величине компенсируемого угла отклонения. Поскольку с компенсатором связаны отсчетные устройства (непосредственно или через электрическую схему), желательно коэффициент преобразования иметь максимальным при соблюдении линейности компенсатора.

Для целей компенсации чаще всего используются зеркало или плоскопараллельная пластина, наклоняемые по отношению к пучку, реже — линзовый или клиновой компенсаторы (рис. XII, 5).

Соотношение между величиной угла наклона компенсационного элемента φ и компенсируемым углом α для различных типов компенсаторов определяется формулами:

а) для наклонного зеркала

$$\alpha = 2 \frac{L}{f} \varphi \quad (\text{XII, 6})$$

где L — расстояние от зеркала до координатора; f — фокусное расстояние объектива;

б) для плоскопараллельной пластины

$$\alpha = \frac{d}{f} \sin \varphi \left(1 - \frac{\cos \varphi}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}} \right) \quad (\text{XII, 7})$$

где d — толщина пластины; n — показатель преломления пластины;

в) для клинового компенсатора, представляющего собой два клина, вращаемых вокруг оптической оси в противоположных направлениях на одинаковый угол φ

$$\alpha = 2(n-1)\vartheta \cos \varphi \quad (\text{XII, 8})$$

где n — показатель преломления клина; ϑ — преломляющий угол клина.

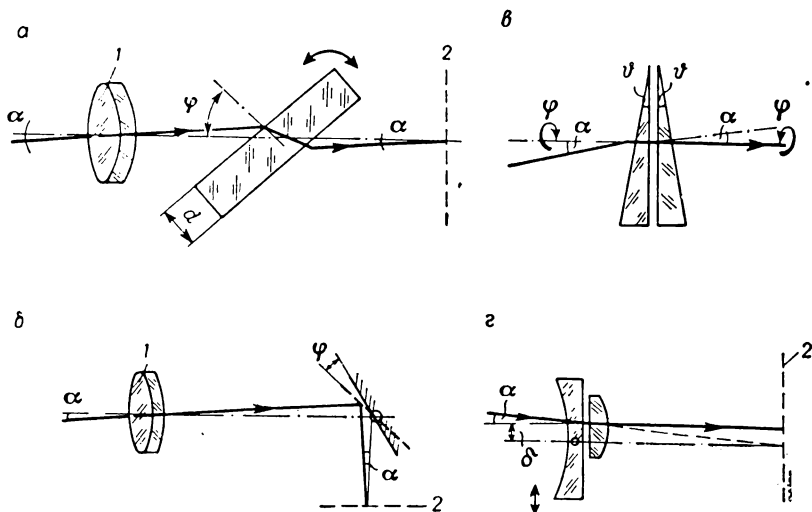


Рис. XII, 5. Различные типы компенсаторов:

а — плоскопараллельная пластина; б — наклонное зеркало; в — клиновой компенсатор; г — линзовый компенсатор.

1 — объектив; 2 — плоскость координатора.

В линзовом компенсаторе компенсация углового отклонения лучей достигается путем линейного перемещения δ одной из линз компенсатора с фокусным расстоянием f , причем

$$\alpha = \delta/f \quad (\text{XII, 9})$$

Анализируя формулы (XII, 6 и 7), можно отметить, что с помощью зеркала и плоскопараллельной пластины нельзя получить

большой коэффициент преобразования. Поэтому отсчетные устройства, связанные с ними, должны иметь высокую точность.

В клиновом и линзовом компенсаторах выбором подходящих величин θ и f можно получить достаточно большой коэффициент преобразования. Недостаток этих компенсаторов, ограничивающих их применение, — более сложная конструкция.

Для расширения области применения дифференциальных автоматических рефрактометров необходимо обеспечивать возможность *перестройки диапазонов измерения* в широких пределах. Изменение диапазонов производится различными способами. Простейший из них — смена кювет, имеющих различные преломляющие углы. Недостаток такого способа — довольно длительное отключение призмы от схемы регулирования во время смены кювет.

Более приемлемы на практике способы изменения диапазона путем регулировки чувствительности механического привода компенсатора, а также путем использования упомянутых выше кювет с регулируемой чувствительностью. Иногда изменение диапазона производится путем регулировки выходного сигнала прибора.

Автоматические рефрактометры полного внутреннего отражения особенно удобны для контроля темных или сильно замутненных сред. Принципы их построения и основные узлы аналогичны вышеописанным узлам дифференциальных рефрактометров, поэтому остановимся только на их различиях. В автоматических рефрактометрах полного внутреннего отражения измерительная призма подобна призмам визуальных рефрактометров (гл. VII, п. 2, 3), но образует стенку проточной кюветы или же устанавливается непосредственно в трубопроводе или емкости так, что рабочая грань призмы омывается протекающей исследуемой жидкостью. Освещается призма обязательно монохроматическим светом ввиду значительной разницы дисперсий стеклянной измерительной призмы и жидкости. Обычно монохроматизация света производится для линии D , однако иногда (при анализе сахарных растворов) выделяется ртутная линия h [18].

Как было отмечено ранее, у рефрактометров полного внутреннего отражения значительно различаются температурные зависимости показателя преломления измерительной призмы $\partial N/\partial t$ и исследуемой жидкости $\partial n/\partial t$. Поэтому для уменьшения температурной погрешности в автоматических рефрактометрах предусматриваются различные термокомпенсационные устройства. В простейшем случае — это термистор, устанавливаемый в проточной жидкости, сигнал которого, пропорциональный изменению температуры, корректирует показания электрической схемы прибора [19] или перемещает компенсатор [20].

Регистрация границы светотени в автоматических рефрактометрах обычно осуществляется с помощью двух фотоприемников следующим образом (рис. XII, 6). Один из фотоприемников (4) располагается в области границы светотени, а другой (5) — в светлой зоне, причем его светочувствительный слой частично

диафрагмирован для уравнивания световых потоков. Смещение границы светотени приводит к изменению сигнала фотоприемника 4 при неизменном сигнале фотоприемника 5. Равенство сигналов восстанавливается путем перемещения фотоприемника 5 или с помощью одного из компенсаторов, описанных выше.

Интерференционные рефрактометры в настоящее время не имеют широкого распространения при непрерывном анализе потоков жидкостей. Это объясняется тем, что автоматическую

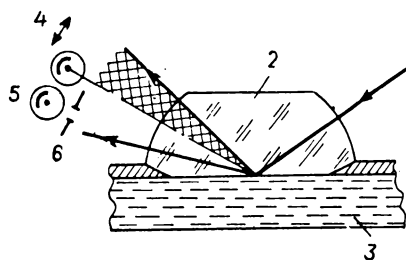


Рис. XII, 6. Схема регистрации границы светотени:

1—источник света; 2—измерительная призма; 3—исследуемая жидкость; 4, 5—фотоприемники; 6—диафрагма.

регистрацию интерференционных полос затруднительно использовать в промышленных рефрактометрах, а при лабораторных измерениях требование высокой точности, сопряженное с применением длинных кювет, плохо совмещается с необходимостью исследования малых объемов жидкости.

По этой причине в автоматическом интерферометре АСР-451, использующем в качестве кюветы проточный канал толщиной 1 мм, была достигнута точность измерения всего $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ [21]. Для увеличения чувствительности без существенного увеличения объема была предпринята попытка использовать в качестве кювет тонкие (0,5 мм) капилляры длиной 20 мм, освещаемые He-Ne ОКГ [22], при этом была достигнута точность $\sim 2 \cdot 10^{-7}$. В том случае, когда величина исследуемого объема не ограничена, может быть получена значительно более высокая точность измерения $\sim 10^{-8}$ [23, 24].

Радикальное разрешение противоречия между требованиями малого объема и высокой чувствительности, по-видимому, будет достигнуто с помощью упомянутого в гл. XI интерференционно-поляризационного метода.

Фотометрические рефрактометры [25] основаны на зависимости коэффициента отражения света ρ на границе двух сред от соотношения их показателей преломления n_1 и n_2 и от угла падения i_1 света на границу, которая для неполяризованного света описывается выражением:

$$\rho = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 (i_1 - i_2)}{\sin^2 (i_1 + i_2)} + \frac{\operatorname{tg}^2 (i_1 - i_2)}{\operatorname{tg}^2 (i_1 + i_2)} \right] \quad (\text{XII, 10})$$

где i_2 — угол преломления, причем $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$.

При нормальном падении света на границу ($i_1 = 0$) выражение (XII, 10) существенно упрощается:

$$\rho = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (\text{XII, 11})$$

На рис. XII, 7 показаны графики зависимости (XII, 10) для различных значений параметра i_1 , из которых видно, что в области крутого подъема кривых вблизи критического угла имеет место высокая чувствительность измерений, позволяющая по изменению отраженного светового потока оценивать изменение показателя преломления на величину $\sim 10^{-5}$ и даже меньше. Чувствительность может быть повышена путем многократного отражения света от границы сравниваемых сред [26], а также путем использования света, поляризованного в плоскости падения.

Различные типы измерительных ячеек фотометрических рефрактометров показаны на рис. XII, 8. Ячейки для однократного отражения *а, б* внешне схожи с измерительными призмами рефрактометров полного внутреннего отражения и отличаются от них тем, что освещение границы контакта производится параллельным пучком света. Ячейки с многократным отражением выполняются в виде прямого *в* или изогнутого *г, д* цилиндрических стержней, а

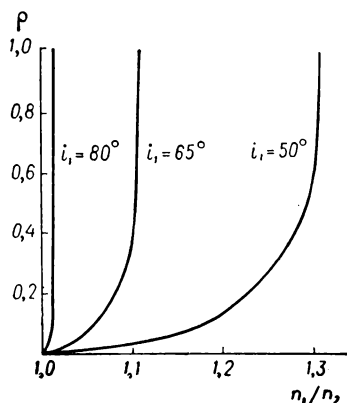


Рис. XII, 7. Зависимость коэффициента отражения на границе двух сред от соотношения их показателей преломления.

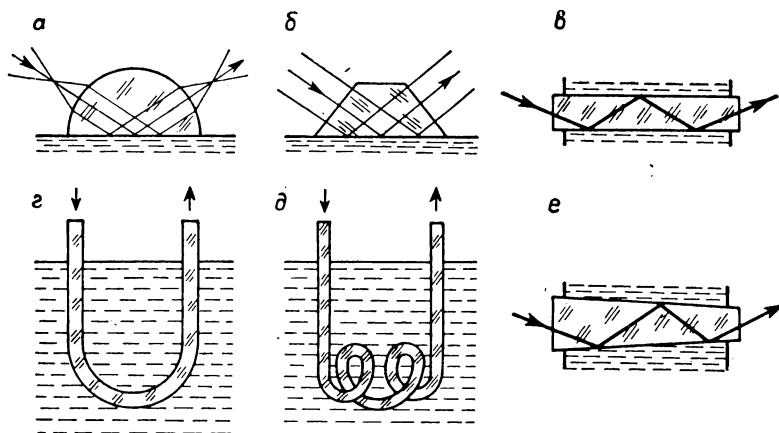


Рис. XII, 8. Различные типы измерительных ячеек фотометрических рефрактометров:

а — полуцилиндрическая; *б* — призматическая; *в* — с прямым цилиндрическим стержнем; *г, д* — с изогнутым цилиндрическим стержнем; *е* — с коническим стержнем.

также стержней конической формы *е*; последние позволяют повысить чувствительность измерения и расширить рабочий диапазон

[27]. Достоинством изогнутых стержней является возможность измерений простым погружным способом. Их недостаток — необходимость эмпирической градуировки, поскольку теоретический расчет чувствительности в изогнутом световоде затруднителен. Применение стержней из стекла или пластмассы ($n \approx 1,45 \div 1,80$) не позволяет производить измерение слабопреломляющих жидкостей, так как высокая чувствительность достигается лишь при небольших разностях показателей преломления жидкости и стержня. Для устранения этого ограничения можно вместо сплошного стержня использовать полую трубку, наполненную эталонной жидкостью.

Стержневой фоторефрактометр (рис. XII, 9) работает следую-

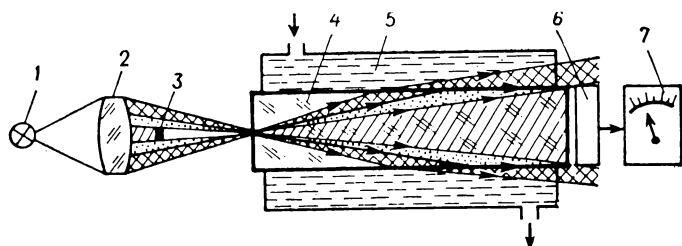


Рис. XII, 9. Принципиальная схема стержневого рефрактометра:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — диафрагма; 4 — стержень; 5 — проточная кювета; 6 — фотоприемник; 7 — индикатор.

щим образом. Конденсор направляет конический пучок лучей на входной торец стержня. Этот пучок можно условно разделить на три части. Первая часть (заштрихованная) образована лучами, которые проходят, не касаясь поверхности стержня. Освещенность, создаваемая этими лучами, не несет информации о показателе преломления окружающей стержень среды, поэтому ее полезно устранить, установив в осветителе диафрагму подходящего диаметра [27]. Вторая часть пучка (отмеченная точками) образована лучами, претерпевшими полное внутреннее отражение на поверхности стержня. Поскольку значение критического угла меняется в зависимости от соотношения величин n_1 и n_2 , это приводит к изменению освещенности, регистрируемой фотоприемником, по сигналу которого можно судить об изменениях показателя преломления среды. В третью часть пучка (двойная штриховка) входят лучи, преломленные на поверхности стержня. Освещенность, создаваемая этими лучами, мала по сравнению с освещенностью от лучей, испытавших полное внутреннее отражение, и ею можно пренебречь.

На практике обычно применяется более рациональная дифференциальная схема фоторефрактометра с двумя стержнями (или призмами), контактирующими соответственно с эталонной и исследуемой жидкостью.

Достоинством фотометрических рефрактометров является возможность достижения достаточно высокой чувствительности изме-

рений при относительной простоте кюветной части, причем для анализа требуется малое количество образца [28], что позволяет весьма выгодно использовать их для лабораторных исследований, в частности, для хроматографического анализа жидкостей. С помощью фотометрических рефрактометров имеется возможность измерять показатели преломления сильнопоглощающих жидкостей [29], что затруднительно провести даже с рефрактометрами полного внутреннего отражения, ввиду малой контрастности границы светотени. Конструкция дифференциальных фотометрических рефрактометров проста и надежна благодаря отсутствию сложной электро-механической следящей системы. Последнее обстоятельство делает приборы данного типа ценными для использования в промышленных условиях.

3. Лабораторные регистрирующие рефрактометры

Автоматические рефрактометры этой группы характеризуются сочетанием малого объема кювет, высокой чувствительности и универсальности применения в лабораторных условиях. Предельные значения этих параметров имеют регистрирующие рефрактометры, предназначенные в качестве детекторов для жидкостной хроматографии и образующие наиболее важную разновидность лабораторных автоматических рефрактометров. У лучших моделей современных рефрактометрических детекторов объем кювет составляет всего несколько микролитров (мм^3), а чувствительность достигает $1 \cdot 10^{-7}$, что позволяет уверенно обнаруживать и определять нанограммовые количества растворенных веществ в концентрациях порядка 10^{-3} г/л [3]. Для обеспечения столь высокой чувствительности весьма важной становится проблема эффективного теплообмена и термостатирования, так как необходимо поддерживать постоянство температуры с точностью до $0,001^\circ$ [33]. Особым достоинством рефрактометрических детекторов является при этом отсутствие каких-либо ограничений, связанных с химической природой и спектральными характеристиками детектируемых веществ и растворителей.

Среди коммерческих образцов лабораторных автоматических рефрактометров выделяются выпущенные фирмой Уотерс модели R4 (рис. XII, 10), R401, R403 и R404, имеющие одинаковую оптическую схему с дифференциальной призматической кюветой и приспособленные для работы в качестве хроматографических детекторов в различных условиях. У рефрактометра R4 емкость каждого отделения кюветы 70 мкл при чувствительности $1 \cdot 10^{-7}$ и шести возможных диапазонах измерений. Модификация R401 имеет эффективный теплообменник и может работать на высоких скоростях потока (до 3 мл/мин). Модель R403 предназначена для колонн с самотеком, а R404 — для препаративной работы с концентрированными растворами.

Дифференциальный рефрактометр фирмы Кнауэр (ФРГ), схема которого дана на рис. XII, 11, имеет чувствительность до $6 \cdot 10^{-8}$, объем кюветы 8 мкл и предназначается для работы в каче-

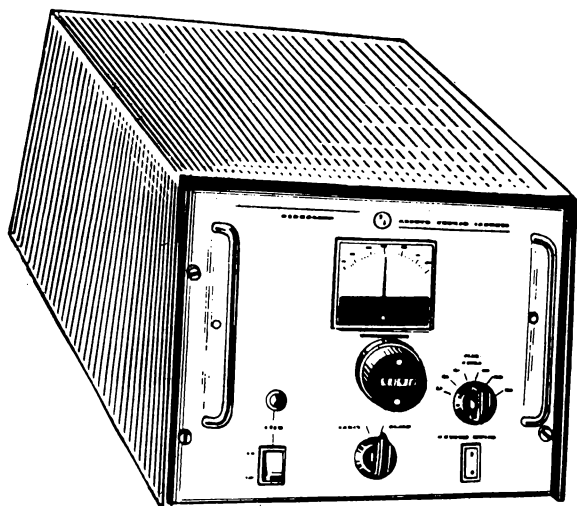


Рис. XII, 10. Лабораторный дифференциальный рефрактометр R4 фирмы Уотерс Ассошиэйтс.

стве детектора при любых видах колоночной хроматографии. Все соприкасающиеся с жидкостями детали сделаны из тефлона, не-

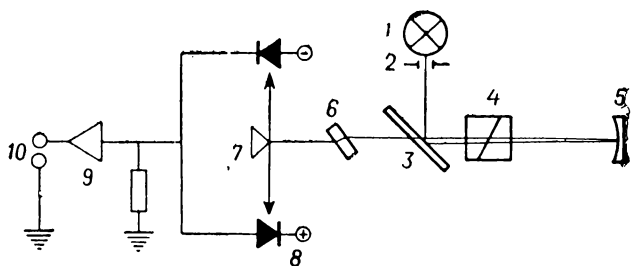


Рис. XII, 11. Схема проточного рефрактометра фирмы Кнауэр:

1—источник света; 2—щель; 3—полупрозрачное зеркало; 4—кювета; 5—вогнутое зеркало; 6—юстировочная стеклянная пластинка; 7—делитель светового потока; 8—фотодиоды; 9—усилитель; 10—выход на самописец.

ржавеющей стали и стекла. Прибор выпускается в трех модификациях, аналогичных по целевому назначению детекторам R401, R403 и R404.

Из созданных в СССР конструкций высокочувствительных рефрактометрических детекторов отметим две. Детектор для жидкостных хроматографов Тбилисского СКБ АП [32] имеет цельностеклянную 60-градусную призматическую кювету объемом 20 мкл и позволяет надежно определять в потоке 0,5 мл/мин концентрации порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл хлороформа, ацетона и бромбензола в толуоле. Чувствительность 10^{-6} , диапазон от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} . В приборе используется прямое измерение разностного сигнала двух фотоумножителей после усиления.

Рефрактометрический детектор ДР-70 Ленинградского филиала СКБ АНН [30] основан на фазометрическом принципе измерения небольших смещений светового луча, с успехом примененным также в промышленных рефрактометрах. Необходимо для лабораторных приборов повышение чувствительности достигается здесь, в частности, с помощью специальной делительной призмы и длиннофокусного объектива. Чувствительность детектора ДР-70 $2 \cdot 10^{-7}$ при диапазоне $5 \cdot 10^{-5}$ и объеме измерительной кюветы 20 мкл, ее коммуникации выполнены из стального капилляра диаметром 1 мм (общий объем 0,76 мл). Детектор предназначен для работы в диапазоне температур от комнатной до 135°C .

4. Промышленные автоматические рефрактометры

Предназначаемые для установки непосредственно на промышленных трубопроводах, реакторах и ректификационных колоннах автоматические рефрактометры характеризуются меньшей чувствительностью и точностью (порядка 10^{-4} — 10^{-5}) при гораздо больших кюветах, чем у лабораторных приборов. Полости для эталонных жидкостей дифференциальных промышленных рефрактометров имеют объем 1—20 мл, а проточные отделения — еще больше (в некоторых конструкциях кюветой служит часть самого трубопровода или котла). Специфика производственных условий требует и особого конструктивного выполнения промышленных рефрактометров, которые выпускаются, как правило, во взрыво-, пыле- и брызгозащитном исполнении. Их регистрирующие или показывающие устройства могут устанавливаться на значительном удалении от самих приборов в пунктах централизованного наблюдения за ходом технологических процессов. Обычно предусматриваются специальные выводы на автоматическую сигнализацию и управление, а также пробоотборные и пробоподготовительные устройства для снижения давления и температуры, удаления гетерогенных (газовых и иных) включений.

К проточным кюветам промышленных рефрактометров предъявляются жесткие требования, вызванные необходимостью длительной работы в токе горячих агрессивных жидкостей под давлением. Кюветы делаются из химически стойких материалов (специальных сплавов, тефлона, графита) и снабжаются патентованными приспособлениями для эффективного выравнивания температур и

Таблица X11,1 Технические характеристики промышленных автоматических рефрактометров

Марка прибора и фирма	Диапазон измерений <i>n</i>	Погрешность измерений, отн. %	Рабочий объем кюветы, мл	Максимальные параметры измеряемой жидкости		Способ измерения	Цена наименьшего деления шкалы
				температура, °С	давление, кгс/кВ.см		
<i>Дифференциальные рефрактометры</i>							
РАЖ-451	0,1 0,06 0,02	0,5 1,0 1,0	50 (изм.) 20 (этал.)	60	5	Компенсационный	2·20 ⁻⁴
РАН-60В	0,005—0,03	1,0—1,5	2,5	150	30	»	5·10 ⁻⁵
РАН-61В	0,001—0,02	1,0—2,5	1,2	80	30	»	1·10 ⁻⁵
РАН-62В	0,0075	2—3	1,0	120	16	Фазометрический	1·10 ⁻⁴
ДРП	0,002—0,150 0,001—0,002 0,0005—0,0010	2,5 4,0 6,0	—	80	30	Компенсационный	5·10 ⁻⁵ 4·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁵
АР-1 (Киевский ЗАП)	0—50% HNO ₃	3,0	—	30	—	»	0,5%
АР-3 (КЗАП)	0,15—0,005	2,0	—	—	—	»	—
ФЭР-1 [16]	0,005—0,020	1,5	—	—	—	Продольный фото-элемент с электрической компенсацией	—
РАП-96 (СКБ АП, Тбилиси)	0,15—0,001	2,5	—	95	3	Компенсационный	1·10 ⁻⁵
РЕМАТ (Цейсс)	0,01—0,025	0,4	1,4 1,9	120	2	»	5·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴
<i>Рефрактометры полного внутреннего отражения</i>							
Уотерс Ассошэйтс (США)	0,02—0,005	0,4	—	150	17,5	»	—
РАС	0—50% сухих веществ	2,0	—	100	2	»	1%
РАР (ВНИЭКИ Продмаш)	0—90% сухих веществ	2,0	—	—	—	»	—
РАУ (КЗАП)	0,07	2,5	—	—	—	»	—
Рефрактограф фирмы Оптон (ФРГ)	1,30—1,68 0,025	1,0	—	—	—	»	—

давлений, для предотвращения скопления пузырьков газа, осадков и образования налетов на окнах.

В большинстве моделей промышленных рефрактометров используются дифференциальный гониометрический метод или метод предельного угла и компенсационная схема измерений с двумя (реже — одним) включенными в мостовую схему фотосопротивлениями. Последние предпочтительны благодаря малым габаритам и низкому напряжению питания. Табл. XII, 1 содержит основные технические данные некоторых зарекомендовавших себя на практике автоматических промышленных рефрактометров.

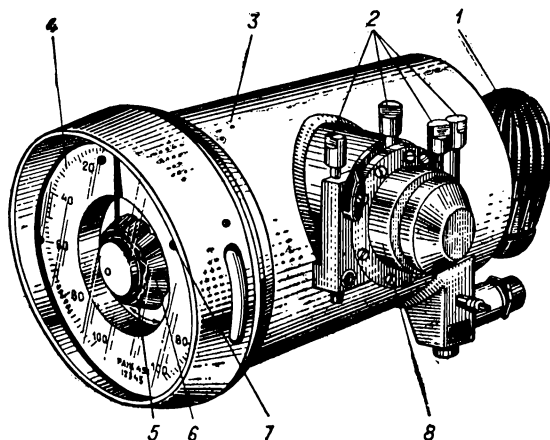


Рис. XII, 12. Рефрактометр РАЖ-451.

1—источник света; 2—штуцера кюветы; 3—корпус;
4—шкала; 5—установка нуля; 6—переключатель призм-
менного блока; 7—отверстие для осмотра окон кюветы;
8—кювета.

В универсальном автоматическом рефрактометре РАЖ-451 [34], разработанном Сумгайтским НИПИ «Нефтехимавтомат» (рис. XII, 12), кювета снабжена сильфоном для повышения эффективности термостатирования и выравнивания давления в ее отделениях. Помехи от газовых включений устраняются особым расположением штуцеров и специальными обводными каналами [35]. Три фиксированных диапазона сменяются посредством множительного механизма, имеющего переменный коэффициент передачи и связанный с линзовым компенсатором [36]. Кювета вынесена из общего корпуса прибора, что облегчает ее осмотр и чистку. Наблюдение за состоянием окон кюветы и работой осветителя производится без отключения прибора с помощью призмменного блока.

Разработанный Ленинградским филиалом СКБ АНН прибор РАН-60В имеет для смены диапазонов оригинальное мультипликационное устройство [37], на котором смонтировано компенсационное зеркало. При случайных резких изменениях показателя

преломления два оптических клина с переменными преломляющими углами возвращают пучок лучей в пределы чувствительного слоя фотосопротивления, предупреждая зашкаливание прибора. Усовершенствованная модель РАН-61В для повышения точности имеет растры (вместо одиночных щелей) и механическую модуляцию светового пучка, позволяющую ограничиться одним фотоприемником и исключить погрешности, связанные с неидентичностью характеристик парных приемников [38].

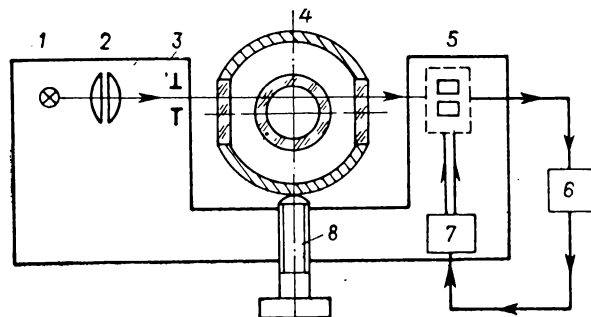


Рис. XII, 13. Принципиальная схема ДРП.

1—источник света; 2—объектив; 3—щель; 4—кювета; 5—дифференциальное фотосопротивление; 6—усилитель; 7—двигатель; 8—винт, смещающий кювету.

Автоматические рефрактометры Д1РП-Д (брызгозащитное исполнение) и Д2РП-Д (взрывозащитное исполнение) Тбилисского СКБ АП [39] отличаются от других приборов кюветами цилиндри-

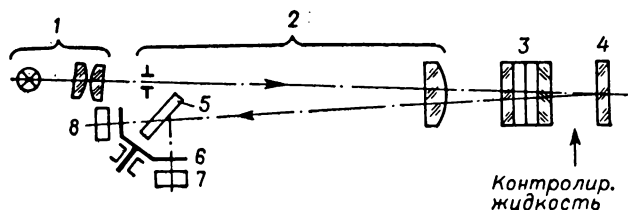


Рис. XII, 14. Оптическая схема РАН-62В.

1—источник света; 2—коллиматор; 3—кювета с эталонной жидкостью; 4—автоколлимационное зеркало; 5—полупрозрачная пластина; 6—объектив; 7, 8—фотосопротивления.

ческой и полуцилиндрической формы (см. п. 2), позволяющими плавно осуществлять изменение диапазона измерений (рис. XII, 13). В комплекте приборов имеются также призматические кюветы с преломляющими углами 105° и 120° . Наличие различных типов кювет позволяет подключать рефрактометры ДРП непосредственно к производственным магистралям с разными технологическими жидкостями. При этом особенно удобна цилиндрическая кювета, которая работает как часть трубопровода, не нарушая ламинарности потока даже при больших расходах жидкости (20—50 л/мин),

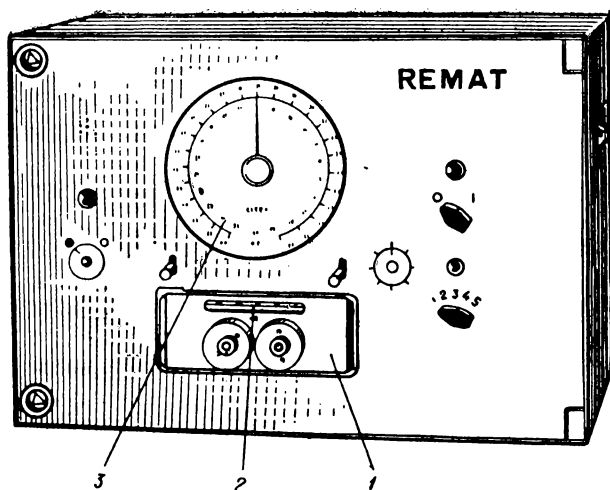


Рис. XII, 15. Рефрактометр REMAT фирмы Цейсс.
1—кюветный узел; 2—термометр; 3—шкала.

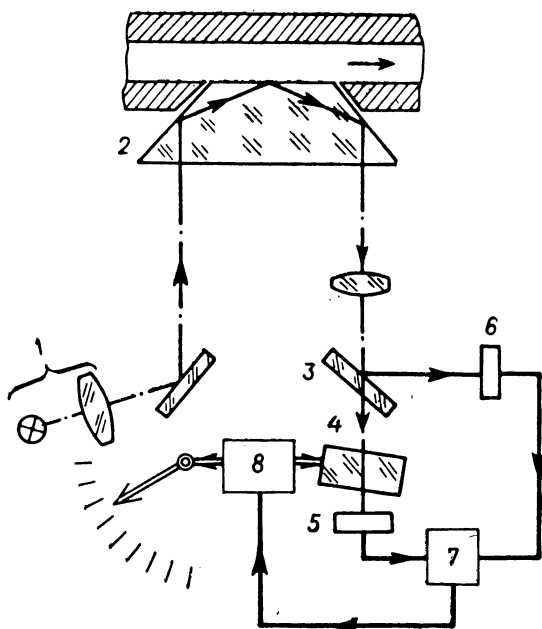


Рис. XII, 16. Схема рефрактометра фирмы Уотерс Ассошиэйтс:

1—источник света; 2—измерительная призма; 3—полупрозрачная пластина; 4—компенсационная пластина; 5, 6—фотосопротивления; 7—усилитель; 8—двигатель.

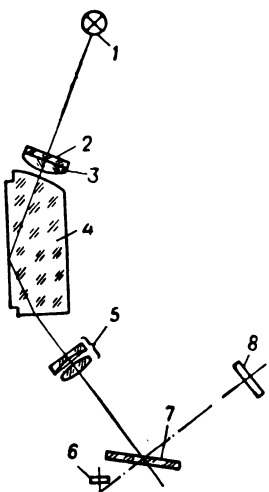
Примером промышленного рефрактометра, основанного на фазометрическом принципе регистрации отклонения лучей, может служить РАН-62В (рис. XII, 14). Это прибор погружного типа, монтируемый непосредственно на трубопроводе без проботборных устройств. Пространство между автоколлимационным зеркалом и кюветой с эталонной жидкостью выполняет функции кюветы с исследуемым образцом.

В автоматическом рефрактометре REMAT фирмы Цейсс (рис. XII, 15) световой поток модулируется вращающимся оптическим клином, так что изображение щели колеблется в плоскости диафрагмы и в декомпенсированном состоянии фотоэлемент вырабатывает мощный сигнал. Этот сигнал приводит в действие серводвигатель, перемещающий компенсационное зеркало, пока колеблющееся изображение щели не расположится симметрично на диафрагме и не восстановится состояние компенсации. Благодаря использованию одного фотоприемника не возникает ошибок вследствие изменения температуры или старения фотоэлемента [40]. Изменение диапазонов осуществляется сменой кювет, имеющих преломляющие углы 45° и $68^\circ 12'$. Кюветный узел вынесен на переднюю панель прибора, что облегчает доступ к нему для смены и чистки кювет.

Из автоматических рефрактометров полного внутреннего отражения отметим рефрактометр фирмы Уотерс [41] и рефрактометр РАС Киевского завода аналитических приборов [42] (рис. XII, 16 и 17). Оба прибора устанавливаются прямо на трубопроводе, так что измерительная призма образует часть его стенки и беспрепятственно омывается протекающей жидкостью. Регистрация границы светотени производится двумя фотосопротивлениями, включенными в следящую систему. Отсутствие светофильтра в рефрактометре Уотерс не приводит к ухудшению точности определения положения границы светотени, так как применяются сернисто-кадмиевые фотосопротивления с узким максимумом чувствительности при 615 нм. В рефрактометре РАС, вместо одиночных фотосопротивлений, включаются блоки по три параллельно соединенных фотосопротивления, что повышает чувствительность прибора. Контактирующая с жидкостью грань измерительной призмы покрыта гидрофобной силиконовой пленкой, позволяющей работать с вязкими средами (томатной пастой, патокой).

Рис. XII, 17. Оптическая схема РАС:

1 — источник света; 2 — светофильтр ($\lambda = 405 \text{ нм}$); 3 — конденсор; 4 — измерительная призма; 5 — объектив; 6, 8 — блоки фотосопротивлений; 7 — компенсационное зеркало.



ИММЕРСИОННЫЙ МЕТОД

Методы, изложенные в предыдущих главах, дают величину показателя преломления как результат тех или иных измерений, проведенных на объекте исследования. В иммерсионном методе показатель преломления исследуемого вещества находится не путем непосредственного измерения каких-либо величин, а путем сравнения с показателями преломления некоторых эталонных сред и, в конечном итоге, подбора среды, показатель преломления которой в пределах точности метода равен показателю преломления исследуемого вещества (или подбора двух сред, между показателями преломления которых лежит искомый показатель преломления). Большим преимуществом иммерсионного метода является возможность его применения к микроскопическим объектам. Именно необходимость изучения мелких минеральных зерен и продуктов химических реакций вызвала к жизни этот метод и обусловила его дальнейшее развитие.

При работе иммерсионным методом исследуемое твердое вещество в виде порошка помещается на предметное стекло, заливается жидкостью с известным показателем преломления и покрывается покровным стеклом. Микроскопическое исследование такого препарата позволяет получить различные кристаллооптические характеристики вещества и, что в данном случае особенно существенно, определить показатели преломления. Чтобы найти последние, вещество рассматривают последовательно в нескольких жидкостях, в каждой из которых, при помощи так называемой полоски Бекке или других эффектов (см. п. 2), определяют — больше или меньше показатель преломления вещества, чем показатель преломления данной жидкости. Таким образом можно подобрать жидкость с показателем преломления, равным показателю исследуемого вещества и, тем самым, узнать показатель преломления последнего.

Возможен и обратный вариант — измерение показателя преломления микроскопической капли жидкости при помощи набора стеклянных порошков с известными показателями преломления. Эта возможность используется в методе Кофлера (см. п. 4).

1. Иммерсионные среды

Для определения показателей преломления иммерсионным методом служит так называемый иммерсионный набор, состоящий из 30—50—100 жидкостей с различными показателями преломления. Жидкости в стеклянных флакончиках емкостью 1—2 мл с хорошо притертыми пробками хранятся в закрытом деревянном ящике с гнездами. Для составления иммерсионного набора берут несколько исходных жидкостей. Промежуточные показатели преломления получают, смешивая исходные жидкости попарно

в различных пропорциях. Иммерсионный набор ИЖ-1 Львовского завода заказных химреактивов состоит из 98 жидкостей с показателями от 1,408 до 1,780. В качестве исходных берутся легкие погоны нефти и фракция керосина, кипящая при 220—240 °С (n_D от 1,408 до 1,440—1,460), α -моноклорнафталин ($n_D = 1,633$), иодистый метилен ($n_D = 1,74$) *, насыщенный раствор серы в иодистом метиле ($n_D = 1,78$) **.

Списки различных жидкостей, применяемых в иммерсионном методе, можно найти во многих работах (например, [2, 7, 19], и др.). О жидкостях с особо низкими показателями преломления см. работу [23], о жидкостях для работы при отрицательных температурах — [24].

Вообще, для иммерсионного метода можно использовать самые разнообразные жидкости, удовлетворяющие следующим требованиям:

1. Они должны быть достаточно устойчивыми химически и не изменять при хранении своего показателя преломления.
2. Они не должны быть интенсивно окрашенными.
3. Взаиморастворимые жидкости, из которых готовятся смеси, должны обладать близкими скоростями испарения при комнатной температуре.
4. Крайне неудобны в работе вязкие, густые, а также сильно летучие жидкости.
5. Жидкости не должны реагировать с исследуемым веществом.

Жидкости обычного иммерсионного набора могут оказаться непригодными, если исследуемое вещество поддается действию органических растворителей. В таком случае могут быть использованы водные растворы, например жидкость Туле или жидкость Сушина — Рорбаха (табл. XIII). Сведения о приготовлении этих жидкостей имеются в работе [6, стр. 216]. Разбавление насыщенного раствора водой позволяет получить любые более низкие показатели преломления. Разбавленные растворы при хранении теряют воду, вследствие чего их показатели преломления повышаются и нуждаются в проверке. Показатели преломления водных растворов изменяются даже в микроскопических препаратах. Поэтому следует производить наблюдение сразу же после изготовления препарата.

Высокопреломляющих жидкостей ($n > 1,8$), пригодных для использования в иммерсионном методе, известно очень мало (табл. XIII и [19]).

Жидкость Веста имеет $n_D = 2,06$ [16]; для получения более низких показателей она разбавляется иодистым метиленом. Жидкости

* В жидкости иммерсионного набора, имеющие в своем составе иодистый метилен, помещают стружки металла для поглощения иода, выделяющегося при разложении иодистого метилена, чтобы предотвратить потемнение жидкости.

** Приводимые в настоящей главе показатели преломления жидкостей относятся к комнатной температуре (18—20 °С).

этой серии почти бесцветны, подвижны и при надлежащем хранении их показатели преломления стабильны. Хранить их следует в стеклянных флаконах с притертой пробкой. Поверх жидкости в флакон наливается слой воды. Жидкость из флакона достают пипеткой. Эти жидкости огнеопасны; на дереве или бумаге самовозгораются после испарения иодистого метилена; на теле оставляют долго не заживающие ожоги.

Жидкости Мейровитца на базе AsBr_3 [17, 18, 6, стр. 213] с n до 2,0 и 2,02 (табл. XIII) разбавляются иодистым метиленом и α -бромнафталином. В СССР выпускаются наборы высокопреломляющих жидкостей (ВИЖ) аналогичного состава [21] с n до 2,10 и особо высокопреломляющие жидкости (ОВИЖ) с $n = 2,11 \div 2,15$. Жидкости на базе AsBr_3 имеют кислую реакцию и могут реагировать с некоторыми веществами; кроме того, они легко гидролизуются водяными парами воздуха и дают осадок As_2O_3 . При $n = 1,92 \div 1,93$ и выше они вязкие при комнатной температуре и перед употреблением нуждаются в подогревании над лампой или в теплой воде.

Для измерения высоких показателей преломления в минералогической практике используют и так называемые «сплавы» — смеси пиперина с иодидами мышьяка и сурьмы (n до 2,1), серы с селеном (n до 2,7), галогенидов таллия ($\text{TlCl} - n = 2,25$; $\text{TlBr} - n = 2,42$; $\text{TlI} - n = 2,78$). Небольшое количество сплава, твердого при комнатной температуре, помещают на предметное стекло, расплавляют нагреванием на спиртовке или электроплитке, вводят в него порошок изучаемого минерала и накрывают покровным стеклом. После остывания и затвердения сплава препарат исследуется под микроскопом. Сплавы неудобны в работе и не могут обеспечить точность измерения показателей преломления выше 0,01—0,02 [3, стр. 114, 115; 6, стр. 214, 215 и 246—248].

В работе [35] предлагается способ приготовления препаратов со сплавами серы и селена для веществ, не выносящих нагревания.

Для измерения и проверки показателей преломления иммерсионных жидкостей применяются рефрактометры типа Аббе: РДУ, ИРФ-22 и др. (см. гл. IX). Величины показателей у жидкостей иммерсионного набора обычно указываются до единицы третьего десятичного знака. Их значения даются для температуры 20 °С. Температурные коэффициенты для жидкостей стандартного иммерсионного набора колеблются от $-0,0004$ до $-0,0007$ (последняя величина — для иодистого метилена). При работе иммерсионным методом следует учитывать изменение показателей жидкостей, если температура помещения заметно отличается от 20 °С. При этом температурный коэффициент для всех жидкостей набора можно полагать равным $-0,0005$.

Рефрактометры РДУ и ИРФ-22 дают возможность измерять показатели преломления до $n = 1,70$. Более высокие показатели (до 1,79) измеряются на рефрактометрах типа Пульфриха, например ИРФ-23 (см. гл. VIII). Легко можно изготовить приспособление,

позволяющее при работе с рефрактометром Пульфриха обходиться незначительным количеством жидкости [6, стр. 222—223].

Высокопреломляющие жидкости обычно промеряются на гониометре по методу наименьшего отклонения преломленного луча (гл. VI, п. 1, 2). На гониометр помещают маленькую полую призму со стенками из плоскопараллельных стеклянных пластинок, которую наполняют исследуемой жидкостью. Во избежание полного внутреннего отражения преломляющий угол призмы α должен удовлетворять условию $\sin \frac{\alpha}{2} < \frac{1}{n}$, где n — показатель преломления жидкости. Для измерения показателя преломления иммерсионного сплава из него делают призму, заплывая небольшое его количество между двумя стеклами, поставленными под углом друг к другу [4].

Меланхолиным сконструирован поляризационный интерферометр, дающий возможность измерять показатели преломления жидкостей и сплавов на столике поляризационного микроскопа [3].

Смеси α -хлорнафталина с высококипящей фракцией керосина ($n = 1,45 \div 1,63$), входящие в состав стандартного иммерсионного набора, годами почти не изменяют своих показателей преломления, если пробки у флаконов хорошо притерты и набор хранится в закрытом ящике при умеренной температуре. Смеси с показателями ниже 1,45—1,46 имеют тенденцию к повышению их значений при хранении. Наиболее неустойчивы жидкости, имеющие $n = 1,64 \div 1,73$, — смеси α -хлорнафталина с иодистым метиленом. Вследствие относительно высокой летучести иодистого метилена его содержание в смесях с течением времени уменьшается, что ведет к понижению показателей преломления, иногда довольно значительному.

2. Сравнение показателей преломления сред под микроскопом

Для определения показателей преломления иммерсионным методом необходимо иметь возможность судить — больше или меньше показатель преломления исследуемого вещества, чем граничащей с ним среды. Эту возможность дает ряд эффектов, наблюдаемых под микроскопом, из которых наиболее универсален известный под названием полосы Бекке.

Полоска Бекке

Это явление, впервые описанное Машке*, повторно открыл и ввел в практику минералого-петрографических исследований Бекке**.

Полоской Бекке называется тонкая каемка, несколько более светлая, чем окружающий фон, которая отделяется от границы

* O. M a s c h k e. Wied. Ann., 11, 722, 1880.

** F. B e c k e, Tschermak's miner. petrogr. Mitt., 13, 385, 1892.

двух сред при слабом нарушении фокусировки микроскопа. Перемещаясь параллельно самой себе, она сдвигается на одну из сред. Если направление движения тубуса сменить на противоположное, светлая каемка пойдет обратно, снова сольется с границей и затем перейдет на вторую среду. При этом оказывается справедливым следующее правило: *при поднятии тубуса полоска Бекке переходит на среду, имеющую более высокий показатель преломления, а при опускании тубуса — на среду, имеющую более низкий показатель преломления.* У современных микроскопов с неподвижным тубусом его поднятие заменяется опусканием столика, а опускание тубуса — поднятием столика.

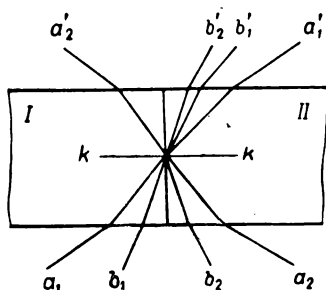


Рис. XIII, 1. Преломление и отражение лучей света на вертикальной границе раздела сред ($n_I < n_{II}$).

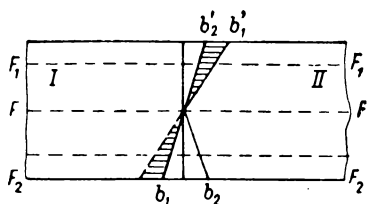


Рис. XIII, 2. К объяснению движения полоски Бекке при перемещении тубуса микроскопа ($n_I < n_{II}$).

Появление полоски Бекке можно объяснить как следствие преломления света на границе двух сред в микроскопическом препарате. Рис. XIII, 1 изображает вертикальный разрез препарата, в котором имеются два вещества I и II с разными показателями преломления, причем $n_I < n_{II}$. Граница раздела сред I и II расположена вертикально. Препарат освещен снизу симметричным пучком лучей a_1, b_1, b_2, a_2 . Лучи a_1 и b_1 , переходя из среды I в более высокопреломляющую среду II, отклоняются к перпендикуляру kk и по выходе из препарата (лучи a'_1 и b'_1) имеют больший наклон к оси микроскопа, чем при входе. Луч a_2 , переходя из среды II в низкопреломляющую среду I, отклоняется от перпендикуляра kk и приближается к оси микроскопа (a'_2). Луч b_2 , для которого угол падения больше предельного, испытывает на границе полное внутреннее отражение и выйдет из препарата на стороне среды II. Таким образом, выходящий из препарата пучок лучей оказывается несимметричным — на стороне более высокопреломляющей среды образуется избыток света.

Когда микроскоп отфокусирован на плоскость FF (рис. XIII, 2), избыточный пучок света сливается с границей сред I и II. Если тубус микроскопа приподнят, то в фокусе находится плоскость F_1F_1 , которую избыточный пучок света пересекает на стороне

высокопреломляющей среды II. При опускании тубуса будет видна плоскость F_2F_2 , которую избыточный пучок света пересекает своим продолжением на стороне низкопреломляющей среды.

Здесь рассмотрен ход лучей для случая, когда граница двух сред плоская и расположена вертикально. Однако элементарные геометрические построения показывают, что аналогичный результат будет также в случае наклонной и криволинейной границы любой конфигурации. Более полное, чем изложенное выше, объяснение природы полосы Бекке дается исходя из явлений дифракции в [25].

Существуют два важнейших условия наблюдения полосы Бекке:

1. Объект должен быть освещен симметричным пучком лучей. Это достигается при правильном положении зеркала, когда оно дает максимальное освещение поля зрения.

2. Апертурная диафрагма микроскопа должна быть прикрыта, чтобы убрать наиболее косые лучи, падающие на границу двух сред под углом меньше предельного (a_1 и a_2 на рис. XIII, 1). Выходя из препарата на стороне низкопреломляющей среды, такие лучи уменьшают контрастность полосы Бекке или даже делают ее незаметной. При слишком сильно закрытой диафрагме иногда появляются дифракционные полосы, маскирующие полосу Бекке. Правильное положение диафрагмы, когда полоска видна наиболее четко, легко находится на опыте.

Граница зерна, около которой наблюдают полосу, должна быть чистой, свободной от включений и пылинок.

Минимальный размер зерен, при котором видна полоска, 1—2 мкм. Для более мелких зерен (до 0,5 мкм) это явление несколько видоизменяется [6, стр. 230]. При величине зерна, меньшей чем 0,5—0,4 мкм, нельзя судить — больше или меньше его показатель преломления, чем окружающей его жидкости.

С помощью полосы Бекке можно улавливать разницу между показателями преломления сравниваемых сред порядка 0,001 и даже 0,0005 (в монохроматическом свете).

Цветные полосы

Дисперсия показателей преломления у жидкостей иммерсионного набора выше, чем у большинства твердых тел. Поэтому, если имеет место равенство показателей преломления зерна и жидкости для света какой-либо длины волны, то для более коротких волн показатель жидкости больше, чем зерна, а для более длинных, наоборот, показатель зерна больше, чем жидкости. Поэтому вместо белой полосы видны две цветные, из которых одна (голубая) при подъеме тубуса перемещается на жидкость, а другая (розовая) — на зерно.

Точное измерение показателей преломления, строго говоря, требует применения монохроматического света. Впрочем, для средней части спектра можно и в белом свете получить показатель прелом-

ления зерна с точностью $\pm 0,001—0,002$. Для этого надо лишь заметить, какая из двух цветных полосок более подвижна, и о показателе преломления судить по движению именно этой полоски, применяя к ней обычное правило полоски Бекке: при подъеме тубуса полоска перемещается на вещество, имеющее более высокий показатель преломления. Если подвижность обеих полосок примерно одинакова, то показатели преломления зерна и жидкости для средней части спектра равны [27]. Вблизи равенства показателей преломления опытный глаз замечает изменение поведения цветных полосок при изменении показателя жидкости или кристалла на 0,0005.

Эммонс и Гейтс [28] рекомендовали использовать оттенки цветных полосок для суждения о том, в какой части спектра имеет место совпадение показателей преломления зерна и жидкости. Этот признак нельзя считать надежным, так как, не говоря уже о субъективности в оценке густоты окрасок, оттенки цветов полосок зависят от ряда факторов, в частности от соотношения величин дисперсии жидкости и зерна и от толщины и формы последнего.

Кольцевое экранирование

Черкасов [5, 29] предложил несколько методов, названных им методами фокального экранирования. Из них при измерении показателей преломления часто используется метод кольцевого экранирования. Он требует применения объектива, снабженного ирисовой диафрагмой, расположенной в его верхней фокальной плоскости. Таковы специальный объектив 8 \times микроскопа МП-6, объектив 9 \times микроскопа МИН-8 и объективы ОСФ, в частности, ОСФ14 \times .

Если освещать объект светом, параллельным оси микроскопа (далекий источник света, плоское зеркало, удаленный конденсор, прикрытая апертурная диафрагма), то около краев зерна сохраняют свое вертикальное направление только те лучи, для которых показатели преломления зерна и жидкости равны. Если теперь прикрыть диафрагму объектива, чтобы изъять косые лучи, то края зерна будут иметь интенсивную окраску, отвечающую той области спектра, для которой совпадают показатели преломления зерна и жидкости. В случае, если ось светового пучка не вполне параллельна оси оптической системы, результат может быть неправильным.

Определив область спектра, в которой показатели преломления зерна и жидкости равны, и зная дисперсию жидкости, можно, приняв дисперсию исследуемого вещества равной половине дисперсии жидкости, прикинуть, какую жидкость следует взять, чтобы показатели были равны для средней части спектра (линия D). Если окраска краев зерна близка к желтой (желто-оранжевая, желто-зеленая, зеленая), то нет необходимости в дальнейшей смене жидкости — показатель n_D определяется с погрешностью, не превосходящей $\pm 0,001—0,002$, путем введения небольших поправок.

Размер зерен, пригодных для исследования этим методом, 0,1 мм и выше. Для более мелких зерен предлагается метод центрального экранирования [5, стр. 48].

Эффект косого освещения

Этот эффект, впервые описанный Машке, повторно открыл Шредер-ван-дер-Кольк*, с именем которого связывается начало применения иммерсионного метода.

Если на пути лучей в оптической системе микроскопа ввести заслонку, нарушающую симметрию светового пучка, то зерна в иммерсионном препарате будут освещены неравномерно. *Если показатель преломления зерна выше, чем жидкости, то его край, обращенный к заслонке, будет темнее, чем противоположный, и наоборот, если показатель преломления зерна ниже, чем жидкости, то край, обращенный к заслонке, будет более светлым, а тень будет на противоположном краю зерна* (рис. XIII, 3). В случае близости показателей преломления при наблюдении в белом свете появляется окраска. Край зерна, обращенный к заслонке, окрашивается в синий цвет, а противоположный край его — в красный.

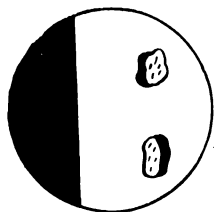


Рис. XIII, 3. Эффект косого освещения.

Шредер-ван-дер-Кольк применял в качестве заслонки тонкую картонную или металлическую пластинку, которую вводил на пути лучей между зеркалом и столиком микроскопа. Эффект получается гораздо более четким, если, работая с поляризационным микроскопом, в качестве заслонки использовать оправу николя — анализатора, который для этого частично вводят в тубус микроскопа. В современных микроскопах, где анализатором служит тонкая пластинка — поляроид, иногда лучшие результаты дает введение оправы кварцевой компенсационной пластинки. Условия наблюдения — прикрытая диафрагма и правильное положение зеркала (см. выше о полоске Бекке). Эффект наиболее четко виден в сравнительно толстых частицах при объективах 8—10 \times . При объективе 20 \times он значительно ослабевает и почти незаметен при более сильных объективах. В настоящее время этот эффект используется не столько для измерения показателей, сколько для быстрого различения кристаллов разных фаз, совместно присутствующих в порошке, погруженном в подходящую иммерсионную жидкость.

Двойное диафрагмирование

Этот метод требует особого приспособления к микроскопу, состоящего из двух заслонок с прямолинейным краем, одна из кото-

* J. L. C. Schroeder van der Kolk. Zeitschr. wiss. Mikroskopie, 8, 456, 1892; Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung. Wiesbaden, 1898; Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien, Wiesbaden, 1900.

рых вводится под столик микроскопа, над конденсором, а другая — в верхней фокальной плоскости объектива [3, стр. 110—112]. Обе заслонки вводятся с одной стороны. При правильной установке в верхней фокальной плоскости объектива должна быть видна узкая светлая щель между краем верхней заслонки и краем перевернутого изображения нижней заслонки (рис. XIII, 4)*. Освещение поля зрения микроскопа будет, конечно, ослабленное, но равномерное. Зерна же, погруженные в жидкость, будут иметь тень с одной стороны (подобно эффекту косого освещения), так как лучи, отклоненные зерном в сторону верхней заслонки, ею задерживаются.

Как и в методе косого освещения, *показатель преломления зерна выше, чем жидкости, если темнеет край, обращенный к заслонкам, и ниже, чем у жидкости, если темнеет противоположный край.*

В отличие от метода косого освещения, метод двойного диафрагмирования может применяться и при сильных объективах. Имеются указания, что в некоторых случаях этот метод оказывается чувствительнее метода Бекке, позволяя улавливать разницу показателей преломления зерна и жидкости около 0,0002—0,0003 [26].

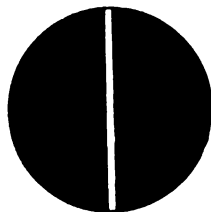


Рис. XIII, 4. К методу двойного диафрагмирования. Верхняя фокальная плоскость объектива при введенных диафрагмах.

Метод фазового контраста

Свет, проходящий через бесцветный прозрачный объект, не изменяет своей интенсивности, поэтому такой объект может быть невидим под микроскопом, если нет существенного искажения хода лучей на его границах и неровностях. Голландский физик Цернике** нашел, что можно заставить такой объект казаться светлее или темнее окружающего фона.

Если объект погружен в среду, имеющую меньший показатель преломления, то свет через объект 1 пройдет медленнее, чем через среду 2 и отстанет (рис. XIII, 5) на расстояние $\Delta = (n_1 - n_2)d$, где d — толщина объекта (например, исследуемого зерна). При обратном соотношении показателей луч 1 окажется впереди луча 2. В результате, синусоида, выражающая колебания луча 1, будет сдвинута по фазе относительно синусоиды 2 при той же амплитуде (рис. XIII, 6). При малой разнице фаз синусоиду 1 можно рассматривать как сумму синусоиды 2 и синусоиды 3, имеющей очень малую амплитуду и сдвинутой на разность фаз $\pi/2$ (разность хода

* Верхнюю фокальную плоскость объектива можно рассматривать, удалив окуляр или, что удобнее, включив так называемую линзу Бертрана, имеющуюся в поляризационных микроскопах.

** F. Zernicke, Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung. Zeitschr. techn. Phys., 16, 454, 1935,

$\lambda/4$). Поскольку интенсивность света I определяется квадратом амплитуды a^2 , то освещенность зерна $I_1 = a_2^2 + a_3^2$, а так как величина a_3 очень мала и ее квадратом можно пренебречь, то $I_1 = a_2^2 = I_2$, т. е. по освещенности зерно не отличается от фона и невидимо.

Допустим, что колебание 3 каким-то способом сдвинуто по фазе еще на $\pm\pi/2$, тогда разность фаз колебаний 2 и 3 будет равна нулю или π и будет иметь место прямое сложение или вычитание амплитуд. Тогда $I_1 = (a_2 \pm a_3)^2 = a_2^2 \pm 2a_2a_3$ (член a_3^2 опускаем) — разница в освещенности объекта и среды становится заметной. В этом и заключена идея метода фазового контраста. Техническое осуществление метода требует применения специальных объективов и конденсоров, как будет сказано ниже.

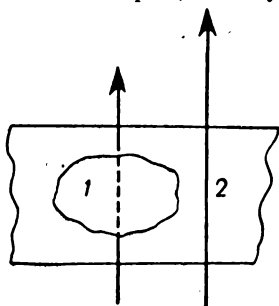


Рис. XIII, 5. Отставание луча света, прошедшего через зерно при n_1 зерна $> n_2$ жидкости.

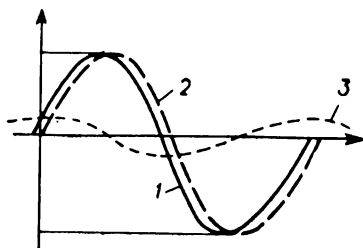


Рис. XIII, 6. Сдвиг синусоиды 1 (суммы 2 и 3) относительно синусоиды 2.

Лучи, близкие к параллельности с осью микроскопа, пройдут через иммерсионную среду препарата, не изменяя своего направления. Такие лучи, после преломления в линзах объектива, пройдут через центральную часть его верхней фокальной плоскости. Лучи же, дифрагированные (отклоненные) краями и поверхностью зерен, проходят ближе к периферии фокальной плоскости объектива. На пути тех или иных лучей помещается фазовая пластинка, создающая разность хода $\lambda/4$ или $3\lambda/4$, что соответствует разности фаз $\pm\pi/2$. В зависимости от ее расположения и разности хода она создает положительный или отрицательный фазовый эффект (эффект считается положительным, если зерно 1 кажется более темным, чем окружающая среда 2, при $n_1 > n_2$ и более светлым при $n_1 < n_2$; при обратных соотношениях эффект считается отрицательным). Для повышения контраста иногда делают фазовую пластинку несколько ослабляющей проходящий через нее свет.

Приспособления для наблюдения фазового контраста различаются формой и расположением диафрагм в конденсоре и соответственно — фазовых пластинок в объективах. Выпускаемое отечественной промышленностью фазовоконтрастное устройство КФ-4 рассчитано на положительный контраст. В него входят фазовые

объективы 10X, 20X, 40X, 90X, конденсор с набором кольцевых диафрагм и вспомогательный микроскоп МИР-1, предназначенный для настройки освещения (в поляризационных микроскопах этой цели служит имеющаяся в них линза Бертрана).

При равенстве показателей преломления объекта и среды в монохроматическом свете эффект фазового контраста пропадает и объект становится невидимым. В белом свете возникают цветные эффекты, разные в зависимости от того, в какой части спектра совпадают показатели и отчасти от толщины объекта.

Поскольку $\Delta = (n_1 - n_2)d$, чувствительность метода зависит от толщины объекта. В толстых зернах ($d = 0,05 - 0,10$ мм) легко улавливается разница показателей преломления $\pm 0,0002$, а в зернах микронной толщины — разница порядка $\pm 0,01$. В очень толстых зернах может наблюдаться обращенный фазовый контраст: в то время как мелкие зерна темнее фона, большие (толстые) зерна того же вещества могут казаться светлее фона [33]. Поэтому метод не следует применять к очень неоднородному по крупности материалу.

Метод фазового контраста имеет преимущества перед другими методами при анализе и количественных подсчетах в тонких порошках. В соответствующей жидкости одни компоненты смеси будут казаться темными, другие светлыми, а третьи окрашенными (в белом свете).

3. К практике иммерсионного метода

Точность метода

Как указывалось выше, полоска Бекке позволяет уловить разницу показателей преломления сравниваемых сред порядка 0,0005. При некоторых условиях можно заметить разницу и в 0,0002. Однако практически достижимым пределом точности измерения показателей преломления иммерсионным методом без усложняющих работ приспособлений следует считать $\pm 0,001$.

Главным препятствием к достижению более высокой точности служит зависимость показателя преломления жидкости от температуры. Температура жидкости в момент измерения ее показателя преломления на рефрактометре без термостата контролируется с точностью до 1°. Не с большей точностью может быть известна и температура жидкости в иммерсионном препарате на столике микроскопа. Изменение же температуры жидкости на 1—2° влечет за собой изменение ее показателя преломления на 0,0005—0,001.

Повышение точности иммерсионного метода возможно при условии точного измерения в препарате на столике микроскопа либо непосредственно показателя преломления жидкости, либо ее температуры. Несколько приближается к этой цели аппаратура, применяемая в методе термической вариации (см. ниже).

Чтобы претендовать на точность $\pm 0,001$, надо знать показатель преломления жидкости с точностью до нескольких единиц

четвертого десятичного знака и ее температуру в момент измерения с точностью до 1° . Нет необходимости иметь иммерсионный набор с очень малыми интервалами между жидкостями. Опытный наблюдатель, сравнивая интенсивность полосы Бекке в двух жидкостях, между которыми лежит показатель преломления исследуемого вещества, может определить его с точностью до $\pm 0,001$ при интервале между показателями жидкостей, достигающем до 0,008. В стандартном иммерсионном наборе интервалы между показателями смежных жидкостей в большинстве случаев составляют всего лишь 0,004—0,006.

Для проверки полученного результата допустимо смешивать равные объемы (по одной капле) двух смежных жидкостей набора, чтобы получить жидкость среднего между ними показателя преломления.

Приготовление иммерсионного препарата и смена жидкости в нем

Оптимальный размер зерен для иммерсионного исследования 0,05—0,25 мм. Простейший способ приготовления препарата следующий. На предметное стекло помещают каплю иммерсионной жидкости. Обмакнув в эту каплю кончик препаровальной иглы, захватывают иглой незначительное количество исследуемого порошка, равномерно распределяют его в капле жидкости и накрывают маленьким покровным стеклом. Наиболее удобный размер покровного стекла получается, если обычное покровное стекло размером 18×18 мм разрезать на 9 частей. Такой препарат исследуют при горизонтальном положении столика микроскопа. Для каждой жидкости готовится особый препарат.

Если объектом исследования служат продукты кристаллизации из капли раствора на предметном стекле или осадки, получающиеся при микрохимических реакциях (см. п. 4), то сначала высушивают препарат. Для этого фильтровальной бумажкой удаляют раствор и осторожно прижимают к влажному осадку кусочек фильтра. Сняв последний, оставляют препарат до полного высыхания. Гигроскопичный осадок обычно удается высушить, помещая на него каплю чистого спирта при слабом нагревании.

Сухой осадок, зерна которого теперь приклеены к предметному стеклу, покрывают покровным стеклышком, рядом с которым помещают каплю иммерсионной жидкости. Капиллярными силами жидкость втягивается под покровное стекло. Избыток жидкости удаляют фильтровальной бумажкой. Такой препарат можно исследовать на наклоненном столике микроскопа.

Определение показателей преломления в препарате, приготовленном описанным способом, производится путем смены жидкостей. Жидкость можно отсосать из препарата, подведя край полоски фильтровальной бумаги к покровному стеклу и одновременно прижимая полоску препаровальной иглой к предметному стеклу.

Если осадок очень тонкий, то между предметным и покровным стеклами получается слишком узкий просвет, из которого жидкость вытягивается с трудом. В таком случае полезно для увеличения просвета примешивать к осадку стеклянный порошок (мелкие осколки покровного стекла). Последнюю из сменяемых жидкостей надо отсосать из препарата и ввести повторно, чтобы убедиться, что следы предшествовавших жидкостей, неизбежно остававшиеся в препарате, не повлияли на окончательный результат.

Из любого исследуемого порошка можно также приготовить препарат с закрепленными зернами, в котором показатели преломления определяются путем смены жидкостей. Для этого порошок распределяют на предметном стекле в капле воды, в которой растворено ничтожное количество желатина, сахара или соли (можно просто взять каплю водопроводной воды). Воду высушивают нагреванием; на порошок осторожно помещают покровное стекло и далее поступают, как описано выше.

Для веществ, растворимых в воде, можно в качестве «клея» вместо воды применять летучие органические жидкости, например бензин, спирт, эфир.

Смена жидкости упрощается, если применять «усовершенствованный препарат» [36] — предметное стекло с наклеенными на нем двумя кусочками покровного стекла (рис. XIII, 7). Исследуемое вещество помещается между этими стеклами. Сверху кладется третье стекло. Для удаления иммерсионной жидкости из такого препарата достаточно сдвинуть с него верхнее стеклышко вместе с положенным рядом кусочком фильтровальной бумаги. Можно предварительно часть жидкости отсосать подведенной к препарату фильтровальной бумажкой.

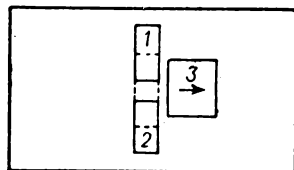


Рис. XIII, 7. Предметное стекло с наклеенными кусочками покровного стекла 1, 2.

Пунктиром показано покровное стекло, стрелкой — направление его сдвига. 3 — фильтровальная бумага.

Методы термической, хроматической и двойной вариации

Повышая температуру жидкости от комнатной до 60°, можно уменьшить ее показатель преломления примерно на 0,020. Показатели преломления твердых тел при таком нагревании остаются, в пределах точности иммерсионного метода, постоянными. Подобрав жидкость с показателем преломления, несколько более высоким, чем у исследуемого вещества, можно путем нагревания добиться полного выравнивания показателей преломления зерна и жидкости. Такова идея метода *термической вариации*, предложенного Гобером* и усовершенствованного Эммонсом и др. [40—42].

* P. G a u b e r t, Bull. Soc. fr. min., 45, 89—94, 1922.

Вариант этого метода, в котором ток теплой воды обогревает последовательно препарат на столике микроскопа и призмы рефрактометра типа Аббе [40, 41], позволяет точнее определять показатель преломления твердого вещества, чем иммерсионный метод в его обычной модификации. Для устранения ошибки, которая может иметь место вследствие неполного совпадения температур жидкости в препарате и на рефрактометре, следует наблюдать равенство показателей дважды: при повышении и затем при понижении температуры.

Жидкости, применяемые в методе термической вариации, должны представлять собой индивидуальные химические соединения, а не смеси; их температура кипения не должна быть ниже 100—110°. Список из 30 жидкостей, удовлетворяющих этим требованиям и покрывающих интервал $n_D = 1,40 \div 1,7$, приводится в [7, стр. 236]. Впрочем, предложены для этой цели и некоторые бинарные смеси [43, 44].

В методе *хроматической вариации* используется то обстоятельство, что дисперсия иммерсионных сред, как правило, значительно выше, чем у твердых тел. Берется жидкость, показатель преломления которой в белом свете близок к показателю преломления исследуемого вещества. Затем, пользуясь светосильным монохроматором, находят длину волны света, для которого показатели преломления зерна и жидкости совпадают. По известной кривой дисперсии данной жидкости определяют показатель преломления вещества для этой длины волны. Взяв одну из соседних жидкостей иммерсионного набора, определяют таким же путем показатель преломления вещества для света другой длины волны. По двум известным показателям преломления для света разных длин волн можно интерполяцией найти n_D .

Хроматическую вариацию целесообразно применять в комбинации с термической вариацией. Такая комбинация получила название *метода двойной вариации* [40]. Этот метод позволяет в одной жидкости быстро и точно определить показатели преломления вещества для света различных длин волн и охарактеризовать его дисперсию.

Если взять жидкость, показатель преломления которой при комнатной температуре равен или немного выше показателя преломления исследуемого вещества в красной части спектра, то при повышении температуры показатель преломления жидкости будет понижаться и последовательно совпадать с показателем исследуемого вещества для света все более коротких длин волн.

В методе двойной вариации вместо монохроматора можно пользоваться набором светофильтров, так как при наличии непрерывной термической вариации непрерывность хроматической вариации не обязательна [42].

Об определении главных показателей преломления кристаллов

Все кристаллы, не относящиеся к кубической сингонии, в любом разрезе (кроме разреза, перпендикулярного к оптической оси) имеют два показателя преломления, соответствующие двум взаимно перпендикулярным направлениям, по которым возможны световые колебания в данном разрезе. Эти показатели обозначаются n'_g и n'_p (соответственно, больший и меньший показатели преломления данного разреза кристалла).

Поляризационный микроскоп дает возможность наблюдать по отдельности полосы Бекке, обусловленные показателями n'_g и n'_p . Для этого при скрещенных николях поворачивают столик микроскопа до погасания кристалла. Выдвинув анализатор, наблюдают полосу Бекке, отвечающую одному из двух направлений световых колебаний в кристалле. Поставив кристалл на следующее погасание (поворот на 90°), наблюдают полосу Бекке, отвечающую второму направлению колебаний.

Во многих случаях необходимо определить не показатели случайного разреза n'_g и n'_p , а главные показатели n_g , n_m и n_p . Нахождение разрезов, в которых могут быть определены главные показатели преломления, требует владения кристаллооптической методикой, в частности — коноскопией. Отсутствие у химиков соответствующей подготовки служит главным препятствием к использованию иммерсионного метода при химических исследованиях. Своеобразной попыткой обойти это препятствие является метод Кофлера (см. п. 4):

Здесь мы вынуждены ограничиться лишь некоторыми замечаниями относительно нахождения главных показателей преломления кристаллов. Наиболее полно относящиеся сюда вопросы рассматриваются в [6].

Оптически одноосные кристаллы (кристаллы тетрагональной, гексагональной и тригональной сингонии) характеризуются двумя главными показателями преломления, из которых один (n_0) может быть измерен в любом разрезе, а второй (n_e) — только в разрезе, параллельном главной оси кристалла. В других разрезах вместо n_e имеем n'_e , который может изменяться от n_e до n_0 . В оптически положительных кристаллах $n_0 < n_e$, в оптически отрицательных — $n_0 > n_e$.

Двуосные кристаллы (ромбическая, моноклиная и триклиная сингонии) имеют три главных показателя преломления: n_g , n_m , n_p , которые находятся в определенном образом ориентированных разрезах. Для показателей преломления случайного разреза n'_g и n'_p имеет силу неравенство: $n_g > n'_g > n_m > n'_p > n_p$. Поэтому, измерив в одном или нескольких зернах показатели n'_g и n'_p , можно определить n_m , величина которого лежит между наибольшим из измеренных n'_p и наименьшим из измеренных n'_g .

Иногда рекомендуют подобным же образом находить n_g и n_p , принимая за n_g наибольший из измеренных n'_g , а за n_p — наименьший из n'_p . Необходимо иметь в виду, что этот так называемый статистический метод не является надежным и часто служит источником серьезных ошибок. Если исследуемый порошок состоит из мелких кристаллов, то они дают в иммерсионном препарате разрезы, определяемые их наиболее развитыми гранями. Среди этих разрезов может не оказаться таких, в которых присутствуют главные показатели преломления. При измельчении крупных кристаллов разнообразные случайные разрезы получаются только в том случае, если кристаллы не обладают ясно выраженной спайностью. Поэтому значения показателей n_g и n_p , полученные в обычном иммерсионном препарате, заслуживают доверия лишь в том случае, если они измерены в соответствующих разрезах, установленных ко-носкопически или иным путем.

Метод вращающейся иглы

Главные показатели преломления могут быть измерены в одном зерне, монтированном на конце иглы, расположенной параллельно столику микроскопа*. Вращая иглу, можно последовательно привести в плоскость столика микроскопа направления, отвечающие показателям n_g и n_p , которые находятся эмпирически, как наибольший и наименьший из показателей преломления данного кристалла.

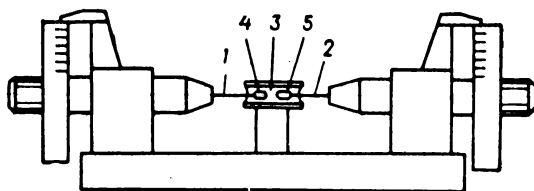


Рис. XIII, 8. Схема прибора ППМ-1.

Несколько сложнее найти показатель n_m . Соответствующее приспособление («вращающуюся иглу»), на котором можно исследовать зерна величиной 0,05—0,2 мм, легко изготовить своими силами [6, стр. 259].

Нашей промышленностью выпускается предложенный Фекличевым оригинальный прибор ППМ [37]. В этом приборе нахождение главных показателей преломления по методу вращающейся иглы сопровождается использованием своеобразного микрорефрактометра. Прибор монтируется на столике поляризационного микроскопа МИН-8. Главные его части (рис. XIII, 8) — две горизонталь-

* Н. Е. Веденеева, А. Г. Колотушкин. Труды Ин-та прикл. мин., 61, 19, 1934.

ные оси («вращающиеся иглы») 1 и 2, снабженные лимбами для отсчета поворотов, и кювета 3 для иммерсионной жидкости. В кювету вводятся обе иглы. На конце одной из них закрепляется исследуемый кристалл 4. На конце другой монтирован эталон 5 — сильно двупреломляющий кристалл обычно кальцита CaCO_3 или сидерита FeCO_3 , оптическая ось которого перпендикулярна к оси иглы. Игла с эталоном должна быть расположена перпендикулярно к плоскости колебаний, пропускаемых поляризатором микроскопа. Показатель преломления эталона является функцией угла поворота его вокруг оси иглы от нулевого положения, при котором его оптическая ось расположена вертикально. Показатель преломления изменяется для кальцита в диапазоне 1,486—1,658, а для сидерита — 1,633—1,875.

Найдя обычными приемами метода вращающейся иглы положение, в котором исследуемый кристалл обнаруживает один из главных показателей преломления, вращают эталон, добиваясь равенства показателей преломления его и исследуемого кристалла. О равенстве судят по тождественности эффектов обоих твердых тел относительно жидкости — исчезновению полоски Бекке в монохроматическом свете, одинаковому поведению цветных полосок в белом свете или, что в данном случае проще и удобнее, по одинаковой окраске краев кристаллов при кольцевом экранировании. В последнем случае нет необходимости добиваться полного совпадения показателя преломления иммерсионной жидкости и исследуемого кристалла. В этом методе отпадает необходимость температурного контроля, а точность результата зависит от точности градуировки эталона и чувствительности используемых эффектов. Прибор может быть использован и как рефрактометр для жидкостей.

Модель ППМ-2 отличается от ППМ-1 наличием дополнительного вращения иглы 1 с исследуемым кристаллом вокруг вертикальной оси [38]. Некоторым недостатком прибора ППМ по сравнению с самодельной вращающейся иглой является относительно большой расход жидкости и невозможность применения сильных объективов.

Федоровский (универсальный) столик также может быть использован для приведения осей оптической индикатрисы кристаллического зерна в ориентированное положение и последующего измерения главных показателей преломления иммерсионным методом [39].

4. Применение иммерсионного метода

Иммерсионный метод широко используется в геологических науках при изучении минеральных образований и определении их состава. Показатели преломления в таких исследованиях играют роль одной из важнейших характеристик в общем комплексе кристаллооптических данных. Исключительно важна роль иммерсионного метода при определении состава бинарных изоморфных смесей, какими являются многие минералы. Примерами могут служить

карбонаты, в частности ряд $(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$, в котором n_0 может изменяться от 1,700 у магнезита MgCO_3 до 1,875 у сидерита FeCO_3 ; плагиоклазы — изоморфная смесь альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($n_m = 1,533$) и анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($n_m = 1,584$). Состав трехкомпонентных членов сложной изоморфной группы гранатов можно определить, зная их показатель преломления и удельный вес [11, стр. 477] и т. д. Главнейшими справочниками по оптическим свойствам минералов служат книги Ларсена и Бермана [13], а также А. Н. Винчелла и Г. Винчелла [11].

В различных химических и физико-химических исследованиях иммерсионный метод находит применение при изучении компонентов равновесных систем, при исследовании продуктов химической технологии, при качественном микроскопическом анализе и т. п. Требуя очень мало вещества (несколько миллиграммов), он особенно удобен при анализе взрывчатых и ядовитых веществ. Большим преимуществом иммерсионного кристаллооптического метода по сравнению со всеми другими методами исследования является непосредственное наблюдение объекта исследования под микроскопом в виде отдельных зерен, что особенно важно при анализе смесей двух или нескольких химических соединений. Этот метод позволяет определять состав отдельных твердых фаз, кристаллизующихся совместно (эвтектики, эвтоники), легко отличать двойные и тройные соли от механических смесей, различать в смеси вещества одинакового состава (изомеры, полимеры, модификации) и т. д.

Большое количество примеров плодотворного применения кристаллооптического анализа, главным образом иммерсионного метода, при решении разнообразных химических и физико-химических задач содержится в работах Бокия и его сотрудников [10].

Использование иммерсионного метода и элементарных кристаллооптических определений повышает надежность и в ряде случаев упрощает методику качественного микрохимического анализа. Внешний облик кристаллов часто меняется в зависимости от примесей, условий кристаллизации и т. п. Проверка показателей преломления и других кристаллооптических свойств продуктов микрохимических реакций дает возможность их идентификации независимо от формы кристаллов и в ряде случаев позволяет обойтись без разделения элементов на аналитические группы. Опыт применения иммерсионного метода к микрохимическому анализу излагается в работах Аншелеса и Бураковой [47, 48, 49], к открытию и определению алкалоидов — в книге Поздняковой [50], к идентификации аминокислот — в статье [51]. Статьи [52—55] дают примеры использования иммерсионного метода в некоторых специальных исследованиях.

Своеобразное развитие получил иммерсионный метод в микробиологии. Для измерения показателей преломления живых бактерий разработаны иммерсионные среды, препятствующие передвижению бактерий, но не нарушающие их жизнедеятельности. Используется метод фазового контраста или его разновидность —

аноптральный контраст. Подробное изложение методики и большую библиографию см. в книге Фихмана [56].

Несмотря на бесспорное преимущество иммерсионного метода при решении ряда задач перед другими методами исследования, он сравнительно редко используется в работе химиков. Одной из причин этого служит недостаточность справочных данных об оптических свойствах химических соединений.

Специальные справочники, в которых сведены оптические характеристики кристаллов искусственных химических соединений и даны таблицы для определения вещества по оптическим свойствам, немногочисленны и не полны. Можно указать справочник А. Н. Винчелла и Г. Винчелла для неорганических соединений [12] и значительно уступающий ему справочник Кордеса [14], а также Бокия — для одноосных неорганических и органических кристаллов [10] и А. Н. Винчелла — для кристаллов органических соединений [15].

Показатели преломления и другие оптические свойства приводятся также в различных химических, физических и кристаллографических справочниках. Однако число оптически охарактеризованных твердых химических соединений крайне невелико по сравнению с общим их числом. Вряд ли возможно составление справочника, содержащего оптические данные для всех известных соединений, да и пользование таким справочником представляло бы существенные неудобства.

На практике исследователь обычно имеет дело с ограниченным числом химических элементов и примерно знает, какие твердые фазы возможны в изучаемой системе. Поэтому целесообразно составление максимально полных сводок оптических свойств для узких групп химических соединений, таких, например, как сульфаты, галогениды, карбонаты и пр. Отсутствие таких сводок вынуждает исследователя по ходу работы получать эталонные данные для ряда соединений, возможных в изучаемой системе.

Другим препятствием к широкому применению иммерсионного метода в работе химиков служит, как уже упоминалось, недостаточное знакомство с кристаллооптической методикой, без привлечения которой нельзя установить главные показатели преломления кристаллов. Для сравнительно легкоплавких органических веществ Кофлером* разработан остроумный метод, позволяющий обойти это препятствие.

Метод Кофлера

В методе Кофлера исследуемое вещество расплавляется на столике микроскопа, снабженном нагревательным приспособлением, и показатель преломления расплава с помощью температурной вариации уравнивается с показателем преломления эталонного стекленного порошка.

* L. Kofler. Mikrochemie, 22, 241, 1937; Л. Кофлер. Успехи химии, 8, 5, 748, 1939.

В книге [57] приводится набор из 24 порошков с показателями преломления в диапазоне 1,3400—1,6877, охватывающем подавляющее большинство органических веществ. Значения n_D порошков даны до четвертого десятичного знака.

Подобрав порошек, показатель преломления которого немного ниже, чем расплава, повышают температуру и добиваются полного совпадения показателей преломления. В монохроматическом свете температура, при которой устанавливается равенство показателей, находится с точностью до $\pm 1^\circ$. Иногда удается подобрать и второй порошок, для которого равенство показателей имеет место при более высокой температуре. Например: для фенола (т. пл. 40°C) $n = 1,5403$ при $35\text{--}36^\circ\text{C}$, $n = 1,5299$ при $82\text{--}84^\circ\text{C}$; для сantonина (т. пл. 174°C) $n = 1,5000$ при $176\text{--}177^\circ\text{C}$, $n = 1,4936$ при $193\text{--}194^\circ\text{C}$.

Метод стеклянных порошков Кофлера нашел применение в органическом микроанализе для идентификации и для количественного анализа двойных смесей. Идентификационные таблицы Кофлера [57] охватывают около 1200 органических веществ с т. пл. от 14 до 240°C и содержат температуры выравнивания показателей преломления исследуемого расплава и эталонных стеклянных порошков как важный критерий идентификации, наряду с температурами плавления и эвтектическими температурами.

Опубликованные в 1969—1970 гг. четыре дополнения к этим таблицам [60] содержат аналогичные данные еще для 300 соединений.

Количественный анализ выполняется с помощью графиков состав — температура совпадения показателей преломления стеклянного порошка и расплава. В простейшем случае весь интервал концентраций может быть исследован с одним стеклянным порошком, но при большой разнице показателей преломления компонентов для этого требуется несколько эталонных порошков. Линии на этих графиках могут иметь значительную кривизну [59]. Точность микроанализа методом стеклянных порошков зависит не только от величины разницы показателей преломления компонентов, но в значительной степени и от тщательности перемешивания и измельчения при отборе пробы. В описанных в литературе примерах достигалась точность определения концентраций до 1—3 абс. %.

Наибольшее распространение количественный микроанализ методом Кофлера получил в фармации для определения состава твердых двойных лекарственных смесей. Для термомикроскопических исследований и, в частности, для работы методом Кофлера специально предназначен микроскоп THERMOPAN NT M HT-1 (фирма Рейхерт, Австрия). В число принадлежностей к прибору входят фазово-контрастное приспособление и кофлеровский набор эталонных стеклянных порошков.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ИЗМЕРЕНИЕ ГРАДИЕНТОВ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

1. Области применения

При определении молекулярных весов, полидисперсности, химической и физической чистоты многих, в особенности высокомолекулярных, соединений необходимо пользоваться сложными физико-химическими методами анализа — такими, как седиментация в ультрацентрифуге, свободная диффузия и свободный электрофорез.

При измерениях коэффициента диффузии тем или иным способом (см. п. 9) устанавливается острая первоначальная граница раздела между раствором и растворителем или (дифференциальная диффузия) между двумя растворами одного и того же вещества при концентрациях C и $C + \Delta C$ (как правило, в этом случае $\Delta C \ll C$). На рис. XIV, 1 линия $t = 0$ изображает первоначальное распределение концентрации в такой системе. С течением времени оно будет изменяться в согласии с законом Фика и, естественно, будет изменяться дифференциальное распределение концентрации (нижняя часть рис. XIV, 1), описываемое в случае идеального монодисперсного раствора гауссовой кривой со стандартным отклонением $\sqrt{2Dt}$ (где t — время). Если мы хотим следить за процессом, не вмешиваясь в его ход (т. е. не отбирая проб), регистрацию изменений концентрации в направлении диффузии x целесообразно производить оптическими методами, простейшие из которых основаны на том, что при малых концентрациях последние пропорциональны разности показателей преломления раствора и чистого растворителя, а именно:

$$C = (n - n_0)/k \quad (\text{XIV, 1})$$

где k — инкремент показателя преломления (гл. I, п. 6).

Таким образом, задача измерения градиента концентрации $dC/dx \equiv \nabla C = \nabla n/k$ может быть сведена к измерению градиента показателя преломления ∇n . Последний, в свою очередь, может быть измерен в абсолютных цифрах или в единицах (числе) интерференционных полос на единицу длины. Соответственно методы измерения ∇n могут быть подразделены на собственно рефрактометрические и интерферометрические. В первых непосредственно воспроизводится регистрирующим устройством кривая $\nabla n = f(x)$, которая затем подвергается графоаналитической обработке для расчета D или других параметров. В интерферометрических методах производится, в сущности, счет полос, обусловленных разностью хода лучей, прошедших области кюветы с различными n . Точность интерферометрических методов регистрации по крайней мере на порядок выше, чем собственно рефрактометрических, однако применение их подчас бывает ограниченным; в частности,

некоторые из них оказываются непригодными для исследования подвижных границ, в седиментации или электрофорезе; некоторые модификации интерферометрических методов требуют, чтобы кривые были обязательно симметричны и унимодальны (с одним максимумом, что гарантируется только в случае диффузии) и т. д.

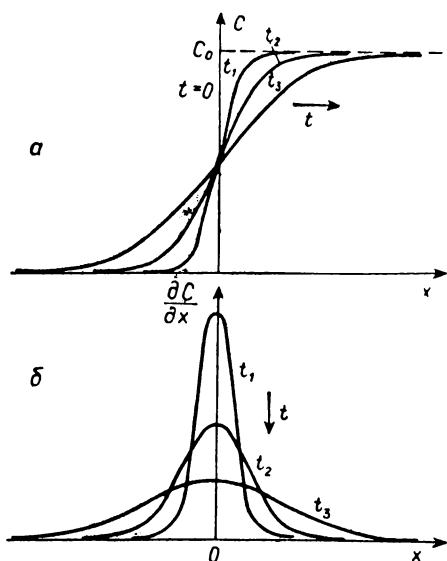


Рис. XIV, 1. Интегральное *a* и дифференциальное *б* распределения концентрации при диффузии (диффузионные диаграммы):

$x=0$ — положение границы раздела. В первый момент времени ($t=0$) концентрация в системе резко меняется от 0 ($x < 0$) до C_0 ($x > 0$). Далее, за счет диффузии распределение концентрации становится все более широким (кривые t_1, t_2, t_3).

на — по положению ее центра тяжести. В рассматриваемых случаях граница мигрирует в направлении действующей силы и расплывается с течением времени за счет той же диффузии и (или) полидисперсности.

Вид седиментационных и электрофоретических кривых будет существенно зависеть от того, является ли исследуемое вещество гомо- или гетеродисперсным. В случае полимеров под гомодисперсным понимается вещество, состоящее из молекул не только одинакового химического состава, но и одинакового размера и (если речь идет об электрофорезе) с одинаковым электрическим зарядом. Гетеродисперсное вещество состоит из нескольких гомодисперсных компонентов, отдельно мигрирующих в центробежном или электрическом поле. В полидисперсном веществе количество этих компонентов настолько велико, что видимого разделения их уже не происходит.

В сравнительно недавнее время были предложены варианты интерференционных методов, позволяющие одновременно непосредственно определять формы кривых $\nabla n = f(x)$ и $n = f(x)$.

При седиментации в ультрацентрифуге или при электрофорезе граница между раствором и растворителем возникает под действием центробежного или электрического поля. Здесь полезно подчеркнуть, что, согласно принятой терминологии, под границей понимается вся область перехода от чистого растворителя к раствору, а под геометрической формой границы понимается форма кривой градиента показателя преломления в этой области. Положение границы определяется по положению максимума этой кривой или — если она асимметрична

Для гомодисперсного вещества седиментационные диаграммы будут выглядеть так же, как кривые на рис. XIV, 1, б, но смещенные друг относительно друга в направлении x (рис. XIV, 2, б). Гетеродисперсное вещество седиментирует несколькими пиками

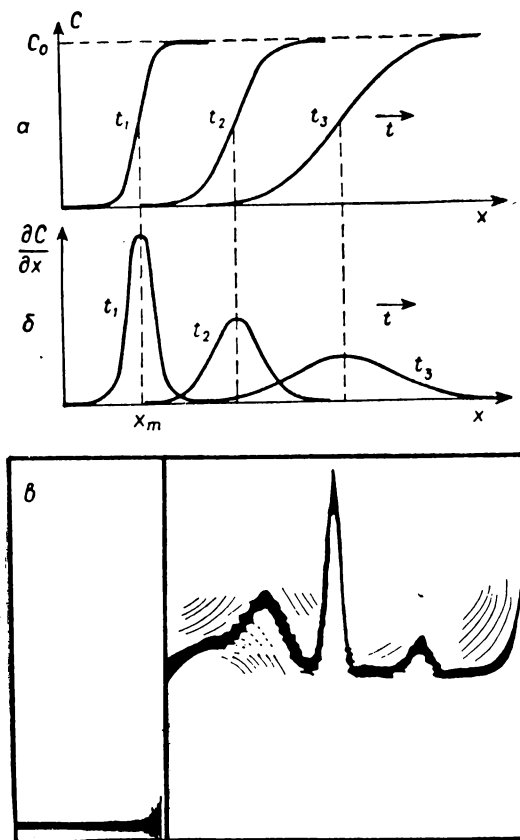


Рис. XIV, 2. Интегральные a и дифференциальные b седиментационные диаграммы гомодисперсного (или полидисперсного) вещества.

Смещение в направлении x обусловлено оседанием макромолекул в поле ультрацентрифуги, расширение — диффузией относительно подвижной границы (и полидисперсностью); b — пример седиментационной диаграммы гетеродисперсного вещества.

(рис. XIV, 2, в), которые с помощью несложной графоаналитической процедуры могут быть разделены, и таким образом определяются концентрации отдельных компонентов. Наконец, при седиментации полидисперсных веществ с квазинепрерывным спектром молекулярных весов (для синтетических высокополимеров) могут получаться кривые сколь угодно сложной формы, довольно

кропотливая обработка которых позволяет получить спектр масс в чистом виде.

За вычетом последнего случая (непрерывная полидисперсность) сказанное относится и к электрофорезу, с помощью которого обычно определяют чистоту белковых препаратов или содержание различных компонентов в белковой смеси.

В пределах этой книги невозможно останавливаться сколько-нибудь подробно на физических и физико-химических проблемах диффузии, седиментации и электрофореза, а в равной мере на деталях конструкции соответствующих приборов. Сведения о них читатель найдет в специальных руководствах и статьях ([1—10], а также в статьях, относящихся к отдельным методам). Здесь же после рассмотрения главнейших оптических систем будут вкратце описаны методы практического формирования градиентов концентрации с помощью кювет различной конструкции.

В некоторых случаях, когда известна точная концентрация раствора, но неизвестен инкремент показателя преломления, ультрацентрифуга и диффузометры могут быть использованы в качестве очень чувствительных рефрактометров. Принцип определения при этом сводится к обращению расчетов, вытекающих из формул (XIV, 2) и (XIV, 3).

2. Метод совмещенных шкал

Этот метод, впервые предложенный Ламмом*, является наиболее точным из всех рефрактометрических методов определения градиентов концентрации, но связан с довольно кропотливой обработкой фотодиаграмм.

Простейший вариант оптической схемы Ламма осуществляется на диффузометрах системы ЛКВ. В этой схеме параллельный пучок лучей от конденсора проходит через небольшую шкалу, изображение которой получается на фотоснимке. Между шкалой и объективом расположен термостат с диффузионной кюветой. Если в кювете отсутствуют градиенты концентрации, изображение шкалы получается неискаженным, а размеры этого изображения определяются оптической константой прибора F , которая представляет собой отношение размеров изображения шкалы в центральном сечении кюветы к размерам ее изображения на пластинке.

Представим себе теперь, что в кювете возник градиент концентрации. Соответствующий луч света отклонится от своего первоначального направления на некоторый небольшой угол φ , пропорциональный $\left| \frac{dn}{dx} \right|$. Ввиду малости размеров кюветы по сравнению с расстоянием от шкалы до объектива линейное смещение изобра-

* O. L a m m. Nova acta reg. soc. sci. Uppsaliens. Ser. IV, 10, 6, 1937 (теория диффузии, описание диффузометра, теория метода совмещенных шкал).

жения штриха на фотопластинке будет также пропорционально $\left| \frac{dn}{dx} \right|$. Две шкалы, полученные фотографированием через чистый растворитель и через раствор с непрерывным градиентом концентрации, изображены на рис. XIV, 3.

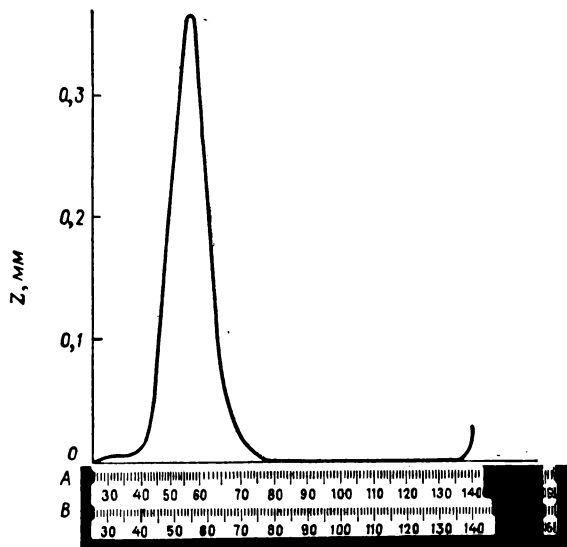


Рис. XIV, 3. Совмещенные шкалы [1].

Для исследований седиментации в ультрацентрифуге часть шкалы фотографируется через небольшое отверстие в противовесе (штрих 160 и соседние в правой части шкалы). Так как соответствующие штрихи фотографируются через воздух, их положения заведомо одинаковы как на образцовой *B*, так и на рабочей *A* шкале. На компараторе рассчитываются расстояния всех штрихов, снятых через кювету (здесь — от 25 до 142), от одного из неподвижных штрихов (скажем, 160), принимаемого за образцовый. Ординаты диаграммы z суть разности этих расстояний на образцовой и рабочей шкалах. В диффузионных опытах в качестве образцового берется один из штрихов, достаточно удаленных от проекции первоначальной границы на шкалу, и построение диаграммы производится точно таким же образом.

Совмещая с помощью микрокомпаратора два каких-нибудь крайних штриха, до которых заведомо не могло дойти диффузионное возмущение, и измеряя расстояния всех прочих штрихов от этого штриха отсчета ($z = X - x$), можно далее построить изображенный на том же рисунке график $Z(x)$. По оси абсцисс этого графика откладываются истинные расстояния (в мм) штрихов «искаженной» шкалы от «образцового» X . По оси ординат откладывается смещение Z , пропорциональное $\left| \frac{dn}{dx} \right|$ и равное разности $z - z_0$, где z_0 имеет тот же смысл, что и z , но относится

к «образцовой» шкале, снятой через чистый растворитель:

$$Z = Ghb \nabla n \quad \text{и} \quad n - n_0 = \frac{F}{Ghb} \int_{z_{n_0}}^{z_n} Z dz \quad (\text{XIV}, 2)$$

где h — толщина слоя жидкости; b — расстояние от шкалы до центра кюветы; G — фактор фотографического увеличения.

Расчеты показывают [1, 11], что несмотря на непрерывное криволинейное отклонение луча при прохождении кюветы, окончательное положение изображения на фотопластинке будет таким же, как если бы соответствующий луч отклонился однократно в центральном сечении кюветы.

К ошибкам приводят как криволинейность распространения луча света, так и дефокусирующее действие ∇n (Schliereneffect), которые зависят от толщины кюветы h . Эти искажения частично скомпенсированы для водных растворов при $h \approx 1,2$ см. В случае других h и растворителей ошибки могут доходить до 1% [12].

Свенссон [13] предложил укороченную оптическую схему с двумя линзами. В этом случае фактор увеличения зависит только от отношения фокусных расстояний обеих линз.

Физический смысл рефрактометрических методов измерения градиентов концентрации, включая шкальный, может быть сделан наглядным с помощью представления о кювете с установившимся непрерывным градиентом показателя преломления как о призме. В самом деле, и в такой кювете и в призме оптическая длина пути является функцией одной координаты x . При прохождении параллельного пучка света через кювету плоский поначалу фронт волны искривляется, и по выходе из кюветы проекция его на перпендикулярную ему плоскость, т. е. плоскость чертежа (ср. рис. XIV, 9), приобретает форму интегральной функции распределения показателя преломления в столбике жидкости.

Образцовую шкалу надлежит фотографировать через такое же количество растворителя и при той же скорости, что и в основном опыте. При работе с водными буферными растворами приходится принимать во внимание еще и то, что растворенное низкомолекулярное вещество стремится с течением времени достичь равновесного распределения и поэтому часть градиента показателя преломления, обусловленная растворителем («фон» растворителя), непрерывно, хотя и не очень сильно, меняется. В этом случае приходится снимать целую серию образцовых шкал для различных времен после достижения полной скорости. Как мы увидим, аналогичным образом приходится искать положение линии отсчета и при применении других оптических методов.

Заметим еще, что при ультрацентрифугировании бывает трудно найти в пределах кюветы несмещенный образцовый штрих. В противовесах ультрацентрифуг с этой целью делается два небольших отверстия, расположенных за пределами секториального простран-

ства кюветы (см. п. 9). Через них фотографируются заведомо неискаженные участки шкалы, и совмещение шкал производится по отношению к «неподвижным» образцовым штрихам верхнего или нижнего индекса.

3. Метод скрещенных диафрагм и цилиндрической линзы Филпота — Свенссона

Принцип этот, заключающийся в преобразовании вертикальных отклонений лучей в горизонтальные, был впервые предложен Теплером (schlieren scanning method) вначале для исследования сложных поверхностных рельефов*, а в дальнейшем для анализа процессов в растворах, сопровождающихся изменением распределения концентрации [1, 2, 14—16]. Неудобством первоначального варианта этого метода была регистрирующая система: подвижная диафрагма (5 на рис. XIV, 4), «пробегающая» (scanning) проекцию кюветы и исключая тем самым непосредственное наблюдение градиента в ходе опыта. В модификациях метода, предложенных Филпотом** и Свенссоном [2], подвижная диафрагма заменена неподвижной наклонной диафрагмой и цилиндрической линзой (рис. XIV, 5).

Вместо того, чтобы фактически «нумеровать» лучи, пропуская их через шкалу, можно рассматривать расходящийся пучок, выходящий из сильно освещенной тонкой горизонтальной щели 5, которая расположена в фокальной плоскости объектива 6, превращающего расходящийся пучок в параллельный. В таком виде пучок проходит через кювету с образовавшимся непрерывным градиентом концентрации, проходит через систему линз 9, 11 и собирается в виде узкой линии на наклонной щели 12. Система линз 9, 11 фокусирует также изображение кюветы на фотопластинку 14^{3*}. Между наклонной щелью и фотопластинкой расположена цилиндрическая линза 13. Путь лучей, прошедших различные точки кюветы, показан на рис. XIV, 5, б. Наклонная щель пересекает все линии, производя при этом своеобразный отбор лучей для цилиндрической линзы. Этот отбор, в сущности, сводится к превращению вертикальных смещений в горизонтальные. В самом деле, претерпевшие максимальное вертикальное отклонение (из-за ∇n) лучи отсекаются от камеры створками щели, и только небольшая доля их, прошедшая наклонную щель, попадает на цилиндрическую линзу, регистрирующую и фокусирующую на пластинку только горизонтальные отклонения. Эти лучи оказываются максимально смещенными в горизонтальном направлении на фотопластинке. Все же лучи, пришедшие из областей $\nabla n = 0$ и не получившие по этой

* И. В. Обреимов. Метод полос Теплера. Труды ГОИ, 3, вып. 23, 1924.

** J. Philpot. Nature, 141, 283, 1938 (метод скрещенных диафрагм).

^{3*} «Призматическая модель кюветы» становится здесь еще более очевидной. Видно, что метод, в сущности, основан на дефокусирующем действии градиента.

причине вертикального смещения, образуют крылья, или базовую линию.

Таким образом, комбинация горизонтальной и наклонной щелей и цилиндрической линзы непосредственно дает диаграмму распре-

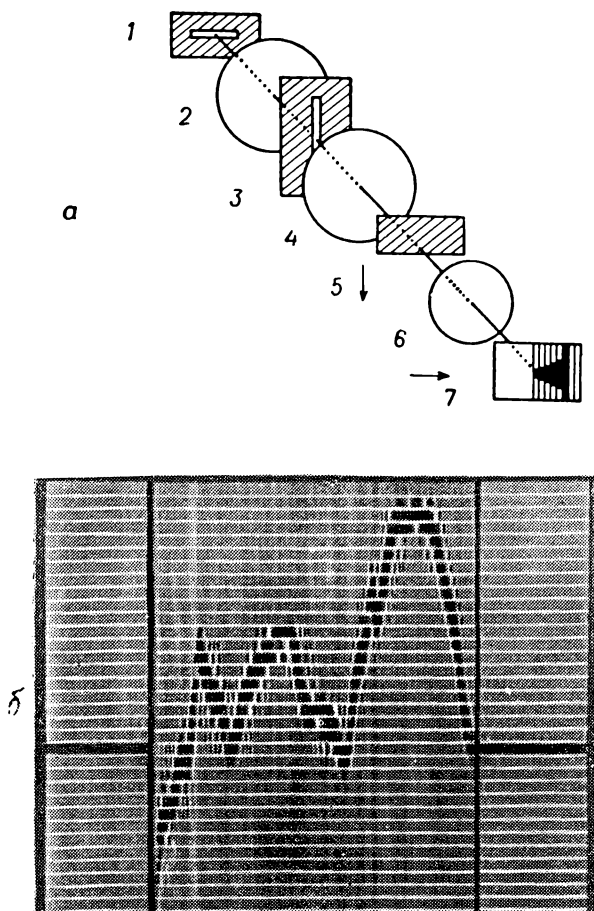


Рис. XIV, 4. Оптическая схема сканирующего метода *a* и диаграмма *б*, получаемая методом сканирования:

1—горизонтальная щель; 2, 4, 6—линзы; 3—диафрагма кюветы; 5—подвижная диафрагма, «пробегающая» проекцию кюветы; 7—экран, перемещаемый по мере движения диафрагмы 5.

деления градиента концентрации. Если сравнить этот метод с предыдущим, то, как уже отмечалось, введение горизонтальной щели заменяет «нумерацию» лучей, а наклонная щель и цилиндрическая линза, в сущности, заменяют совмещение шкал. Впрочем, послед-

нее не совсем верно, так как базовая линия на рис. XIV, 6, *a* не может с полной надежностью быть использована для расчета площадей, особенно если она криволинейна. В этих случаях при тех же наклонах щели следует фотографировать чистый растворитель и совмещать соответствующие фотографии. Разумеется, необходимость в этом возникает лишь при ультрацентрифугировании. Как будет показано ниже, оптическая схема Филпота — Свенссона и здесь позволяет значительно упростить всю расчетную процедуру.

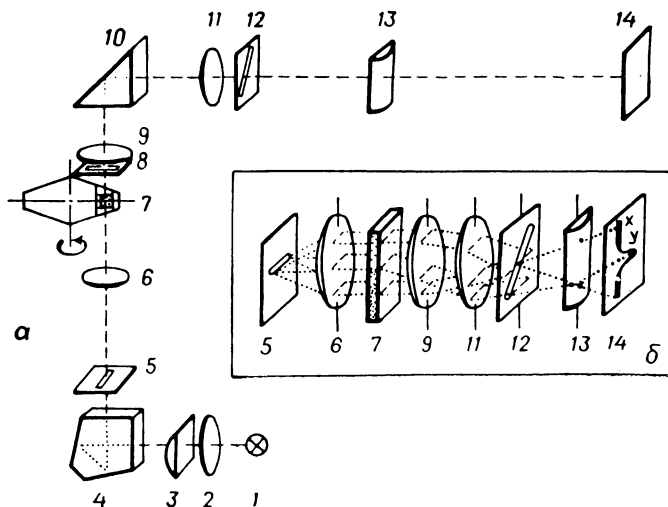


Рис. XIV, 5. Конструктивная *a* и принципиальная *b* схемы оптической системы Филпота — Свенссона, установленной на ультрацентрифуге:

1 — источник света; 2 — конденсорная линза; 3 — цилиндрическая конденсорная линза; 4, 10 — призмы полного внутреннего отражения; 5 — горизонтальная щель; 6, 9, 11 — линзы; 7 — кювета; 8 — вертикальная щель; 12 — наклонная щель; 13 — цилиндрический объектив; 14 — матовый экран или фотопластинка. Развертка изображения ∇n показана для трех лучей, попадающих на экран в различные точки.

Из теории метода следует, что отклонения лучей и точек на фотопластинке пропорциональны ламмовским Z , т. е. dn/dx , и что увеличение угла наклона (отсчитывая от вертикального положения) также приводит к увеличению отклонения точек получаемой кривой от базисной линии.

Высота пика равна в данном случае

$$H = GChb (\nabla n) \operatorname{ctg} \theta \quad (\text{XIV}, 3)$$

где G имеет тот же смысл, что и выше; C — фактор горизонтального увеличения цилиндрической линзы; h — толщина столбика жидкости в кювете; b — оптическое расстояние от центра кюветы до наклонной щели; θ — угол наклона этой щели по отношению к горизонтальной щели. Значение C можно определить, расположив в плоскости наклонной щели горизонтальную шкалу. Можно идти

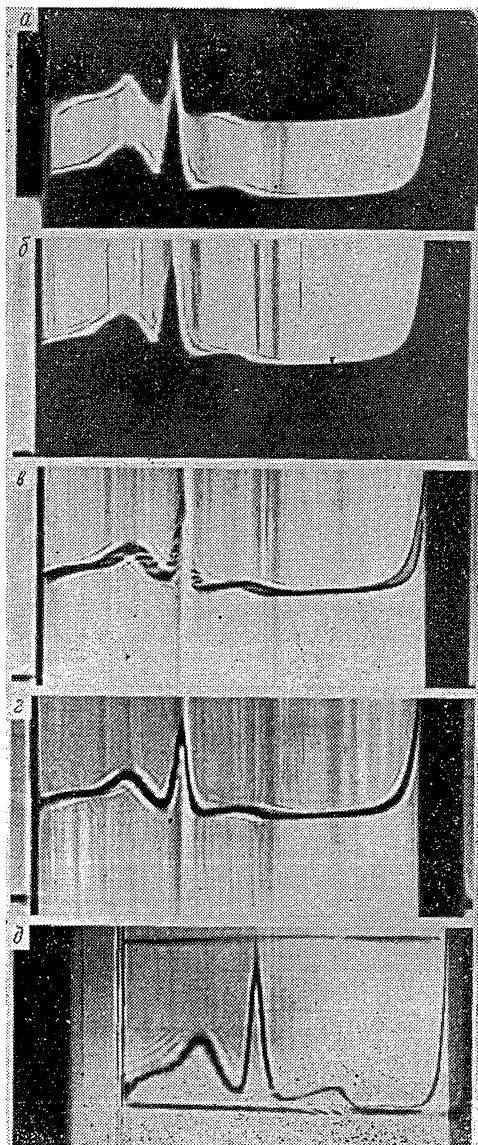


Рис. XIV, 6. Седиментационные диаграммы, полученные с помощью оптической системы Филпота — Свенссона.

В качестве элемента 12 (см. рис. XIV, 5) использованы: а — наклонная щель; б — наклонный нож снизу; в — тонкая струна; г — толстая струна (или полоска); д — фазо-контрастная пластинка (в би-секторальной кювете).

и от обратного, т. е. определить оптический фактор при H , равный $GChb$, по заранее известным исходной концентрации и инкременту dn/dc .

До последнего времени описываемый метод применялся в основном при исследованиях седиментации и электрофореза, т. е. в тех случаях, когда основной задачей измерений была регистрация изменения с течением времени положения максимального градиента. Это ограничение метода было вызвано размазыванием базовой линии и самого контура кривой градиента, что являлось неизбежным следствием дифракции от краев щели. Детальное исследование формы контура оказывалось при этом затруднительным. Проблемой дифракционных искажений много занимались Лонгворс и Свенссон [2, 14, 17].

Укажем некоторые модификации метода Филпота — Свенссона. Очевидно, при использовании щели кривая градиента получается в виде светлого контура на темном фоне (рис. XIV, 6, а). Этот контур легко наблюдать в ходе опыта с помощью увеличительного или матового стекла, чем определяется еще одна положительная сторона метода; в методе шкалы подобное наблюдение в ходе опыта невозможно. Можно убрать одну створку щели, оставив наклонный «нож». В зависимости от того, какая створка удалена, при этом будет по-

лучаться тень или сплошное светлое изображение кривой и ограничиваемой ею площади (рис. XIV, 6, б); разумеется, подобная регистрация изображения хуже, нежели с помощью щели.

Если заменить щель тонкой струной (рис. XIV, 6, в), кривая градиента получается в виде темного контура на светлом фоне; однако дифракция вносит при этом еще большие ограничения, чем в случае щели: от слишком тонкой струны слишком велика дифракция, а от толстой струны получается слишком широкая базовая линия (рис. XIV, 6, г).

Всех этих трудностей удастся избежать, применяя фазо-контрастную пластинку. На круглую плоскопараллельную пластинку

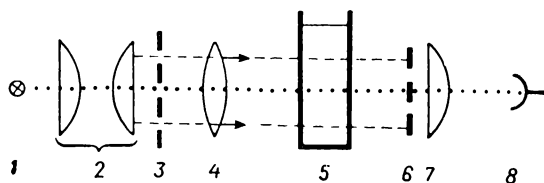


Рис. XIV, 7. Принципиальная схема растровой оптической системы:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3, 6 — два перекрывающихся линейчатых растра; 4 — объектив; 5 — диффузионная кювета; 7 — цилиндрическая линза; 8 — фотоумножитель.

напылением наносятся два тонких слоя — обычно окисла металла — таким образом, чтобы сдвиг фаз света, проходящего через два по-разному напыленных полукруга, равнялся 180° . Благодаря этому граница раздела полукругов, которая может считаться бесконечно тонкой, оказывается в то же время линией нулевой интенсивности, а сдвиг фазы (именно на 180° !) практически снимает дифракцию, и на фотопластинке получается изображение градиента в виде тонкой линии (рис. XIV, 6, д). Границу между полукругами можно «подчеркнуть», наклеивая на нее волосок [18]; дифракция при этом все равно не имеет места. Седиментационная диаграмма, полученная с помощью фазо-контрастной пластинки (вместо наклонной щели) может уже конкурировать по точности с ламмовской при почти десятикратной экономии времени обработки. Заметим, что из-за наличия цилиндрической линзы в оптической схеме скрещенных диафрагм получаемое изображение сильно астигматично.

На явлении загибания луча в оптически неоднородной среде основана оптическая система [19] для изучения диффузии газов (рис. XIV, 7). При отсутствии в кювете 5 градиента показателя ∇n лучи, прошедшие растр 3, попадают на непрозрачные полосы растра 6, и свет на катод фотоумножителя 8 не попадает. Наличие ∇n в кювете приводит к искривлению лучей света, и ток в цепи фотоумножителя тем больше, чем больше ∇n . Изменение тока во времени позволяет рассчитать коэффициент взаимной диффузии.

Применение фазо-контрастных пластин в качестве шлирен-диафрагмы и изготовление высококачественных цилиндрических линз привело к тому, что точность шлирен-методов ограничена теперь не экспериментальными трудностями, а теоретическими, возникающими при рассмотрении загибания луча в среде с градиентом показателя преломления. Как при изучении диффузии, так и при анализе границ в седиментации и электрофорезе дальнейший прогресс связан с применением надежных и более чувствительных интерференционных оптических систем.

Применяемые интерферометрические схемы можно разбить на два типа. К первому относятся те, где наблюдается интерференция

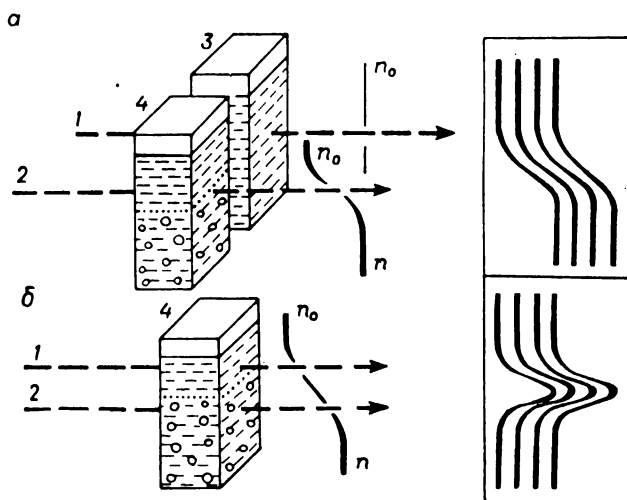


Рис. XIV, 8. Схема прохождения световых пучков в интерферометрах первого *а* и второго *б* типов:

1, 2—две системы разделенных световых пучков; 3—кювета с растворителем; 4—кювета с раствором. Справа указаны получаемые интерференционные диаграммы.

двух световых пучков, разделенных в направлении, перпендикулярном направлению ∇n (рис. XIV, 8, *а*). Один из пучков проходит при этом через кювету с исследуемым раствором, а другой — через аналогичную эталонную кювету, наполненную растворителем. В интерферометрах этого типа форма интерференционных полос соответствует распределению n (или концентрации) в кювете. В интерферометрах второго типа разделение пучков производится в направлении, параллельном ∇n (рис. XIV, 8, *б*), и тогда форма контура интерференционной полосы определяется соотношением величины разделения пучков и ширины переходной области от $C = 0$ до $C = C_0$. К первому типу относятся рассматриваемые ниже интерферометры Жамена и Рэлея, а ко второму — интерферометры Лебедева, Брингдаля и Бейтельшпахера. Отметим также, что ин-

терферометры второго типа менее чувствительны к оптическим неоднородностям, возникающим в окнах кюветы при ультрацентрифугировании, так как в этих интерферометрах световые пучки разделены на меньшую величину.

4. Применение интерферометра Жамена

Интерференционная приставка для ультрацентрифуг

Бимс с сотрудниками [20] использовали модифицированный интерферометр Жамена, чтобы определять распределение концентрации в кювете ультрацентрифуги. В схеме этого интерферометра (гл. XI, п. 2) световой пучок раздваивается на интерференционных пластинах, один из полученных пучков проходит через сектор с раствором, а другой — через сектор с растворителем, и на экране наблюдается результат их интерференции.

В монохроматическом свете при отсутствии в кювете ∇n на фотопластинке образуется серия параллельных полос. При изменении показателя преломления во вращающейся кювете полосы искривляются. Каждая из этих полос соответствует распределению $n(x)$ в кювете. Соответственно значение показателя преломления n в некоторой точке x определяется по числу полос, пересекаемых при перемещении вдоль центральной интерференционной полосы до точки x . Система механически и оптически весьма сложна, не позволяет получать распределение градиента показателя преломления, требует обязательного применения двухсекторных кювет. И хотя она имеет то преимущество, что в ней отсутствует «световой фон», так как дополнительная кювета (играющая роль синхронизатора) пропускает свет только тогда, когда оба сектора экспериментальной кюветы попадают в световой пучок, система не получила широкого распространения.

Диффузомер Шейблинга

В схеме диффузомера Шейблинга [21] два луча, разделенные зеркалом Жамена, проходят через кювету симметрично относительно границы раздела раствор — растворитель на расстоянии a один от другого. Если разность концентраций в местах прохождения пучков непрерывно меняется, то меняется картина интерференции на экране, так как единственной причиной разности оптического пути разделенных лучей явится эта переменная разность концентраций, и лучи будут достигать плоскости экрана, находясь попеременно то в фазе, то в противофазе. Соответственно, если расположить в плоскости экрана фотоэлемент с умножителем и регистрировать гальванометром-самописцем силу фототока, то он выпишет синусоиду переменного периода, расстояния между максимумами которой (и вообще точками в одинаковой фазе) будут соответствовать времени изменения разности концентраций на одну интерференционную полосу.

В реальном диффузомере фотоэлектрическое устройство измеряет разность концентраций — вернее, изменение во времени разности показателей преломления — в двух фиксированных точках кюветы, расположенных симметрично по отношению к первоначальной границе. Эта разность выражается непосредственно в количестве интерференционных полос. Если расстояние между выбранными точками равно a , то из закона Фика следует, что

$$\Delta n = (\Delta n)_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{a/2 \sqrt{Dt}} e^{-x^2} dx \right] \quad (\text{XIV}, 4)$$

т. е.

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{a}{2\sqrt{\pi}} (\Delta n)_0 D^{-1/2} t^{-3/2} \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \quad (\text{XIV}, 5)$$

где Δn — разность показателей преломления между этими точками, выраженная в произвольных единицах; D — коэффициент диффузии; t — время.

Определение D производится на графике $\lg\left(\frac{d\Delta n}{dt} t^{3/2}\right) = f(t^{-1})$. Тангенс угла наклона прямой равен $\alpha = a^2 \lg l / 4D$, откуда находят D , а затем по начальной ординате определяют исходную концентрацию (или разность концентраций, если измерялся дифференциальный коэффициент диффузии), соответствующую $(\Delta n)_0$ (числу интерференционных полос). Начальная ордината, как можно показать, равна:

$$\lg\left[\frac{a}{2\sqrt{\pi}} (\Delta n)_0 D^{-1/2}\right] \quad (\text{XIV}, 6)$$

В согласии со сказанным в п. 1, этот интерференционный метод позволяет измерять D при начальной разности концентраций, недоступной для рефрактометрических методов, и с гораздо большей точностью. Эта начальная разность концентраций может достигать лишь 0,5 полосы, т. е. быть на порядок меньше, чем для рефрактометрических методов.

Принцип Шейблинга применим, однако, лишь для неподвижной и симметричной границы (заметим, что при суперпозиции нескольких таких диффузионных границ метод позволяет определить несколько средних коэффициентов диффузии и таким образом количественно оценить полидисперсность — ср. [22]) и не дает кривой градиента ∇n , как рефрактометрические методы, или кривой $n(x)$. Чтобы получить кривую ∇n , необходимо перемещать интерферометр вдоль кюветы. Применительно к микроэлектрофорезу соответствующий метод описан в работах [23, 24].

5. Диффузомер Гуи

Если в схеме Филпота — Свенссона на месте наклонной щели расположить фотопластинку, то на ней ниже главного фокуса получится серия расходящихся интерференционных полос. В самом

деле, прошедшие через кювету лучи по двум причинам обладают разностью хода. Во-первых, она обусловлена различием оптического пути через участки кюветы с одинаковыми ∇n , но разными n , во-вторых — различиями геометрического пути до соответствующих линий [25]. Схематически это изображено на рис. XIV, 9, заимствованном из работы Кегелеса и Гостинга, где явление подвергнуто подробному теоретическому анализу [11].

Рассмотрим ход оптических лучей. Предполагается, что граница образована в центральном сечении кюветы и распределение градиента концентрации симметрично относительно нее. Лучи, проходящие через центральную плоскость кюветы на расстоянии $\pm x$ от центрального сечения, приобретают разность хода:

$$P_h - P'_h = h(n - n') \quad (\text{XIV, 7})$$

где h — толщина кюветы; n и n' — показатели преломления в соответствующих сечениях.

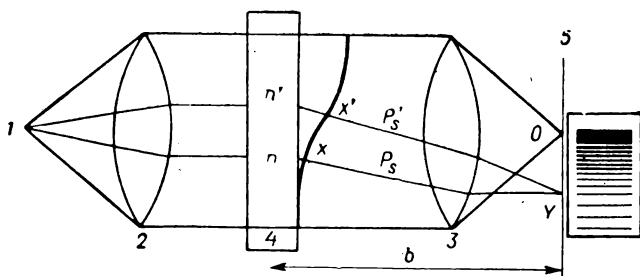


Рис. XIV, 9. Схема двухлинзового диффузомера Гуи и изображение интерференционных полос:

1 — горизонтальная щель; 2, 3 — объективы; 4 — кювета; 5 — фотолампа. Расстояние полос отсчитывается от положения центральной полосы 0.

По выходе из кюветы оба луча проходят различные пути через воздух. Полагая, однако, как и ранее, что преломление света происходит только в центральной плоскости (что и изображено на рисунке), и обозначая оптическое расстояние от этой плоскости до пластинки b , получим для второй составляющей разности хода:

$$P_S - P'_S = -2xy/b \quad (\text{XIV, 8})$$

где y — расстояние рассматриваемой полосы от несмещенного изображения. Полная разность хода равна таким образом:

$$P - P' = h(n - n') - 2xy/b \quad (\text{XIV, 9})$$

Более тщательный анализ, с учетом криволинейности пути через кювету, приводит к тому же результату; некоторые поправки вводятся при учете вкладов в интенсивность полосы Y от других участков волнового фронта. Мы не будем здесь останавливаться на этих деталях.

Разумеется, интерференционная картина не получится, если свет не будет монохроматическим.

Регистрируя расстояния интерференционных максимумов или минимумов от центрального изображения щели (рис. XIV, 9), можно по формуле (XIV, 9) найти распределение показателя преломления в кювете и рассчитать D . Впрочем, по аналогии с методом Шейблинга для расчета D достаточно фиксировать изменение во времени разности показателей преломления в двух определенных слоях кюветы или, что эквивалентно, измерять смещение, с течением времени, одной определенной полосы. Расстояние j -й полосы от центрального изображения в момент t равно:

$$y_j = [hb(n_s - n_0)/2\sqrt{\pi Dt}] \exp(-Z_j) \quad (\text{XIV, 10})$$

где n_0 — показатель преломления растворителя; n_s — то же исходного раствора; а

$$Z_j = x_j/2\sqrt{Dt} \quad (\text{XIV, 11})$$

Практическое применение описанного метода впервые было осуществлено Лонгсорсом [26] на основе разработанной Кегелесом и Гостингом теории. Описание стандартного прибора имеется в статье [27]. Анализ фотопластинок сводится к счету числа полос и изменения их расстояний с течением времени от основной полосы. Все детали этих расчетов могут быть найдены в статьях Гостинга и его сотрудников [11, 28—31].

6. Применение интерферометра Рэлея для наблюдения за неподвижными и подвижными границами

Особенностью интерферометра Рэлея, описанного в гл. XI, является то, что сравниваются два ряда интерференционных полос, один из которых является стандартным и может играть роль «образцовой шкалы», или «базовой линии», упоминавшихся выше. Поэтому дополнительные нелинейные искажения оптической картины, в частности при седиментации (см. п. 2), могут быть автоматически исключены при использовании рэлеевского интерферометра. Наиболее простая схема была предложена Филпотом и Куком [32]. Введение в обычную схему интерферометра цилиндрической линзы, дающей вертикальную фокусировку кюветы на фотопластинке, позволяет получить серию интерференционных полос, форма которых соответствует распределению показателя преломления (но не его градиента) в кювете. Вариант этой схемы, предложенный Лонгсорсом [35] приведен на рис. XIV, 10. Источником света является точечная диафрагма 1, освещенная зеленым светом от ртутной лампы. Линза 2 фокусирует этот точечный источник на фотопластинку 5, расположенную в той же плоскости, что и в диффузометре Гуи. Между пластинкой и линзой расположена кювета 3 электро-

форетического типа (см. п. 9) и две вертикальные щели, соответствующие двум отсекам кюветы. К внешней стенке кюветы припаяна полоска стекла, благодаря которой «образцовый» пучок проходит через такую же оптическую среду, как основной (через отсек кюветы с установившимся градиентом). Благодаря цилиндрической линзе, дающей вертикальную фокусировку кюветы, на пластинке получается картина типа изображенной на правой части рис. XIV, 10.

Аналогичная модификация интерферометра Рэлея была предложена Кальве [23] и Свенссоном [34]. Применение метода для исследований электрофореза и диффузии описано Лонгсворсом [35—37].

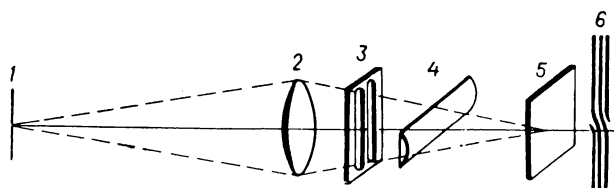


Рис. XIV, 10. Оптическая схема Филпота и Кука в модификации Лонгсворса:

1 — точечный источник света; 2 — линза; 3 — кювета; 4 — цилиндрическая линза; 5 — экран; 6 — изображение полос на экране.

Радикальная модификация метода, основанная на комбинации интерференции и развертки наклонной диафрагмой («нож», струна или щель) и позволяющая тем самым одновременно получить на фотопластинке функции $n(x)$ и $\nabla n(x)$, принадлежит Свенссону [34]. Вместо точечной диафрагмы здесь применяется растр, который в случае системы скрещенных щелей играл бы роль горизонтальной диафрагмы. В рэлеевском интерферометре, однако, этот растр дает начало многополосной системе высокой интенсивности. Подробности монтажа имеются в статьях Свенссона [34]. Подобная система регистрирует изображение типа, приведенного на рис. XIV, 11. Форма интерференционных полос соответствует распределению показателя преломления в кювете, а внешний контур тени — распределению градиента показателя преломления. Расстояние между двумя последовательными полосами равно:

$$\delta = H\lambda/d \quad (\text{XIV, 12})$$

где H — длина оптического пути между двойной щелью и фотопластинкой; d — расстояние между апертурными щелями.

Расстояние δ определяется константой растра e :

$$\delta = Ge \quad (\text{XIV, 13})$$

где G — фактор фотографического увеличения от растра до пластинки.

Аналогичный метод одновременного фиксирования кривых распределения показателя преломления и его градиента в кювете описан в обзорной работе [38], а также в [39]. Вместо жожа здесь используется фазо-контрастная пластинка. В последней работе один из двух пучков света проходит кювету с ∇n , отклоняется и попадает на фазо-контрастную пластинку, которая наклонена по отношению к направлению ∇n . Второй пучок проходит через стандартную среду, и оба пучка образуют интерференционные полосы на фото-пластинке. Получаемая картина приведена на рис. XIV, 11.

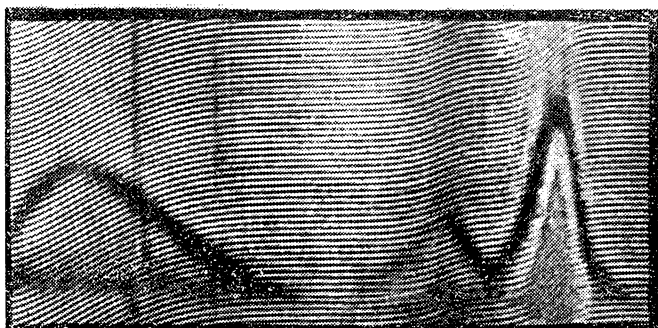


Рис. XIV, 11. Одновременная регистрация ∇n и n с помощью интерферометра Рэлея в комбинации с фазо-контрастной пластинкой.

Как видно из рисунка, однако, качество диаграммы, получаемой в этом случае, весьма низкое, а точность воспроизведения функции $\nabla n(x)$ значительно ниже, чем в методе Филпота — Свенсона при использовании фазо-контрастной пластинки.

Интерферометр Рэлея можно использовать как весьма чувствительный рефрактометр. При этом можно воспользоваться тем, что отклонение интерференционной полосы пропорционально Δn и $\Delta n \sim \Delta C$ (например, [40]), а можно для сравнения использовать специально приготовляемые эталонные жидкости [41] и полную компенсацию оптической разности хода производить введением стеклянной компенсационной пластинки, укрепленной на микрометрическом барабане. При стабилизированном источнике света последним способом может быть зафиксировано $\Delta n \approx 1 \cdot 10^{-6}$.

Интерферометр Рэлея весьма чувствителен к наличию оптических неоднородностей в окнах кюветы, возникающих при ультрацентрифугировании. Использование на аналитической ультрацентрифуге в качестве источника света импульсного (аргонового) лазера [42а] приблизительно на $1/3$ уменьшает интенсивность паразитного фона и значительно увеличивает контрастность и разрешение интерферограмм. Достигается это тем, что импульс света продолжительностью до 6 мкс образуется только в тот момент времени,

когда пучок света проходит через оба сектора кюветы. Преимуществом такого источника является малое время экспозиции и возможность использовать 5 ячеек сразу, а сложность — в синхронизации частот источника света и вращения ротора. С этой целью для питающего генератора импульсного лазера сконструирована часовая схема [426], позволяющая формировать импульс с точностью до 0,5 мкс. Продолжительность импульса устанавливается в зависимости от скорости вращения ротора, а качество интерферограмм в этом случае зависит прежде всего от постоянства скорости вращения ротора.

7. Использование поляризационных интерферометров

Чувствительность описанных выше методов убывает, естественно, по мере разбавления растворов, и существенные трудности возникают, когда разность показателей преломления в различных слоях кюветы оказывается настолько мала, что вызываемая ею разность хода меньше одного порядка (предел чувствительности диффузометра Шейблинга — половина длины волны). С другой стороны, наиболее интересные процессы происходят именно при максимальных разбавлениях, когда гидродинамическим взаимодействием диффундирующих частиц можно пренебречь. В равной мере при измерениях дифференциальных коэффициентов диффузии желательнее свести к минимуму разность исходных концентраций раствора в обоих отсеках кюветы. Указанные трудности удается преодолеть методами поляризационной интерферометрии.

Поляризационно-интерферометрическая приставка Цветкова для ультрацентрифуг

Весьма плодотворным оказалось применение Цветковым поляризационного интерферометра Лебедева* для исследования процесса диффузии [43—49] и в седиментационном анализе полимеров [50—52], однако оно потребовало развития теории поляризационной интерферометрии и методов обработки интерференционных диаграмм [53—55].

Принципиальная схема поляризационного интерферометра, используемого на ультрацентрифуге, представлена на рис. XIV, 12. Свет ртутной лампы 1, собранный линзой 2, проходит через точечную диафрагму 3 и линзой 4 превращается в параллельный пучок, который поляризуется поляроидом 6 и разделяется шпатом 7 (или какой-нибудь другой двоякопреломляющей пластинкой) на две системы когерентных световых пучков, смещенных одна относительно другой на расстояние $a_{\text{ш}}$ в радиальном направлении x ротора и

* А. А. Лебедев. Тр. Гос. оптич. ин-та, 5, 1, 1931.

поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. Пластика $\lambda/2$ служит для поворота плоскостей поляризации разделенных пучков на 180° . Второй шпат 9 сводит пучки, которые после прохождения кварцевого клина 13 и поляроида 14 образуют интерференционную картину на фотопленке 15. Система объективов 10 и 12, совмещенных фокусами, проектирует середину кюветы 8 на фотопленку 15.

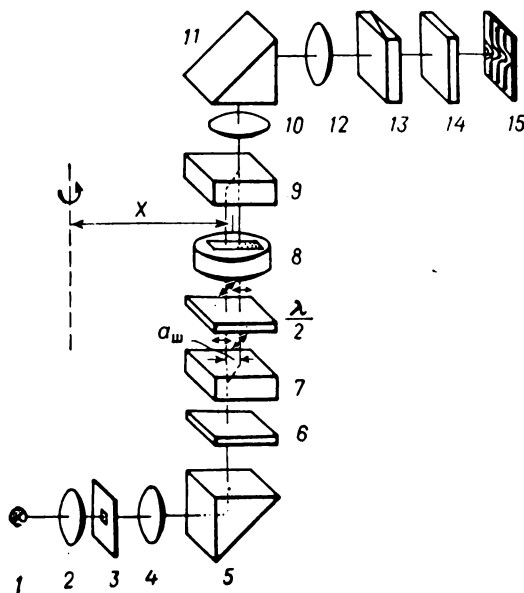


Рис. XIV, 12. Принципиальная схема поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова для аналитической ультрацентрифуги:

1 — источник света; 2, 4 — линзы; 3 — щель; 5, 11 — призмы полного внутреннего отражения; 6, 14 — поляризаторы; 7, 9 — кристаллические шпаты; $\lambda/2$ — полуволновая пластинка; 8 — кювета; 10, 12 — телескопическая система линз, проектирующая изображение середины кюветы на фотопленку 15; 13 — клин (компенсатор Бабиня).

Интерференционные полосы, даваемые клином на фотопленке в отсутствии оптических неоднородностей в кювете 8, параллельны радиальному направлению x ротора ультрацентрифуги. Наличие оптических неоднородностей ∇n в кювете приводит к тому, что интерференционные полосы на фотопленке 15 смещаются и искривляются в направлении y , перпендикулярном оси x . Это смещение вызывается разностью хода δ двух интерферирующих лучей. В седиментационной кювете оптическая неоднородность вызывается изменением концентрации раствора в направлении \bar{y} , и разность хода, выраженная в длинах волн, равна

$$\delta = \frac{h}{\lambda} \int_{x-a_{\text{ш}}/2}^{x+a_{\text{ш}}/2} \frac{\partial n}{\partial x} dx \quad (\text{XIV, 14})$$

где x — координата точки, равноотстоящей от двух интерферирующих лучей; h — толщина вкладыша кюветы; $\partial n / \partial x$ — градиент показателя преломления в точке x .

Из этого уравнения следует, что характер интерференционной кривой зависит от соотношения ширины седиментационной границы и величины двоения шпатов $a_{\text{ш}}$.

Если видимая ширина седиментационной границы (области, где $\nabla n \neq 0$) меньше величины $a_{\text{ш}}$, то контур интерференционной полосы соответствует распределению показателя преломления $n(x)$ в кювете. Этот случай реализуется на рис. XIV, 13, а ($a_{\text{ш}} = 1,03$ мм, односекторная кювета), где видна правая ветвь кривой. Следовательно

но, в этом случае (полагая $n_{x+a_{\text{ш}}} = n_p$, где n_p — показатель преломления в области плато) формулы

$$n_x = n_p - \frac{\lambda}{h} \delta(x); \quad n_p = n_0 \left(\frac{x_0}{x_p} \right)^2 \quad (\text{XIV, 15})$$

определяют распределение $n(x)$.

С другой стороны, если ширина седиментационной границы много больше величины $a_{\text{ш}}$, то контур интерференционной полосы представляет собой кривую распределения ∇n в кювете (рис. XIV, 13, б). В общем случае при любом соотношении ширины границы и $a_{\text{ш}}$, если за начало координат принять левое изображе-

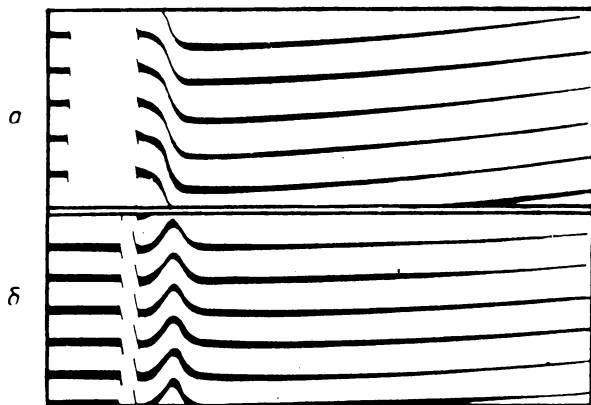


Рис. XIV, 13. Интерференционные седиментограммы, полученные на приставке Цветкова при использовании шпатов с величинами двоения $a_{\text{ш}} = 1,03$ мм (а) и $a_{\text{ш}} = 0,20$ мм (б).

ние мениска *, то показатель преломления раствора в точке x кюветы связан с δ следующим образом [53]:

$$n(x) = n(x - ma_{\text{ш}}) + \frac{\lambda}{h} \sum_{i=1}^{i=m-1} \delta(x - ia_{\text{ш}}) \quad (\text{XIV, 16})$$

где $m = 1, 2, 3, \dots$

Высоту седиментационного пика на интерферограмме можно увеличивать путем применения широкополосных клиньев, однако при этом увеличивается толщина интерференционной линии.

Диффузомер Цветкова

В диффузомере Цветкова [43, 48] используется оптическая схема поляризационного интерферометра, полностью тождественная только что описанной. При применении в качестве источника

* В данном поляризационном интерферометре мениск, начало и дно кюветы, индексные линии (а также и ось вращения, если бы она попала в поле зрения) изображаются в виде двойных линий; двоение равно $a_{\text{ш}}$.

света лампы накаливания в схему дополнительно вводится монохроматор. Здесь также ось компенсатора (13 на рис. XIV, 12) параллельна осям шпатов.

При отсутствии кюветы на экране получается система вертикальных чередующихся темных и светлых полос (при использовании немонахроматического света все полосы, кроме нулевой, окрашены). Если разделенные лучи проходят через слои кюветы с различными показателями преломления, возникающая разность хода проявляется в неоднородном смещении полос, даваемых компенсатором, в направлении, параллельном границе раздела жидкостей.

В рассматриваемом случае на расстоянии x от положения начальной границы раздела раствор — растворитель:

$$\nabla n = (n - n_0) \sqrt{K/\pi} \exp(-Kx^2) \quad (\text{XIV, 17})$$

где

$$K = (4Dt)^{-1} \quad (\text{XIV, 18})$$

В нашем случае два луча, разделенные шпатом 7 (рис. XIV, 12) на расстояние $a_{\text{ш}}$, распространяются параллельно границе раздела раствор — растворитель. Приобретаемая ими на пути h разность хода δ (выраженная в длинах волн λ) равна:

$$\delta = (h/\lambda) (n_1 - n_2) \quad (\text{XIV, 14a})$$

где $(n_1 - n_2)$ — разность показателей преломления в слоях, отстоящих друг от друга на расстояние $a_{\text{ш}}$.

Обозначая далее через x_0 расстояние от начальной границы раздела до прямой, равноотстоящей от разделенных лучей, найдем:

$$\delta = \frac{(n - n_0) h}{\lambda} (K/\pi)^{1/2} \int_{x_0 - a_{\text{ш}}/2}^{x_0 + a_{\text{ш}}/2} \exp(-Kx^2) dx \quad (\text{XIV, 19})$$

Отсюда, в конечном счете, вычисляется D .

Проблема измерения D сводится, таким образом, к определению $\delta(x_0)$. При достаточно больших $(n - n_0)$ можно, убрав кварцевый клин, получить на экране систему интерференционных полос, параллельных границе раздела и симметричных относительно нее. Расстояние каждой полосы от оси симметрии дает x_0 , а номер полосы (отсчитываемый от больших к меньшим x_0) — разность хода, выраженную в единицах λ . Именно на этом принципе построен диффузометр Брингдала, описанный ниже.

Однако, как уже отмечалось, интереснее случай очень малых значений $(n - n_0)$. Максимальная разность хода может при этом быть меньше одного порядка. Тогда в поле зрения не будет полос, а получится лишь неравномерная освещенность. Включение в этих условиях компенсатора 13 приведет к появлению интерференционных полос, которые теперь будут смещены в горизонтальном направлении. Смещение это будет пропорционально δ в соответствующем слое. Поэтому полосы примут форму кривых $\delta(x_0)$, описываемых

формулой (XIV, 19), т. е. практически гауссовых кривых (при достаточных t). На рис. XIV, 14 приведены такие кривые.

Вполне надежные измерения D могут производиться на описанном диффузомере при $(n - n_0) = 10^{-5}$.

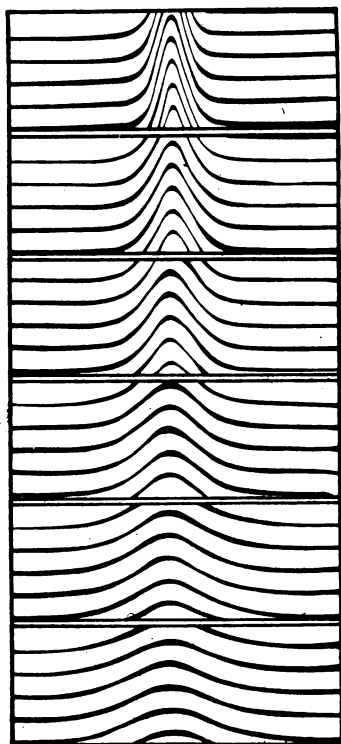


Рис. XIV, 14. Интерференционные полосы в диффузомере Цветкова для шести моментов времени; $(n - n_0) = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

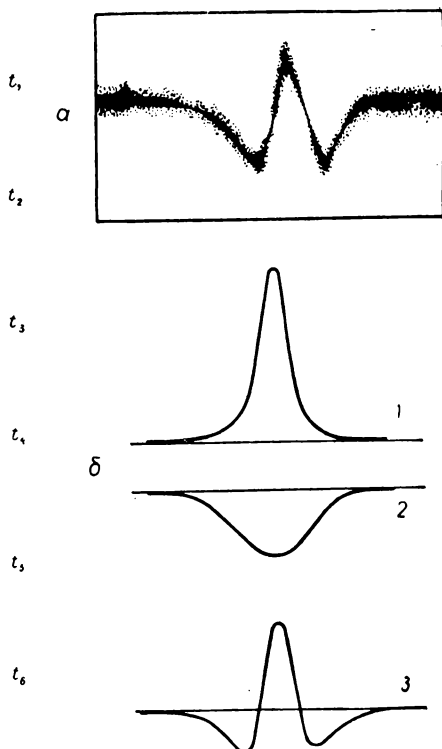


Рис. XIV, 15. Наблюдаемая интерференционная диффузионная кривая для композиционно неоднородного сополимера (а) и схема ее образования (б):

1 — диффузионная кривая, соответствующая первому компоненту сополимера; 2 — то же — второму компоненту; 3 — суммарная диффузионная полоса.

Примеры исследований, проведенных на диффузомере Цветкова, см. в работах [43—48]. В работе [49] показано, что данный диффузомер может с успехом применяться при изучении композиционной неоднородности сополимеров, если составляющие компоненты имеют различные n_i . В этом случае диффузионные кривые имеют сложную W-образную форму (рис. XIV, 15), а чувствительность прибора такова, что позволяет исследовать форму этой кривой в пределах одной полосы.

Поляризационный интерферометр Бейтельшпахера

Еще одной интерференционной оптической схемой регистрации градиента показателя преломления $\nabla n(x)$ в кювете является предложенный Теплером и сконструированный Бейтельшпахером [56] поляризационный интерферометр, схема возможного варианта которого представлена на рис. XIV, 16. В этой оптической системе свет ртутной лампы 1 проходит через щель 2, поляризуется и проходит через поляризационную двоякопреломляющую призму Волластона 4, повернутую так, что ее оптическая ось составляет 45° с осью поляризатора. Конденсорная линза 5 (в фокусе которой находится призма 4) создает параллельный пучок лучей, проходящий через кювету 6 с исследуемым раствором. Линзой 7 проходящий

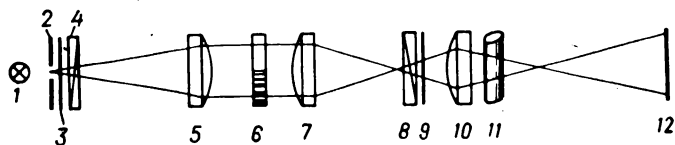


Рис. XIV, 16. Схема интерферометра Бейтельшпахера:

1—источник света; 2—щель; 3, 9—поляризаторы; 4, 8—призмы Волластона; 5, 7—линзы; 10—объектив; проектирующий изображение кюветы 6 на экран 12; 11—цилиндрическая линза.

свет фокусируется на вторую призму Волластона 8, ось которой составляет 90° с осью первой призмы, и попадает на анализатор 9 (скрещенный с поляризатором 3). Объектив 10 проектирует изображение кюветы 6 на экран 12. В систему введена также цилиндрическая линза 11, ось которой перпендикулярна направлению щели 2.

Так же, как и поляризационный интерферометр Цветкова, данная система более чувствительна, чем схема Филпота — Свенсона, и имеет то преимущество, что качество интерферограммы не зависит от ширины щели. Система не требует обязательного применения двухсекторной кюветы (как интерферометр Рэлея), получаемые диаграммы (при используемых малых величинах двоения) совпадают с зависимостями $\nabla n(x)$. Интерферограммы данного интерферометра похожи на интерферограммы, полученные на поляризационно-интерферометрической приставке Цветкова при использовании шпатов с малой величиной двоения (рис. XIV, 13, б), когда контур интерференционной полосы действительно почти не отличается от кривой распределения градиента показателя преломления в кювете. Схемы этих двух поляризационных интерферометров весьма схожи между собой. Основное различие заключается в том, что в поляризационном интерферометре Цветкова в качестве двоящих призм используются пластины кварца или шпата, дающие два параллельных луча (обыкновенный и необыкновенный), а в поляризационном интерферометре Бейтельшпахера используются призмы Волластона, дающие два слабо расходящихся луча, интерференция которых приводит к образованию седиментационной диа-

граммы. Включение цилиндрической линзы в схему поляризационного интерферометра Бейтельшпахера вызвано, очевидно, недостаточной чувствительностью оптической системы.

Диффузомерт Брингдаля

Упомянувшийся выше диффузомерт Брингдаля [57], в сущности, отличается от описанного диффузомерта Цветкова отсутствием компенсатора, дающего развертку в направлении оси δ . Проблема расчета D сводится здесь к измерению расстояний между полосами в функции от времени.

Схема интерферометра представлена на рис. XIV, 17 [58]. Свет ртутной лампы 1 через монохроматор 2 (выделяющий $\lambda = 5461 \text{ \AA}$) фокусируется конденсором 3 на горизонтальную щель 4. Кювета 6 помещена в параллельный пучок света. Телескопическая система

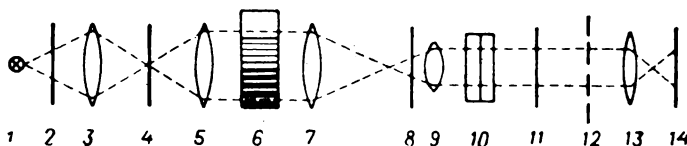


Рис. XIV, 17. Оптическая схема диффузомерта Брингдаля:

1—источник света; 2—монохроматор; 3—конденсор; 4—горизонтальная щель; 5, 7, 9—линзы; 6—ячейка; 8, 11—поляризаторы; 12—фокальная плоскость; 10—пластинка Савара; 13—линза; 14—фотопластинка.

линз 7 и 9 уменьшает изображение ячейки до размеров пластинки Савара 10, а линза 9 проектирует изображение ячейки и интерференционных полос на плоскость 12. Линза 13 проектирует действительное изображение ячейки на фотопластинку 14. Пластина Савара [57а] раздваивает поляризованный луч на два параллельных, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях и отстоящих друг от друга на величину b , которая может быть различной в зависимости от толщины пластинки. В схеме Порша и Кубина [58] $b \approx 0,7 \text{ мм}$; Брингдаль [57а] использовал пластинки, среди которых была пластинка с $b = 80 \text{ мкм}$.

На фотопластинке наблюдается результат интерференции лучей, отстоящих друг от друга в вертикальном направлении на b и отличающихся оптической разностью хода $\Delta n \cdot h = j \frac{\lambda}{2}$, где Δn — разность показателей преломления в соответствующих точках кюветы; h — толщина кюветы; j — целое число (при скрещенных поляроидах темные полосы характеризуются четными значениями j). Очевидно,

$$\frac{\Delta n}{b} = \left(\frac{\Delta n}{\Delta x} \right)_{\Delta x=b} \approx \frac{dn}{dx} = j \frac{\lambda}{2bh} \quad (\text{XIV, 20})$$

т. е. j -я полоса расположена там, где при изменении x от x_j до x_{j+b} значение n меняется на величину $j\lambda/2h$. Для бесконечно узкой

границы все полосы сжимаются в одну (точнее, в две, отстоящие друг от друга на расстояние b). Для колоколообразных границ наблюдаются пары полос, которые при расплывании границы сначала расходятся, а потом сближаются и, дойдя до центра, исчезают (правая часть рис. XIV, 18). В центре располагаются полосы более высокого порядка.

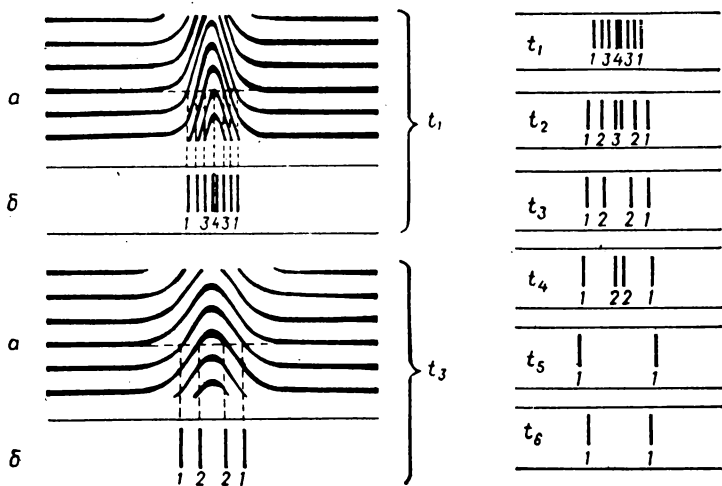


Рис. XIV, 18. Схема соответствия диаграмм интерферометров Цветкова (а) и Брингдаля (б) для моментов времени t_1 и t_3 ; справа — интерференционные полосы Брингдаля, соответствующие диаграммам Цветкова (см. рис. XIV, 14) в те же моменты времени.

В явлении свободной диффузии в растворе, когда

$$dn/dx = [\Delta n/2 (\pi Dt)^{1/2}] \exp(-x^2/4 Dt)$$

расстояние между парой полос $2x$, измеряемое на пластинке, связано с t и D :

$$(2x)^2 = 8 Dt [1 + \ln(t_i/t)]$$

где t_i — время, при котором полоса проходит через точку перегиба градиентной кривой (для симметричной границы — время, соответствующее максимальному значению $2x$ для выбранной пары полос).

Чувствительность интерферометра тем больше, чем больше величина b (аналогичная двоению $\dot{a}_{\text{ш}}$ в диффузомере Цветкова), однако равенство (XIV, 20) выполняется тем хуже, чем b больше (и тем лучше, чем шире область с $\nabla n \neq 0$). Для симметричных границ выполняется равенство:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta x} \right)_{\Delta x=b} = \frac{dn}{dx} \left| 1 + \frac{1}{2^3 3!} \left(\frac{b}{\sigma} \right)^2 \cdot \frac{x^2 - \sigma^2}{\sigma^2} + \frac{1}{2^4 5!} \left(\frac{b}{\sigma} \right)^4 \cdot \frac{x^4 - 6x^2\sigma^2 + 3\sigma^4}{\sigma^4} + \dots \right|$$

(XIV, 21)

При диффузии монодисперсного полимера дисперсия $\sigma^2 = 2Dt$. Из уравнения (XIV, 21) видно, что только при достаточно малых b

(и больших σ) система фиксирует распределение градиента показателя преломления. Экспериментально обычно не проводят коррекцию типа (XIV, 21), а вводят поправку для времени.

Соответствие диаграмм поляризационных интерферометров Брингдаля и Цветкова (при $b = a_{\text{ш}}$) схематически изображено на рис. XIV, 18.

Схема интерферометра Брингдаля используется при исследовании диффузии в растворах, теплопроводности в газах [59] и жидкостях [60]. Интерферометр Брингдаля с двумя пластинками Савара нашел применение в изучении термодиффузии в газах [61]. В последнем случае при линейном ∇n интерферограмма состоит из набора равноудаленных вертикальных полос, которые при нелинейном ∇n принимают форму, соответствующую распределению ∇n . Как и в предыдущих схемах, соответствие этой формы и ∇n тем лучше, чем b меньше, однако при этом уменьшается чувствительность метода. Двойная экспозиция [62] в такой схеме (при повороте фотопластинки между экспозициями на 180°) значительно увеличивает точность регистрации полос.

Заметим, что получаемые интерферограммы удобны для автоматизации процесса их обработки, однако интерферометр Брингдаля имеет и существенные недостатки: с его помощью трудно исследовать растворы, для которых $\Delta n \cdot h < \lambda$; для введения коррекции необходимо знать феноменологию процесса, происходящего в ячейке; метод не представляет непосредственно распределений $\nabla n(x)$ или $n(x)$.

Оптическая схема многолучевого интерферометра применяется для регистрации $n(x)$ [63] в процессе диффузии. В этой схеме параллельный монохроматический пучок света падает на кювету, окна которой представляют собой зеркала с 90 и 40%-й отражающей способностью. Многократно отраженные внутри кюветы лучи, выходя, интерферируют, причем получаемая интерференционная картина соответствует распределению $n(x)$ в исследуемом растворе.

8. Некоторые новые возможности регистрации градиентов показателя преломления

Потребность в автоматизации математической обработки получаемых диаграмм приводит в последнее время к совмещению эксперимента с электронно-вычислительной машиной путем установки микрофотоумножителей* или многоканальных анализаторов** (вместо фотопластинки), подающих сигналы на ЭВМ. Обработка готовых фотодиаграмм на приборах аналогичного действия также сокращает более чем в 10 раз время расчета характеристик образца.

* R. H. Crepeau, S. J. Edelstein. Anal. Biochem., 50, 213, 1972.

** Например, «ОМА» — Optical Multichannel Analyzer, Instruments Co., USA.

При обработке интерферограмм может возникнуть необходимость увеличить точность обработки. Более точная локализация интерференционных полос может достигаться соларизационным методом [64], когда в процессе проявления фотопластинка (штриховая) подвергается вторичному засвечиванию белым светом. В результате черные места фотопластинки просветляются и на месте изображения полосы остаются двойные контуры, расположенные на бывших границах черного и белого. Толщина контура в несколько раз меньше толщины полосы.

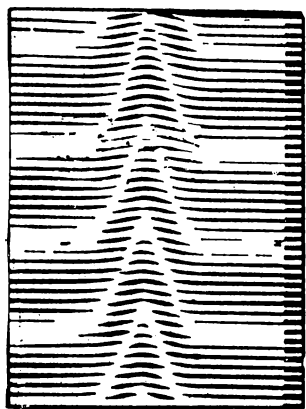


Рис. XIV, 19. Муаровые интерференционные полосы.

Увеличения высоты кривой градиента показателя преломления можно добиться применением муарового эффекта [65]. Для этого на интерференционную диаграмму накладывается прямолинейный растр с несколько различающимися промежутками между полосами и фиксируется результирующая интерференционная картина (рис. XIV, 19) — так называемые муаровые полосы. Ширина полос и расстояние между полосами раstra подбираются экспериментально.

9. Устройство кювет общего назначения

Диффузионные кюветы

Для того, чтобы наблюдать в кювете диффузию, необходимо создать в ней резкую границу между двумя слоями жидкости. В диффузометрах первоначальная острая граница устанавливается посредством насаивания более легкой из двух жидкостей (раствор — растворитель) на более тяжелую или подслаиванием более тяжелой под легкую. Первый метод осуществляется, например, в кювете Классона (рис. XIV, 20), применяемой в основном для водных растворов*. После того как в нижний отсек кюветы 1 заливается раствор (или растворитель, если плотность его больше, чем плотность раствора), поворотом винта 3 верхний отсек 2 по шлифам смещается в крайнее правое положение, затем тщательно промывается растворителем,

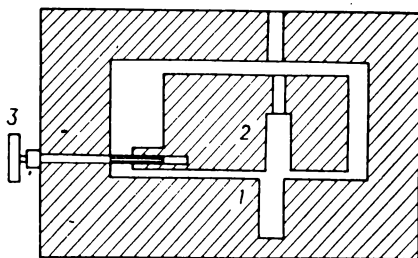


Рис. XIV, 20. Наслаивающая кювета Классона:

1 — нижний отсек кюветы; 2 — верхний отсек; 3 — винт.

* S. Classon. Nature, 158, 834, 1946.

заполняется им и погружается в термостат. По истечении получаса и более медленным и плавным поворотом винта (в современных модификациях кювет этого типа поворот осуществляется уорреновским моторчиком) верхний отсек совмещается с нижним и растворитель наслаивается, таким образом, поверх раствора.

Аналогичный вариант наслаивающей кюветы, также предложенный Класоном, представляет собой барабан, который вращается вокруг своей оси с помощью червячной передачи [8]. В одном положении барабана заполняется нижний (неподвижный) отсек кюветы, а во втором — подвижный, находящийся внутри барабана. Затем они совмещаются, как и в выше описанной кювете; небольшая первоначальная кривизна поверхности раздела существенной роли не играет.

В обеих конструкциях плоскопараллельные стекла плотно прижаты к торцам кювет. В первом варианте кювета сделана из нержавеющей стали и герметизация достигается применением жирных вакуумных смазок (что и ограничивает применение кюветы водными растворами); во втором — кювета сделана из алюминия, окисленного с поверхности, и в смазках не нуждается; она с одинаковым успехом может быть применена для водных и органических растворов.

Стекло́нная кювета поляризованного диффузо́метра [43, 48] изображена на рис. XIV, 21. Жидкость большей плотности заливается в цилиндрический сосуд *A*, заканчивающийся сверху наливной воронкой, а внизу переходящий в капилляр *2*, через который раствор поступает в диффузионную ячейку *B*. Скорость подслаивания можно регулировать серебряным или платиновым волоском, вставленным в капилляр *2*. Ячейка укреплена на шлифе *6*, которым заканчивается капилляр *5*, являющийся продолжением капилляра *2* и сообщаящийся с ним через трехходовой кран *4*. Ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Стенки ее изготовлены из оптически однородного стекла и склеены нейлоном (при 250—260 °С), легкоплавким стеклом или оптическим клеем. Рабочие поверхности полируются с точностью до 0,1 полосы. Толщина ячейки (по ходу луча) обычно составляет несколько сантиметров.

При заполнении в ячейку *A* заливается жидкость большей плотности, кран *4* ставится в положение, указанное на рисунке,

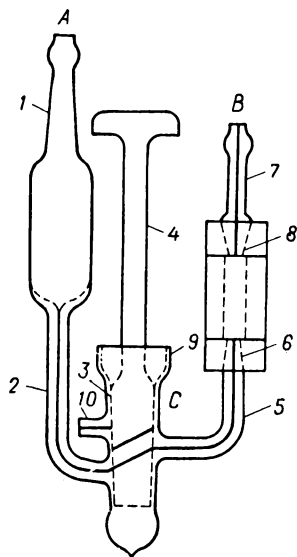


Рис. XIV, 21. Кювета поляризационного диффузо́метра Цветкова:

A — цилиндрический сосуд для более тяжелой жидкости; *B* — диффузионная ячейка; *1* — наливная воронка; *2, 5, 7, 10* — капилляры; *3, 6, 8* — шлифы; *4* — трехходовой кран; *9* — полость для ртутного затвора.

и эта жидкость заполняет нижний капилляр крана и капилляр 5. Затем на капилляр 5 устанавливается ячейка В и в нее заливается жидкость меньшей плотности. Кран поворачивается на 180°, и жидкость из кюветы В по капилляру 5 и верхнему капилляру крана проходит в капилляр 10; таким образом осуществляется очистка капилляра 5. Оставив ячейку В заполненной до половины, кран поворачивают на 90°. Пришлифованная к ячейке (шлифом 8) капиллярная трубка 7 резиновым шлангом соединяется с наливной воронкой А для выравнивания давлений в герметизированной системе. Чтобы избежать проникновения в кювету воды из термостата, у крана имеется ртутный затвор 9 и шлифы 6 и 8. Отросток крана 10 и места соединения с резиновым шлангом заливают воском. После установления термического равновесия кран 4 снова поворачивается в положение, изображенное на рисунке, и происходит подслаивание.

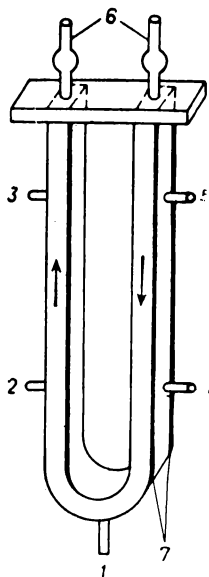


Рис. XIV, 22. Электрофоретическая кювета Бреслера и Финогонова:

1—5 — капилляры; 6 — выводные трубки (к электродным сосудам); 7 — торцевые плоскопараллельные пластины.

При наблюдении быстро протекающего процесса диффузии иногда через специальное отверстие на половине высоты кюветы В в ходе подслаивания производится отсасывание размытой границы растворов — растворитель. За движением размытой границы можно следить визуально, наблюдая ее в плоскости фотопластины.

Ранее подобная кювета упрощенного типа (цилиндрическая или с плоскопараллельными стеклянными стенками) была предложена в работе [66]. В ней также происходит подслаивание более тяжелого раствора под растворитель и предусматривается возможность искусственного обострения границы. В современных конструкциях подслаивающих кювет (например, в кюветах Мейергофа [67], выпускаемых фирмой Фиве) обострение границы производится специальным насосом.

Электрофоретические кюветы

По аналогии с диффузионными устройствами граница здесь тоже создается подслаиванием с последующим ее обострением. На рис. XIV, 22 изображена электрофоретическая кювета из органического стекла конструкции Бреслера и Финогонова [68]. Корпус кюветы состоит из

U-образной рамки с плоскопараллельными торцевыми пластинами 7, через которые проходит световой пучок. Выводные трубки 6 посредством резиновых сочленений соединяют кювету с электродными сосудами. Вначале кювета заполняется буферным раствором, а затем через вводный капилляр 1 подается раствор белка. При этом обычно (в зависимости от направления миграции)

открывается пара выводных капилляров 2 и 5 или 3 и 4. Таким образом, границы создаются в обоих коленцах кюветы и обостряются так же, как в диффузионной кювете Финогенова. При направлении миграции, указанном стрелками, границы создаются у капилляров 2 (восходящая граница) и 5 (нисходящая граница). При этом обе они проходят за время опыта максимальные пути. С помощью сменных диафрагм производится поочередное фотографирование обеих границ. При использовании метода скрещенных диафрагм внешний вид их мало отличается от седиментационных диаграмм. Создавая границу в одном колене и отключая кювету от электродных сосудов, можно использовать ее для наблюдения диффузии. В принципе любая электрофоретическая кювета может быть использована как диффузионная. Обратное, разумеется, не имеет места, так как в стандартных диффузионных кюветах нельзя создать две границы, в них трудно создать поле и т. д.

Кюветы для ультрацентрифуг

Ротор ультрацентрифуги представляет собой стальной, дюралюминиевый или титановый эллипсоид с большим диаметром (порядка 18 см) и с двумя цилиндрическими отверстиями (диаметром примерно 2 см), расположенными по обе стороны от центра. В одном из этих отверстий находится кювета, а в другом — противовес. Расстояние кюветы от оси вращения во всех стандартных ультрацентрифугах равно 6,5 см, что соответствует при 60 000 об/мин средним полям 280 000g ($g = 981 \text{ см/с}^2$). Противовес в ультрацентрифуге представляет собой дюралевый цилиндр с осевой резьбой и сменными винтами; подбором веса и положения винтов осуществляется статическая и динамическая балансировка. Два малых отверстия, расположенные по диаметрам у периферии, служат индексами.

Кювета (рис. XIV, 23) состоит из корпуса 1, кварцевых (или сапфировых) оптических стекол 5 и 9 и сердечника (вкладыша) 7, изображенного для кювет различного назначения в разрезе на рис. XIV, 24. Обычно сердечник делается из алюминия, текстолита или иного наполненного пластика. Собственно пространство кюветы образовано стеклами и секториальной полостью а, заполняемой через небольшое отверстие б. Стенки сектора располагаются радиально относительно оси вращения. Благодаря этому устраняется возможность конвекции за счет соударений седиментирующих молекул со стенками. Стекла прижимаются к торцам сердечника специальным зажимным кольцом 14 (рис. XIV, 23), завинчивающимся в корпус. Герметизация наливного отверстия осуществляется завинчиванием запорного винта 16. Граница между раствором и растворителем возникает незадолго до достижения полной скорости и регистрируется одним из описанных выше методов.

При седиментации низкомолекулярных веществ граница не может оторваться от мениска, и измерения ее положения становятся

затруднительными. При этой трудности начальную границу можно создать в середине кюветы. Для этого снова может быть использован принцип подслаивания. Сердечник кюветы Мейергофа [69] (рис. XIV, 24, 3) содержит два цилиндрических резервуара *в*, соединенных узкими желобками *г* (на одном из торцов) с дном кюветы и между собой (последнее необходимо для выравнивания давления). Сектор заливается до половины растворителем, а резервуары — раствором, плотность которого несколько выше. После того

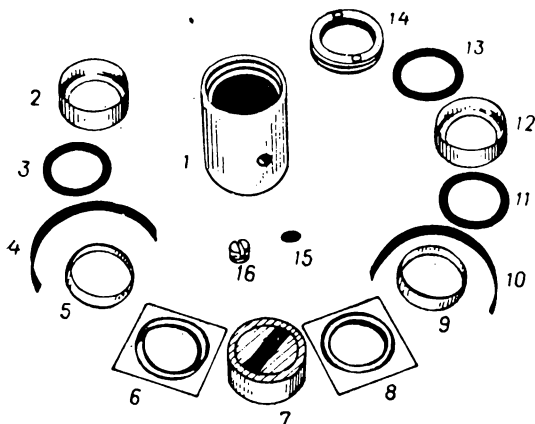


Рис. XIV, 23. Устройство кюветы аналитической ультрацентрифуги:

1 — корпус; 2, 12 — оправы для нижнего и верхнего стекол кюветы; 3, 4, 10, 11 — прокладки для стекол; 5, 9 — нижнее и верхнее стекла; 6, 8 — прокладки между стеклами и сердечником 7; 13 — прокладка; 14 — зажимное кольцо; 15 — прокладка; 16 — запорный винт.

как ротор придет во вращение, раствор медленно стекает по желобкам и начинает вытеснять со дна растворитель, подслаиваясь под него. Довольно скоро в середине кюветы образуется острая граница, за движением и изменениями которой затем можно наблюдать обычными методами. Аналогично создается искусственная граница в капиллярной двухсекторной ячейке *б*, в один из секторов которой наливается немного растворителя, а другой полностью заполняется раствором.

В некоторых конструкциях кювет, наоборот, растворитель на-
слаивается на раствор из специальной чашечки, расположенной около наливного отверстия (кювета Пикельса 4 [70]), из второго сектора (в двухсекторной капиллярной кювете 5) или из специальных резервуаров (в кювете Кегелеса 7 [72]).

Такие «кюветы, производящие искусственную границу» (synthetic boundary cell), нередко применяются и для измерений диффузии. Однако точность подобных измерений намного ниже, чем в диффузометрах.

Как отмечалось выше, некоторым неудобством при пользовании метода Филпота — Свенссона является возможное искривление линии отсчета, особенно если оно зависит от времени (как, например, в случае мультикомпонентного растворителя). Чтобы избежать необходимости получать линию отсчета методом образцовой шкалы,

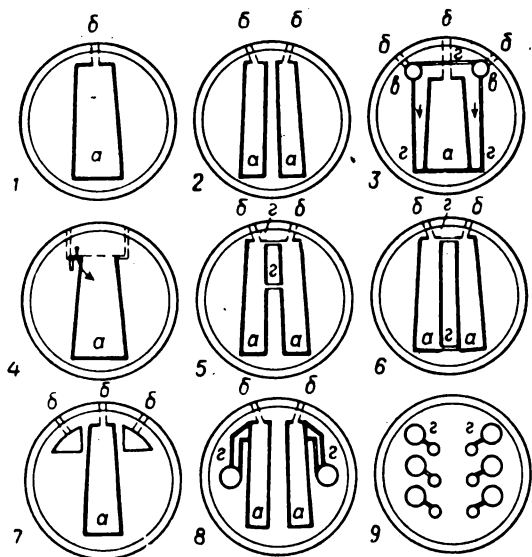


Рис. XIV, 24. Различные типы сердечников кюветы:

1 — односекторный; 2 — бисекториальный; 3 — Мейергофа; 4 — кювета Пикельса; 5 — бисекториальный насливающий; 6 — бисекториальный подсливающий; 7 — кювета Кегелеса; 8 — кювета Энде; 9 — многоканальная ячейка для равновесных измерений:

а — секторальная полость; б — канал для заполнения кюветы; в — резервуары для подсливаемого раствора; з — капиллярные канавки (расположены на одном из торцов сердечника).

было предложено заменять противовес кюветой с чистым растворителем или применять кювету с двумя секторами 2. Применяя обычную оптическую схему Филпота — Свенссона с фазо-контрастной пластинкой, удастся при этом сразу получить изображение градиента и линии отсчета (см. рис. XIV, 6, д), чем, по существу, решается проблема регистрации [18].

Бисекториальная кювета нашла применение и при измерениях скоростной седиментации и седиментационного равновесия с помощью интерферометров Рэлея и Жамена [71]. Если базовая линия определяется с помощью бисекториальной кюветы, то высота столбика жидкости в обоих секторах должна быть строго одинакова. Энде была сконструирована ячейка [9], которая состоит из двух резервуаров 8; каждый из них соединен с одним из двух секторов

системой канавок, расположенных по одну сторону от центра кюветного блока. Их ширина и глубина составляет 0,076 мм. Нижние канавки находятся на точно одинаковых расстояниях от дна сектора. Верхние канавки играют роль воздушных каналов, выравнивающих давление, действующее на мениски. Оба сектора заполняются до уровня, высота которого является промежуточной между высотами верхней и нижней канавок сектора. При ускорении ротора жидкость, находящаяся над нижней канавкой, перетекает в резервуары, выравнивая высоты столбиков жидкости в каждом из секторов.

Для исследования седиментационного равновесия в тонких слоях толщиной 0,7—2,5 мм был предложен вкладыш ячейки 9, в большие (несплошные) отверстия которого одного ряда помещается раствор трех концентраций, а другого ряда — растворитель (для сравнения). Операция зарядки производится при полуразобранной кювете, которая затем закрывается, затягивается и устанавливается в ротор. При некоторой скорости вращения ротора жидкости по капиллярам перетекают в сплошные малые цилиндрические камеры вкладыша. Наблюдение за равновесным распределением концентрации полимера в растворе производится одним из оптических методов [73].

Существуют также и другие типы ячеек, используемых для различных специальных целей. Их описание можно найти в руководствах по ультрацентрифугированию.

СПРАВОЧНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица 1 Обозначения и длины волн спектральных линий, применяемых в рефрактометрии

Цвет линии	Элемент	Обозначения линии	Длина волны λ , мкм	$\frac{1}{\lambda^2}$, мкм ⁻²	$\frac{1}{\lambda^3}$, мкм ⁻³	$\frac{1}{\lambda^4}$, мкм ⁻⁴
Красная	Калий	A'	0,7665	1,7021	2,221	2,897
Красная	Кислород	A	0,7608 *	1,7277	2,271	2,985
Красная	Гелий	B	0,7065	2,0035	2,836	4,014
Красная	Литий	—	0,6708	2,3271	3,313	4,939
Красная	Гелий	r	0,6678	2,2423	3,358	5,028
Красная	Водород	C, H_{α}, α	0,6563	2,3218	3,538	5,391
Красная	Кадмий	C'	0,6438	2,4127	3,748	5,821
Красная	Неон	—	0,6328	2,4970	3,946	6,235
Желтая	Натрий	D	0,5893 *	2,8800	4,887	8,294
Желтая	Гелий	d, D_3, γ	0,5876	2,8966	4,930	8,390
Желтая	Ртуть	—	0,5791	2,9819	5,149	8,910
Желтая	Ртуть	—	0,5770	3,0033	5,205	9,022
Зеленая	Ртуть	l	0,5461	3,3535	6,141	11,246
Зеленая	Таллий	—	0,5350	3,4938	6,531	12,207
Зеленая	Кадмий	—	0,5086	3,8658	7,601	14,944
Зеленая	Гелий	v	0,5016	3,9750	7,925	15,801
Сине-зеленая	Гелий	—	0,4922	4,1278	8,386	17,039
Голубая	Водород	F, H_{β}, β	0,4861	4,2315	8,704	17,906
Голубая	Кадмий	F'	0,4800	4,3403	9,042	18,838
Синяя	Гелий	c	0,4713	4,5017	9,551	20,265
Синяя	Кадмий	—	0,4678	4,5696	9,768	20,881
Сине-фиолетовая	Гелий	i	0,4471	5,0015	11,185	25,015
Сине-фиолетовая	Ртуть	g	0,4358	5,2645	12,079	27,715
Фиолетовая	Водород	g', H_{γ}, γ	0,4340	5,3080	12,229	28,175
Фиолетовая	Ртуть	h	0,4047	6,1311	15,088	37,280
Фиолетовая	Кальций	H	0,3968	6,3506	16,001	40,317

* Среднее значение для дублета.

Таблица II Показатели преломления воды для спектральных линий водорода, гелия и ртути при температурах от 0 до 60 °C (Тилтон и Тейлор [1])

Длина волны спектральной линии, Å												
t, °C	7065 гелий	6678 гелий	6563 (C) водород	5876 (d) гелий	5770 ртуть	5461 (e) ртуть	5016 гелий	4861 (F) водород	4713 гелий	4471 гелий	4358 (g) ртуть	4047 (h) ртуть
0	1,33095	1,33182	1,33209	1,33400	1,33435	1,33544	1,33734	1,33811	1,33893	1,34042	1,34121	1,34376
5	1,33089	1,33175	1,33203	1,33394	1,33428	1,33537	1,33727	1,33804	1,33885	1,34035	1,34114	1,34368
10	1,33070	1,33157	1,33184	1,33374	1,33408	1,33518	1,33707	1,33784	1,33865	1,34015	1,34093	1,34348
15	1,33041	1,33127	1,33155	1,33344	1,33378	1,33487	1,33676	1,33753	1,33834	1,33983	1,34062	1,34316
20	1,33002	1,33088	1,33115	1,33304	1,33338	1,33447	1,33635	1,33712	1,33793	1,33942	1,34021	1,34274
25	1,32954	1,33040	1,33067	1,33256	1,33289	1,33398	1,33586	1,33663	1,33743	1,33892	1,33971	1,34239
30	1,32899	1,32984	1,33016	1,33199	1,33233	1,33341	1,33529	1,33606	1,33686	1,33835	1,33913	1,34166
35	1,32837	1,32922	1,32949	1,33136	1,33170	1,33277	1,33465	1,33541	1,33621	1,33770	1,33848	1,34100
40	1,32768	1,32853	1,32880	1,33066	1,33100	1,33207	1,33394	1,33470	1,33550	1,33698	1,33776	1,34028
45	1,32694	1,32778	1,32805	1,32990	1,33024	1,33131	1,33317	1,33393	1,33473	1,33621	1,33699	1,33950
50	1,32614	1,32697	1,32724	1,32909	1,32942	1,33049	1,33235	1,33310	1,33390	1,33537	1,33615	1,33866
55	1,32528	1,32611	1,32638	1,32822	1,32855	1,32962	1,33147	1,33222	1,33302	1,33449	1,33526	1,33776
60	1,32437	1,32520	1,32547	1,32730	1,32763	1,32869	1,33054	1,33129	1,33208	1,33355	1,33432	1,33681

Таблица III

Показатели преломления дистиллированной воды
для желтой линии натрия
(Тилтон и Тейлор [1])

$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t
0	1,33395	21	1,33290	41	1,33046
1	1,33395	22	1,33280	42	1,33031
2	1,33394	23	1,33271	43	1,33016
3	1,33393	24	1,33261	44	1,33001
4	1,33391	25	1,33250	45	1,32985
5	1,33388	26	1,33240	46	1,32969
6	1,33385	27	1,33229	47	1,32953
7	1,33382	28	1,33217	48	1,32937
8	1,33378	29	1,33206	49	1,32920
9	1,33374	30	1,33194	50	1,32904
10	1,33369	31	1,33182	51	1,32887
11	1,33364	32	1,33170	52	1,32870
12	1,33358	33	1,33157	53	1,32852
13	1,33352	34	1,33144	54	1,32835
14	1,33346	35	1,33131	55	1,32817
15	1,33339	36	1,33117	56	1,32799
16	1,33331	37	1,33104	57	1,32781
17	1,33324	38	1,33090	58	1,32762
18	1,33316	39	1,33075	59	1,32744
19	1,33307	40	1,33061	60	1,32725
20	1,33299				

Таблица IV Температуры кипения, плотности, показатели преломления, их температурные коэффициенты и дисперсии органических жидкостей

Для углеводородов приведены данные американского Бюро стандартов и Нефтяного института [2, 3], дополненные данными Вибо и сотрудников [4] для нескольких важных парафиновых и циклопарафиновых углеводородов.

Константы сериных соединений почти целиком заимствованы из работ Гейнса и сотрудников [5, 6], а пиридиновых оснований — из весьма тщательного исследования английских химиков [7], дополненного данными Гельма [8].

Для других органических соединений использованы преимущественно данные Бюро физико-химических эталонов в Брюсселе [9], причем плотности и показатели преломления пересчитаны на стандартную температуру 20 °C по оригинальным данным для 15 °C и температурным коэффициентам.

Следует иметь в виду, что в работах Бюро физико-химических эталонов употреблялись обычные серийные рефрактометры Пульфриха с недостаточной совершенными нагревательными приспособлениями (см. гл. VIII), вследствие чего значения температурных коэффициентов показателей преломления, очевидно, систематически занижены на 2—3%.

В связи с этим величины d_4^{20} , n_D^{20} и n_D^{20} округлены до 0,0001.

Для средней дисперсии Δ_{FC} галоген-, кислород- и азотсодержащих соединений приводятся экспериментальные данные при 15 °C, которые в случае необходимости можно пересчитать на 20 °C (с точностью до 0,1—0,2%), пользуясь допущением постоянства относительной дисперсии:

$$\Delta_{FC}^{20} = \Delta_{FC}^{15} + \frac{n_C^{20} - n_C^{15}}{n_C^{15} - 1} \Delta_{FC}^{15}$$

А. УГЛЕВОДОРОДЫ

Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta p}$		d_4^{20}	$\frac{1}{n_D^{20}} \cdot \frac{\Delta n_D}{\Delta \lambda}$	n_C^{20}	$\frac{1}{n_C^{20}} \cdot \frac{\Delta n_C}{\Delta \lambda}$	n_D^{20}	$\frac{1}{n_D^{20}} \cdot \frac{\Delta n_D}{\Delta \lambda}$	Δ_{FC}^{20}	ω_{FC}^{20}	ω_{FCD}^{20}	ϕ_{FC}^{20}
		при 760 мм рт. ст.											
Парафины													
n-Пентан	35,95	0,042		0,62624	9,70	1,35587	5,58	1,35769 *	5,78	61,3	17,24	17,15	97,9
2-Метилбутан	27,80	0,040		0,61972	10,02	1,35218	5,80	1,35396 *	5,90	60,9	17,30	17,21	98,3
n-Гексан	68,75	0,047		0,65943	9,06	1,37300	5,32	1,37499 *	5,40	65,0	17,43	17,34	98,6

2-Метилпентан	60,30	0,049	0,65316	9,26	1,36961	5,38	1,37156 *	5,42	64,8	17,54	17,45	99,2
3-Метилпентан	63,30	0,048	0,66435	9,14	1,37470	5,46	1,37662 *	2,46	64,4	17,19	17,12	96,9
2,2-Диметилбутан	49,70	0,048	0,64919	9,42	1,36695	5,64	1,36887 *	5,52	64,9	17,69	17,60	99,9
2,3-Диметилбутан	58,05	0,052	0,66166	9,10	1,37313	5,38	1,37509 *	5,40	65,2	17,47	17,38	98,5
н-Гептан	98,43	0,045	0,68376	8,50	1,38572	5,04	1,38764	5,06	66,9	17,34	17,26	97,8
2-Метилгексан	90,05	0,044	0,67859	8,58	1,38293	5,14	1,38485	5,16	66,8	17,45	17,36	98,4
3-Метилгексан	91,85	0,045	0,68713	8,61	1,38671	5,08	1,38864	5,10	67,1	17,35	17,27	97,7
3-Этилпентан	93,48	0,045	0,69816	8,68	1,39147	5,08	1,39339	5,10	66,7	17,04	16,95	95,5
2,2-Диметилпентан	79,20	0,044	0,67385	8,77	1,38023	5,18	1,38215	5,20	67,6	17,78	17,68	100,3
2,3-Диметилпентан	89,78	0,045	0,69508	8,58	1,39005	5,00	1,39196	5,02	66,9	17,15	17,06	96,2
2,4-Диметилпентан	80,50	0,044	0,67270	8,87	1,37954	5,24	1,38145	5,26	66,4	17,50	17,41	98,7
3,3-Диметилпентан	86,06	0,045	0,69327	8,46	1,38897	4,96	1,39092	5,00	67,5	17,36	17,27	97,4
2,2,3-Триметилбутан	80,88	0,045	0,69011	8,57	1,38746	5,00	1,38944	5,04	68,6	17,70	17,62	98,8
н-Октан	125,75	0,048	0,70280	8,04	1,39562	4,82	1,39770 *	4,80	69,0	17,45	17,36	98,2
2,2,4-Триметилпентан	99,10	0,052	0,69193	8,27	1,38945	4,93	1,39145	4,95	69,4	17,82	17,73	100,3
н-Нонан	150,80	0,050	0,71763	7,68	1,40342	4,60	1,40542	4,62	69,9	17,33	17,24	97,4
2,2,5-Триметилгексан	124,08	0,048	0,70721	8,16	1,39771	4,86	1,39972	4,88	69,9	17,58	17,49	98,8
2,4,4-Триметилгексан	130,65	0,050	0,72381	7,69	1,40540	4,58	1,40745	4,60	71,1	17,54	17,46	98,2
3,3-Диэтилпентан	146,17	0,051	0,75359	7,25	1,41845	4,24	1,42051	4,28	71,3	17,04	17,96	94,6
2,2,3,3-Тетраметилпентан	140,27	0,051	0,75666	7,41	1,42152	4,38	1,42360	4,40	72,7	17,25	17,16	96,1
2,2,3,4-Тетраметилпентан	133,02	0,050	0,73895	7,51	1,41266	4,50	1,41472	4,52	71,5	17,33	17,24	96,8
2,2,4,4-Тетраметилпентан	122,28	0,049	0,71947	7,80	1,40487	4,70	1,40694	4,70	72,5	17,91	17,81	100,8
2,3,3,4-Тетраметилпентан	141,55	0,042	0,75473	7,33	1,42016	4,36	1,42222	4,38	72,1	17,16	17,08	95,5
н-Декадан	174,12	0,051	0,72996	7,52	1,40999	4,3	1,41206	4,3	71,6	17,85	17,37	98,08
н-Ундекан	195,89	0,054	0,74118	7,50	1,41514	4,3	1,41727	4,2	73,8	17,78	17,69	99,57
н-Додекан	216,28	—	0,74876	7,45	1,41936	4,0	1,42152	4,1	73,7	17,57	17,48	98,43
н-Гексадекан (т. пл. 18,14 °С)	286,79	0,061	0,77344	7,01	1,43235	4,06	1,43453	4,06	75,8	17,53	17,44	98,0

Циклопарафины

Циклопентан	49,20	0,037	0,74542	10,04	1,40442	5,70	1,40649 *	5,58	70,3	17,40	17,31	94,3
Метилциклопентан	71,85	0,041	0,74869	9,44	1,40764	5,42	1,40983 *	5,40	72,4	17,77	17,68	96,7
Этилциклопентан	103,47	0,046	0,76647	8,67	1,41769	4,98	1,41981	5,02	73,2	17,53	17,44	95,5

* Для линии d гелия.

Название	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$		$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta p}$	d_4^{20}	$\gamma_{01}^{20} \frac{\Delta t}{\Delta p}$	n_C^{20}	$\gamma_{01}^{20} \frac{\Delta t}{\Delta p}$	n_D^{20}	$\gamma_{01}^{20} \frac{\Delta t}{\Delta p}$	Δ_{FC}^{20}	ϕ_{FC}^{20}	ϕ_{FCD}^{20}	δ_{FC}^{20}
	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	при 760 мм рт. ст.											
1,1-Диметилциклопентан . . .	87,85	0,045	0,75448	9,16	1,41144	5,28	1,41356	5,30	1,41200	73,4	17,84	17,74	97,3
цис-1,2-Диметилциклопентан .	99,53	0,046	0,77262	8,98	1,41997	5,04	1,42217	5,08	1,42298	75,4	17,96	17,86	97,6
транс-1,2-Диметилциклопентан . . .	91,87	0,045	0,75144	9,03	1,40992	5,14	1,41200	5,18	1,41200	72,5	17,68	17,60	96,5
цис-1,3-Диметилциклопентан .	91,72	0,045	0,74880	8,95	1,40865	5,18	1,41074	5,22	1,41074	72,1	17,64	17,56	96,3
транс-1,3-Диметилциклопентан	90,77	0,045	0,74479	9,06	1,40686	5,18	1,40894	5,22	1,40894	72,5	17,81	17,73	97,3
н-Пропилциклопентан . . .	130,95	0,049	0,77633	8,22	1,42412	4,70	1,42626	4,74	1,42626	74,4	17,54	17,46	95,8
Изопропилциклопентан . . .	126,42	0,049	0,77653	8,02	1,42369	4,63	1,42582	4,64	1,42582	74,3	17,54	17,45	95,7
1-Метил-1-этилциклопентан .	121,52	0,049	0,78093	8,33	1,42501	4,80	1,42718	4,84	1,42718	75,0	17,65	17,56	96,0
цис-1-Метил-2-этилциклопентан . . .	128,05	0,049	0,78522	8,24	1,42719	4,76	1,42933	4,76	1,42933	74,2	17,37	17,28	94,5
1,1,2-Триметилциклопентан .	113,73	0,048	0,77252	8,53	1,42081	4,90	1,42298	4,94	1,42298	74,9	17,80	17,71	97,0
1,1,3-Триметилциклопентан .	104,89	0,047	0,74825	8,67	1,40904	4,94	1,41119	4,98	1,41119	74,0	18,09	18,00	98,9
цис, цис, транс-1,2,4-Триметилциклопентан . . .	116,73	0,048	0,76345	8,41	1,41644	4,82	1,41855	4,86	1,41855	73,2	17,58	17,49	95,9
цис, транс, цис-1,2,4-Триметилциклопентан . . .	109,29	0,047	0,74727	8,54	1,40851	4,92	1,41060	4,96	1,41060	72,3	17,70	17,61	96,8
н-Децилциклопентан . . .	279,38	0,061	0,81097	7,14	1,44637	4,06	1,44862	4,06	1,44862	78,3	17,54	17,45	96,55
Циклогексан (т. пл. 6,55 °C) .	80,80	0,040	0,77867	9,44	1,42405	5,42	1,42630	5,44	1,42630	75,2	17,74	17,65	96,6
Метилциклогексан . . .	100,80	0,049	0,76939	8,62	1,42094	5,03	1,42312	5,06	1,42312	75,3	17,89	17,80	97,9
1,1-Диметилциклогексан . . .	119,54	0,049	0,78094	8,18	1,42676	4,72	1,42900	4,76	1,42900	77,0	18,04	17,95	98,6
н-Пропилциклогексан . . .	156,72	0,052	0,79360	7,79	1,43481	4,52	1,43705	4,54	1,43705	77,3	17,78	17,69	97,4
Изопропилциклогексан . . .	154,56	0,052	0,80221	7,77	1,43862	4,48	1,44087	4,52	1,44087	77,5	17,67	17,58	96,6
1,1,3-Триметилциклогексан .	136,63	0,051	0,77883	7,83	1,42734	4,58	1,42955	4,60	1,42955	77,0	18,02	17,93	98,9
н-Бутилциклогексан . . .	180,95	0,054	0,79918	7,42	1,43852	4,40	1,44075	4,40	1,44075	77,5	17,67	17,58	97,0
Изобутилциклогексан . . .	171,32	0,054	0,79521	7,71	1,43637	4,48	1,43861	4,50	1,43861	77,5	17,76	17,67	97,4
н-Пентилциклогексан . . .	179,34	0,054	0,81314	7,49	1,44446	4,36	1,44673	4,38	1,44673	77,3	17,39	17,31	95,1
трет-Бутилциклогексан . . .	171,59	0,054	0,81267	7,54	1,44467	4,40	1,44694	4,42	1,44694	78,5	17,65	17,57	96,6
н-Децилциклогексан . . .	297,59	0,063	0,81858	6,75	1,45108	3,94	1,45338	3,94	1,45338	80,0	17,74	17,65	97,7

Олефины и цикло-
олефины

Пентен-1	30,3	—	0,64050	10,3	1,36916	6,2	1,37148	6,3	80,9	21,91	21,78	126,3
Гексен-1	63,49	0,042	0,67317	9,38	1,38552	6,3	1,38788	5,7	82,1	21,30	21,17	121,6
Гептен-1	93,7	—	0,69698	8,83	1,39751	5,1	1,39988	5,2	82,7	20,80	20,68	118,7
Октен-1	121,26	—	0,71492	8,30	1,40629	5,0	1,40870	5,0	—	—	—	—
Нонен-1	147,2	—	0,72931	8,00	1,41327	4,9	1,42156	4,8	82,9	20,06	19,94	113,7
Децен-1	170,9	—	0,74081	7,76	1,41904	4,6	1,42146	4,6	83,7	19,97	19,86	112,9
Циклопентен	44,4	0,042	0,77199	10,5	1,41984	6,0	1,42246	6,1	91,6	21,81	21,68	118,6
Циклогексен	83,0	0,045	0,81096	9,74	1,43833	5,5	1,44654	5,6	95,0	21,40	21,27	117,1
Ароматические углеводороды												
Бензол (т. пл. 5,53 °C)	80,10	0,043	0,87901	10,55	1,49643	6,28	1,50112	6,35	167,0	33,64	33,33	190,0
Толуол	110,63	0,046	0,86694	9,24	1,49243	5,61	1,49693	5,67	160,4	32,57	32,28	185,0
Этилбензол	136,19	0,049	0,86702	8,74	1,49162	5,34	1,49588	5,38	151,6	30,84	30,57	174,9
о-Ксилол	144,41	0,050	0,88020	8,34	1,50100	5,07	1,50545	5,13	158,8	31,70	31,42	180,4
m-Ксилол	139,10	0,049	0,86417	8,52	1,49283	5,18	1,49722	5,24	156,4	31,74	31,45	181,0
p-Ксилол (т. пл. 13,26 °C)	138,35	0,049	0,86195	8,59	1,49141	5,22	1,49582	5,28	157,1	31,97	31,69	182,4
n-Пропилбензол	159,22	0,051	0,86204	8,34	1,48799	4,96	1,49202	5,00	143,6	29,43	29,18	166,6
Изопропилбензол	152,39	0,051	0,86179	8,44	1,48744	4,94	1,49145	4,99	142,7	29,28	29,03	165,6
1-Метил-2-этилбензол	165,15	0,052	0,88069	8,17	1,50028	4,89	1,50456	4,93	151,8	30,34	30,08	172,4
1-Метил-3-этилбензол	161,30	0,051	0,86452	8,22	1,49238	5,01	1,49660	5,06	150,0	30,46	30,21	173,5
1-Метил-4-этилбензол	161,99	0,051	0,86118	8,19	1,49079	4,96	1,49500	5,01	149,7	30,51	30,25	173,8
1,2,3-Триметилбензол	176,08	0,053	0,89438	7,86	1,50952	4,79	1,51393	4,82	157,2	30,86	30,59	175,8
1,2,4-Триметилбензол	169,35	0,052	0,87582	8,00	1,50047	4,88	1,50484	4,93	156,0	31,17	30,90	178,1
1,3,5-Триметилбензол	164,72	0,051	0,86518	8,11	1,49507	4,96	1,49937	5,00	153,6	31,02	30,75	177,5
n-Бутилбензол	183,27	0,054	0,86013	7,95	1,48591	4,73	1,48979	4,77	137,2	28,23	28,01	159,5
Изобутилбензол	172,76	0,053	0,85321	8,09	1,48280	4,86	1,48646	4,92	137,1	28,41	28,18	160,7
втор-Бутилбензол	173,30	0,053	0,86207	8,02	1,48633	4,79	1,49020	4,82	137,1	28,19	27,97	159,0
трет-Бутилбензол	169,12	0,053	0,86650	8,16	1,48877	4,85	1,49266	4,90	137,9	28,21	28,01	159,1
1,2-Диэтилбензол	183,42	0,053	0,87996	7,99	1,49935	4,77	1,50346	4,81	146,3	29,34	29,06	166,2
1,3-Диэтилбензол	181,10	0,053	0,86394	8,04	1,49146	4,80	1,49552	4,85	144,2	29,34	29,11	166,9
1,4-Диэтилбензол	183,75	0,054	0,86196	7,94	1,49075	4,76	1,49483	4,80	145,0	29,54	29,31	168,2
n-Децилбензол	297,89	0,063	0,85553	7,20	1,47986	4,16	1,48313	4,20	117,2	24,42	24,26	137,0
α-Метилнафталин	244,68	0,060	1,02031	7,27	1,60940	4,7	1,61755	4,8	301,8	49,52	48,7	295,8

* Для линии d гелия.

Б. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

Название	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta p}$	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{dt} \cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$	Δ_{FC}^{15}
	при 760 мм рт. ст.								
Иодистый метил	42,5	0,036	2,2790	27,9	1,5257	6,5	1,5312 *	6,5 *	183,3
Иодистый метилен	—	—	3,3212	26,8	1,7310	6,1	1,7411	6,4	275,8
Хлороформ	61,2	0,038	1,4891	18,6	1,4430	5,8	1,4456	5,9	90,4
Бромформ	149,5	0,049	2,8905	25,9	1,5924	5,6	1,5977	5,7	181,5
Четыреххлористый углерод	76,75	0,044	1,5939	19,9	1,4574	5,4	1,4603	5,5	96,5
Бромистый этил	38,4	0,036	1,4606	20,3	1,4220	5,5	1,4248	5,6	95,0
Иодистый этил	72,3	0,040	1,9358	22,5	1,5090	6,2	1,5137	6,3	165,7
Хлористый этилен	83,5	0,045	1,2528	14,5	1,4427	5,0	1,4450	5,1	85,8
Бромистый этилен	131,65	0,048	2,1806	20,9	1,5345	5,8	1,5387	5,8	142,5
1,1-Дихлорэтан	57,30	0,042	1,1757	15,6	1,4148	5,2	1,4171	5,3	82,0
1,1,1-Трихлорэтан	74,00	0,044	1,3376	16,6	1,4358	5,1	1,4384 *	5,2	87,9
1,1,2-Трихлорэтан	113,5	0,044	1,4398	15,3	1,4686	5,3	1,4715 *	5,3	87,5
Хлористый пропил	46,6	0,037	0,8923	12,3	1,3866	5,2	1,3887 *	5,4	72,1
Хлористый изопропил	34,8	0,034	0,8616	12,6	1,3762	5,5	1,3783	5,6	72,0
Бромистый пропил	71,0	0,034	1,3514	16,6	1,4318	5,2	1,4344	5,2	94,4
Бромистый изопропил	59,4	0,037	1,3139	16,7	1,4229	5,6	1,4256	5,7	95,4
Хлористый бутил	78,5	0,041	0,8865	10,9	1,4003	5,0	1,4024 *	5,1	70,2
Хлористый изобутил	68,8	0,042	0,8775	11,1	1,3962	5,2	1,3984	5,2	72,5
Хлористый <i>трет</i> -бутил	50,7	0,036	0,8414	12,0	1,3830	5,2	1,3852 *	5,2	73,2
Бромистый бутил	101,6	0,051	1,2757	14,5	1,4369	5,0	1,4398	5,0	93,5
Хлорбензол	132,0	0,049	1,1063	10,8	1,5197	5,4	1,5248	5,4	172,3
Бромбензол	156,1	0,053	1,4950	13,5	1,5546	4,8	1,5601	4,9	193,6

Иодбензол	188,4	0,057	1,8307	15,2	1,6129	5,3	1,6202 *	5,5	253,9
α -Хлорнафталин	259,3	—	—	7,7	1,6248	—	1,6332	—	—
α -Бромнафталин (т. пл. 6,2 °С)	281,2	—	1,4834	10,1	1,6494	4,4	1,6582	4,4	325,5 (20°)

В. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Метиловый спирт	64,6	0,035	0,7915	9,3	1,3270	4,0	1,3286	3,9	54,9
Этиловый спирт	78,3	0,033	0,7894	8,5	—	—	1,3613	4,0	—
Пропиловый спирт	97,2	0,038	0,8035	7,9	1,3832	3,7	1,3854	3,8	67,7
Изопропиловый спирт	82,4	0,034	0,7851	8,2	—	3,4	1,3773	3,9	—
Бутиловый спирт	117,9	0,037	0,8096	7,5	1,3972	3,9	1,3993	3,9	69,9
Изобутиловый спирт	108,0	0,035	0,8020	7,6	1,3938	3,8	1,3958	3,9	70,1
втор-Бутиловый спирт	99,5	0,040	0,8069	7,9	1,3950	4,6	1,3970	4,9	70,4
<i>n</i> -Амиловый спирт	138,25	0,037	0,8148	7,1	1,4078	3,6	1,4099	3,5	71,9
Изоамиловый спирт	132,0	0,030	0,8092	7,4	1,4045	3,7	1,4068 *	3,7	71,9
трет-Амиловый спирт	102,35	0,037	0,8089	9,1	1,4026	4,2	1,4073 *	4,3	65,8
Циклогентанол	140,85	0,041	0,9469	7,8	1,4506	4,6	1,4529 *	4,7	80,4
Циклогексанол	161,10	0,045	0,9489	7,7	1,4606	3,8	1,4630	3,8	81,7
Аллиловый спирт	97,0	0,040	0,8508	8,7	1,4097	4,1	1,4125 *	4,1	96,6
Этиленгликоль	197,8	0,050	1,1136	7,0	1,4296	2,6	1,4318	2,6	73,9
Глицерин	290,5	—	1,2613	6,2	1,4721	2,2	1,4744	2,2	80,7
Диэтиловый эфир	34,6	0,036	0,7135	11,5	1,3510	5,6	1,3528	5,6	62,4
Ацетон	56,2	0,039	0,7905	11,1	1,3571	5,0	1,3591	4,9	67,5
Диэтилкетон	102,0	0,038	0,8143	9,6	1,3905	4,5	1,3927 *	4,5	71,1
Метилэтилкетон	79,0	0,038	0,7991	10,3	1,3769	4,7	1,3790	4,8	70,1
Ацетальдегид	20,16	0,035	0,7780	13,3	—	—	1,3311	5,6	—
Пропионовый альдегид	47,93	0,038	0,7970	11,7	—	—	1,3619	5,2	—
<i>n</i> -Масляный альдегид	74,78	0,041	0,8016	10,4	—	—	1,3791	5,0	—

* Для линии d гелия.

Название	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta p}$	d_4^{20}	$\frac{-\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$	n_D^{20}	$\frac{-\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$	Δ_{FC}^{15}
	при 760 мм рт. ст.						
Уксусный ангидрид	140,0	—	1,0810	12,0	1,3881	3,9	71,6
Муравьиная кислота (т. пл. 8,4 °C)	100,7	0,040	1,2203	12,4	1,3695	3,8	71,0
Уксусная кислота (т. пл. 16,6 °C)	118,2	0,042	1,0493	11,2	1,3698	3,7	68,6
Прожированная кислота	141,3	0,043	0,9933	10,8	1,3846	3,8	69,7
Масляная кислота	164,0	0,045	0,9579	9,9	1,3959	4,2	70,7
Изомасляная кислота	154,7	0,046	0,9479	10,1	1,3913	4,0	70,6
Валериановая кислота	186,3	0,047	0,9392	9,0	1,4061	4,2	73,5
Изовалериановая кислота	176,5	0,046	0,9262	9,1	1,4010	4,1	75,1
Этилформиат	54,2	0,037	0,9225	12,9	1,3583	4,4	63,8
Этилацетат	77,1	0,041	0,9006	12,0	1,3707	4,8	65,6
Метилацетат	57,00	0,032	0,9338	12,9	1,3596	4,7	61,4
Бутилацетат	126,52	0,046	0,8813	10,1	1,3921	4,6	68,3
Амилацетат	149,55	0,044	0,8771	9,6	1,4006	3,8	71,5
Этилоксалат	185,4	0,052	1,0785	11,6	1,4081	1	75,0
Диэтилфталат	289,5	—	1,1184	8,8	1,4979	4,1	149,0
Бензиловый спирт	205,4	0,050	1,04535	7,7	1,5358	4,0	172,5
Ацетофенон (т. пл. 19,6 °C)	202,0	0,055	1,02810	8,6	1,5285	4,5	200,5
Этилбензоат	212,4	0,057	1,0465	9,3	1,5010	3,9	163,5

Г. АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ										
Циклопентанон	130,6	0,048	0,9487	9,7	1,4348	4,0	1,4372 *	4,2	81,9	
Циклогексанон	155,7	0,048	0,9465	8,9	1,4478	3,6	1,4502	3,7	86,2	
Диоксан (т. пл. 11,8 °C) . . .	101,4	0,043	1,03361	11,3	1,4202	4,2	1,4223	4,3	73,3	
Триэтиламин	89,35	0,042	0,72805	9,0	1,3986	5,4	1,4010	5,4	83,6	
Ацетонитрил	81,6	0,040	0,7820	10,8	1,3422	4,6	1,3437	4,6	57,9	
Анилин (т. пл. 6,1 °C)	184,4	0,051	1,0218	8,6	1,5792	5,1	1,5861	5,2	250,7	
Метиланилин	196,2	0,053	0,9862	8,0	1,5641	5,2	1,5710	5,3	250,5	
Диметиланилин (т. пл. 2,45 °C)	194,1	0,053	0,9561	8,05	1,5516	4,8	1,5583	5,0	246,2	
Этиламин	205,5	—	0,9618	8,1	1,5499	—	1,5559	—	—	
Диэтиламин	217,7	—	0,9348	—	1,5361	—	1,5421	—	—	
Морфолин	128,94	0,045	1,0002	9,5	1,4522	4,9	1,4574 *	4,6	88,3	
Бензонитрил	191,1	0,047	1,0051	8,8	1,5229	4,8	1,5284	4,8	193,5	
Пиррол	129,8	—	0,96985	8,52	1,50569	4,69	1,51015	4,72	157,8 (20°)	
Пиридин	115,3	0,045	0,98310	10,09	1,50556	5,51	1,51020	5,50	166,5	
α-Пиколин	129,4	0,047	0,94432	9,29	1,49657	5,19	1,50101	5,20	—	
β-Пиколин	144,1	0,049	0,95658	9,22	1,50232	—	1,50682	—	161,3 (20°)	
γ-Пиколин	145,4	0,049	0,95478	9,17	1,50144	—	1,50584	—	157,6 (20°)	
2,6-Лутидин	144,0	0,048	0,92257	9,02	1,49334	—	1,49767	—	156,1 (20°)	
Хинолин	237,1	0,057	1,0937	7,95	1,6193	—	1,6269	4,8	—	
Пирролидин	86,5	—	0,85859	9,61	1,44045	5,32	1,44283	5,30	83,8 (20°)	
Пиперидин	106,4	0,044	0,8613	9,2	1,4501	4,7	1,4529	4,8	92,6	
Нитрометан	101,2	0,045	1,1380	13,5	1,3793	4,2	1,3820	4,2	91,3	
Нитробензол (т. пл. 5,7 °C) .	210,8	0,048	1,2034	9,9	1,5455	4,6	1,5524	4,6	254,0	

* Для линий d гелия.

Д. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Название	Т. кип. при 760 мм рт. ст.	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta p}$ при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta p} \cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t} \cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$	Δ_{FC}^{20}	ω_{FC}^{20}	ω_{FCD}^{20}	δ_{FC}^{20}
Сероуглерод	46,25	0,042	1,2631	14,9	1,6182	7,7	1,6277	7,8	341,4	55,22	54,39	270,3
Этилкаптан	35,0	—	0,83914	11,96	1,42810	6,48	1,43105	6,52	102,6	23,97	23,80	122,3
Изопропилмеркаптан	52,6	—	0,81431	11,19	1,42277	6,17	1,42554	6,27	97,1	22,97	22,81	119,2
n-Бутилмеркаптан	98,4	—	0,84161	9,64	1,44022	5,74	1,44298	5,48	96,0	21,81	21,67	114,1
втор-Бутилмеркаптан	85,0	—	0,82988	10,12	1,43399	5,51	1,43673	5,59	94,5	21,77	21,64	113,9
трет-Бутилмеркаптан	64,2	—	0,80020	10,91	1,42046	6,35	1,42046	6,23	94,5	22,48	22,33	118,1
n-Амилмеркаптан	126,5	—	0,84209	8,92	1,44420	5,08	1,44692	5,12	94,0	21,16	21,03	111,6
Диметилсульфид	37,4	—	0,84825	11,91	1,43249	6,42	1,43547	6,47	93,7	21,67	21,52	122,3
Метилэтилсульфид	66,7	—	0,84221	10,76	1,43747	5,94	1,44035	5,98	101,2	23,13	22,98	120,2
Метилпропилсульфид	95,6	—	0,84236	9,91	1,44158	5,49	1,44435	5,47	97,1	21,99	21,85	115,3
Метилизопренилсульфид	84,8	—	0,82990	10,12	1,43631	5,56	1,43914	5,60	97,7	22,39	22,25	117,7
Диэтилсульфид	92,1	0,040	0,83623	9,98	1,44015	5,62	1,44298	5,64	98,3	22,33	22,19	117,5
Триметилсульфид	95,0	—	1,02000	10,33	1,50660	5,67	1,51020	5,78	126,2	24,91	24,74	123,7
Тетрагидротиофен	120,9	—	0,99869	9,41	1,50154	5,20	1,50483	5,21	114,1	22,75	22,60	111,2
Пентаметиленсульфид	141,8	—	0,98557	9,24	1,50358	5,08	1,50684	5,11	112,6	22,36	22,22	114,2
Диметилдисульфид	109,6	—	1,06250	11,12	1,52163	5,88	1,52592	5,94	152,0	29,14	28,90	143,1
Диэтилдисульфид	152,6	—	0,99311	9,79	1,50354	5,28	1,50731	5,33	132,6	26,33	26,14	133,5
Тиофен	84,1	0,043	1,06485	11,76	1,52403	6,25	1,52890	6,33	173,2	33,05	32,75	162,6
2-Метилтиофен	112,5	—	1,01965	10,74	1,51570	5,82	1,52035	5,84	164,8	31,96	31,67	161,6
3-Метилтиофен	115,4	—	1,02183	10,47	1,51585	5,78	1,52042	5,87	162,5	31,50	31,22	159,0

Таблица V

Абсолютные показатели преломления некоторых газов
и паров при нормальных условиях

Газ	$(N_e - 1) \cdot 10^6$	Газ	$(N_e - 1) \cdot 10^6$
Азот	299,14	Иодистый водород . .	925,8
Аммиак	379	Кислород	272,27
Аргон	283,14	Криптон	428,7
Ацетилен	600,7	Ксенон	706
Ацетон	1096,0	Метан	443,3
Бензол	1835	Неон	67,25
Бром	1185	Окись азота	295
Бромистый водород	614,9	Окись углерода	336
Водяной пар	256,9	Озон	520
Воздух (сухой)	292,9	Ртутный пар	940
Водород	140,18	Сернистый газ	664
Гелий	34,9	Сероводород	644
Двуокись углерода	450,6	Хлор	784
Дейтерий	137,9	Хлористый водород . .	448,0
Дициан	854	Этан	764,8
Закись азота	510	Этиловый эфир	1509,0

Таблица VI Показатели преломления n_D^{20} водных растворов органических жидкостей *

Растворенное вещество	Концентрация раствора, вес. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Метиловый спирт [10]	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419	1,3424	1,3417	1,3401	1,3374	1,3335	1,3286
Этиловый спирт [10]	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580	1,3612	1,3633	1,3646	1,3649	1,3642	1,3613
Пропиловый спирт [10]	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639	1,3691	1,3740	1,3780	1,3814	1,4842	1,3854
Изопропиловый спирт [10]	1,3421	1,3512	1,3588	1,3640	1,3684	1,3719	1,3746	1,3766	1,3777	1,3773
Этиленгликоль [11]	1,3424	1,3524	1,3625	1,3728	1,3831	1,3934	1,4034	1,4132	1,4226	1,4319
Триэтиленгликоль [12]	1,3449	1,3572	1,3705	1,3837	1,3970	1,4103	1,4226	1,4345	1,4453	1,4558
Дипропиленгликоль [12]	1,3452	1,3578	1,3709	1,3836	1,3962	1,4071	1,4171	1,4263	1,4343	1,4407
Гексилэтиленгликоль [12]	1,3458	1,3589	1,3717	1,3833	1,3937	1,4032	1,4118	1,4190	1,4248	1,4275
Монометиловый эфир этиленгликоля [13] **	1,3418	1,3507	1,3603	1,3694	1,3775	1,3846	1,3908	1,3956	1,3994	1,4021
Моноэтиловый эфир этиленгликоля [13] **	1,3432	1,3530	1,3644	1,3742	1,3825	1,3899	1,3962	1,4011	1,4049	1,4077
Монобутиловый эфир этиленгликоля [13] **	1,3446	1,3551	1,3647	1,3743	1,3829	1,3929	1,4000	1,4078	1,4144	1,4193
Монометиловый эфир диэтиленгликоля [14] **	1,3436	1,3545	1,3658	1,3770	1,3879	1,3977	1,4067	1,4145	1,4210	1,4265
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля [14] **	1,3439	1,3553	1,3668	1,3785	1,3892	1,3992	1,4084	1,4166	1,4235	1,4295
Монобутиловый эфир диэтиленгликоля [14] **	1,3454	1,3575	1,3689	1,3797	1,3904	1,4006	1,4099	1,4188	1,4262	1,4320
Глицерин [15]	1,3448	1,3575	1,3707	1,3841	1,3981	1,4130	1,4279	1,4429	1,4584	1,4740
Ацетон [20] **	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624	1,3644	1,3654	1,3648	1,3625	1,3586
Уксусная кислота [21]**	1,3402	1,3473	1,3540	1,3599	1,3655	1,3702	1,3740	1,3769	1,3772	1,3719
Моноэтаноламин [22] **	1,3452	1,3578	1,3710	1,3857	1,3974	1,4106	1,4232	1,4347	1,4445	1,4540
Диэтаноламин [22] **	1,3468	1,3610	1,3756	1,3908	1,4062	1,4217	1,4367	1,4516	1,4646	1,4777
Триэтаноламин [22] **	1,3476	1,3625	1,3781	1,3942	1,4108	1,4274	1,4436	1,4586	1,4724	1,4851
Гидразин [23] **	1,3487	1,3647	1,3804	1,3963	1,4116	1,4261	1,4400	1,4510	1,4613	1,4700

* По двойным смесям углеводородов см. сводку [25]; n_D^{20} смесей для испытания ректификационных колонок см. [26].

** Интерполировано на целочисленные значения концентрации.

Таблица VII

Показатели преломления водных растворов сахарозы

(Международная шкала 1936 г.)

Лежащая в основе шкал рефрактометров-сахариметров «Международная шкала 1936 г.» построена на данных Шенрока—Ландта (1933) для концентраций до 24%, данных Шенрока (1911) до 66% и Мейна (1906) от 70 до 85%. По новейшим исследованиям [16], истинные значения больше на $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ в области средних концентраций ($\sim 40\%$) сахарозы. Математическая обработка экспериментальных данных и точные расчетные формулы, рекомендуемые для замены международной шкалы, даются в статьях [17] и [18]. Точные данные для растворов D-глюкозы см. [19].

Содержа- ние сахарозы, вес. %	n_D^{20}	Содержа- ние сахарозы, вес. %	n_D^{20}	Содержа- ние сахарозы, вес. %	n_D^{20}	Содержа- ние сахарозы, вес. %	n_D^{20}
0	1,33299	22	1,36719	44	1,4076	66	1,4555
1	1,33443	23	1,36888	45	1,4096	67	1,4579
2	1,33588	24	1,37059	46	1,4117	68	1,4603
3	1,33733	25	1,3723	47	1,4137	69	1,4627
4	1,33880	26	1,3740	48	1,4158	70	1,4651
5	1,34027	27	1,3758	49	1,4179	71	1,4676
6	1,34176	28	1,3775	50	1,4200	72	1,4700
7	1,34326	29	1,3793	51	1,4221	73	1,4725
8	1,34477	30	1,3811	52	1,4242	74	1,4749
9	1,34629	31	1,3829	53	1,4264	75	1,4774
10	1,34783	32	1,3847	54	1,4285	76	1,4799
11	1,34937	33	1,3865	55	1,4307	77	1,4825
12	1,35093	34	1,3883	56	1,4329	78	1,4850
13	1,35250	35	1,3902	57	1,4351	79	1,4876
14	1,35408	36	1,3920	58	1,4373	80	1,4901
15	1,35567	37	1,3939	59	1,4396	81	1,4927
16	1,35728	38	1,3958	60	1,4418	82	1,4954
17	1,35890	39	1,3978	61	1,4441	83	1,4980
18	1,36053	40	1,3997	62	1,4464	84	1,5007
19	1,36218	41	1,4016	63	1,4486	85	1,5033
20	1,36384	42	1,4036	64	1,4509		
21	1,36551	43	1,4056	65	1,4532		

Таблица VIII Показатели преломления $n_D^{17.5}$ водных растворов кислот, солей и оснований
(Вагнер [24])

Растворенное вещество	Концентрация, г вещества в 100 мл раствора						
	2	4	6	8	10	15	20
CaCl_2	1,33788	1,34251	1,34703	1,35151	1,35589	1,36652	—
HCl	1,33779	1,34227	1,34669	1,35102	1,35528	1,36565	—
HNO_3	1,33572	1,33816	1,34058	1,34298	1,34538	1,35144	1,35732
H_2SO_4	1,33572	1,33801	1,34023	1,34245	1,34465	1,34999	1,35513
H_3PO_4	1,33509	1,33688	1,33860	1,34031	1,34203	1,34616	1,35032
KCl	1,33589	1,33848	1,34106	1,34355	1,34598	1,35199	1,35778
KNO_3	1,33508	1,33693	1,33872	1,34042	1,34212	1,34624	1,35029
KOH	1,33719	1,34101	1,34465	1,34803	1,35151	1,35921	1,36658
K_2CO_3	1,33664	1,33991	1,33308	1,34612	1,34907	1,35605	1,36262
NH_3	1,33416	1,33519	1,33631	1,33746	1,33865	1,34182	1,34531
NH_4Cl	1,33709	1,34088	1,34459	1,34823	1,35181	1,36060	—
NaCl	1,33667	1,34002	1,34332	1,34651	1,34963	1,35721	1,36446
NaNO_3	1,33541	1,33760	1,33974	1,34186	1,34393	1,37882	1,35353
NaOH	1,33866	1,34388	1,34877	1,35334	1,35755	1,36773	—
Na_2CO_3	1,33762	1,34172	1,34563	1,33945	1,35312	1,36159	—

Таблица IX

Атомные рефракции и дисперсии важнейших элементов
в органических соединениях

(Эйзенлор [24])

Атомы, атомные группы и особенности структуры	Символ	n_D	D	n_D	n_D	$n_D - n_A$	$n_D - n_A$
Группа CH_2	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Углерод	C	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Водород	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Кислород:							
в OH	O'	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
в эфирах *	$\text{O}^<$	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
в CO	O''	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Хлор	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Бром	Br	8,803	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Иод	I	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Двойная связь $\text{C}=\text{C}$	$ =$	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$	$ \equiv$	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Азот:							
в первичных аминах	$\text{H}_2\text{N}^{\text{C}}$	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
во вторичных аминах	$\text{H}_\text{N}(\text{C})_2$	2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
в третичных аминах	N^{C_3}	2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
в имидах (тре- тичных)	$\text{C}-\text{N}=\text{C}$	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
в нитрилах ** . .	$\text{N}\equiv\text{C}$	3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

* А также в α -окисях, причем на трехчленный окисный цикл никакого инкремента не вносится.

** Значения атомной рефракции азота в имидах и нитрилах включают инкременты для двойной и тройной связей углерод—азот.

Таблица X

Дополнительные данные к системе атомных рефракций
Эйзенлора

Атомы, атомные группы и особенности структуры	R_D
3-членное углеродное кольцо [27]	0,71
4-членное углеродное кольцо	0,48 [27]
8—15-членные углеродные кольца [30]	0,60 [28 *, 29]
Тройная связь ($C \equiv C$)	—0,55
Кислород в перекисях [34]	2,20—3,66 **
Фтор [35]	2,19 ^{3*}
Фтор в перфторуглеродах [36]	0,997
Хлор в хлорангидридах [37]	1,24
Хлор в эфирах α -, β - и γ -хлоркарбоновых кислот [38]	6,336
Бром в бромангидридах [39]	6,55—6,81
Нитрильная группа $-CN$ [40]	9,598
Изонитрильная группа $-NC$ [40]	5,415
Азидогруппа $-N_3$ [41]	6,136
Азоксигруппа $-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad O \end{array} -N-$ в алифатических соединениях [42]	9,09
	7,65
Нитрогруппа $-NO_2$ в алифатических соединениях [43]:	
в первичных нитропарафинах	6,718
во вторичных нитропарафинах	6,618
в нитрохлоралканах	6,672
в нитрофторалканах	7,536
в 1-нитробромалканах	6,663
в 2-нитробромалканах	6,331
в нитроспиртах	6,656
в нитрокетонах	6,866
в нитроальдегидах	6,781
в α -нитро- α -олефинах	7,701
в β -нитро- β -олефинах	7,421
в β -нитро- α -олефинах	6,743
в α -нитро- β -олефинах	6,708
Азот [44]:	
в оксидах и их эфирах ($O=N=C$)	3,901
в алкилиденаминах ($C=N=C$)	4,10
в иминоэфирах ($H=N=C$)	3,05
в гидразонах ($N=N=C$)	3,46
во вторичных амидах и третичных формамидах [45]	2,75
в третичных амидах (кроме формаимидов) [45]	2,51
в уретанах ($N-COOR$)	2,32
в амидах фосфорной и пиррофосфорной кислот [46]	2,4

* Для углеводородов спироструктуры.

** В зависимости от строения углеродного скелета — см. [31—33].

3* Указанное значение приписывают одному из кислородных атомов перекисной группы, а для второго употребляют рефракцию спиртового кислорода (для гидроперекисей) или эфирного (для диалкилперекисей).

Атомы, атомные группы и особенности структуры	R_D
Фосфор:	
в триалкилфосфинах [47]	9,14
в диалкиларилфосфинах [47]	9,8—10,4
в эфирах и эфирогалогенангидридах * фосфористой кислоты [48]	7,04
в эфирах и эфирогалогенангидридах * фосфорной кислоты [48]	3,75 **
в эфирах и галогенангидридах * алкилфосфиновых кислот [48]	4,27
в эфирах фенилфосфиновой кислоты [49]	4,89
в эфирах <i>n</i> -толил- и <i>m</i> -галогенфенилфосфиновых кислот [49]	5,39
в эфирах алкилфенилфосфиновых кислот [50]	5,34
в $C_6H_5PH(O)OR$ [50]	5,60
в $CH_3C_6H_4PH(O)OR$ [50]	6,10
в эфирах диалкилфосфиновых кислот $R_2P(O)OR$ [51]	4,79
в эфирах алкилфосфинистых кислот $RP(OR)_2$ [51]	7,74
в эфирах диалкилфосфинистых кислот R_2POR [51]	8,44
в эфирах и хлорангидридах фенилфосфинистых кислот [53]	8,87
в эфирах нафтилфосфинистой кислоты [53]	11,07
Мышьяк [54]:	
в триалкиларсинах	11,55
в триалкиларсенитах	9,52
в триалкиларсенатах	6,97
в эфирах бутиларсинистой кислоты [55]	10,42
в эфирах диалкиларсиновых кислот [56]	8,19
Сера [57]:	
в меркаптанах	7,81
в тиофенолах	8,56
в алкилсульфидах	8,00
в алкилтиоцианатах	8,13
в алкиларсилсульфидах	9,20

* Для галогена в хлор- и бромангидридах фосфористой, фосфорной и алкилфосфиновых кислот принимаются значения атомной рефракции галогена в галогенангидридах карбоновых кислот, а для кислорода в $P \rightarrow O$ — значения карбонильного кислорода.

** Атомная рефракция фосфатного фосфора может быть также использована для вычисления молекулярной рефракции тетраалкилпирофосфатов $(RO)_2P(O)OP(O)(OR)_2$ [52].

Атомы, атомные группы и особенности структуры	R_D
Сера (<i>прод.</i>)	
в тиофенах	7,26
в дисульфидах	7,92
в тиокетонах	9,7
Группа S_2 в ди- и триалкилфосфатах [58] и в ксантогена- тах	18,78
Группа S_3 в тиокарбонатах	28,02
Группа S_3 в S-алкилтио-О,О-диалкилдитиофосфатах (RO) $_2$ P(S) S_2 R [59]	27,7
Группа S_4 в тетрасульфидах	34,92
Группа SO в алкилсульфоксидах	9,07
Группа SO $_2$ в алкилсульфонах	8,87
Группа SO $_2$ в алкилсульфинатах	11,05
Группа SO $_3$ в алкилсульфонатах	10,35
Группа SO $_3$ в сульфитах	11,13
Группа SO $_4$ в сульфатах	11,18
Группа SO $_3$ Cl в сульфонилахлоридах	15,4
Группа SO $_3$ Cl в хлорсульфонатах	16,37
Группа TiO $_4$ в алкилортотитанатах [60]	20,63
Металлы в <i>n</i> -алкильных производных [61]:	
ртуть	12,84
олово	13,84
свинец	18,33
Бор [62]	3—7 *
Группа P $_3$ N $_3$ в (PN) $_3$ (R ^F CH $_2$ O) $_6$ - x Cl $_x$ [100]	25,23

* Сильные колебания в зависимости от структуры. См. также [63].

Таблица XI

Атомные и групповые рефракции

(Фогель [64, 65])

Атомы и атомные группы	R_C	R_D	R_F
CH_2	4,624	4,647	4,695
H в CH_2	1,026	1,028	1,043
C в CH_2	2,572	2,591	2,601
O в эфирах	1,753	1,764	1,786
O в ацеталях	1,603	1,607	1,618
CO в кетонах	4,579	4,601	4,654
CHO в альдегидах [66]	5,15	5,16	5,28
COO в сложных эфирах	6,173	6,200	6,261
OH в спиртах	2,536	2,546	2,570
COOH	7,191	7,226	7,308
Cl	5,821	5,844	5,918
Br	8,681	8,741	8,892
I	13,825	13,954	14,310
F	0,81	0,81	0,79
NH_2 в первичных алифатических аминах	4,414	4,438	4,507
NH во вторичных алифатических аминах	3,572	3,610	3,667
NH во вторичных ароматических аминах	4,548	4,678	5,00
N в третичных алифатических аминах	2,698	2,744	2,820
N в третичных ароматических аминах	4,085	4,243	4,675
NO (нитрозо)	5,130	5,200	5,397
ONO (нитрит)	7,187	7,237	7,377
NO ₂ (нитро)	6,662	6,713	6,823
N—NO (нитрозамино)	7,748	7,850	8,100
N—NH ₂ в диалкилгидразинах	7,285	7,350	7,483
=N—N= в алифатических кетазинах	8,065	8,205	8,530
—N=N— в диалкилазодиформиатах	5,890	5,950	—
=N—OH в альдоксимах	6,400	6,450	6,546
=N—OH в кетоксимах	6,316	6,390	6,522
=N—O— в эфирах кетоксимов	5,710	5,792	5,921
NF ₂ [67]	—	5,27	—
S в сульфидах	7,852	7,921	8,081
S ₂ в дисульфидах	15,914	16,054	16,410
SH в тиолах	8,691	8,757	8,919
CS в ксантатах	12,84	13,07	13,67

Атомы и атомные группы	R_C	R_D	R_F
SCN в тиоцианатах	13,313	13,400	13,603
NCS в изотиоцианатах	15,445	15,615	15,980
Двойная связь C=C	1,545	1,575	1,672
Тройная связь C≡C (концевая)	1,959	1,977 *	2,061
CN (в нитрилах)	5,431	5,459	5,513
3-членное углеродное кольцо **	0,592	0,614	0,656
4-членное углеродное кольцо	0,303	0,317	0,332
5-членное углеродное кольцо	—0,19	—0,19	—0,19
6-членное углеродное кольцо	—0,15	—0,15	—0,16
CO ₃ (карбонаты)	7,662	7,696	7,754
SO ₃ (сульфиты)	11,273	11,338	11,468
NO ₃ (нитраты)	8,973	9,030	9,170
SO ₄ (сульфаты)	11,050	11,090	11,153
PO ₄ (ортофосфаты)	10,738	10,769	10,821
CH ₃	5,636	5,653	5,719
C ₂ H ₅	10,260	10,300	10,414
n-C ₃ H ₇	14,895	14,965	15,125
изо-C ₃ H ₇	14,905	14,975	15,145
n-C ₄ H ₉	19,500	19,585	19,800
изо-C ₄ H ₉	19,530	19,620	19,840
втор-C ₄ H ₉	19,330	19,420	19,625
n-C ₅ H ₁₁	24,140	24,250	24,515
изо-C ₅ H ₁₁ из синтетического спирта	24,095	24,195	24,460
изо-C ₅ H ₁₁ из спирта брожения	24,170	24,280	24,540
n-C ₆ H ₁₃	28,725	28,855	29,160
n-C ₇ H ₁₅	33,395	33,550	33,905
n-C ₈ H ₁₇	37,960	38,135	38,535
C ₃ H ₅ (аллил)	14,425	14,520	14,745
C ₆ H ₅ (фенил)	25,136	25,359	25,906
C ₁₀ H ₇ (1-нафтил) [68]	41,32	41,78	43,22
C ₁₀ H ₇ (2-нафтил) [68]	41,63	42,11	43,66
C ₅ H ₄ N (пиридил в алкилпиридинах) [66]	22,59	22,77	23,32
C ₄ H ₃ S (2-тиенил) [69]	22,86	23,00	23,53
>N—SO ₂ N< в сульфодиамидах	—	12,18	—
>N—SO ₂ —O— в эфирах алкиламидосерной кислоты [70]	—	12,09	—
CF ₃ } в перфторуглеводородах [71]	—	6,26	—
CF ₂ }	—	4,894	—
CF }	—	3,626	—

* Для неконцевой $R_D = 2,35$.

** Инкремент трехчленного кольца заметно колеблется в зависимости от структуры молекулы [72].

Таблица XII

Рефракции связей

(Фогель и др. [65, 73] с дополнениями и исправлениями)

Связь	Рефракция связи для линии		
	C	D	F
C—H	1,669	1,676	1,693
C—C	1,286	1,296	1,301
C=C	4,12	4,17	4,28
C≡C (концевая) [74]	5,80	5,82	6,00
C≡C (неконцевая)*	—	6,24	—
C—C в циклопропановом кольце	1,48	1,49	1,52
C—C в циклобутановом кольце	1,36	1,37	1,38
C—C в циклопентановом кольце	1,25	1,26	1,26
C—C в циклогексановом кольце	1,26	1,27	1,28
C _{ар} —C _{ар}	2,660	2,688	2,760
C—F*	1,45	1,44	1,44
C—Cl	6,48	6,51	6,58
C—Br	9,32	9,33	9,54
C—I	14,47	14,61	14,96
C—O в эфирах	1,53	1,54	1,55
C—O в ацеталах	1,45	1,46	1,47
C=O	3,30	3,32	3,36
C=O в метилкетонах	3,46	3,49	3,53
C—S	4,57	4,61	4,70
C=S	11,70	11,91	12,52
C—N**	1,55	1,57	1,59
C=N	3,69	3,76	3,82
C≡N	4,80	4,82	4,87
O—H в спиртах	1,65	1,66	1,67
O—H в кислотах	1,80	1,80	1,83
S—H	4,77	4,80	4,87
S—S	8,02	8,11 ^{3*}	8,28
S—O	4,88	4,94	5,03
S→O	—0,17	—0,20	—0,27
N—H	1,76	1,76	1,79
N—O	2,42	2,43	2,49
N→O	1,78	1,78	1,80
N=O	3,96	4,00	4,07
N—N	1,95	1,99	2,02
N=N	4,09	4,12	—
P—C [76]	3,69	3,71	3,84
P—O [76]	3,22	3,22	3,33
P→O ^{4*} [76]	—1,24	—1,26	—1,46
P—H [76]	4,23	4,24	4,33

* Предварительные данные.

** Для точного вычисления молекулярной рефракции амидов эти значения рефракций связей не пригодны — см. [45].

^{3*} В S-арилдитиофосфатах 9,36 [75].^{4*} В статьях Фогеля эта связь обозначена как P=O. О характере связей фосфор — кислород см. [77].

Связь	Рефрак- ция для линии D	Связь	Рефрак- ция для линии D
P—C [78]	3,73	Ge—H [90]	3,64
P—Cl [78]	8,73	Ge—D [90]	3,65
P—O [78]	3,07	Ge—Ge [90]	6,85
P—O в пентавалентных соединениях [79]	1,54	Pb—C	5,26
P—S [78]	7,55	Hg—C	7,21
P=S [80]	6,866	Sn—Салиф [91]	4,155 **
P—F [81]	3,563	Sn—C= (несопряженн.) [91]	3,986
P—Br [81]	11,641	Sn—C≡ (несопряженн.) [91]	3,639
P—N [81]	2,816	Sn—C= (сопряженн.) [91]	4,971
P—P в $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$ [82] . . .	7,95	Sn—C= (сопряженн.) [91]	4,954
P—P в $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ [83] . . .	6,68	Sn—Cар [91]	5,006
PIII—Cар в фосфинах [84]	4,40	Sn—H [92]	4,832
PIII—Cар в эфирах фос- финистых кислот [85] . . .	4,67	Sn—Cl	8,91
P—Cl в хлорангидридах фосфинистых кислот [85]	8,54	Sn—Br	12,00
As—Салиф [86]	4,51	Sn—I	17,92
As—Cар [86]	4,94	Sn—Sn	10,77
As—O в арсенитах [86] . .	3,91	Sn—O	3,84
As→O в арсенатах [87] . .	—0,26	B—Cалиф [93]	1,93
Si—Салиф	2,52	B—C [94]	1,89
Si—Cар	2,93	B—Cар [93]	2,76
Si—F	1,7	B—O [93]	1,61
Si—Cl	7,11	B—O—C [94]	3,16
Si—Br [88]	10,24	B—N	1,98 [93]
Si—Si	5,89		1,91 [103]
Si—O	1,80	B—S в $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{SR} \end{array}$ [93] . . .	5,59
Si—H	3,17	B—S в $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{SH} \end{array}$ [93] . . .	5,23
Si—S	6,14	B—Cl [93]	6,88
Si—N	2,16	B—Cl [94]	6,93
Si—N [89]	2,05—2,57*	B—H [95, 96]	2,75
Ge—Салиф [90]	3,00	Se—C [97]	6,07
Ge—Cар [90]	4,76	Al—C [98]	3,94
Ge—F [90]	2,22	Al—O [99]	2,15
Ge—Cl [90]	8,00	Al—N [98]	2,90
Ge—Br [90]	11,14	Zn—C [104] ^{3*}	5,4
Ge—I [90]	17,13	Cd—C [104]	7,2
Ge—O [90]	2,52	In—C [104]	5,9
Ge—S [90]	6,73	Te—C [104]	7,9
Ge—N [90]	2,14	Hg—C [104]	7,2
		Pb—C [104]	5,25
		Bi—C [104]	6,9
		Sb—C [104]	5,4
		Se—Se [104]	11,6
		Se—H [104]	6,5
		O—O [104]	2,27

* В зависимости от числа силильных и алкильных групп.

** Наблюдаются небольшие систематические различия между Sn—C_{перв} (4,04—4,13) и Sn—C_{втор} (4,19).^{3*} Из сводки Джилдеса [104], содержащей результаты расчетов рефракций 27 ковалентных связей на основе старых публикаций, приводятся только данные по элементоорганическим соединениям, не исследованным в более новых работах (после 1960 г.).

Таблица XIII Жидкости с высокими показателями преломления *

Название	n_D^{20}	n_C^{20}	Δ_{FC}^{20}
Водный раствор тетранатрийдиоксипентатиостанната	1,615	—	—
Иодбензол	1,6202	1,6129	253
Хинолин	1,6269	1,6193	310
α -Хлорнафталин	1,6332	1,6249	309
<i>сис</i> -Тетрабромэтан	1,6380	1,6326	—
α -Бромнафталин	1,6582	1,6494	325
α -Иоднафталин (при 14 °C)	1,7054	1,6955	375
Иодистый метилен	1,7411	1,7310	275
Иодистый метилен, насыщенный серой	1,78	—	—
Жидкость Туле (насыщенный водный раствор ртутноидистокалиевой соли) **	1,717	1,701	607
Жидкость Рорбаха — Сушина (насыщенный водный раствор ртутноидистобариевой соли) **.	1,793	1,775	736
Фенилдиинодарсин $C_6H_5AsI_2$	1,85	—	—
Монобромид селена Se_2Br_2	1,96	—	—
Раствор серы и As_2S_2 в $AsBr_3$ (1:1:3)	2,00	—	—
Жидкость Веста (смесь белого фосфора, серы и иодистого метилена в весовом отношении 8:1:1) ^{3*}	2,040	2,021	658
Раствор серы и As_2S_3 в $AsBr_3$ (1:7:12)	2,07	—	—
Раствор селена и As_2S_2 в $AsBr_3$ (1:1:3) [102]	2,11	—	—

* Подробную библиографию по соединениям и растворам с высокими показателями преломления см. [101].

** Ядовита.

^{3*} Весьма огнеопасна. Сохранять в темноте. В зависимости от чистоты исходных веществ имеет $n_D^{20}=2,01 \div 2,10$.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Значения функции $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$ для n от 1,200 до 1,999

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
1,20	1279	1285	1291	1297	1303	1309	1315	1322	1328	1334	
1,21	1340	1346	1352	1358	1364	1370	1376	1382	1388	1394	
1,22	1400	1406	1412	1418	1424	1430	1436	1442	1448	1454	
1,23	1460	1466	1472	1478	1484	1490	1496	1502	1508	1514	
1,24	1520	1526	1532	1537	1543	1549	1555	1561	1567	1573	
1,25	1579	1585	1591	1597	1603	1608	1614	1620	1626	1632	6
1,26	1638	1644	1650	1655	1661	1667	1673	1679	1685	1691	1 0,6
1,27	1696	1702	1708	1714	1720	1726	1731	1737	1743	1749	2 1,2
1,28	1755	1760	1766	1772	1778	1784	1789	1795	1801	1807	3 1,8
1,29	1912	1818	1824	1830	1835	1841	1847	1853	1858	1864	4 2,4
											5 3,0
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	6 3,6
1,31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	7 4,2
1,32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	8 4,8
1,33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	9 5,4
1,34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	
1,35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	5
1,36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	1 0,5
1,37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	2 1,0
1,38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	3 1,5
1,39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	4 2,0
											5 2,5
1,40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472	6 3,0
1,41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	7 3,5
1,42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	8 4,0
1,43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	9 4,5
1,44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	
1,45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	4
1,46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	1 0,4
1,47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	2 0,8
1,48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	3 1,2
1,49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	4 1,6
											5 2,0
1,50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986	6 2,4
1,51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	7 2,8
1,52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	8 3,2
1,53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	9 3,6
1,54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	
1,55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	
1,56	3234	3138	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	
1,57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	
1,58	3328	3333	3337	3342	3347	3351	3356	3361	3365	3370	
1,59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	

Значения функции $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
1,60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462	
1,61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508	
1,62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553	
1,63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598	
1,64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643	
1,65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687	5
1,66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731	1 0,5
1,67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775	2 1,0
1,68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818	3 1,5
1,69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861	4 2,0
1,70	3865	3869	3874	3878	3882	3886	3890	3895	3899	3903	5 2,5
1,71	3908	3912	3916	3920	3924	3929	3933	3937	3941	3945	6 3,0
1,72	3950	3954	3958	3962	3966	3971	3975	3979	3983	3987	7 3,5
1,73	3991	3996	4000	4004	4008	4012	4016	4021	4025	4029	8 4,0
1,74	4033	4037	4041	4045	4049	4054	4058	4062	4066	4070	9 4,5
1,75	4074	4078	4082	4086	4090	4094	4099	4103	4107	4111	4
1,76	4115	4119	4123	4127	4131	4135	4139	4143	4147	4151	1 0,4
1,77	4155	4159	4163	4167	4171	4175	4179	4183	4187	4191	2 0,8
1,78	4196	4199	4203	4207	4211	4215	4219	4223	4227	4231	3 1,2
1,79	4235	4239	4243	4247	4251	4255	4259	4263	4267	4271	4 1,6
1,80	4275	4279	4283	4287	4290	4294	4298	4302	4306	4310	5 2,0
1,81	4314	4318	4322	4326	4330	4333	4337	4341	4345	4349	6 2,4
1,82	4353	4357	4361	4364	4368	4372	4376	4380	4384	4388	7 2,8
1,83	4391	4395	4399	4403	4407	4410	4414	4418	4422	4426	8 3,2
1,84	4430	4433	4437	4441	4445	4449	4452	4456	4460	4464	9 3,6
1,85	4468	4471	4475	4479	4483	4486	4490	4494	4498	4501	3
1,86	4505	4509	4513	4516	4520	4524	4527	4531	4535	4539	1 0,3
1,87	4542	4546	4550	4554	4557	4561	4565	4568	4572	4576	2 0,6
1,88	4579	4583	4587	4590	4594	4598	4601	4605	4609	4612	3 0,9
1,89	4616	4620	4623	4627	4631	4634	4638	4641	4645	4649	4 1,2
1,90	4652	4656	4660	4663	4667	4670	4674	4678	4681	4685	5 1,5
1,91	4688	4692	4696	4699	4703	4706	4710	4714	4717	4721	6 1,8
1,92	4724	4728	4731	4735	4738	4742	4746	4749	4753	4756	7 2,1
1,93	4760	4763	4767	4770	4774	4777	4781	4784	4788	4791	8 2,4
1,94	4795	4798	4802	4805	4809	4812	4816	4819	4823	4826	9 2,7
1,95	4830	4833	4837	4840	4844	4847	4851	4854	4857	4861	
1,96	4864	4868	4871	4875	4878	4882	4885	4888	4892	4895	
1,97	4899	4902	4906	4909	4912	4916	4919	4923	4926	4929	
1,98	4933	4936	4940	4943	4946	4950	4953	4956	4960	4963	
1,99	4966	4970	4973	4977	4980	4983	4987	4990	4993	4997	

Значения функции $\frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \cdot 10^4$ для n от 1,300 до 1,699

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
1,30	5729	5725	5721	5718	5714	5710	5706	5703	5699	5695	
1,31	5692	5688	5684	5681	5677	5673	5670	5666	5662	5659	
1,32	5655	5651	5648	5644	5640	5636	5633	5629	5625	5622	
1,33	5618	5614	5610	5607	5603	5599	5596	5592	5588	5584	
1,34	5581	5577	5573	5570	5566	5562	5558	5555	5551	5547	
1,35	5544	5540	5536	5532	5529	5525	5521	5517	5514	5510	
1,36	5506	5503	5499	5495	5491	5488	5484	5480	5476	5473	
1,37	5469	5465	5461	5458	5454	5450	5446	5443	5439	5435	
1,38	5432	5428	5424	5420	5417	5413	5409	5405	5402	5398	
1,39	5394	5390	5387	5383	5379	5375	5372	5368	5364	5360	
1,40	5357	5353	5349	5345	5342	5338	5334	5330	5327	5323	4
1,41	5319	5315	5312	5308	5304	5300	5297	5293	5289	5285	1 0,4
1,42	5282	5278	5274	5270	5267	5263	5259	5255	5252	5248	2 0,8
1,43	5344	5240	5237	5233	5229	5225	5222	5218	5214	5210	3 1,2
1,44	5207	5203	5199	5195	5192	5188	5184	5180	5177	5173	4 1,6
1,45	5169	5165	5162	5158	5154	5150	5147	5143	5139	5136	5 2,0
1,46	5132	5128	5124	5121	5117	5113	5109	5106	5102	5098	6 2,4
1,47	5094	5091	5087	5083	5079	5076	5072	5068	5065	5061	7 2,8
1,48	5057	5053	5050	5046	5042	5038	5035	5031	5027	5024	8 3,2
1,49	5020	5016	5012	5009	5005	5001	4998	4994	4990	4986	9 3,6
1,50	4983	4979	4975	4972	4968	4964	4960	4957	4953	4949	
1,51	4946	4942	4938	4935	4931	4927	4923	4920	4916	4912	
1,52	4909	4905	4901	4898	4894	4890	4886	4883	4879	4875	
1,53	4872	4868	4864	4861	4857	4853	4850	4846	4842	4839	
1,54	4835	4831	4828	4824	4820	4817	4813	4809	4806	4802	
1,55	4798	4795	4791	4787	4784	4780	4776	4773	4769	4765	3
1,56	4762	4758	4754	4751	4747	4743	4740	4736	4733	4729	1 0,3
1,57	4725	4722	4718	4714	4711	4707	4703	4700	4696	4693	2 0,6
1,58	4689	4685	4682	4678	4674	4671	4667	4664	4660	4656	3 0,9
1,59	4653	4649	4646	4642	4638	4635	4631	4628	4624	4620	4 1,2
1,60	4617	4613	4610	4606	4602	4599	4595	4592	4588	4585	5 1,5
1,61	4581	4577	4574	4570	4567	4563	4559	4556	4552	4549	6 1,8
1,62	4545	4542	4538	4535	4531	4527	4524	4520	4517	4513	7 2,1
1,63	4509	4506	4503	4499	4495	4492	4488	4485	4481	4478	8 2,4
1,64	4474	4471	4467	4464	4460	4457	4453	4450	4446	4443	9 2,7
1,65	4439	4436	4432	4429	4425	4422	4418	4415	4411	4408	
1,66	4404	4401	4397	4394	4390	4387	4383	4380	4376	4373	
1,67	4369	4366	4362	4359	4355	4352	4348	4345	4341	4338	
1,68	4334	4331	4328	4324	4321	4317	4314	4310	4307	4303	
1,69	4300	4297	4293	4290	4286	4283	4279	4276	4272	4269	

Значения функции $\frac{3}{n^2 + 2} \cdot 10^4$ для n от 1,300 до 1,699

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорцио- нальные части
1,30	8130	8124	8119	8113	8107	8101	8096	8090	8084	8079	
1,31	8073	8067	8062	8056	8050	8045	8039	8033	8028	8022	
1,32	8016	8011	8005	7999	7994	7988	7982	7977	7971	7966	
1,33	7960	7954	7949	7943	7937	7932	7926	4921	7915	7909	
1,34	7904	7898	7893	7887	7882	7876	7870	7865	7859	7854	6
1,35	7848	7843	7837	7832	7826	7821	7815	7810	7804	7799	1 0,6
1,36	7793	7788	7782	7777	7771	7766	7760	7755	7749	7744	2 1,2
1,37	7738	7733	7727	7722	7716	7711	7705	7700	7695	7689	3 1,8
1,38	7684	7678	7673	7667	7662	7657	7651	7646	7640	7635	4 2,4
1,39	7630	7624	7619	7613	7608	7603	7597	7592	7586	7581	5 3,0
											6 3,6
1,40	7576	7570	7565	7560	7554	7549	7544	7538	7533	7528	7 4,2
1,41	7522	7517	7512	7506	7501	7496	7491	7485	7480	7475	8 4,8
1,42	7469	7464	7459	7454	7448	7443	7438	7433	7427	7422	9 5,4
1,43	7417	7412	7406	7401	7396	7391	7385	7380	7375	7370	
1,44	7364	7359	7354	7349	7344	7339	7333	7328	7323	7318	
1,45	7313	7307	7302	7297	7292	7287	7282	7277	7271	7266	5
1,46	7261	7256	7251	7246	7241	7236	7230	7225	7220	7215	1 0,5
1,47	7210	7205	7200	7195	7190	7185	7179	7174	7169	7164	2 1,0
1,48	7159	7154	7149	7144	7139	7134	7129	7124	7119	7114	3 1,5
1,49	7109	7104	7099	7094	7089	7084	7079	7074	7069	7064	4 2,0
											5 2,5
1,50	7059	7054	7049	7044	7039	7034	7029	7024	7019	7014	6 3,0
1,51	7009	7004	6999	6994	6989	6985	6980	6975	6970	6965	7 3,5
1,52	6960	6955	6950	6945	6940	6935	6931	6926	6921	6916	8 4,0
1,53	6911	6906	6901	6896	6892	6887	6882	6877	6872	6867	9 4,5
1,54	6862	6858	6853	6848	6843	6838	6834	6829	6824	6819	
1,55	6814	6810	6805	6800	6795	6790	6786	6781	6776	6771	
1,56	6767	6762	6757	6752	6747	6743	6738	6733	6729	6724	
1,57	6719	6714	6710	6705	6700	6695	6691	6686	6681	6677	
1,58	6672	6667	6663	6658	6653	6649	6644	6639	6635	6630	
1,59	6625	6621	6616	6611	6607	6602	6597	6593	6588	6584	
1,60	6579	6574	6570	6565	6561	6556	6551	6547	6542	6538	
1,61	6533	6528	6524	6519	6515	6510	6506	6501	6496	6492	
1,62	6487	6483	6478	6474	6469	6465	6460	6456	6451	6447	
1,63	6442	6438	6433	6429	6424	6420	6415	6411	6406	6402	
1,64	6397	6393	6388	6384	6379	6375	6370	6366	6361	6357	
1,65	6353	6348	6344	6339	6335	6330	6326	6322	6317	6313	
1,66	6308	6304	6300	6295	6291	6286	6282	6278	6273	6269	
1,67	6264	6260	6256	6251	6247	6243	6238	6234	6230	6225	
1,68	6221	6217	6212	6208	6204	6199	6195	6191	6186	6182	
1,69	6178	6174	6169	6165	6161	6156	6152	6148	6144	6139	

ЛИТЕРАТУРА

Основные общие руководства и обзоры по рефрактометрии

1. N. Bauer, K. Fajans, S. Z. Lewin. Refractometry. A. Weissberger (Ed.), Physical Methods in Organic Chemistry, 3d ed., part II, p.p. 1139—1281, N. Y., 1960.
2. L. W. Tilton, J. K. Taylor. Refractive Index Measurement. W. G. Berl (Ed.), Physical Methods in Chemical Analysis, vol. 1, N. Y., 1950, p.p. 485—534.
3. F. Löwe. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 6. Auflage, Dresden u. Leipzig, 1954.
4. W. A. Roth, F. Eisenlohr, F. Löwe. Refraktometrisches Hilfsbuch, 2. Auflage, Berlin, 1952.
5. S. Z. Lewin, N. Bauer. Refractometry and Dispersiometry. I. M. Kolthoff, P. J. Elving (Eds), Treatise on Analytical Chemistry, part I, vol. 6, p.p. 3895—3931, N. Y. 1965.
6. R. Ramb. Refraktometrie. Handbuch der Lebensmittelchemie (von J. Schortmüller), Bd. II, 1. Teil, S. 874—908, Springer, 1965.
7. B. W. Joffe. Die Refraktometrie in der modernen Chemie, Jenaer Rundschau, 17, 170, 1972.

Монографии по отдельным приложениям рефрактометрии

1. W. Nebe. Analytische Interferometrie, S. 173, Leipzig, 1970.
2. С. С. Бацинов. Структурная рефрактометрия, стр. 223, изд. МГУ, 1959.
3. Б. А. Фихман. Микробиологическая рефрактометрия, стр. 280, «Медицина», М., 1967.
4. В. Б. Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов, стр. 306, «Недра», М., 1965.
5. М. С. Сахарова, Ю. А. Черкасов. Иммерсионный метод минералогических исследований, стр. 89, изд. МГУ, 1970.

К главе I

Преломление света и рефрактометрические константы

1. Г. С. Ландсберг. Оптика, изд. 4-е, Гостехиздат, 1957.
- 1а. L. A. Kobajaff. Optica acta, 14, 367, 1967 (релятивистская квантовая кинетика преломления).
2. Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, кн. I, стр. 311—358, ИЛ, М., 1962.
3. М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика, гл. 2 и 3, Гостехиздат, 1951.
4. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул, гл. 7, Изд. АН СССР, 1955.
5. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков (область слабых полей), гл. 2, Гостехиздат, 1949.
6. C. J. Böttcher. Theory of Electric Polarisation, Elsevier Co, 1952.
7. J. R. Partington. An Advanced Treatise on Physical Chemistry, vol. IV. Physico-Chemical Optics, Sect. XA, Longmans, 1953,

Применение эмпирических дисперсионных формул

8. H. Waldmann. *Helv. chim. acta*, **21**, 1053, 1938.
9. F. E. Wright. *J. Amer. Opt. Soc.*, **4**, 148, 1920; **5**, 389, 1921.
10. H. M. Eby, R. A. Klett. *Anal. Chem.*, **30**, 100, 1958.
11. A. Sankin, C. A. Martin, M. R. Lipkin. *Anal. Chem.*, **22**, 643, 1950.
12. A. F. Forziati. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44**, 373, 1950.
13. P. Wulff. *Z. phys. Chem. B.*, **21**, 368, 1933.

Дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига и их применение

14. Л. И. Альперович. *Опт. и спектр.*, **14**, 751, 756; **15**, 338, 1963.
15. Л. И. Альперович, Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин, В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, **24**, 60, 1968.
16. В. М. Золотарев, Б. А. Михайлов, Л. И. Альперович, С. И. Попова. *Опт. и спектр.*, **29**, 790, 1969.

Зависимость показателя преломления от температуры и давления

17. T. Bååk. *J. Opt. Soc. Amer.*, **59**, 851, 1969 (температурные коэффициенты показателя преломления стекол).
18. В. П. Фронтасев, Л. С. Шрайбер. *ЖФХ*, **43**, 425, 429, 1969 (температурная зависимость рефракции органических жидкостей).
19. B. Pesce. *Gazz. chim. ital.*, **65**, 440, 1935 (зависимость n бензола от температуры).
20. F. A. Molby. *J. Opt. Soc. Amer.*, **39**, 600, 1949 (минимумы на кривых температурной зависимости n стекол).
21. А. М. Селезнева. *Опт.-мех. пром.*, № 10, 19, 1958 (показатели преломления стекол).
22. J. P. Rosen. *J. Amer. Opt. Soc.*, **37**, 932, 1947 (преломление воды, спирта и их смесей при высоких давлениях).
23. J. P. Rosen. *J. Chem. Phys.*, **17**, 1192, 1949 (показатели преломления жидкостей и газов под давлением).
24. R. M. Waxler, C. E. Weir. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **67A**, 163, 1963 (влияние давления и температуры на n бензола, четыреххлористого углерода и воды).
25. R. M. Waxler, C. E. Weir. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **69A**, 325, 1965 (влияние давления на n твердых тел).
26. D. W. Langer, R. A. Montalvo. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2836, 1968 (зависимость n изопентана и мезитилена от давления).

Зависимость показателей преломления от состава растворов

27. Б. В. Иоффе. *ЖОХ*, **23**, 190, 1953 (о правиле аддитивности n).
28. Б. В. Иоффе. *ДАН СССР*, **87**, 763, 1952; **93**, 851, 1953; **97**, 855, 1954 (экстремумы и точки перегиба на изотермах n).
29. Б. В. Иоффе. *ДАН СССР*, **86**, 713, 1952; *ЖФХ*, **29**, 877, 1955 (о связи формы кривых n и взаимодействия компонентов в химических системах).
30. H. Bittel. *Ann. Phys.*, [5], **23**, 61, 1935 (аддитивность n газовых смесей).
31. W. Heller. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1123, 1965 (сравнение различных правил смешения).
32. S. S. Kurtz, D. L. Camin, R. Thompson. *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 335, 1965 (аддитивность удельных рефракций).
33. F. A. Glover, J. D. S. Goulden. *Nature*, **200**, 1165, 1963 (вывод правила аддитивности n).
34. M. B. Huglin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3963, 1965 (обзор по инкрементам показателей преломления полимеров).

35. J. W. Lorimer. *Polymer*, **13**, 46, 1972 (теория инкрементов показателей преломления полимеров).
36. W. Mächtle, H. Fischer. *Angew. makromol. Chem.*, **7**, 147, 1969 (зависимость удельных инкрементов показателей преломления полимеров от их состава, природы растворителя и длины волны света).
37. W. Heller. *J. Polym. Sci., A-2*, **4**, 209, 1966 (определение парциальных объемов и состояния растворенных макромолекул по инкрементам показателей преломления).
38. T. G. Scholte. *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 519, 1972 (соотношение между инкрементами показателей преломления и плотностью).
39. O. Bodmann. *Makromol. Chem.*, **122**, 196, 1969 (определение удельных рефракций полимеров по инкрементам показателей преломления).
40. G. Wigand, H.-J. Veith. *Plaste u. Kaut.*, **16**, 671, 1969 (определение n полимеров по их инкрементам).
41. J. W. Lorimer, D. E. G. Jones. *Polymer*, **13**, 52, 1972 (инкременты показателей преломления полидисперсных систем низкого молекулярного веса).
42. B. H. Zimm, W. B. Dandliker. *J. Phys. Chem.*, **58**, 645, 1954 (теория n коллоидных растворов).
43. J. M. Thoburn. *Internat. Sugar J.*, **68**, 205, 1966 (зависимость n водных растворов сахарозы от концентрации).
44. Б. В. Иоффе. *ЖПХ*, **26**, 397, 1953 (показатели преломления углеводородных смесей).
45. Б. В. Иоффе. *Укр. хим. ж.*, **21**, 816, 1955 (гиперболическая и параболическая формулы n растворов).

К г л а в е II

Рефрактометрические методы анализа

1. F. Löwe. *Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners*, 6. Neubearbeitete Auflage, Kapitel III, Dresden u. Leipzig, 1954 (обзор рефрактометрических методов технического и биохимического анализа с обширной библиографией; работы советских авторов и методы анализа нефти и нефтепродуктов представлены совершенно недостаточно).
2. *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed., vol. 3, part A, D. van Nostrand Co., 1966.
3. W. E. Degenhard. *Refractometry. Encyclopedie of Industrial Chemical Analysis*, vol. 3, p. 392–407. Intersci. Publishers, 1966.
4. R. W. King. *Combination of Physical and Chemical Properties for Characterisation and Analysis*. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving (Eds). *Treatise on Analytical Chemistry*, part I, vol. 9, ch. 99, Wiley-Interscience, N.Y., 1971.
5. Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, II. Band, 8. Teil, *Optische Konstanten*, Springer-Verlag, 1962.
6. *Tables of Properties of Aqueous Solutions Related to Index of Refraction*, Published by American Optical Company, Buffalo, 1964.
7. R. Hill, A. G. Jones. *Analyst*, **80**, 339, 1955 (определение примесей к твердым органическим соединениям).
8. B. A. Shipry, G. H. Burrows. *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 185, 1918 (анализ твердых смесей NaCl и KCl).
9. М. Гриндель. *Химизация соц. земледелия*, № 3, 101, 1935 (анализ смесей хлоридов натрия и калия).

Анализ тройных систем

(см. также литературу в табл. II, 1; II, 2 и II, 3)

10. E. Berl, L. Ranis. *Ber.*, **60**, 2225, 1927 (рефрактоденсиметрический анализ системы вода — этиловый спирт — метиловый спирт).
11. А. Б. Цфасман. *Таблицы для определения содержания формальдегида и метанола в формалине рефрактоденсиметрическим методом*, М., 1963,

12. С. Е. Харин, В. И. Целинская. Изв. вузов. Пищевая технология, № 3, 138, 1961 (рефрактоденсиметрический анализ спирто-водных растворов сахарозы).
13. Г. С. Кириченко, Б. И. Макалец, В. А. Захаров, Э. В. Пинхасик. Зав. лаб., 34, 846, 1968 (системы нелинейных уравнений для рефрактоденсиметрического анализа смесей ацетона, кумола и фенола).
14. S. G. Measmer, O. R. Sweeney. Proc. Iowa Acad. Sci., 47, 207, 1940 (определение состава тройных смесей, когда свойства являются линейной функцией концентрации одного из компонентов).
15. Б. В. Иоффе, А. Г. Морачевский. ЖАХ, 10, 3, 1955 (анализ тройных систем).
16. C. A. Clemens. Ind Eng. Chem., 13, 813, 1921 (анализ водных растворов солей).
17. М. И. Усанович, А. И. Мун. Изв. АН КазССР, сер. хим., 8, 44, 1955; ЖПХ, 28, 436, 1955 (рефрактоденсиметрический анализ водно-солевых систем по треугольным диаграммам).
18. Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, Б. В. Столяров. ЖАХ, 24, 757, 1969 (рефрактохроматографический метод).
19. Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг. Изв. вузов. Пищевая технология, № 1, 161, 1971 (рефрактохроматографический анализ ароматических пищевых эссенций).
20. М. Д. Морачевская, В. Г. Яковлева. Фармация, № 4, 55, 1969 (анализ тройных систем сочетанием определения суммарной молярности и n).
21. Н. Я. Ярым-Агаев, В. Я. Рудин, Т. А. Цейтленок. ЖАХ, 18, 701, 1963 (анализ смесей хлорида калия и нитрата натрия в водных растворах сочетанием определения хлора и n_D^{20}).

Рефрактометрический анализ методом добавки. Анализ гетерогенных систем

22. М. М. Окунцов, Е. Н. Тарасова. ДАН СССР, 83, 315, 1952 (определение связанной воды в растениях).
23. В. В. Фаустов, А. С. Шляпникова. Изв. Тимирязевской сельскохоз. акад., вып. 3, 162, 1968 (к методике определения форм воды в листьях растений).
24. П. С. Медешко. Изв. Крымск. пед. ин-та, 13, 113, 1948 (определение связанной воды в гидрогелях).
25. Б. В. Иоффе, А. И. Борисов. ЖАХ, 15, 227, 1960 (определение третичного бутилового спирта в сложных смесях).
26. N. H. Choulis. J. Chromatogr., 30, 618, 1967 (количественная тонкослойная хроматография с применением интерферометра).
27. А. Г. Морачевский, В. П. Белоусов. Вестник ЛГУ, № 4, 117, 1958 (использование нод при анализе гетерогенных систем).
28. Г. К. Года, Л. А. Клявиня. Уч. зап. Латв. гос. ун-та, 117, 95, 1970; Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1969, 519 (анализ моновариантных многокомпонентных систем).

Дистилляционно-рефрактометрический метод

29. В. В. Лонгинов, А. А. Прянишников. Сб. работ лабораторий ИРЕА, вып. 12, 18, 1931 (анализ сивушного масла).
30. В. Ф. Поликарпова, А. М. Батенкова. Бюлл. по обмену опытом в промышленности СК и СС, вып. 7, 75, 1957 (определение пропилового спирта в изобутиловом).
31. F. W. Wutap, Ch. Barkenbus. Anal. Chem., 12, 658, 1940 (анализ смесей метиловых эфиров высших жирных кислот).
32. O. Heggelund, K. Ruzicka. Anal. Chem., 31, 138, 1959 (определение метилаля в формалине).

33. H. Specker, K. Köhle. Z. anal. Chem., **144**, 272, 1955 (определение малых количеств тетрагидрофурана в водных растворах).
34. J. S. Ratcliffe. Anal. chim. acta, **24**, 2, 1961 (анализ смесей полихлорэтанов).
35. B. N. Murthy, G. N. Bhat, N. R. Kuloor. Chem. Age India, **14**, 327, 1963 (анализ смесей хлорированных углеводородов).
36. N. Bellen, Z. Bellen, Z. Lada. Chem. anal. (Warsaw), **11**, 273, 1966 (анализ смесей этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина и воды).
37. S. Ferenczi-Gresz, E. Brandt-Petrik, E. Gergö. Periodica polytechnica, **10**, 147, 1966 (определение этоксигрупп в кремнеорганических соединениях гидролизом и отгонкой спирта с бензолом).

Анализ воды, рассолов, лечебных грязей

38. А. И. Шатенштейн и др. Изотопный анализ воды, изд. 2-е, гл. VII, гл. VIII, п. 2, Изд. АН СССР, 1957.
39. И. Киршенбаум. Тяжелая вода, ИЛ, 1953, стр. 352—376 (анализ интерферометром).
40. L. Blaga, A. Chifu. Acad. Rep. Populare Rom. Stud. cercetări fiz., **15**, 125, 1964 (применение интерферометра Цейсса для изотопного анализа воды).
41. Ю. Мерчеа. Иенское обозрение, **16**, 35, 1971 (анализ тяжелой воды на интерференционной аппаратуре для определения градиентов n).
42. A. Mehu, A. Johannin-Gilles. C. r., **B 267**, 306, 1968; Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr., **16**, 605, 1969 (показатели преломления копенгагенской морской воды и ее разбавлений).
43. J. Lyman, R. F. Barquist, A. V. Wolf. J. Mar. Res., **17**, 335, 1958 (рефрактометрическое определение солёности).
44. Ю. А. Вельможная. Труды Морского гидрографического института АН СССР, **22**, 26, 1960 (применение интерферометра для определения солёности).
45. M. M. Zuckerman, A. H. Molof. Пат. США 3 635 564; С. А., **76**, 131248, 1972 (система для определения органических веществ в воде сочетанием кондуктометрии и дифференциальной рефрактометрии).
46. B. Saint-Guily. Bull. inst. océanolog. (Mопасо), № 1041, 1954 (показатели преломления морской воды).
47. Е. А. Семенов, Н. А. Иванова. Маслоб.-жир. пром. № 1, 34, 1958 (определение бензина в сточной воде).
48. П. Г. Данильченко, А. М. Понизовский. Труды Крымского фил. АН СССР, **4**, вып. I, 65, 1953 (рефрактометрия морской воды и ее концентратов).
49. П. Г. Данильченко, К. Н. Потемкин. Труды Крымского фил. АН СССР, **4**, вып. I, 35, 1953 (определение солей в лечебных грязях).

Анализ продуктов растительного происхождения на содержание сахара, «сухих веществ» и жиров

50. M. A. Joslin. Methods in Food Analysis Applied to Plant Products, ch. VIII, N. Y., 1950.
51. Methods in Carbohydrate Chemistry. R. Whistler, M. Wolfrom (Eds), vol. I, p.p. 520—524.
52. A. Emmerich, K. Joern. Zucker, **20**, 405, 1967; С. А., **68**, 109463, 1968 (влияние электролитов на n растворов сахарозы).
53. F. A. Orłowsky, D. Schleiphake. Zucker, **23**, 285, 1970 (определение концентрации насыщенных растворов сахарозы).
54. M. F. Roche. Ind. Aliment. Agt., **87**, 847, 1970; С. А., **74**, 32881, 1971 (определение чистоты сахарных продуктов).
55. И. Н. Акиндинов. Сахарн. пром. № 2, 35, 1972 (таблицы для рефрактометрического и поляриметрического анализа сахарных продуктов).

56. Т. С. Ланьшина, Ю. И. Попова, И. С. Лурье. Хлебопекарн. и конд. пром. № 9, 17, 1969 (определение концентрации водных растворов сорбита и ксилита).
57. F. Charles, P. F. Meads. Anal. Chem., 27, 373, 1955 (анализ растворов сахарозы прецизионным рефрактометром Аббе).
58. Н. А. Архипович. Труды Киевск. технологич. ин-та пищ. пром., вып. 15, 27, 1955 (анализ растворов глюкозы).
59. Н. А. Архипович. Труды Киевск. технологич. ин-та пищ. пром., вып. 16, 21, 1956 (анализ гидролизатов крахмала).
60. Н. А. Алякринская. Консервн. и овощесушилн. пром., № 2, 40, 1958; № 2, 1959 (определение сахара в сухих смесях для детского питания извлечением водой).
61. В. Н. Кеванишвили, Т. П. Хечинашвили. Труды Груз. НИИ пищ. пром., 2, 365, 1966 (определение сахара в мучных кондитерских изделиях).
62. О. В. Мильский, Х. Я. Гайдихович, С. В. Шелестова. Харчова пром., № 4, 50, 1963 (определение сахара в пряниках).
63. А. И. Баранов. Сб. «Вопросы биохимии и технологии пищевого производства», вып. 5, 137, 1967 (определение сахара в сдобном печенье).
64. Л. М. Калашникова, О. И. Бабицева, Ш. М. Зальцман. Консервн. и овощесушилн. пром., № 2, 40, 1957 (определение сахара в концентратах сладких блюд).
65. В. М. Жукова. Консервн. и овощесушилн. пром., № 5, 41, 1958 (определение сухих веществ в томатах).
66. А. А. Мержаниан. Труды Краснодарск. ин-та пищ. пром., вып. 6, 193, 1949 (сахаристость винограда).
67. L. Riedel. Z. Lebensmittel-Untersuchung u. Forschung, 89, 289, 1949 (исследование фруктовых соков).
68. W. O. Scott, M. K. Veldhuis. Food Technol., 15, 388, 1961 (определение сухих веществ в цитрусовых соках).
69. Л. Б. Калер, А. К. Зарубина, В. А. Пенько. Консервн. и овощесушилн. пром., № 2, 39, 1960 (определение сахара в повидле и джемах).
70. Ю. Г. Скрыпников. Консервн. и овощесушилн. пром., № 6, 40, 1967 (определение сахара в компотах).
71. C. D. Buss. Food Technol., 15, 327, 1961 (исследование томатных продуктов).
72. F. C. Lamb. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 50, 690, 1967; 52, 1050, 1969 (определение сухих веществ в томатных продуктах).
73. G. Wolf. Nahrung, 7, 391, 1963 (определение сухих веществ в карамели).
74. А. С. Вечер, О. К. Василькевич. ДАН БССР, 7, 481, 1963 (определение природных протеинов в растительных соках).
75. К. П. Петров. Новости пищ. пром., № 5, 14, 1958 (определение протеолитической активности муки, солода и других растительных продуктов).
76. М. А. Бокучава, Ю. И. Цоциашвили, Л. В. Андреевская. Прикл. биохимия и микробиология, 5, 214, 1969 (рефрактометрический анализ чая).
77. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, Л., т. 1, кн. 2, стр. 586—611, 787, 811, 912, 1967; т. 2, 122, 125, 175, 234, 1965; т. 3, 93, 329, 1964; т. 5, 160, 182, 191, 282, 293, 295, 297, 299, 303, 405, 1969 (методы рефрактометрического анализа).
78. Г. И. Баглай. Исследования в области усовершенствования рефрактометрического метода определения содержания липидов в масличных семенах и продуктах их переработки, Автореф. канд. дисс., Краснодарск. политехн. ин-т, 1965.
79. Г. И. Баглай. Масло-жир. пром., № 3, 12, 1965 (применение двух рефрактометров для определения жира рефрактометрическим методом).
80. В. П. Ржехин, Н. И. Погонкина. Пищ. пром., № 5, 18, 1962 (применение рефрактометрии и интерферометрии в исследовании жиров).
81. Х. Я. Гайдукович, С. В. Шелестова. Харчова пром., № 2, 33, 1969 (определение жира в горчичном порошке).

82. L. J. Nadj, D. G. Weeden. Anal. Chem., 38, 125, 1966 (анализ шоколада на содержание жира извлечением трикрезилфосфатом).
83. L. Courlios-Salvi, D. G. Welden. Chem. Ind., 1967, 544 (определение жиров в печенье извлечением трикрезилфосфатом).
84. H. Scharf. Z. Landwirtsch. Versuchs-Untersuchungsw., 9, 399, 1963 (определение жира в мелких семенах растиранием в шаровой мельнице с бромнафталином).
85. J. Kleinert. Rev. internat. chocolat, 10, 440, 1955; РЖХим, 1956, 60256 (определение жира в какао-продуктах извлечением бромнафталином).
86. K. Vukov. Cukoripar, 9, 5, 1956; РЖХим., 1957, 59499 (определение жира в кукурузе извлечением амилацетатом).
87. S. A. Kaloyereas, W. V. Cruess. J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 339, 1953; РЖХим., 1955, 39088 (определение масла в оливках извлечением хлорнафталином).
88. С. Б. Резникова. Труды ВНИИ конд. пром., вып. 7, 180, 1951 (определение жиров в какао-продуктах, халве, бисквите, печенье).
89. С. Б. Резникова, Б. В. Кафка. Труды ВНИИ конд. пром., вып. 8, 263, 1952 (содержание жиров в концентратах мучных изделий и сдобе).
90. ГОСТ 5899—51 (определение жиров в кондитерских изделиях).
91. А. В. Милевский, А. Я. Гайдукевич. Материалы техн. информ. УкрНИИ пищ. пром., вып. 2, 49, 1956 (определение жира в хлебобулочных изделиях).
92. Г. А. Кочарян. Хлебопекарн. и конд. пром., № 7, 9, 1957; № 4, 48, 1958 (определение жира в хлебобулочных, бараночных и сухарных изделиях).
93. Л. М. Калашникова, О. И. Бабичева. Консервн. и овощесушилн. пром., № 12, 38, 1957 (определение жира в концентратах каш и супов).
94. Н. А. Каминский. Масл.-жировое дело, № 6, 22, 1953 (анализ маргарина).
95. А. Д. Попов, Ст. А. Иванов. Докл. Болг. АН, 11, 275, 1958; Ст. А. Иванов. Тр. на высш. педагогически институт Пловдив, в. 2, 45, 1963; A. P. P. M. Gärdev, St. Ivanov, T. Petkova. Die Nahrung, 10, 45, 1966 (рефрактометрические методы определения стабильности растительных жиров).

Анализ пищевых продуктов животного происхождения

96. S. Rudischer. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 128, 1, 1965 (определение жиров в мясе и мясных продуктах обработкой кислотами и извлечением хлорнафталином).
97. О. И. Бабичева, Л. Д. Горелик. Консервн. и овощесушилн. пром. № 2, 35, 1968 (определение жиров в мясе).
98. И. Н. Симонова, Л. К. Давыдова. Рыбн. хоз., № 12, 64, 1964 (определение жиров в сельдях).
99. B. Schöber. Fischereiforschung, 3, 121, 1967 (определение жиров в рыбе и рыбопродуктах).
100. А. Н. Головин, В. В. Антихович. Рыбн. хоз., № 8, 69, 1970 (определение жира в рыбной муке извлечением бромнафталином).
101. А. И. Литяго. Сб. работ по технологии рыбных продуктов, стр. 116, Калининград, 1964 (быстрое определение жира в сельдях извлечением бромнафталином).
102. H.-J. Wegner. Archiv für Lebensmittelhygiene, № 4, 90, 1962 (рефрактометрическое определение свежести морской рыбы).
103. H. Treiber. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 488, 1958; РЖХим., 1959, 33238 (определение жиров в рыбной муке извлечением хлорнафталином).
104. M. E. Stas. Chem. Weekblad, 52, 905, 1956; РЖХим., 1959, 6431 (содержание сухих веществ в яичном белке и желтке).
105. Г. С. Инихов, Н. П. Брио. Методы анализа молока и молочных продуктов, стр. 87, М., 1971 (содержание сахарозы в творожных изделиях, воды в сгущенном и натуральном молоке, жира в молочных продуктах, белка и сухого остатка в молоке).

106. Л. Андреевская. Мол. пром., № 1, 34, 1964 (определение белка в молоке).
107. Г. П. Простакишин, П. Е. Шкодич. Вопросы питания, № 1, 57, 1963 (определение сухого остатка в снятом молоке).
108. П. В. Каретников. Лабора. дело, 1964, 415 (определение сухого остатка женского молока).
109. J. D. S. Goulden, J. Dairy. Res., 30, 411, 1963 (определение нежировых твердых веществ в сгущенном молоке регистрирующим рефрактометром).
110. S. Rudischer. Milchwissenschaft, 22, 85, 1967 (определение жира в молочных продуктах, маргарине, майонезах).
111. A. Probst, J. Osterholzer, F. Kiermeier. Milchwissenschaft, 21, 708, 1966 (определение казеина в молоке).
112. F. Muenchberg, R. Leskova, D. Svastics. Milchwissenschaft, 24, 65, 1969 (определение протеинов в молоке).
113. М. Снигур. Мол. пром., № 1, 23, 1953 (сахар в мороженом).
114. R. Sohober, W. Crist, W. Nicolaus. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 99, 299, 1954 (определение казеина в молоке).
115. E. Hansson. Svenska. mejeritidn., 49, 277, 1957; РЖХим., 1958, 48558 (казеин в молоке).
116. B. Schilla. Dtsch. Milchwirtsch., 3, 128, 1956; РЖХим., 1958, 37916 (определение разбавления молока водой).
117. П. Ф. Кнафф. Гигиена и санитария, № 6, 35, 1947 (определение разбавления молока водой).
118. Н. Павлов. Мол. пром., № 9, 40, 1949 (сахар и влага в сгущенном молоке).
119. П. Дьяченко, О. Корнилова, И. Влодавец. Мол. пром., № 8, 24, 1950 (определение жира в молочных продуктах).
120. W. Arneth. Fleischwirtschaft, 52, 1455, 1972; С. А., 78, 56493, 1973 (определение жира в мясе и мясопродуктах).

Определение спирта и экстракта в изделиях и полуфабрикатах бродительной промышленности

121. Г. Г. Агабальянц. Химико-технологический контроль производства советского шампанского. Пищепромиздат, 1954, стр. 185—189, 224, 227, 237, 339.
122. А. С. Вечер. Виноделие и виноградарство СССР, № 11—12, 22, 1940; Труды Краснодарского ин-та пищ. пром., вып. 3, 245, 1948; вып. 18, 176, 1958 (применение рефрактометра в виноделии).
123. W. Jilke. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 93, 357, 1951 (обзор по рефрактометрии алкогольных напитков).
124. P. Böhlinger. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 93, 65, 1951 (рефрактоденсимметрический анализ вин).
125. Г. И. Фертман, И. Б. Келлер. Труды ВНИИ спиртовой пром., вып. V, 162, 1955 (определение спирта в бражах рефрактометром ИРФ-1).
126. Н. К. Фоменко. Труды Укр. НИИ пищев. пром., вып. 2, 1959 (обзор «Рефрактометрические методы исследования в виноделии и пивоварении»).
127. М. И. Шойхет, В. Зоров. Спирт. пром., № 8, 26, 1959 (определение спирта и экстракта в спиртованных соках).
128. Н. К. Фоменко, А. И. Баранов. Виноделие и виноградарство СССР, № 4, 1961 (определение спирта и экстракта в коньяках).
129. Н. К. Фоменко, А. И. Баранов. Сб. «Новое в технологии пищевых производств», стр. 21, Киев, 1965 (определение спирта, экстракта и сахара в шампанских винах).
130. Ю. Н. Петерин. Ускоренные рефрактометрические методы исследования вин, М., 1966.
131. Л. Г. Шмидт. Труды ВНИИПБП, 13, 3—48, 1968 (обзор по определению алкоголя и действительного экстракта в пиве).
132. ГОСТ 12787—67. Пиво. Методы определения содержания спирта и концентрации начального сусла.

133. W. Nebe. Die Lebensmittel-Industrie, 2, 75, 1960 (анализ пива).
134. L. Reiner. Opton Informationenheft 74/S, 1968 (применение погружного рефрактометра с проточной кюветой для оценки сырья пивоваренной промышленности).
135. R. C. Mitcheson, K. C. Stowell. J. Inst. Brew (London), 76, 339, 1970 (определение экстракта в солоде).
136. E. Bohm. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 63, 333, 1967 (таблицы для рефрактоденсиметрического определения спирта и экстракта).
137. P. Jaulmes, S. Brun, J.-P. Laval. Ann. falsif. expert. chim., 58, 304, 1965 (определение спирта).

Исследование крови

138. Руководство по клиническим лабораторным исследованиям, основанное В. Е. Предтеченским, 6-е изд., «Медицина», 1964, стр. 173—181.
139. L. Hellmeyer. Die Refraktometrie. Handbuch der allgemeinen Hämatologie von H. Hirschfeld und A. Hittmar, Bd. 11, erste Hälfte, S. 407—434, 1933 (критический обзор рефрактометрических методов исследования крови).
140. B. Bugyi. Dtsch. Z. Verdauungs- und Stoffwechselkrankh., 16, 120, 1956 (номограмма для определения белка в крови).
141. F. W. Sundermann. J. Biol. Chem., 153, 139, 1944 (уточнение формулы для определения белков в сыворотке).
142. C. Siebmann. Biochem. J., 27, 1745 1933 (определение белка в анти-токсинах).
143. R. Barger, J. B. Howie, K. F. Ross, S. Tkaczyk. J. Physiol., 120, № 4, 67P. 1953 (определение гемоглобина в эритроцитах).
144. W. Nebe. Z. med. Labortechnik, 2, 331, 1961 (определение белков сыворотки).
145. A. Drickman, F. A. McKlon. Amer. J. Clin. Pathol., 38, 392, 1962 (определение белка в сыворотке крови).
146. R. G. Martinek. Proc. Assoc. Clin. Biochem., 3, 264, 1965; C. A. 67, 29730, 1967 (точность методов определения общих протеинов в сыворотке).
147. A. V. Wolf, J. B. Foller, E. J. Goldman, T. D. Mahory. Clin. Chem., 8, 158, 1962 (новые методы определения общих протеинов в сыворотке и моче).
148. K. G. Barry, A. W. McLaurin, B. L. Parnell. J. Lab. Clin. Med., 55, 803, 1960 (определение белков в сыворотке ручным рефрактометром Голдберга).
149. W. H. Marsh, B. Fingerhut. Clin. Chem., 8, 640, 1962 (автоматический рефрактометр для анализа крови).
150. V. Schmidt, Röntg. u. Laboratoriumspraxis, 13, L 57—62, 1960; C. A., 55, 9522, 1963 (определение белков рефрактометром Аббе в сравнении с методом Кьельдаля).
151. D. G. Rempp, V. Schelling. Clin. Chem., 6, 400, 1960 (соотношение общего количества твердых веществ и количества протеинов).
152. М. М. Кот. Докл. Тимиряз. СХА, № 110, 353, 1965 (точность определения общих протеинов).
153. С. М. Басов. Лабораторное дело, № 5, 57, 1963.
154. П. Кольковски, Т. Алексиев. Лабораторное дело, № 12, 6, 1961.

Анализ фармацевтических препаратов

155. Сборник материалов по применению рефрактометрии в анализе фармацевтических препаратов, «Химия», М., 1967.
156. М. Н. Бушкова, Г. А. Вайсман, Л. И. Рапапорт. Руководство по анализу лекарств в условиях аптеки, «Здоров'я», Киев, 1965 (рефрактометрический метод, стр. 227—271).
157. J. Richter, L. Kny, K. Gerecke. Photometrie und Refraktometrie, Berlin, 1967 (таблицы n растворов 42 фармакопейных веществ).

158. K. Gerecke. *Arzn.-Standard.*, 3, 83, 225, 1962; 4, 11, 1963 (графики для рефрактометрического определения концентрации водных растворов в аптечных лабораториях).
159. W. Reuter, M. Biegel. *Pharm. Praxis, Beilage Pharmazie*, 8, 166, 1963 (таблицы для определения концентрации 23 исходных фармацевтических растворов).
160. М. Д. Морачёвская, Б. З. Орлова. Информационное письмо № 5 Ленгораптекоуправления, «Медицина», Л., 1971 (таблицы n_D^{20} водных растворов сульфата магния, хлорида кальция, хлорида, бромида и иодида натрия).
161. М. Д. Морачевская, Б. З. Орлова, Л. В. Терновая. *Фармация*, № 3, 44, 1971 (таблицы n_D^{20} растворов иодида калия и салицилата натрия).
162. М. А. Комлева. *Фармация*, № 6, 78, 1969 (таблицы n_D^{20} для растворов 14 веществ).
163. М. Н. Бушкова, Ц. И. Шах, А. Д. Костинська. *Фарм. журн.*, № 2, 57, 1970 (применение интерференционного метода).
164. М. Д. Морачевская, Б. З. Орлова, В. Г. Кошелькова. Аптечное дело, № 5, 49, 1966 (точность рефрактометрического анализа двойных порошковых лекарственных смесей).
165. Л. И. Рапапорт, Г. К. Соляник. *Фарм. журн.*, № 1, 31, 1963 (анализ 23 порошковых лекарственных смесей извлечением).
166. Г. К. Соляник. *Фарм. журн.*, № 1, 30, 1968 (определение спирта).
167. Я. Е. Белиловский, Е. Г. Моторкина. Аптечное дело, № 5, 64, 1962 (определение спирта).
168. Я. А. Фиалков, Л. М. Сольц. *Фармация*, № 2, 16, 1943 (анализ водных растворов солей, глюкозы и уротропина, а также тройных смесей в сочетании с прямым химическим определением одного из компонентов).
169. Л. М. Сольц, Ф. М. Сольц. *Мед. пром.*, № 5, 34, 1951 (анализ лекарственных растворов и смесей; развитие работы [168] с дополнительными данными для растворов кодеинфосфата и ряда натриевых солей).
170. Л. М. Сольц, Ф. М. Сольц. Аптечное дело, № 1, 22, 1953 (водные растворы для инъекций).
171. Г. К. Колякова. *Мед. пром.*, № 2, 21, 1949 (рефрактоденсиметрическое определение спирта в настойках).
172. Л. И. Рапапорт, Ф. Д. Ярецкая, И. В. Ракшевская. Аптечное дело, № 2, 15, 1956 (анализ порошковых лекарственных смесей).
173. И. В. Красовский, Я. К. Яцук, Н. И. Загорский. Сб. «Некоторые вопросы фармации», Медгиз УССР, 1956, стр. 77 (анализ твердых бинарных смесей лекарственных веществ).
174. Д. П. Сало. *Мед. пром. СССР*, № 11, 44, 1957 (анализ двухкомпонентных твердых смесей).
175. С. П. Мискиджьян. Аптечное дело, № 1, 48, 1957 (определение кордиамина в водных растворах).
176. Н. П. Яворский. Аптечное дело, № 5, 69, 1957 (определение коразола в водных растворах).
177. M. Sařupová, M. Stoksova. *Farmacia (Českosl.)*, 25, 310, 1956; *РЖХим.*, 1957, 55665 (рефрактоденсиметрическое определение спирта в тинктурах).
178. R. Fischer, F. Kolmayer. *Pharm. Zentralhalle*, 93, 54, 87, 1954 (определение спирта методом извлечения).
179. F. Miller. *Dtsch. Apoth.-Ztg.*, 95, 354, 1955; 96, 515, 1956; *РЖХим.*, 1956, 66381; 1957, 42564 (применение микрорефрактометра Джелли).
180. A. Sekera, J. Pokorný. *Mikrochimica Acta*, 1957, 102 (анализ двойных смесей по Кофлеру).
181. A. Sekera, J. Krásmarova. *Českosl. farmac.*, 6, 255, 1957; *РЖХим.*, 1958, 74959 (идентификация лекарств микрометодом Кофлера).
182. J. M. Brandstätter-Kuhnert, A. Köfler. *Sci. Pharm.*, 27, 73, 91, 1959 (применение метода Кофлера).

183. R. Wasicky. *Pharmazie*, **15**, 579, 1960 (метод Кофлера).
184. В. А. Чубенко. Сб. «Криминалистика и судебная экспертиза», стр. 268, Киев, 1968 (метод Кофлера).
185. M. Mincsev-Ralcseva. *Gyógyszerészet*, **4**, 128, 181, 344, 1960; *Acta pharm. hung.*, **31**, 158, 205, 1961; **32**, 176, 1962 (определение барбитуратов).
186. S. Nyiredy. *Gyógyszerészet*, **6**, 459, 1962 (анализ растворов для инъекций).
187. W. Wisniewski, E. Klepaczewska-Saluda. *Acta polon. pharm.*, **23**, 141, 1966 (определение эфира в смесях со спиртом и водой).
188. H. Wasiak. *Acta polon. pharm.*, **21**, 297, 1964 (определение хлортетрациклина в мазях методом извлечения).
189. T. Jasinski. *Diss. Pharm.*, **7**, 215, 1956 (рефрактоденсиметрический анализ водно-глицериновых растворов буры и фенола и спирто-водных растворов резорцина).
190. K. Kalinowski, I. Wardecka, E. Uscinowicz. *Acta polon. pharm.*, **13**, 205, 1956 (определение производных салициловой кислоты в двойных смесях).
191. K. Kalinowski, I. Wardecka. *Acta polon. pharm.*, **16**, 325, 1959 (определение коразола в лекарственных формах).
192. I. Wardecka. *Acta polon. pharm.*, **16**, 451, 1959 (анализ таблеток).
193. W. Wisniewski, S. Jablonski, J. Wojtyra. *Acta polon. pharm.*, **19**, 325, (1962) (анализ камфарного спирта).
194. В. Е. Годяцкий, В. Н. Бернштейн, Аптечное дело, № 1, 39, 1964 (сочетание рефрактометрического и высокочастотного методов).
195. В. И. Лобанов, Е. В. Баркалая, М. Д. Ванина, Л. П. Горбунова. *Фармация*, № 2, 31, 1971 (интерферометрическое определение этиминал-натрия).
196. В. И. Лобанов, Л. П. Горбунова. *Фарм. журн.*, № 3, 38, 1971 (интерферометрическое определение гексамидина, барбамила и теобромина).

Анализ каучука

197. R. J. Fanning, N. Bekkedahl. *Anal. Chem.*, **23**, 1653, 1951 (определение углеводородов методом извлечения).
198. W. O. Baker. *Bell Labs. Record*, **25**, 447, 1947 (определение бутадиена и стирола в GR—S с помощью интерферометра).
199. К. Б. Пиотровский, Д. Е. Стерензат. *Каучук и резина*, № 11, 1, 1957 (показатель преломления и структура полимеров ряда дивинила).
200. Р. А. Могилевская, А. М. Батенкова. *Бюлл. по обмену опытом в промышленности СК и СС*, **4**, 55, 1956 (определение фенолов в антиоксидантах и каучуке).
201. Анализ продуктов производства синтетического этилового спирта и синтетических каучуков, под ред. И. В. Гармонова, Госхимиздат, 1957, стр. 238, 244, 248, 254, 265, 316, 327.
202. Н. П. Апухтина, Я. И. Маковская, Б. Ф. Новосёлок. *Труды ВНИИСК*, вып. III, 151, 1951 (определение состава сополимеров).
203. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, А. А. Авилов. *Зав. лаб.*, **27**, 181, 1961 (определение концентрации латексов).
204. И. Т. Тараненко, М. В. Соколова. *Каучук и резина*, № 10, 53, 1964 (показатели преломления каучуков и продуктов их пиролиза).
205. А. П. Савостин, В. П. Милюткина. *Пром. синт. каучука*, № 3, 26, 1968 (анализ каучуков).
206. A. Serbanescu, T. Crisan, *Mater. plast. (București)*, **8**, 539, 1971 (определение метилстирола в сополимере с бутадиеном).

Анализ каменноугольных и сланцевых смол

207. Г. Н. Лебедева, Е. М. Гепштейн. *Зав. лаб.*, **18**, 1442, 1952 (определение фенолов и оснований).
208. А. М. Кунин, А. Н. Мельникова, Г. С. Лагуткина. *Труды ВНИГИ*, вып. IV, 234, 1952 (определение фенолов).

209. А. М. Кунин, А. Н. Мельникова. Труды ВНИГИ, вып. V, 166, 1953 (определение азотистых оснований).
210. Г. Н. Гарновская. Труды ВНИИПС, вып. II, 138, 1954. (определение фенолов в сланцевых продуктах).
211. А. М. Кунин, Л. Д. Унмут. Торф. пром., 41, 29, 1964 (определение оснований в продуктах термической обработки торфа).
212. П. Н. Горелов, А. Г. Васильева, Ю. Г. Усова. Кокс и химия, № 2, 46, 1966 (анализ сырого бензола, газов, поглотительного масла).
213. Е. М. Гепштейн. Кокс и химия, № 3, 39, 1966 (определение фенолов в пиридиновых основаниях).
214. А. К. Спицын, Труды Донецкого политехн. ин-та, 53, 77, 1961 (определение фенолов в смоле).
215. G. U. Dinneen, C. J. Thompson, J. R. Smith, J. S. Ball. Anal. Chem., 22, 870, 1950 (определение парафинов и циклопарафинов в дистиллятах сланцевой смолы).
216. И. И. Эдельман, Н. Д. Хижняк. Кокс и химия, № 11, 37, 1959 (дисперсионметрическое определение ароматических углеводородов в продуктах коксования).

Анализ нефти и нефтепродуктов (общие методы)

217. The Science of Petroleum, vol. II, p.p. 1136—1149, 1172—1195, 1436, Oxford, 1938; vol. V, part. III, Oxford, 1955.
218. Б. М. Рыбак. Анализ нефтей и нефтепродуктов, изд. 5-е, Гостоптехиздат, М., 1962, стр. 74—87, 487—499.
219. Руководство по анализу нефтей (для лабораторий геологоразведочных организаций), под ред. А. И. Богомолова и Л. И. Хотынцевой, «Недра», Л., 1966, стр. 173—182, 223—243.
220. J. C. S. Wood, C. C. Martin, M. R. Lipkin. Anal. Chem., 30, 1530, 1958 (определение примеси насыщенных углеводородов в ароматических).
221. Б. В. Иоффе, О. Е. Баталин. Нефтехимия, 4, 160, 1964 (средневзвешенные значения физических свойств углеводородов, определение состава насыщенной части стандартных фракций).
222. Б. В. Иоффе, Л. М. Герштейн. Нефтехимия, 11, 470, 1971 (определение нафтеновых углеводородов по удельной рефракции).
223. I. Ország, J. Báthory. Acta chim. Hung., 40, 367, 1964 (определение *n*-парафинов извлечением мочевиной).
224. А. Н. Гусева, И. Е. Лейфман. Хим. и технол. топлив и масел, № 4, 13, 1964; Изв. вузов. Нефть и газ, № 8, 45, 1966 (исследование твердых нефтяных углеводородов).
225. И. Е. Лейфман. Исследование твердых нефтяных парафинов методами рефрактометрии и ИК спектров поглощения, Автореф. канд. дисс., МГУ, 1966.
226. Р. Г. Измайлов, Ю. И. Харьковский, С. Д. Мирзоев, Ф. Ф. Муганлинский. Изв. вузов. Нефть и газ, № 2, 57, 1970 (определение фурфурола в маслах и экстрактах селективной очистки).
227. H. M. Love, A. R. Padgett, W. D. Seyfried, H. M. Singleton. Anal. Chem., 19, 37, 1947 (групповой анализ бензиновых фракций).
228. J. Pavelkiewicz. Przemysl. chem., 10, 202, 1954 (определение парафинов извлечением мочевиной).
229. R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux. Anal. Chem., 29, 1022, 1957 (определение парафинов адсорбцией цеолитом).
230. И. Д. Садыхов, Л. Ф. Жирова. Хим. и технол. топлив и масел, № 2, 55, 1971 (определение парафинов в трансформаторных маслах извлечением карбамидом).

Анализ нефтяных фракций с помощью интерцепта рефракции

231. S. S. Kurtz jr., A. L. Ward. J. Franklin Inst., 222, 563, 1936; 224, 697, 1937 (интерцепт рефракции).
232. S. S. Kurtz, C. E. Headington. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 21, 1937 (групповой анализ бензиновых фракций).

233. J. C. S. Wood, A. Sankin, C. C. Martin. Anal. Chem., 28, 526, 1956 (определение нафтенов).
234. S. S. Kurtz, R. W. King, W. J. Stout, D. G. Partikian, E. A. Skralnik. Anal. Chem., 28, 1928, 1956 (групповой анализ вязких фракций).
235. S. Groennings, ASTM Bull., № 227, 64, 1958; ASTM D2159-63T (номограмма для определения содержания нафтенов в бензинах).
236. M. Wagner, H. Rösner, G. Kühnhauss, E. Hüttig. Chem. Techn., 9, 407, 1957 (6—20-градусные бензиновые фракции).
237. K. Altenburg. Brennstoff-Chemie, 45, 89, 1964 (обоснование интерцепта рефракции).

Дисперсионметрический анализ нефтяных фракций

238. Б. В. Иоффе. Вестник ЛГУ, № 2, 31, 1948 (обзор).
239. Б. В. Иоффе. ЖОХ, 16, 1121, 1946; ЖАХ, 4, 237, 1949; 5, 94, 1950; 9, 60, 1954 (метод относительной дисперсии).
240. Б. В. Иоффе, О. Е. Баталин. ЖПХ, 32, 2723, 1959 (дисперсия дезароматизированных нефтяных фракций; дисперсионметрический коэффициент).
241. Б. В. Иоффе, Л. М. Герштейн. Нефтехимия, 11, 609, 1971 (групповой анализ цельных бензинов).
242. Б. В. Иоффе, Л. М. Герштейн. Хим. и технол. топлив и масел, № 8, 51, 1973 (определение ароматических углеводородов в катализатах риформинга).
243. Л. М. Герштейн. Рефрактометрические методы определения группового состава широких бензиновых фракций, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1973.
244. Б. В. Иоффе, О. Е. Баталин. ЖПХ, 34, 603, 1961; Нефтехимия, 1, 156, 1961 (определение ароматических углеводородов в стандартных фракциях бензинов).
245. Б. В. Иоффе, О. Е. Баталин. Нефтехимия, 4, 481, 1964 (определение группового состава стандартных фракций бензинов).
246. О. Е. Баталин. Рефрактометрические методы анализа легких нефтяных фракций, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1967.
247. Б. В. Иоффе, Л. М. Герштейн, О. Е. Баталин. Нефтехимия, 11, 274, 1971 (определение суммарного содержания ароматики в цельных бензинах).
248. Ал. А. Петров и др. Нефтехимия, 3, 922, 1963 (классификация углеводородов по дисперсионметрическому коэффициенту).
249. Д. К. Жестков, Г. Д. Гальперн. Методы анализа органических соединений нефти, сб. 2, 28, 1969 (использование относительной дисперсии при микрохроматографическом анализе углеводородных смесей).

Кольцевой анализ минеральных масел

250. К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестен. Состав минеральных масел и их анализ. ИЛ, 1954.
251. Г. Д. Гальперн, И. А. Мусаев. Изв. АН СССР, ОТН, 1949, 542, 1106; Нефт. хоз., № 4, 42, 1949 (общие основания рефрактометрического кольцевого анализа).
252. K. Van-Nes, H. I. Waterman, H. A. Van-Westen, H. Van-Kraepen. J. Inst. Petroleum, 38, 998, 1952 (содержание смешанных ароматических и нафтенных углеводородов в связи с кольцевым анализом).
253. C. Boelhouwer, H. I. Waterman. Fuel, 33, 60, 1954; J. Inst. Petroleum, 40, 116, 118, 1954 (метод $n-d-V_k$).
254. L. Robert. Rev. Inst. Franç. Petrole, 7, 55, 1952; 8, 586, 1953 (метод $n-d-A$).
255. H. I. Waterman, H. Booy. Anal. chim. acta, 7, 277, 1952 (удельная дисперсия и рефракция насыщенных углеводородных смесей).
256. C. C. Martin, A. Sankin. Anal. Chem., 25, 208, 1953 (определение ароматических и нафтенных колец в ароматике нефтяных фракций).

257. J. Cornelissen, H. I. Waterman, Anal. Chem., 28, 401, 1956; Brennstoffchem., 37, 404, 1956; J. Inst. Petrol, 43, 47, 1957. Chim. et Ind., 79, 26, 1958 (номографический кольцевой анализ по вязкости, плотности и показателю преломления).
258. C. Boelhouwer, H. I. Waterman. Fuel, 36, 481, 1957 (кольцевой анализ и анализ разветвленных насыщенных углеводородов).
259. J. Cornelissen, H. I. Waterman. Fuel, 35, 433, 1956; Chim. et ind., 80, 3, 1959; РЖХим., 1958, 48120; 1959, 20961 (анализ масел по темп. зависимости вязкости и n).
260. R. N. Haselwood. Anal. Chem., 26, 1073, 1954 (кольцевой анализ ароматики нефтяных фракций).
261. A. Camisa, C. A. Fratta, Rev. combust., 12, 815, 1958; РЖХим., 1959, 87973 (анализ нефтяных фракций с повышенным содержанием серы).
262. C. Karg, J. R. Comberiat. Anal. Chem., 33, 1420, 1961 (модификация метода $n-d-M$ для образцов с высоким содержанием кислорода).
263. Р. И. Сидоров. Труды Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 38, 125, 132, 1961 (структурно-групповой анализ ароматических углеводородов).

Анализ продуктов лакокрасочной промышленности

264. А. М. Куликов. Пром. орг. хим., 7, 521, 1940 (определение глицерина извлечением водой).
265. К. Ф. Бакланский. Хим. пром., № 7, 20, 1952 (определение смолы в спиртовых лаках и политурах).
266. Г. И. Слезев. Труды Астраханск. ин-та рыбн. пром., вып. I, 111, 1941 (содержание солей в продуктах ультрамаринового производства).
267. E. Stock, G. Frenz. Dtsch. Farben-Z., 8, 385, 427, 1954 (применение микрофрактометра Джелли — Лейтц в лакокрасочной промышленности).
268. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, А. Н. Лыкова, С. М. Дразде. Труды Всесоюз. НИИ Пленочн. матер. и искусств. кожи, 1960, 112 (определение высококипящих фракций в нитроцеллюлозных лаках).

Анализ продуктов парфюмерной, лесохимической и гидролизной промышленности

269. В. И. Вершук, Н. А. Гурич. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства, Гослесбумиздат, 1960.
270. Л. М. Агеев, С. Н. Корольков. Химико-технический контроль и учет гидролизного и сульфитно-спиртового производства. Гослесбумиздат, 1953, стр. 35, 194—196, 242—244, 277—278.
271. В. А. Смирнов, А. Н. Бондаренко. Зав. лаб., 13, 941, 1947 (сухие вещества в бардьяных концентратах).
272. Е. М. Калинин, А. Ю. Пашкевич. Деревоперераб. и лесохим. пром., № 11, 11, 1953 (канифоль в живице).
273. Е. М. Калинин, А. Е. Мейзикова. Укр. хим. ж., 18, 76, 1952 (вода в терпентине).
274. А. М. Сушко. Труды Дальневосточ. технич. ин-та рыбн. пром. и хозяйства, вып. 1, 141, 1960 (определение фенолов в продуктах сухой перегонки древесины извлечением щелочью).
275. О. Б. Крайнский, В. Г. Кульневич. Изв. вузов. Пищевая технология, № 1, 138, 1962 (определение фурфурола в паро-фурфурольных смесях).
276. С. Л. Талмуд, А. М. Коваленко. Труды Лен. технол. ин-та целлюлозно-бум. пром., вып. 12, 138, 1964 (интерферометрическое определение канифоли и смолы из сульфитной целлюлозы в воде).
277. Л. М. Драновская, И. Г. Силаева. Масл.-жир. пром., № 9, 40, 1960 (определение розового масла и шалфейного конкрета).
278. Л. М. Драновская, Г. П. Кондрацкая. Масл.-жир. пром., № 12, 34, 1962 (определение эфира в розовом масле).
279. В. А. Шляпников, Ф. С. Танащенко, А. П. Шляпникова. Масл.-жир. пром., 36, 25, 1970 (определение абсолю в конкрете розы).

280. Е. Т. Подлубная, А. Н. Бабкова, Л. Д. Фаерштейн, М. Л. Рупневская, Е. М. Кузнецова. Труды НИИ ферментной и спиртовой промышленности, **15**, 72, 1964 (интерферометрическое определение эфирных масел в растительных материалах).

Производство искусственного волокна и текстильная промышленность

281. А. Б. Пакшвер, С. П. Макарьева, С. Г. Зеликман. Труды Всесоюз. НИИ искусств. волокна, вып. 1, 23, 1951 (обзор).
282. А. С. Шпитальный, Л. А. Вольф. Зав. лаб., **24**, 14896, 1958 (определение капролактама в смесях с N-метилкапролактамом).
283. Р. М. Левит, Я. З. Сорокин. Зав. лаб., **24**, 45, 1958 (контроль производства сероуглерода).
284. J. Mogaev. Chem. průmysl., **6**, 466, 1956; РЖХим., 1957, 34763 (определение капролактама в водных растворах).
285. W. R. Moore. Text. Recorder, **72**, 81, 1954; РЖФиз., 1955, 17616 (показатели преломления текстильных волокон).
286. Р. Мередит, Дж. Хирл. Физические методы исследования текстильных материалов, гл. XII, Гизлегпром, М., 1963 (стр. 318 — рефрактометр для волокон).
287. G. Smith. Amer. Dyestuff Repr., № 6, 23, 1959 (идентификация синтетических волокон).
288. F. Peter, K. Ramaszeder. Koloriszt. Ertesito, **7**, 17, 1965; С.А., **63**, 3095, 1965 (применение рефрактометрии в текстильной промышленности).
289. R. A. Meyer, A. V. Vernon. J. Appl. Polym. Sci., **7**, 783, 1963 (определение концентрации растворов полимеров).
290. А. А. Вольф, А. И. Меос, Х. Я. Кауфман. Хим. волокна, № 1, 22, 1960 (анализ растворов полимеров).
291. Р. В. Войцеховский, Т. К. Засимчук, Л. М. Колчинская. Зав. лаб., **31**, 332, 1965 (интерферометрическое определение водорастворимых веществ в капроне).
292. S. Zahorovsky. Chem. průmysl., **15**, 623, 1965 (интерферометрическое определение низкомолекулярных веществ в полиамиде-6).
293. G. C. Ongemach, V. A. Dorman-Smith, W. E. Beier. Anal. Chem., **38**, 123, 1966 (определение экстрагируемых в найлоне дифференциальным рефрактометром).
294. G. Reinisch, W. Jaeger. Faserforsch. Textiltech., **19**, 154, 1968 (интерферометрическое определение водорастворимых в полиамидах).
295. G. Nitschke. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, 678, 1964 (определение жира в шерсти).
296. Р. М. Левит. Хим. волокна, № 4, 39, 1960 (определение серы в активированном угле экстракцией сероуглеродом).
297. W. Suwalska. Prace Inst. Włókiennictwa, **14**, 169, 1965 (определение концентрации шлихт ручным рефрактометром).
298. Контроль производства химических волокон (справочное пособие под ред. А. Б. Пашквера и А. А. Конкина), изд. 2-е, «Химия», М., 1967 (рефрактометрические методы: стр. 313, 314, 345, 415, 452, 476, 514).

Газовый анализ

299. W. Nebe. Analytische Interferometrie. S. 173, Leipzig, 1970.
300. В. П. Стратонович-Метелкина. Доклады Моск. с.-х. акад. им. Тимирязева, вып. 10, 147, 1949; вып. 12, 185, 1950 (СО₂ в почвенном воздухе и газовых смесях малого объема).
301. И. Б. Извеков. Зав. лаб., **15**, 1383, 1949 (определение азота и аргона в смесях).
302. W. Kinder. Zeiss-Nachrichten, **3**, 189—238, 1940 (обзор по исследованию обмена веществ интерферометром).

303. M. Green, P. H. Robinson. Anal. Chem., **25**, 1913, 1953 (смеси германа с водородом).
304. W. Ohme. Erdöl u. Kohle, **7**, 73, 1954 (бензол в коксовом газе).
305. R. E. Jahn, Analyst, **80**, 700, 1955 (трихлорэтилен в воздухе).
306. D. H. Hanson, A. Maimoni. Anal. Chem., **31**, 77, 1959 (смеси водорода и дейтерия с азотом).
307. Ю. А. Стрепихеев, Г. С. Каретников, Ю. И. Баранов. Зав. лаб., **28**, 314, 1962 (определение хлористого водорода в фосгене).
308. Б. П. Козырев, В. А. Коротченко. Зав. лаб., **31**, 1524, 1965 (анализ топочных газов на CO₂ фотоэлектрооптическим рефрактометром).
309. J. Zagmen. Chem. prüm., **18**, 104, 1968 (определение вредных веществ шахтным интерферометром).
310. W. Nebe. Chem. Techn., **16**, 673, 1964 (приготовление газовых смесей для калибровки интерферометров).
311. З. Вокач. Иенское обозрение, **12**, 113, 1967 (определение азота и кислорода).

Применение рефрактометрии в объемном анализе

312. G. Allard. Bull. Soc. chim., **51**, 372, 1932; С. г., **196**, 937, 1933 (определение дикарбоновых кислот осаждением ацетатом свинца).
313. G. Allard. С. г., **196**, 1118, 1933 (определение дикарбоновых кислот осаждением ацетатом ртути).
314. E. Berl, L. Ranis. Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie, **19**, Н. 7, 1928 (определение точки эквивалентности и титра рабочих растворов при нейтрализации и осаждении).
315. F. Burriel-Marti, M. Claver-Alويد. Inform. quim. analit., **18**, № 2, 39, 1956 (интерферометрия в объемном анализе).
316. В. J. Вајганд, Т. J. Тодоровски. Гласник хем. друштва, **31**, 153, 1966 (интерферометрическое титрование кислот и оснований в водных и укусных растворах).
317. В. Вајганд, Т. Тодоровски. Иенское обозрение, **15**, 37, 1970 (возможности применения интерферометра при титрометрическом анализе).
318. E. R. Washburn, A. L. Olsen. J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3212, 1932 (точность определения титра соляной кислоты и едкого натра погружным рефрактометром).
319. А. М. Занько, И. Л. Кухтевич. ЖАХ, **5**, 75, 1950 (интерферометрическое определение концентрации разбавленных растворов соляной кислоты и едкого натра).
320. И. Л. Кухтевич. ЖАХ, **6**, 239, 1951 (интерферометрическое определение концентрации разбавленных растворов шавелевой и уксусной кислот).
321. И. Л. Кухтевич, А. М. Занько. ЖАХ, **7**, 201, 1952 (интерферометрическое определение концентрации разбавленных водных растворов карбоната и бикарбоната натрия).
322. P. Jaumes, S. Grun, P. Dussel. Ann. fals. expert. chim., **63**, 203, 1970 (таблицы n_D^{20} для установления титра растворов бихромата калия).

К главе III

Рефрактометрия в изучении взаимодействия и превращений компонентов химических систем

Физико-химический анализ органических систем

1. Б. В. Иоффе. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органических систем. Автореф. докт. дисс. ЛГУ, 1963.
2. Б. В. Иоффе. ЖОХ, **23**, 190, 1953; ДАН СССР, **86**, 713, 1952; **87**, 763, 1952; **93**, 851, 1953; **97**, 855, 1954; ЖФХ, **29**, 877, 1955; Усп. хим., **29**, 135, 1960.

3. Б. В. Иоффе, Л. С. Лилич. ЖОХ, 24, 81, 1954.
4. П. С. Тутунжич и др. Гласник хем. друштва, 18, 541, 1953; 19, 99, 207, 225, 227, 1954;
5. J. Lauder. Trans. Farad. Soc., 44, 729, 734, 1948.
6. F. E. McKenna, H. V. Tartar, E. C. Lingafelter. J. Amer. Chem. Soc., 75, 604, 1953.
7. С. П. Мискиджьян, Н. А. Трифонов. ЖОХ, 17, 12316, 1947.
8. Ю. Я. Фиалков и др. ЖОХ, 34, 3146, 1964; 35, 1891, 1965; 38, 685, 1968; Укр. хим. ж., 30, 347, 1964.
9. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков. ЖФХ, 39, 440, 1965.
10. R. Piękos', A. Radecki. Rozn. chem., 39, 969, 1965; R. Piękos'. Rozn. chem., 41, 183, 1967.
11. M. E. Baur, D. A. Horsma, C. M. Knobler, P. Perez. J. Phys. Chem., 73, 641, 1969.
12. A. Strătuță-Angelescu e. a. Analele Univ. București, Ser. st. nat. chim., 17, 73, 1968; 18, 1, 1969.
13. П. С. Тутунжич, М. Лилер, Дж. Косанович. Гласник хем. друштва, 20, 1, 73, 349, 363, 481, 1955; 22, 403, 1957.
14. П. С. Тутунжич, Д. М. Ранчич. Гласник хем. друштва, 25—26, 39, 1961.
15. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч. Теор. и эксп. хим., 1, 663, 1965; Osterr. Chem. Ztg., 67, 1, 1966; Журн. структ. хим., 5, 482, 1964; Изв. АН ЛатвССР, 1963, 417, 431; 1965, 52; ХГС, 1966, 8 (исследование комплексов с переносом заряда; цитируется как пример произвольной, а в ряде случаев — просто ошибочной интерпретации экспериментальных данных).
16. F. M. Arshid, C. H. Giles e. a. J. Chem. Soc., 1955, 67; 1956, 72, 559, 1272.
17. D. S. Campbell, D. Catchart, C. Giles. J. Soc. Dyers a. Colourists, 73, 546, 1957.
18. I. C. R. Bruce, C. H. Giles, S. K. Jain. J. Chem. Soc., 1958, 1610.
19. C. H. Giles, R. B. McKay. J. Biol. Chem., 237, 3388, 1962.
20. C. H. Giles, R. B. McKay, W. Good. J. Chem. Soc., 1961, 5434.
21. C. H. Giles, S. N. Nakhwa. J. Appl. Chem., 11, 197, 1961.
22. D. Papoušek, E. Dvorakova, F. Sevcik. Chem. listy, 51, 1605, 1957; Colln Czech. Chem. Commun., 23, 587, 1958.
23. D. Papoušek, J. Krušina, J. Kučirek. Colln Czech. Chem. Commun., 24, 2967, 1959.
24. T. Gramstad. Acta chem. scand., 16, 807, 1962.
25. Z. I. Yosida, E. Osawa, R. Oda. J. Phys. Chem., 68, 2895, 1964.
26. M. Donbrow, Z. A. Jan. J. Chem. Soc., 1963, 3845.
27. G. Pannetier, L. Abello. Bull. Soc. chim., 1965, 2048.
28. H. Fritzsche. Z. Chem., 6, 199, 1966 (замечания о рефрактометрическом методе обнаружения водородных связей).

Комплексообразование и диссоциация в растворах электролитов

29. G. Spacu, E. Popper. Bull. Soc. Sci. Cluj, 7, 400—520, 1933; 8, 5—148, 1934; Z. phys. Chem. Abt., B25, 460, 1934; 30, 113, 1935; 35, 233, 1937; 41, 112, 1938; 52, 117, 1942; Koll. Z., 103, 19, 1943.
30. P. Spacu, I. Albescu, E. Dragomir. Stud. cercetări chim., 10, 97, 345, 1962; 11, 267, 277, 1963; Rev. chim., 8, 31, 265, 1963; Rev. roum. chim., 10, 17, 1965.
31. P. Spacu, E. Ivan. Rev. roum. chim., 10, 9, 837, 1965; 11, 809, 1079, 1177, 1968.
32. P. Spacu, I. Albescu. Rev. roum. chim., 11, 79, 1073, 1966; 12, 667, 1967.
33. P. Spacu, I. Albescu, E. Ivan. Rev. roum. chim., 13, 425, 1968.
34. R. Ripan, Z. Szekely, G. Kiss-Imreh. Stud. cercetări chim., 13, 397, 1965.

35. D. Negoiu, D. Lupu. *Analele Univ. București Ser. st. nat. chim.*, **17**, 109, 1968; D. Negoiu, A. Cirsteanu. Там же, **15**, 9, 1966.
36. H. Bednar. *Rev. chim.*, **14**, 403, 1963.
37. H. Bednar, V. Bednar, I. Manu. *Rev. fis. chim.*, ser. A, **3**, 401, 1966.
38. I. Cădariu, T. Goina, L. Vocaniciu. *Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chim.*, **13**, 5, 1968.
39. Н. Ф. Ермоленко, С. Я. Левитман. *ЖОХ*, **20**, 31, 1950; Изв. АН БССР, № 2, 121, 1951; № 3, 141, 1951; *ЖНХ*, **1**, 1162, 1956.
40. Н. Ф. Ермоленко, А. И. Маккавеева. *ЖОХ*, **22**, 1741, 1952.
41. Н. Ф. Ермоленко, Х. Я. Левитман, Л. В. Роман. *Сб. научн. работ Белорусск. политехн. ин-та*, **1**, 173, 1952.
42. Н. Ф. Ермоленко и др. *Уч. зап. БГУ*, **29**, 251, 295, 1956; **42**, 271, 1958; *Труды хим. ф-та БГУ*, **1960**, 75, 83, 91; *Вестн. АН БССР, сер. физ.-техн. н.*, № 1, 25, 1959; № 4, 42, 1960.
43. А. Я. Дейч. Изучение соединений высшего порядка в солевых и других системах методом рефрактометрии. Автореф. канд. дисс., БГУ, Минск, 1955; *ЖНХ*, **2**, 903, 1957; **3**, 1888, 1958.
44. Г. И. Васильева. Изучение молекулярных взаимодействий в тройных системах методами физико-химического анализа. Автореф. канд. дисс., Минск, 1962.
45. Я. М. Немировский. *Труды Новочеркасск. политехн. ин-та*, **98**, 59, 1960.
46. Я. М. Немировский, В. А. Гладушенко. *Труды Новочеркасск. политехн. ин-та*, **98**, 139, 1960.
47. C. S. Pandie, M. P. Bhatnagar. *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 405, 536, 1954; *Z. phys. Chem.*, **203**, 375, 1954; **204**, 183, 1955; *Z. anorg. allg. Chem.*, **280**, 147, 1955.
48. B. K. Narasimha Murthy. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A31**, 160, 1950.
49. M. R. Nayar, K. V. Nayar, *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 248, 1952.
50. L. Srivastava, P. Bose. *Z. phys. Chem.*, **207**, 180, 1957.
51. V. K. Venkatesan, C. V. Suryanarayana. *J. Phys. Chem.*, **60**, 775, 1956.
52. S. S. Gupta и др. *J. prakt. Chem.*, **22**, 101, 1963; **24**, 83, 26, 272, 1964; **29**, 1, 1965; **31**, 49, 113, 1966; **38**, 301, 1968; *Z. anorg. allg. Chem.*, **331**, 216, 1964.
53. M. A. Azim, Mazhar-ul-Haque. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **1**, 282, 1958.
54. A. Swinarski, W. Brandel. *Z. anorg. allg. Chem.*, **315**, 19, 1962.
55. A. Swinarski, M. Baranowna. *Z. anorg. allg. Chem.*, **321**, 184, 1963; *Chem. analityczna*, **10**, 341, 1965; **11**, 563, 1966.
56. A. Swinarski, W. Brandel. *Roczn. chem.*, **39**, 787, 1965.
57. A. J. Deitsch, W. Brandel, A. Swinarski. *Z. phys. Chem.*, **231**, 55, 1966.
58. G. Pfeifer. *Mag. Kém. folyóirat*, **72**, 93, 1966.
59. Chen Yun-ti, Huang Shin-min. *Scientia sinica*, **15**, 480, 1966.
60. А. Я. Дейч. *Труды Рижского ин-та инженеров гражданской авиации*, вып. 114, 5, 1970 (обзор по рефрактометрическому методу физико-химического анализа солевых растворов. Написан на низком теоретическом уровне; в качестве примеров успешного применения рефрактометрии приводятся бездоказательные и ошибочные работы).
61. Н. И. Тимохина, Н. Л. Шиповникова. *Труды Ташкентск. ГУ*, вып. 323, 179, 1968.
62. E. Astmus, J. G. Reich. *Angew. Chem.*, **61**, 208, 1949.
63. P. E. Tahvonen. *Ann. acad. sci. Fennicae*, **A49**, № 6, 7, 1938.
64. И. А. Шека, А. Л. Гольдинов. *Укр. хим. журн.*, **16**, 83, 1950.
65. Б. В. Иоффе. *ЖОХ*, **26**, 3259, 1956.
66. М. А. Якимов, Ты-Ки, Н. Ф. Носова. *Радиохимия*, **8**, 646, 1966.
67. J. R. Warren, J. A. Gordon. *J. Phys. Chem.*, **70**, 297, 1966.
68. Э. А. Гюннер. *ЖНХ*, **7**, 206, 1962; **8**, 2334, 1963 (исследование реакций с образованием осадка и комплексообразования в водных растворах).

69. Э. Г. Гюннер, Л. М. Мельниченко. ЖОХ, **35**, 1695, 1965 (типы рефрактограмм при исследовании реакций в растворах электролитов).
70. Э. А. Гюннер, Н. Д. Яхкин. ЖНХ, **13**, 245, 1968 (рефрактометрический вариант метода растворимости).
71. Э. А. Гюннер. Рефрактометрическое исследование реакций в водных растворах, Автореф. канд. дисс., Новочеркасск, 1964.
72. Э. А. Гюннер и др. ЖНХ, **9**, 1297, 1964; **12**, 2244, 1967; Укр. хим. ж., **31**, 632, 1965; **33**, 264, 1967.
73. Э. А. Гюннер. ЖНХ, **7**, 1431, 1962; **8**, 432, 1963.
74. Е. И. Колесникова. ЖНХ, **8**, 1239, 1963.
75. A. K. Nelson. Refractometric Observations of Aqueous Solutions of Metal Complexes. Diss. Abstracts, **20**, 2007, 1959.
76. B. Tökés, W. Heidelbacher. Farmacia, **17**, 99, 1969.
77. B. J. Berkowitz, E. Grunwald. J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2956, 1961.
78. E. Grunwald, J. F. Haley. J. Phys. Chem., **72**, 1944, 1968.
79. K. Fajans и др. Рефрактометрические исследования. Сообщение 55-е (последнее), J. Amer. Chem. Soc., **64**, 3023, 1942; см. также сообщения: 51-е — Z. phys. Chem., **B34**, 82, 1936; 14-е — Z. phys. Chem., **A147**, 241, 1930; 9-е — Z. phys. Chem., **B1**, 427, 1928; 5-е — Z. Elektrochem., **34**, 1, 1928; 3-е — Trans. Farad. Soc., **23**, 357, 1927; 1-е — Z. Physik, **23**, 1, 1924.
80. K. Fajans, O. Johnson. Trans. Elektrochem. Soc., **82**, 273, 1942 (обзор по степени диссоциации сильных электролитов).
81. А. И. Бродский. Современная теория электролитов. ОНТИ, 1934, стр. 228—239.
82. А. И. Бродский. Усп. хим., **1**, 712, 1932; Trans. Far. Soc., **33**, 256, 1937.
83. А. И. Бродский и др. ЖФХ, **7**, 859 1936, **8**, 890, 1936.
84. А. И. Бродский, Ж. М. Шершевер, А. С. Филиппова. Труды Днепропетровского хим.-технол. инст., **1938**, 3.
85. А. И. Бродский, К. Фаянс (дискуссия), Phys. Z. d. Sowjetunion, **5**, 153—168, 1934.
86. C. J. F. Böttcher. Rec. trav. chim., **65**, 39, 1946.

Рефрактометрические методы изучения фазовых превращений

87. C. R. Parkerson. Anal. Chem., **23**, 610, 1951 (определение температур насыщения).
88. М. С. Цедрик, В. А. Яковенко, В. Ф. Малышевский, М. В. Станкевич. Сб. Кристаллизация жидкости, стр. 40, Минск, 1962 (рефрактометрический метод изучения кристаллизации пересыщенных водных растворов).
89. G. Butenuth, E. Jenckel. Naturwiss., **43**, 276, 1956 (показатель преломления как индикатор процессов расслабления).
90. H. P. Kaufmann, J. G. Thieme, R. Schulz. Fette, Seifen, Anstrichmittel, **60**, 957, 1958 (определение анилиновых точек).
91. R. H. Wiley. J. Polym. Sci., **2**, 10, 1947 (температуры превращений второго рода в поливинилацетате).
92. R. H. Wiley, G. M. Brauer. J. Polym. Sci., **3**, 455, 647, 1948 (определение переходов второго рода в акриловых, метакриловых, винилгалогенных и стирольных полимерах).
93. Г. Е. Новикова, О. Н. Трапезникова. Каучук и резина, № 8, 1, 1964 (исследование процессов кристаллизации и плавления кристаллической фазы хлоропренового каучука).
94. Е. Е. Барони. Высокомолекулярное соед., **3**, 956, 1961 (определение температурных переходов в пластмассовых сцинтилляторах).
95. B. V. Boevers. Trans. Far. Soc., **58**, 1465, 1962 (температура перехода в стекловидное состояние сополимеров метилметакрилата и стирола).
96. W. Кпарре, A. Schulz. Kunststoffe, **41**, 321, 1951 (действие мягчителей на поливинилхлорид).

97. J. F. Johnson. Ind. Eng. Chem., **46**, 1046, 1954 (исследование фазовых превращений в парафине).
98. А. Н. Гусева, И. Е. Лейфман, Л. Д. Ашкинадзе. Изв. вузов. Нефть и газ, № 4, 49, 1963 [кривые $n(t)$ как критерий фазовых переходов в нефтяных парафинах].
99. A. Dorinson, M. Mc. Corkle, A. Ralston. J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2739, 1942 [аномалии $n(t)$ жирных кислот].
100. A. Dorinson, A. W. Ralston. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 361, 1944 [аномалии $n(t)$ нитрилов].
101. S. Mizuchaga, W. Seyer. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3274, 1953 [аномалии $n(t)$ цис-декалина].
102. С. С. Уразовский, А. И. Курисько. Оптика и спектр., **5**, 86, 1958 [аномалии $n(t)$ цис-декалина].
103. С. С. Уразовский, А. И. Курисько. Труды Харьк. политехн. ин-та, **18**, вып. 5 (сер. хим.), 31, 1958 [аномалии $n(t)$ салолла, бензофенона, ментола].
104. С. С. Уразовский, П. М. Четаев. ДАН СССР, **67**, 313, 1949 [особенности $n(t)$ жидкостей].
105. S. S. Joshi, D. P. Joshi. J. Ind. Chem. Soc., **33**, 149, 1956; **35**, 553, 1958 (определение точек перехода гидратов солей в растворах).
106. К. Н. Баранский, Л. А. Грибов, В. П. Приходько. Кристаллография, **1**, 368, 1956 (показатели преломления сегнетовой соли вблизи точки фазового перехода).

Рефрактометрические методы в химической кинетике

107. J. Luten. J. Phys. Chem., **39**, 199, 1935 (обоснование рефрактометрического метода; применение интерферометра).
108. R. Schaum, W. Barth. Z. wiss. Phot., **24**, 166, 1926 (наблюдение за ходом реакций с помощью интерферометра).
109. R. Szabó. Z. phys. Chem., **122**, 405, 1926 (интерферометрическое изучение скорости гидролиза ангидридов кислот).
110. R. Szegő. Gazz. chim. ital., **60**, 212, 1930 (интерферометрическое исследование окисления окиси азота).
111. Б. А. Ломакин. Пласт. массы, № 1, 9, 1935 (обзор по применению рефрактометрии к изучению процессов смолообразования).
112. Б. А. Ломакин и др. Сб. «Пластические массы», II, 111, 1937 (конденсация фенола с формальдегидом).
113. Е. И. Грабова, Л. В. Попова. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., **9**, 567, 1966 (кинетика диффузионного растворения солей меди по данным рефрактометрического метода).
114. H. L. Schläfer, O. Kling. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **8**, 320, 1958 (кинетика гидратации комплексов хрома).
115. J. Mirek. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellonskiego, **87**, 77, 1964 (рефрактометрическое исследование скорости перегруппировки 4-галогенфенилаллиловых эфиров в 4-галоген-2-аллилфенолы).
116. Р. С. Норкина, С. И. Соколов, Н. А. Щеголевская. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., **1964**, 645 (использование рефракции при изучении кинетики реакций в структурированных системах).
117. M. A. Naylor, F. W. Billmeyer. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2181, 1953 (фотополимеризация метилметакрилата).
118. P. Hirsch, A. Kossuth. Fermentforschung, **6**, 302, 1923 (определение каталитической активности ферментов).
119. А. Л. Розовский. Кинетика и катализ, **3**, 154, 1962 (интерферометрический метод исследования кинетики реакций).
120. Р. Х. Фрейдлина и др., ДАН СССР, **189**, 350, 1969; Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 559, 2458 (интерферометрическое исследование кинетики перегруппировок, 3,3,3-трихлор-2-бромпропена).

**Применение молекулярной рефракции и дисперсии
для установления строения химических соединений**

Органические соединения

1. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии, т. II, гл. 13, § 1, 2, 5, ИЛ, 1958.
2. R. W. LeFèvre. *Molecular Refractivity and Polarizability*. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **3**, 1—90, 1965.
3. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, гл. IV. Изд. МГУ, 1953.
4. C. K. Ingold. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, p.p. 142—160, 2d ed., London, 1969.
5. F. Heinrich. *Theorien der organischen Chemie*, Braunschweig, 1924.
6. Б. А. Зайцев. Реакц. способность орг. соед., **6**, 398, 414, 1023, 1034, 1045, 1969 (новые значения аддитивных констант для выявления количественных закономерностей экзальтаций).
7. K. G. Denbigh. *Trans. Far. Soc.*, **36**, 936, 1940 (расчет рефракций связей).
8. B. C. Vickery, K. G. Denbigh. *Trans. Far. Soc.*, **45**, 61, 1949 (рефракции связей в алканах).
9. E. L. Warrick. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2455, 1946 (рефракции связей кремния).
10. R. West, E. G. Rochow. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2490 1952 (рефракции связей олова).
11. P. M. Christopher, T. J. Tully. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6516, 1958 (октетные рефракции органических соединений бора).
12. G. Thomson. *J. Chem. Soc.*, **1944**, 404, 408 (рефракция дихлорнитробензолов и ксиллидинов и стерические препятствия).
13. Б. А. Зайцев. Реакц. способность орг. соед., **7**, 1016, 1970 (количественная оценка эффективности сопряжения на основе экзальтаций рефракции).
14. W. Hüchel. *Lieb. Ann.*, **616**, 47, 1958 (правило Ауверса — Скита).
15. А. Л. Либерман, Т. В. Васина, Н. И. Тюнькина. *Нефтехимия*, **4**, 367, 1964 (правило Ауверса — Скита в применении к стереоизомерным диалкилциклогексанам); Н. Feltkamp, K. D. Thomas. *Lieb. Ann.*, **685**, 148, 1965 (применение правила Ауверса — Скита к стереоизомерным аминам).
16. R. West, M. H. Webster, G. Wilkinson. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5794, 1952 (экзальтации молекулярной рефракции органических соединений олова).
17. W. J. Jones, P. Evans, T. Gulwell, D. C. Griffiths. *J. Chem. Soc.*, **1935**, 39 (зависимость молекулярной рефракции металлоорганических соединений от строения скелета).
18. Р. Я. Левина и др. *ЖОХ*, **28**, 2309, 1958; **29**, 2601, 3550, 1959 (рефракция сильноразветвленных парафиновых углеводородов).
19. K. Auwers, F. Eisenlohr. *J. prakt. Chem.*, **82**, 65, 1910; **84**, 1, 37, 1911 (понятие об удельных экзальтациях).
20. E. Hüchel. *Z. phys. Chem.*, **A163**, 67, 1932 (критика системы удельных экзальтаций).
21. K. Auwers. *Z. phys. Chem.*, **A164**, 44, 1933 (о значении удельных экзальтаций).
22. J. Dabrowski. *Roczn. chem.*, **32**, 637, 1958 (нецелесообразность применения удельных экзальтаций).
23. J. R. Platt. *J. Chem. Phys.*, **15**, 419, 1947 (учет влияния взаимодействия удаленных атомов на аддитивные свойства).
24. H. Wiener. *J. Chem. Phys.*, **15**, 766, 1947 (влияние межуатомных сил на свойства парафинов).
25. Б. В. Иоффе, В. К. Даукшас, Р. Я. Левина. *Вестн. МГУ*, № 6, 67, 1961 (зависимость рефракционной дисперсии алканов от их строения).

26. T. M. Lowry, C. B. Allsopp. *Proc. Roy. Soc.*, **A163**, 356, 1937 (связь экзальтации с формой дисперсионной кривой и полосами поглощения).
27. E. D. Bergmann, E. Fischer. *Bull. Res. Council of Israel*, **1**, № 4, 83, 1952 (экзальтации молекулярной рефракции окрашенных веществ).
28. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова. *ДАН СССР*, **117**, 856, 1957; *ЖФХ*, **32**, 915, (1958) (экзальтации рефракции и положение полос поглощения производных бензола).
29. N. A. Sörensen. *Lieb. Ann.*, **546**, 57, 1940 (преломление и поглощение света у ненасыщенных соединений).
30. Ch. Price, R. Gillis. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4750, 1953 (рефракции и природа связей сера — кислород).
31. R. G. Gillis, J. F. Horwood, G. L. White. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2999, 1958 (рефракции и природа связей фосфор — кислород).
32. A. Neuhaus. *Ber.*, **67**, 1627, 1934 (молекулярная рефракция кристаллических органических веществ).
33. R. H. Wiley. *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 959, 1946 (рефракция полимеров и строение их ячеек).
34. F. Krollpfeiffer. *Lieb. Ann.*, **430**, 161, 1923 (рефрактометрическое исследование многоядерных ароматических соединений в растворах).
35. K. Auwers. *Lieb. Ann.*, **426**, 161, 1921 (рефрактометрический анализ таутомерных смесей).
36. J. Metzger. *C.r.*, **225**, 57, 1947; J. Metzger, C. Cherrier, *C.r.*, **228**, 180, 1949 (изучение таутомерии по температурному изменению молекулярной рефракции).
J. Metzger. *Problème de tautométrie du méthyl-2-benzothiasole*. Thèses Université de Nancy, 1948.
37. E. D. Bergmann, E. Zimkin, S. Pinchas. *Rec. trav. chim.*, **71**, 168, 1952 (исследование кольчато-цепной таутомерии оксазолидинов и β -оксизамещенных шиффовых оснований).
38. Н. К. Кочетков, Я. Домбровский. *ЖОХ*, **26**, 3081, 1956 (рефрактометрическое исследование таутомерии алкил- β -аминовинилкетонов).
39. Ю. А. Пентин. *ДАН СССР*, **119**, 113, 1958 (расчет физико-химических свойств производных разветвленных парафиновых углеводородов).
40. J. R. Platt. *J. Phys. Chem.*, **56**, 328, 1952 (расчет свойств сильноразветвленных углеводородов).
41. J. B. Greenshields, F. D. Rossini. *J. Phys. Chem.*, **62**, 271, 1958 (расчет свойств разветвленных углеводородов).
42. G. R. Somayajulu, B. Z. Zwolinski. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3498, 1966 (усовершенствование уравнения Гриншилдса — Россини).
43. Е. А. Смоленский. *ЖФХ*, **38**, 1288, 1964 (применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов).
44. А. Л. Сейфер, Е. А. Смоленский. *ЖФХ*, **38**, 2230, 1964 (учет попарных взаимодействий связей для расчета свойств алканов).
45. А. Л. Сейфер, Е. А. Смоленский, Л. В. Кочарова. *Сб. «Теплофизические характеристики веществ»*, вып. I, 174, 1968 (методика массового расчета свойств парафиновых углеводородов).
46. G. Mann. *Tetrahedron*, **23**, 3375, 1967; G. Mann, M. Mühlstädt, J. Graband, E. Döring. *Tetrahedron*, **23**, 3393, 1967 (линейное соотношение между конформацией и физическими свойствами изомерных алканов).
47. G. Mann, M. Mühlstädt, J. Graband. *Tetrahedron*, **24**, 3607, 1968 (конформация и физические свойства алкилциклогексанов).
48. Е. А. Смоленский, А. Л. Сейфер. *Сб. «Теплофизические характеристики веществ»*, вып. I, 186, 1968 (сравнительный расчет молекулярных рефракций производных углеводородов).
49. М. Х. Карапетьянц. *Методы сравнительного расчета физико-химических свойств*, «Наука», М., 1965.
50. R. T. Wendland. *J. Chem. Educ.*, **23**, 3, 1946 (применение удельной дисперсии для классификации углеводородов).
51. Б. В. Иоффе. *ЖАХ*, **4**, 183, 1949 (классификация углеводородов по относительной дисперсии).

52. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, 1959.
53. И. Г. Мургулеску, Э. Лациу. Хим. журн., 3, 25, 1954 (новая система ионных рефракций).
54. I. G. Murgulescu, V. Sahini. Studii si cercetări de chimie, 7, 15, 1959; Rev. chim., 4, 5, 1959 (расчет ионных рефракций на основе сопоставления ферри- и ферроцианид-ионов).
55. С. С. Бацанов. ЖНХ, 3, 241, 1958 (расчет молекулярных рефракций соединений с промежуточным характером связей).
56. С. С. Бацанов. Ж. структ. хим., 8, 376, 1967 (систематика ионных и атомных рефракций); J.-J. Salzmann, Ch. K. Jorgensen. Helv. chim. acta, 51, 1276, 1968 (рефракции ионов металлов в растворах и использование рефрактометрии в неорганической химии).
57. М. Н. Адамов, Н. П. Борисова. Сб. «Проблемы теоретической физики», вып. 1, изд. ЛГУ, 1973 (обзор по применению метода Хартри — Фока в расчетах поляризуемости атомов и молекул).
58. С. С. Бацанов, Л. Н. Мазалов. Изв. СО АН СССР, № 5, 47, 1961 (влияние кристаллического поля на величины ионных рефракций).
59. A. Dalgarno. Adv. in Phys., 11, 281, 1962 (атомные поляризуемости и эффекты экранирования); R. R. Teachout, R. T. Pack. Atomic Data, 3, 195, 1971 (поляризуемости нейтральных атомов в основных состояниях).
60. H. J. Kolker, M. Karplus. J. Chem. Phys., 39, 2011, 1963 (электрические поляризуемости некоторых двухатомных молекул); Т. К. Ребане. Опт. и спектр., 8, 458, 1960 (расчет поляризуемости сопряженных молекул); Н. П. Борисова, Л. П. Богачева. Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., № 4, 1974 (расчет поляризуемости молекул в рамках метода ППДП).
61. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 86, 421, 1957 (рефрактометрическое определение строения силикатов).
62. М. М. Якшин. Изв. сектора платины, 21, 146, 1948 (о рефракции комплексных соединений платины; понятие о координатных рефракциях).
63. Г. Б. Бокий. Вестник МГУ, № 11, 155, 1948 (о рефракции комплексных соединений платины; рефрактометрическое определение конфигурации).
64. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. Вестник МГУ, № 2, 147, 1952; № 9, 89, 1952; № 10, 87, 1954; № 12, 75, 1954; Изв. АН, ОХН, 1955, 193 (рефрактометрический метод определения строения комплексных соединений).
65. Г. Б. Бокий. Труды ин-та кристаллографии АН СССР, № 10, 197, 1954 (кристаллооптические исследования комплексных соединений платины и кобальта).
66. С. С. Бацанов, Г. Б. Бокий. Вестник МГУ, № 2, 3, 1957 (кристаллооптическое определение строения комплексных соединений платины).
67. С. С. Бацанов. Кристаллография, 2, 268, 1957 (рефрактометрическое определение строения комплексных соединений кобальта).
68. Г. Б. Бокий, В. И. Сокол. ЖНХ, 4, 74, 1959 (определение строения комплексных соединений палладия).
69. В. И. Сокол, Э. Н. Дейчман, Р. Д. Ярцева. ЖНХ, 16, 951, 1971 (определение конфигурации фториндатов).
70. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. ДАН СССР, 95, 1205, 1954 (о количественной характеристике трансвлияния).
71. С. С. Бацанов и др., ЖНХ, 2, 2018, 2553; 1957; 3, 2666, 1958; 4, 1715, 1959 (использование рефрактометрии для количественной характеристики трансвлияния).
72. С. С. Бацанов. ЖФХ, 34, 68, 1960 (рефракция водородной связи в неорганических соединениях).
73. С. С. Бацанов, Е. Д. Ручкин, А. В. Аблоу. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 56, 25, 1960 (исследование полимерных соединений кобальта состава $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$).
74. Г. Б. Бокий, В. И. Сокол. Ж. структ. хим., 5, 594, 1964 (рефрактометрическая характеристика кристаллогидратов хлоридов натрия и лития).

75. Е. Д. Ручкин, Д. Д. Икрами, Н. С. Николаев. ДАН СССР, **174**, 1349, 1967 (рефрактометрическое исследование кислых фторидов щелочно-земельных элементов).

К главе V

Использование соотношений между рефрактометрическими константами и другими физико-химическими свойствами

Рефрактометрия при определении дипольных моментов

1. C. J. F. Böttcher. Theory of Electric Polarisation, Elsevier Co, 1952.
2. Ч. Ф. Смайс. Определение дипольных моментов. Физические методы органической химии, т. III, гл. XXI, ИЛ, М., 1954.
3. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов. Дипольные моменты в органической химии, «Химия», Л., 1968.
4. L. Onsager. J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486, 1936 (теория внутреннего поля в диэлектриках; ревизия формулы Лорентц — Лоренца).
5. C. J. F. Böttcher. Physica, **6**, 59, 1939 (вычисление дипольных моментов из данных для чистой дипольной жидкости).
6. A. P. Altschuller. J. Phys. Chem., **57**, 538, 1953; **59**, 32, 1955 (упрощенная формула для определения дипольных моментов углеводов).

Рефрактометрия при определении молекулярного веса полимеров методом рассеяния света

7. Techniques of Polymer Characterisation. P. W. Allen (Ed.), ch. 5, London, 1959.
8. В. Е. Эскин. Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», Л., 1973.
9. J. H. O'Mara, D. McIntyre. J. Phys. Chem., **63**, 1435, 1959 (измерение температурной зависимости инкрементов показателей преломления на интерферометре).
10. E. Elbing, A. G. Parts. Makromol. Chem., **82**, 270, 1965 (интерференционная рефрактометрия растворов полимеров).
11. I. Baltog, C. Ghita, L. Ghita. Eur. Polym. J., **6**, 1299, 1970 (интерференционные измерения инкрементов показателей преломления полимеров).

Учет внутреннего поля при определении спектральных характеристик молекул и оптической активности

12. Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», Л., 1972.
13. О. В. Свердлова. Электронная спектроскопия в органической химии, гл. 1, § 5, «Химия», Л., 1973.
14. G. D. Fasman. Optical Rotatory Dispersion. Methods in Enzymology. S. P. Colowick, N. O. Kaplan (Eds), vol. 6, p.p. 928—957, 1963.
15. Handbook of Biochemistry. Selected Data for Molecular Biology H. A. Sober (Ed.), 2d ed., Cleveland, 1970.
16. J. A. Schellman. C.r. trav. labor. Carsberg, Ser. chim., **30**, 363, 1958 (теория оптического вращения протеинов и полипептидов).
17. Ch. Schellman, J. A. Schellman. C.r. trav. labor. Carlsberg, Ser. chim., **30**, 463, 1958 (оптическое вращение и конфигурация протеинов).
18. E. W. Gill. Biochim., biophys. acta, **102**, 302, 1965 (простой спектрорефрактометр).

Определение размеров молекул, ионов и атомов

19. E. Kordes. Z. phys. Chem., **B44**, 249, 327, 1939; **48**, 91, 1940; Naturwiss., **39**, 488, 1952; Z. Elektrochemie, **59**, 551, 927, 932, 1955 (зависимость между размерами ионов, межуатомными расстояниями и молекулярной рефракцией).

20. C. J. F. Böttcher. Rec. trav. chim., **62**, 325, 1943; **65**, 14, 19, 1946; **66**, 720, 1947 (вычисление поляризуемости и радиусов молекул и ионов).
21. C. J. F. Böttcher, Th. G. Scholte. Rec. trav. chim., **70**, 209, 1951 (поляризуемости и радиусы ионов в растворах).
22. Th. G. Scholte, F. C. de Vos. Rec. trav. chim., **72**, 625, 1953 (определение эффективных радиусов нормальных парафиновых углеводородов).
23. М. Т. Хименко, Н. А. Аскретков. Вестн. ХГУ, сер. хим., вып. I, 7, 1970 (поляризуемость и радиус салицилат-иона в метанол-водных смесях); М. Т. Хименко, О. Н. Кучеренко. Укр. хим. ж., **35**, 881, 1969 (поляризуемости и радиусы анионов органических кислот).
24. W. H. Orttung. J. Phys. Chem., **67**, 1102, 1963 (поляризуемость и кажущийся радиус глицина по рефрактометрическим данным).

Определение плотности, изменения объема и коэффициентов расширения

25. А. Н. Богдан. Зав. лаб., **30**, 1368, 1964 (экспресс-метод определения удельного веса жидких и твердых веществ).
26. G. H. Fricke, D. Rosenthal. Anal. Chem., **41**, 1866, 1969 (флотационно-рефрактометрический метод определения d твердых частиц).
27. H. B. Basker. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **50**, 1370, 1967 (соотношение между d и n водных растворов сахарозы).
28. H. J. Scullion, J. McCormack. Microscope, **18**, 99, 1970 (зависимость $d(n)$ для тяжелых жидкостей).
29. D. T. Hunter, L. F. Shurtliff. Tech. Bull. Regist. Med. Technolog., **37**, 144, 1967; C. A., **67**, 70999, 1967 (использование рефрактометра для быстрого определения d мочи).
30. K. Alterburg. Brennstoff-Chemie, **45**, 89, 1964 (о связи между n и d углеводородов минеральных масел).
31. J. Wrotek, B. Hintze, A. Orszagh. Roczn. chem., **41**, 1577, 1967 (вывод инкремента рефракции моноциклических нафтеннов из формулы Лоренца — Лоренца).
32. H. J. Hubert, G. R. Schultze. Z. Electroch., **61**, 1261, 1957 (показатели преломления и плотности в гомологических рядах углеводородов).
33. J. M. H. Fortuin. Rec. trav. chim., **77**, 5, 1958 (физический смысл постоянных формулы «рефракционного отношения»).
34. E. Plško. Jemna mech. a opt., **1961**, 141 (вычисление коэффициентов термического расширения жидкостей по температурным коэффициентам показателей преломления).
35. D. V. Harrison, A. M. Reingold, W. R. Turner. Chem. Eng. Data, **3**, 352, 1958 (рефрактометрическое определение изменения объема парафина при нагревании).
36. I. Szergényi. Periodica politechnica, **15**, 325, 1971 (определение контракции нефтяных парафинов).

Вычисление молекулярных весов, термических и других свойств по рефрактометрическим данным

37. М. М. Самыгин. ЖФХ, **9**, 929, 1937 (определение теплот сгорания по n).
38. М. М. Самыгин. ЖФХ, **11**, 228, 1938 (определение теплоемкостей по n).
39. М. М. Самыгин. ЖФХ, **10**, 455, 1937 (определение поверхностного натяжения по n). См. также Н. Р. Meissner, A. S. Michaelis. Ind. Eng. Chem., **41**, 2782, 1949.
40. A. M. Talati. J. Indian Chem. Soc., **30**, 583, 1953; **33**, 303, 1956 (соотношение между парадором и молекулярной рефракцией).
41. I. J. Vasilescu. Rev. chim., **22**, 304, 1971 (соотношение между поверхностным натяжением и n).
42. K. Altenburg. Z. Chem., **7**, 116, 1967 (соотношение между температурой кипения и n изомерных углеводородов).

43. A. A. Beg, I. A. Khan. *Rev. roum. chim.*, **17**, 1599, 1972 (соотношение между температурой кипения, показателем преломления и молекулярным весом силанов и силоксанов).
44. С. Ч. Сривастава. *Вестн. МГУ, хим.*, № 4, 19, 1962 (молекулярная рефракция и скорость ультразвука в жидкостях).
45. O. L. Anderson. *Amer. Miner.*, **51**, 1001, 1966 (приближенное вычисление скорости звука по n).
46. М. М. Самыгин. *ЖФХ*, **11**, 325, 1938; R. Livingston. *J. Phys. Chem.*, **46**, 341, 1942 (соотношения между молекулярной рефракцией, температурой кипения и критической температурой).
47. S. W. Wan. *J. Phys. Chem.*, **45**, 903, 1941 (определение критической температуры по n).
48. R. T. Lagemann, W. S. Dunlar. *J. Phys. Chem.*, **49**, 428, 1945 (соотношение между скоростью звука и молекулярной рефракцией).
49. R. T. Lagemann. *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 498, 1945 (связь между вязкостью и n).
50. V. S. Jatkari. *J. Univ. Poona Sci. Technol.*, **18**, 25, 1960; C. A., 1960, 23530 (пропорциональность магнитной восприимчивости и рефракции в рядах кислот, спиртов и сложных эфиров).
51. E. L. Warrick. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2455, 1946 (определение молекулярного веса полисилоксанов по удельной рефракции).
52. G. J. Dienes. *J. Appl. Phys.*, **18**, 848, 1947 (определение молекулярного веса полиэтиленгликолей по удельной рефракции).
53. I. Géczy. *Acta chim. hung.*, **34**, 323, 1962 (связь между удельной рефракцией и молекулярным весом полимергомологов).
54. A. Watanabe, S. Moroto, S. Sugiyama. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **72**, 1193, 1969 (соотношение между n и молекулярным весом органических жидкостей).
55. I. Géczy. *Acta chim. hung.*, **37**, 435, 1963; *Mag. kém. folyóirat*, **69**, 336, 1963; *Высокомолекулярное соед.* **7**, 642, 1965 (зависимость n от молекулярного веса в полимергомологических рядах).
56. R. A. Rhein, D. D. Daniel. *Chem. Technol.*, **1971**, 122 (оценка молекулярного веса полимеров по n).
57. Л. Ф. Шалаева. *Пласт. массы*, № 2, 65, 1968 (определение молекулярного веса полиэтилена по n).
58. J. D. Ingham, D. Lawson. *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2707, 1965 (зависимость n от молекулярного веса полимерной окиси этилена).
59. G. W. Bender, D. G. Diller, F. R. Pool. *Macromolecules*, **2**, 681, 1969 (зависимость n от молекулярного веса некоторых производных окиси этилена).
60. G. Austerweil, J. Wettly. *Bull. Soc. chim.*, **1950**, 1125 (соотношение между дисперсией и молекулярным весом полигликолей).
61. D. S. Davis. *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 689, 1942 (номограмма для вычисления критической температуры по молекулярной рефракции).
62. H. P. Meissner. *Chem. Eng. Progress*, **45**, 149, 1949 (вычисление критических констант по молекулярной рефракции и параксору).
63. М. Вакос. *Mag. kém. folyóirat*, **60**, 278, 1954; *РЖХим.*, 1955, 31061; *Mag. tud. acad. kém. tud. oszt. közl.*, **9**, 313, 1957; *РЖХим.*, **1958**, 42520 (связь между критическим объемом и молекулярной рефракцией).
64. C. B. Tiphis, S. V. Raghavan. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **10**, 7, 1972 (соотношение между константами Ван-дер-Ваальса, молекулярной рефракцией и объемом).
65. Н. М. Туркельтауб, Б. И. Анваер. *Труды ВНИГНИ*, вып. **64**, 49, 1970 (связь между объемами удерживания и показателем преломления неподвижных фаз).
66. Л. Н. Воробьев. *Colln Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1045, 1962 (линейная зависимость логарифмов удерживаемых объемов от молекулярной рефракции).
67. И. И. Бардышев, В. Н. Куликов. *ДАН БССР*, **11**, 342, 1967 (зависимость логарифмов относительных времен удерживания от n).

68. М. Ц. Янотовский. ЖФХ, 44, 2451, 1971 (связь между величинами удерживаемых объемов и рефракцией органических соединений).
69. С. С. Бацанов. Опт. и спектр., 6, 412, 1959 (взаимосвязь рефракций и потенциалов ионизации атомов).
70. И. Л. Агафонов, А. Л. Агафопова. ЖФХ, 38, 356, 1964 (взаимосвязь атомной и молекулярной рефракции и полной ионизации).
71. И. Л. Агафонов. ЖНХ, 4, 1270, 1959 (связь относительной электроотрицательности и атомной рефракции).
72. Л. А. Май. Реакц. способн. орг. соед., 1, вып. 2, 53, 1964 (энергии ионного разрыва и рефракции связей кремния и углерода).
73. В. И. Лаврентьев. Новости нефтяной техники. Нефтепереработка, № 4, 16, 1956 (определение теплотворности топлив по показателю преломления и анилиновой точке).
74. С. С. Бацанов. Кристаллография, 1, 140, 1956 (связь между n и температурами плавления ионных кристаллов).
75. Н. Н. Яровейко. ЖОХ, 28, 2506, 1958 (связь между температурами кипения галонидных соединений и атомными рефракциями, галогенов); В. П. Спиридонов, В. М. Татевский. Вестн. МГУ, № 1, 30, 1964 (закономерности молекулярных рефракций галогенидов и гидридов элементов разных групп периодической системы).

Классификация, установление строения и количественный анализ органических веществ

76. М. М. Самыгин. ЖФХ, 8, 839, 1936; ЖПХ, 12, 539, 1939 (применение диаграмм свойство — свойство в органическом анализе).
77. E. H. Gilmore, M. Menaul, V. Schneider. Anal. Chem., 22, 892, 1950 (графики $n-d$ для анализа органических веществ); M. D. Sutherland. Parfumery and Essential Oil Record, 1952, 453 (графики $n-d$ в исследовании терпеноидов).
78. Lin. J. Acta chimica sinica, 23, 313, 1957 (анализ органических веществ по физическим константам).
79. H. I. Waterman (in coll. with C. Boelhower and J. Cornelissen). Correlation between Physical Constants and Chemical Structure. Elsevier, 1958; Anal. chim. acta, 18, № 5, 1958.
80. F. Eisenlohr, E. Wöhlisch. Ber., 53, 1746, 1921 (молекулярный показатель преломления).
81. F. Eisenlohr. Ber., 53, 2053, 1921; 54, 299, 1921 (закономерности молекулярного показателя преломления).
82. F. Eisenlohr, L. Schulze. Ber., 57, 1808, 1924 (о молекулярных показателях преломления).
83. R. Sayre. J. Chem. Eng. Data, 9, 146, 1964 (молекулярный показатель преломления кремнеорганических соединений).
84. R. F. Bekker, D. J. Reiding. Chem. Weekblad, 58, 513, 1962 (расчеты молекулярного показателя преломления по аддитивной схеме).
85. S. Joshi, G. Tuli. J. Chem. Soc., 1951, 837 (рефрактор); I. J. Vasilesku. Rev. chim., 23, 421, 1972 (применение рефрактора и парахора при исследовании таутомерных равновесий).
86. D. P. Joshi, B. S. Arya. J. Indian Chem. Soc., 42, 40, 1965 (новые аддитивные константы $K_T = \frac{M}{n^2 + 2}$ и $R_T = \frac{Mn}{d} \ln T_{\text{кип}}$).

Оценка реакционной способности по рефрактометрическим данным

87. P. M. Downey, G. B. Butler. SPE Transactions, 3, 50, 1963 (корреляция экзальтации рефракции с параметром Q Алфрея — Прайса).
88. Б. А. Зайцев. Высокомолекул. соед., А9, 2343, 1967 (корреляция экзальтации рефракции с параметром Q Алфрея — Прайса).

89. Э. А. Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, гл. 2, 4, «Мир», М., 1968.
90. И. А. Коппель, В. А. Пальм. Реакц. способность орг. соед., 4, 862, 1967 (учет влияния растворителя на реакцию сольволиза *трет*-бутилхлорида).

К главе VI

Метод призмы

1. О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. II, Берлин, 1923, стр. 226—229, 272—275.
2. H. Kessler. Die Messung der Brechungszahlen von Gasen, flüssigen und festen Körpern, Kristallen u. s. w. Methoden, Apparate. Handbuch der Physik, 18, 623—721, 1927.
3. Сб. «Проверка оптико-механических приборов для измерения длин и углов», стр. 335—346, Стандартгиз, 1961.
4. ГОСТ 5723—51. Измерение показателей преломления оптического стекла на гониометре.
5. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 2, 909, 1929 (требования к точности измерения углов в методе призмы; исключение инструментальных ошибок).
6. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 59, 1931 (влияние размеров и ориентации призмы).
7. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 11, 25, 1933 (допуски на кривизну поверхностей и неточность коллимации).
8. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 393, 1935 (стандартные условия для точных измерений методом призмы).
9. H. W. Fairbrain. Amer. Miner., 37, 37, 1952 (техника измерений методом наименьшего отклонения до $1 \cdot 10^{-5}$).
10. L. W. Tilton, J. R. Taylor. J. Res. Nat. Bur. Stand., 20, 419, 1938 (точные измерения n воды методом минимального отклонения при 0—60 °C).
11. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 17, 389, 1936 (конструкция термостатирующей рубашки для работы методом наименьшего отклонения).
12. R. H. Wiley, R. R. Garrett, J. Polym. Sci., 7, 121, 1951 (гонометрические измерения n при низких температурах).
13. A. Chagui. J. phys. et radium, 15, № 12, 63s, 1954 (конструкция термостатируемой полой призмы).
14. R. T. Cogswell. Amer. Miner., 30, 541, 1945 (упрощенная конструкция полой призмы для небольших количеств нелетучих жидкостей).
15. H. Winchell. Amer. Miner., 36, 287, 1951 (номограмма для расчетов при методе наименьшего отклонения).
16. А. А. Ляпунов, И. А. Островский, М. В. Пентковский. Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 79, 103, 1950 (определение n двуосного кристалла в произвольно ориентированной призме; расчетные номограммы).
17. E. N. Melvin, D. Macmillan. J. Opt. Soc. Amer., 48, 581, 1958 (полая призма с двумя отделениями для дифференциальных измерений).
18. B. L. Smith. Rev. Sci. Instr., 34, 19, 1963 (кювета для измерений методом наименьшего отклонения при —200 °C и давлении до 100 ат).
- 18a. J. Zarzycki, F. Naudin. C. r., 256, 1283, 1963 (измерение n расплавленных солей методом наименьшего отклонения).
19. G. J. Besserer, D. B. Robinson, Can. J. Chem. Eng., 49, 651, 1971 (автоколлимационный рефрактометр для измерений при высоких давлениях).
20. И. М. Монченко. Опт.-мех. пром. № 5, 2, 1961 (гонометры ГС-5, ГС-10, ГС-30).
21. И. М. Монченко. Опт.-мех. пром., № 7, 6, 1961 (измерения на гониометрах).
22. H. Besen. Feingerätetechnik, H. 9, 1, 1964 (о точности измерений на рефрактометре Хильгер — Ченс).
23. J. E. Eijkman. Rec. trav. chim., 13, 16, 1894 (измерения при повышенных температурах методом постоянного отклонения).
24. C. Leiss. Z. Instrumentenkunde, 19, 65, 1899 (рефрактометр Эйкмана).

25. J. F. Eijkman. *Rec. trav. chim.*, **14**, 185, 1895 (зависимость молекулярной рефракции от температуры).
26. J. L. Lauer, R. W. King. *Anal. Chem.*, **28**, 1697, 1956 (показатели преломления углеводородов при температурах до 100 °C).
27. J. V. Hughes. *J. Sci. Instr.*, **18**, 234, 1941 (прецизионный рефрактометр Хильгер — Ченс).
28. J. W. Forrest, H. W. Straat. *J. Opt. Soc. Amer.*, **46**, 488, 1956 (рефрактометр для контроля производства стекла).
29. E. E. Jelley. *J. Roy. Microscopical Soc.*, **54**, 234, 1934; *Sci. Publ. Kodak Res. Laboratories*, **17**, 18, 1937 (микрорефрактометр); H. Meixner. *Mikroskopie*, **6**, 41, 1951 (измерения на рефрактометре Джелли для различных длин волн и сильнопреломляющих жидкостей).
30. A. E. Edwards, C. E. Otto. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 225, 1938 (изготовление рефрактометра Джелли).
31. H. A. Frediani. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 439, 1942 (измерения рефрактометром Джелли в расплавах при температурах до 200 °C для идентификации органических соединений).
32. Н. Ф. Тимофеева. Методы определения дисперсии оптических стекол в УФ-, видимой и ИК-областях спектра (обзор.) Информационный бюллетень ГОИ № 6(23), 1957.
33. R. Servant, J. Duroux. *J. phys. et radium*, **16**, № 12, 98s, 1955 (применение флюоресцентного окуляра для измерений n в близкой УФ-области).
34. A. I. Carlan, F. W. Paul. *Rev. Sci. Instr.*, **27**, 772, 1956 (измерение n в близкой ИК-области на спектрометре с трубкой для трансформации изображений); R. N. Singh, D. P. Jugal, J. S. Bhargava e. a. *J. Phys.*, **E**, **4**, 283, 1971 (приставка для трансформации изображений в интервале 0,7—1,2 мкм на прецизионном гониометре).
35. V. Holbro. *Helv. phys. acta*, **10**, 431, 1937 (измерение дисперсии жидкостей методом полый призмы на специальном гониометре с фотокамерой).
36. M. Bayen. *Indices de réfraction dans l'ultraviolet. Coll. actualités sci. et industrielles*, № 887, Paris, 1941.
37. F. F. Martens. *Ann. Phys.*, **6**, 603, 1901 (исследование дисперсии в УФ методом скрещенным призм).
38. E. Flatow. *Ann. Phys.*, **12**, 85, 1904 (измерение n воды и сероуглерода в УФ методом скрещенных призм).
39. В. Анри. *ЖРФХО, ч. физ.*, **51**, 1919 (рефрактометр для измерения n жидкостей в УФ).
40. H. Voellmy. *Z. phys. Chem.*, **127**, 305, 1927 (применение рефрактометра Анри для исследования органических жидкостей).
41. A. H. Pfund. *J. Opt. Soc. Amer.*, **25**, 351, 1935 (метод полый призмы в ИК-области).
42. A. I. Mahan. *J. Opt. Soc. Amer.*, **31**, 248, 1941 (измерение n методом полый призмы на ИК-спектрометрах).
43. J. Lecomte. *Nuovo cimento*, **2**, Suppl. № 3, 579, 1955; *Proc. Internat. Conf. Spectrosc.*, Bombay, **2**, 273, 1967 (обзор по рефрактометрии в ИК-области).
44. J. H. Jaffe. *Adv. Spectrosc.*, **2**, 263, 1961 (обзор по рефрактометрии газов в ИК-области).
45. М. Прокоп. *Jemna mech. a optika*, № 1, 12; № 2, 47, 1958 (измерение n материалов в ИК-области).
46. J. Vincent-Geisse, J. Lecomte. *J. phys. et radium*, **21**, 794, 1960 (обзор по рефрактометрии в ИК-области).
47. J. Vincent-Geisse, J. Lecomte. *Appl. Opt.*, **1**, 575, 1962 (новые данные по измерению n в ИК-области).
48. Ю. П. Цященко. *Вісник Київськ. ун-ту*, № 5, 71, 1962 (обзор по исследованию дисперсии жидкостей в ИК-области).
49. Ю. А. Степин. Разработка и исследование аппаратуры для измерения n и дисперсии твердых материалов, прозрачных в ИК- и УФ-областях спектра, Автореф. дисс., ГОИ, 1968.
50. Ю. А. Степин. *Авт. свид.* 228300, 1967 (измерение n в ИК-области).

51. Ю. А. Степин. Авт. свид. 231165, 236803, 237451 (измерение n в УФ-области).
52. Г. Ф. Бахшиева, Б. М. Левин. Опт.-мех. пром. № 2, 28, 1971 (автоколлимационный гониометр с фотоэлектрической регистрацией ИФ-24 для измерений n оптических материалов в диапазоне 0,2—15 мкм).
53. А. И. Стожаров, Г. Ф. Бахшиева. Опт.-мех. пром., № 7, 13, 1966 (дифференциальные измерения n стекол на гониометре).
54. А. И. Стожаров, Г. Ф. Бахшиева, Ю. А. Степин. Авт. свид. 237451, 1967; Бюлл. изобр. № 8, 1969 (точные измерения n в УФ- и вакуумной областях на спектрометре).
55. А. И. Стожаров, Г. Ф. Бахшиева, Ю. А. Степин. Авт. свид. 236803, 1967; Бюлл. изобр. № 7, 1969 (прибор для измерения n в вакуумном УФ).

Дифференциальные рефрактометры

56. A. G. Jones. Analytical Chemistry. Some New Techniques, pp. 196—223, London, 1959 (обзор по дифференциальной рефрактометрии).
57. B. A. Brice, M. Halwer. J. Opt. Soc. Amer., 41, 1033, 1951 (дифференциальный рефрактометр, калибруемый по геометрическим данным).
58. P. Kratochvil, B. Sedláček. Chem. listy, 52, 2414, 1958 (дифференциальный рефрактометр).
59. P. Debye. J. appl. Phys., 17, 392, 1946 (дифференциальный рефрактометр).
60. C. J. Penter, G. W. Noeller. Rev. Sci. Instr., 29, 43, 1958 (автоматический лабораторный дифференциальный рефрактометр).
61. S. J. Goll, D. B. Martin. Anal. Chem., 35, 118, 1963 (дифференциальный рефрактометр с двукратным прохождением лучей через трехпризменную кювету).
62. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопан, Л. С. Саханенко. Высокомол. соед. 4, 1197, 1962 (дифференциальный рефрактометр для измерений до 200 °C).
63. A. W. Bowen, J. W. Drinkwater. J. Phys., E, 4, 551, 1971 (дифференциальный рефрактометр с призматическими кюветами в параллельных лазерных пучках).
64. J. S. Anderson. Trans. Opt. Soc., 22, 156, 1920 (дифференциальный рефрактометр с трехпризменной кюветой).
65. P. Kratochvil, J. Babka. J. Appl. Polym. Sci., 16, 1053, 1972 (модификация рефрактометра Брайса — Феникса для работы с сильнопреломляющими жидкостями).

К главе VII

Метод предельного угла

1. J. Guild. Proc. Phys. Soc., 30, 157, 1918 (о конструкции и точности рефрактометров предельного угла).
2. L. W. Tilton. J. Res. Nat. Bur. Stand., 30, 311, 1943 (источники ошибок в рефрактометрии предельного угла).
3. А. Н. Захарьевский. Труды ЛИТМО, вып. I, III, 1939 (о точности рефрактометров полного внутреннего отражения).
4. A. H. Pfund. J. Opt. Soc. Amer., 39, 966, 1949 (наблюдение предельного угла на слабо выпуклой поверхности без контактной жидкости).
5. H. Naake, J. Hartmann. Optik, 11, 380, 1954 (рефрактометр с полусферой для высоких n).
6. А. К. Болдырев. Некоторые приемы работы с кристалл-рефрактометром Аббе и степень точности этого прибора. ОНТИ, 1933.
7. A. K. Wiedemann. Pogg. Ann. Phys., [6], 8, 375, 1876 (способ плоскопараллельных пластинок).
8. H. E. Johns, J. O. Wilhelm. Canadian J. Res., Ser. A, 15, 107, 1937 (применение способа плоскопараллельных пластинок Видемана для измерения n жидкого кислорода, азота и водорода).

9. W. Hallwachs. *Ann. Phys.*, **50**, 577, 1893 (точное определение разности n жидкостей).
10. J. L. Lauer, P. A. Miller. *J. Opt. Soc. Amer.*, **37**, 664, 1947 (измерение n в УФ на спектрофотометре Бекмана по способу Видемана).
11. J. Vincent-Geisse. *C. r.*, **224**, 650, 1947 (измерение n в близкой ИК-области).
12. J. H. Jaffe, U. Oppenheim. *J. Opt. Soc. Amer.*, **47**, 782, 1957 (рефрактометр предельного угла для ИК-области с призмами из трехсернистого мышьяка).
13. H. Littmann. *Phys. Zeitschr.*, **41**, 442, 1940 (об измерении n сильно поглощающих жидкостей).
14. Т. И. Грачева. Труды Куйбышевск. авиац. ин-та, вып. 4, 69, 1958 (о применении рефрактометров предельного угла к поглощающим жидкостям).
15. A. Golde. *C. r.*, **207**, 1040, 1938 (измерение n в УФ на спектрографе способом Видемана).
16. J. E. Geake. *J. Phys.*, E, **2**, 477, 1969; **3**, 950, 1970; Англ. пат. 129036, 1968 рефрактометр для жидкостей с цилиндрической призмой).
17. J. E. Geake. *Optica acta*, **17**, 363, 1970 (полное внутреннее отражение на цилиндрической поверхности).
18. Б. Вильгельми. Иенское обозрение, **14**, 173, 1969 (призмный блок из KRS-5 для измерений в длинноволновой области).
19. J. H. Jaffe, H. Goldring, U. Oppenheim. *J. Opt. Soc. Amer.*, **49**, 1199, 1959 (измерение дисперсии поглощающих жидкостей в ИК-области).
20. В. И. Жуков, В. В. Яковлев. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 6, 21, 1969; № 4, 21, 1970 (рефрактометр для волокон и его применение).

К главе VIII

Рефрактометры типа Пульфриха

1. J. Guild. *Proc. Phys. Soc.*, **30**, 157, 1918 (о конструкции и точности рефрактометров Пульфриха).
2. Г. О. Багдыкьянц. Измерение показателя преломления и дисперсии стекла на рефрактометре Пульфриха. Л., 1938.
3. ГОСТ 3516—56. Стекло оптическое. Методы испытаний. Измерение показателей преломлений и дисперсий на рефрактометре.
4. П. П. Артамонов. Измерит. техника, № 2, 48, 1941 (юстировка и проверка рефрактометров Пульфриха).
5. W. Geffken, H. Kohn. *Z. phys. Chem.*, B, **1**, 457, 1928 (приспособления для более точных измерений: точный лимб, кювета для работы с летучими и гигроскопичными веществами).
6. Б. В. Иоффе. ЖФХ, **34**, 1133, 1960 (измерение n смесей летучих жидкостей).
7. T. M. Lowry, R. G. Parker. *J. Sci. Instr.*, **1**, 16, 1923 (эффективность термостатирования).
8. В. П. Фронтасев, Л. С. Шрайбер, ЖФХ, **31**, 1157, 1957; **34**, 675, 1960 (измерение температурных коэффициентов показателей преломления жидкостей на рефрактометрах ИРФ-23).
9. Д. П. Сало. Труды Харьк. фарм. ин-та, вып. 1, 317, 1957 (усовершенствованная кювета).
10. Б. В. Иоффе. Опт.-мех. пром., № 1, 28, 1958 (новая конструкция термостатирующего приспособления к рефрактометрам типа Пульфриха).
11. G. Resce, P. Höle. *Ann. Z. Elektrochem.*, **40**, 1, 1934 (работа при температурах до 85°C).
12. J. W. C. Crawford. *Chem. Ind.*, **1948**, 460 (регулировка температуры).
13. W. Primak. *Anal. Chem.*, **29**, 1237, 1957 (применение спектрометра в качестве рефрактометра Пульфриха).
14. M. LeBlanc. *Z. phys. Chem.*, **10**, 433, 1892 (определение n порошков).
15. P. de Reeder. *Chem. Weekbl.*, **46**, 201, 1950 (поправка на неточность преломляющего угла).

16. G. C. Swain. The Optician, **92**, 47, 1937 (прецизионный рефрактометр типа Пульфриха).
17. Б. В. Иоффе. Опт.-мех. пром., № 4, 7, 1962 (о дальнейшем усовершенствовании рефрактометров ИРФ-23).
18. А. К. Яхкин, Б. В. Иоффе. Опт.-мех. пром., № 1, 1, 1966 (применение сильнопреломляющих теллуридных стекол).
19. Б. В. Иоффе, А. К. Яхкин. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, сер. 2, **94**, 475, 1965 (измерение сильнопреломляющих иммерсионных жидкостей на рефрактометрах Пульфриха).
20. Б. В. Иоффе. Опт.-мех. пром., № 5, 50, 1962 (о повышении точности абсолютных измерений на рефрактометрах ИРФ-23).
21. А. М. Селезнева, Б. В. Иоффе. Зав. лаб., **33**, 1450, 1967 (температурные поправки).
22. Э. Курбанбеков, О. Г. Ларионов, К. В. Чмутов. ЖФХ, **44**, 286, 1970 (проточные кюветы для ИРФ-23).
23. В. Небе, В. Гетце. Иенское обозрение, **13**, 72, 1968 (рефрактометр ПР-2).

Источники света для рефрактометрии

24. М. К. Иванова. Опт.-мех. пром., № 10—11, 39, 1938 (водородная трубка длительного срока службы).
25. G. B. Arnold, L. Donn. Anal. Chem., **19**, 666, 1947 (водородная разрядная трубка).
26. W. P. Van Oort, A. C. S. Van Heel. Rev. Sci. Instr., **20**, 319, 1949 (регенерируемая водородная трубка с окисью меди и щелочью).
27. F. M. Goyan. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 60, 1942 (спектральная трубка, излучающая одновременно линии натрия и водорода).
28. R. W. Ring, A. E. Hirschler. Anal. Chem., **26**, 1397, 1954 (мощная водородная трубка с непрерывным током водорода).
29. V. A. Campanile, V. Lantz. Anal. Chem., **26**, 1394, 1954 (мощная водородная трубка для работы с окрашенными веществами).
30. R. T. Davis, R. W. Schiessler. Anal. Chem., **27**, 1824, 1955 (применение монохроматора в рефрактометрии).
31. А. С. Алмашин, Б. О. Исхаков, Л. Г. Пофралиди, Г. К. Холопов. Докл. Всесоюзного совещания «Оптические и титрометрические анализаторы жидких сред», ч. II, 91, Тбилиси, 1971 (применение высокочастотных спектральных ламп ВСБ-2 в рефрактометрии).
32. Л. Б. Воздвиженская, С. Ф. Давыдов. Опт.-мех. пром., № 5, 33, 1971 (новые гейслеровы трубки).

К главе IX

Рефрактометры типа Аbbe

1. E. Abbe. Gesammelte Abhandlungen, Bd. 2, S. 124—163, Jena, 1906.
2. C. Pulfrich. Z. Instrumentenkunde, **18**, 107, 1898.
3. L. W. Tilton. J. Opt. Soc. Amer., **32**, 371, 1942; J. Res. Nat. Bur. Stand., **30**, 311, 1943 (детальный анализ источников ошибок).
4. A. V. Grosse. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2739, 1937 (работа при низких температурах).
5. E. P. Black, W. T. Harvey, S. W. Ferris. Anal. Chem., **26**, 1089, 1954 (работа при высоких температурах).
6. S. G. Blohm. Acta chem. scand., **4**, 1494, 1950 (микротехника).
7. C. D. West. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 627, 1938 (измерение n смол и пластиков).
8. A. Arnold, I. Madorsky, L. A. Wood. Anal. Chem., **23**, 1656, 1951 (измерение n каучуков).
9. L. Dodd. Rev. Sci. Instr., **2**, 466, 1931; J. Opt. Soc. Amer., **22**, 477, 1932 (измерение дисперсии).

10. R. Rath. Neues Jahrb. Mineralogie, **87**, 163, 1954; **90**, 1, 1957 (измерение дисперсии рефрактометрами Аббе (Цейсс) без применения компенсатора).
11. Б. В. Иоффе. Зав. лаб., **14**, 1003, 1948 (точное измерение дисперсии).
12. Б. В. Иоффе. Относительная дисперсия углеводов и ее применение в анализе углеводородных смесей. Автореф. дисс., ЛГУ, 1946 (подробное изложение калибровки компенсатора по углеводородным смесям). См. также ЖОХ, **16**, 1121, 1946.
13. Б. В. Иоффе. Зав. лаб., **13**, 1490, 1947 (поправки на отклонение желтых лучей компенсатором).
14. R. E. Lyle. Science, **120**, 899, 1954 (работа с легко окисляющимися и гидролизующимися веществами).
15. R. H. Wiley, G. M. Brauer, A. R. Bennet. J. Polym. Sci., **5**, 609, 1950 (работа с эластомерами при температурах до -120°C).
16. A. Vieweg. Пат. США 2633052; франц. пат. 1027259, 1953 (рефрактометр с фиксированными трубкой и призмой).
17. J. W. Forrester. J. Opt. Soc. Amer., **46**, 657, 1956 (ошибки из-за экранирования в призмённых блоках).
18. H. W. Straat, J. W. Forrester. J. Opt. Soc. Amer., **29**, 240, 1939 (прецизионный рефрактометр типа Аббе).
19. J. C. Young. Фр. пат. 1429951, 1966; С. А., **65**, 1830, 1966 (бессвинцовые стекла для призм Аббе).
20. А. К. Яхкин, Б. В. Иоффе. Опт.-мех. пром. № 1, 1, 1966 (высокопреломляющие теллуридные стекла для рефрактометра Аббе).
21. R. Kaneko. Kobunshi Kagaku, **24**, 272, 1967; С. А., **68**, 69481, 1968 (рефрактометр, нагреваемый до 380°C).
22. H. M. Heinemann. Appl. Optics, **9**, 2586, 1970 (измерение неполированных образцов).
23. R. Roth, D. Pohl, K. H. Klaska. Optik, **31**, 37, 1970 (ошибки, связанные с призмами Амичи).
24. Л. В. Андреевская. XVII Международный конгресс по молочному делу, «Пищевая промышленность», М., 1970, стр. 50; Молочн. пром., № 9, 18, 1968 (анализатор молока АМ-2).
25. М. Д. Мулярчук, Л. В. Андреевская. Авт. свид. 173479; Бюлл. изобр., № 15, 102, 1965 (рефрактометр для молока).
26. H. Tanaka, T. Masuko, S. Okajima. J. Appl. Polym. Sci., **16**, 441, 1972 (измерение n неоднородных пленок).
27. Д. К. Жестков. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, сб. 2, стр. 196, «Наука», М., 1969 (приспособление рефрактометра ИРФ-22 для работы с малыми количествами жидкостей).

К главе X

Рефрактометры предельного угла с неподвижными призмой, шкалой и трубкой

1. G. Hansen. Zeiss-Nachrichten, **5**, Folge, 1—30, 1944 (погружной рефрактометр Цейсса, его устройство и история развития).
2. R. Richter. Z. Instrumentenkunde, **50**, 254, 1930 (юстировочные призмы для проверки рефрактометров).
3. Wagner's Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wässriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiss — Eintauch-Refraktometers, IV. Auflage, Jena, 1955 (76 таблиц для 63 веществ; обширная библиография работ по применению погружного рефрактометра в химических и биологических исследованиях).
4. Б. М. Мединец. Сахарн. пром., № 11, 56, 1956 (рефрактометр РПЛ-2).
5. Б. М. Мединец. Приборостроение, № 4, 29, 1957 (рефрактометры РМ и РПП); Пищевое машиностроение, № 10, 67, 1958.
6. А. С. Затворницкий, Б. М. Мединец. Прецизионный пивной и масляный рефрактометры. М., 1956.

7. A. Ružička. *Jemna mech. a. opt.*, **3**, 266, 1958 (ручные рефрактометры иностранных фирм).
8. W. Nebe. *Chem. Techn.*, **17**, 363, 1965; Иенское обозрение, спец. номер, 37, 1964 (проточная кювета).
9. Э. Хартенштейн. Иенское обозрение, **7**, 217, 1962 (ручной рефрактометр для проверки дугогасящих жидкостей).
10. H. E. Goldberg. Пат. США 3279309, 1966; С. А., **66**, 7150, 1967 (рефрактометр с температурной компенсацией).

К главе XI

Интерференционные методы измерения показателей преломления

1. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики, гл. 7, изд. «Наука», М., 1970.
2. М. Ф. Романова. Интерференция света и ее применения. ОНТИ, 1937.
3. А. Н. Захарьевский. Интерферометры. Оборонгиз, 1952.
4. И. В. Обреимов. О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений. Изд. АН СССР, 1945.
5. F. Löwe. *Interferenz-Messgeräte und-Verfahren*. Verlag Technik, Berlin, 1954.
6. W. Nebe. *Analytische Interferometrie*, Leipzig, 1970.
7. J. G. Malik, J. L. Speirs, M. T. Rogers. *J. Chem. Educ.*, **30**, 437, 1953 (обзор).
8. H. G. Kühn. *Analyst*, **79**, 252, 1954 (обзор).
9. А. И. Бродский. Труды Всесоюз. конф. по аналитич. химии, т. 1, стр. 115, 1939 (интерферометр Рэлея и его применение в промышленном анализе).
10. W. Kinder, *Optik*, **24**, 323, 1966/1967 (интерферометр Майкельсона).
11. В. В. Коробкин, А. П. Малютин, М. Л. Щелев. Приборы и техн. экспер., **1967**, 223.
12. П. П. Артамонов. *Опт.-мех. пром.*, № 1, 13, 1935 (юстировка газового интерферометра).
13. W. Nebe. *VEB Carl Zeiss-Nachrichten*, Н. 1, 38, 1955 (определение концентрации лабораторным интерферометром).
14. W. Nebe. *Jenaer Jahrbuch*, II, 62, 1958 (теория компенсатора, «сбросы», измерение дисперсии).
15. W. Kinder. *Zeiss-Nachrichten*, 2. Folge, Н. 7, 223, 1938 (приготовление газовых смесей для калибровки).
16. E. Pesko. *Jemna mech. a. opt.*, **6**, 54, 1961 (влияние температуры).
17. C. Ghita. *Acad. Rep. Pop. Roumaine Studii Cercetări Fiz.*, **12**, 839, 1961 (исследование летучих жидкостей на интерферометре Цейсса).
18. Н. И. Тимошенко, Е. П. Холодов, А. Л. Ямнов. ЖФХ, **45**, 2933, 1971 (кювета к ИТР-1 для измерений в широком интервале температур и давлений).
19. E. Grunwald, B. J. Berkowitz. *Anal. Chem.*, **29**, 124, 1957 (анализ растворов рэлеевским интерферометром, кювета для летучих жидкостей).
20. В. Небе. Пат. ГДР 27256, 1959 (новая конструкция компенсатора).
21. В. Небе, Иенское обозрение, **12**, спец. номер, 68, 1967 (лабораторный интерферометр LI-3).
22. В. Небе, Иенское обозрение, **10**, 39, 1965; **13**, 34, 1968 (рудничный интерферометр GASI и его применение).
23. W. Nebe. *Janaer Rundschau*, **5**, 103, 1960 (к 50-летию интерферометра Лева).
24. W. Nebe. *Chem. Techn.*, **17**, 364, 1965; Иенское обозрение, спец. номер, 36, 1964 (трехметровая газовая кювета к лабораторному интерферометру).
25. В. Небе. Иенское обозрение, **16**, спец. номер, 97, 1971 (интерферометр для газообразных наркотических веществ).
26. А. Н. Щербань, Н. И. Фурман. Методы и средства контроля рудничного газа, стр. 88—96, 352—356, «Наукова думка», Киев, 1965 (интерферометры).

27. Г. К. Субботин, И. И. Жариков. Безопасность труда в промышленности, 1, № 10, 10, 1959 (интерферометр ШИ-3).
28. П. Я. Недвига. Зав. лаб., 9, 598, 1940; 14, 828, 1948 (газовый интерферометр с компрессионным компенсатором).
29. Д. В. Гаврилов. Зав. лаб., 16, 836, 1950 (технический переносный газовый интерферометр).
30. W. Nebe. Jenaer Rundschau, 4, 16, 1959 (переносный газовый интерферометр М-10).
31. И. В. Обреимов. Труды ГОИ, 1, № 1, 1919 (метод измерения малых разностей показателей преломления).
32. ГОСТ 5421—56. Измерение показателя преломления стекла методом Обреимова.
33. И. В. Обреимов. ЖЭТФ, 16, 253, 1946 (измерение показателей преломления в широком интервале температур).
34. А. Н. Никитина, И. В. Обреимов. Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 557, 1950 (рефрактометр непрерывного действия).
35. Я. И. Рыскин. ЖТФ, 25, 946, 1955 (новый компенсационный рефрактометр).
36. Я. И. Рыскин. Компенсатор разности хода для интерференционных приборов. Авт. свид. 61498, 1942.
37. Я. И. Рыскин. Кювета для интерференционных измерений. Авт. свид. 103999, 1952.
38. ГОСТ 8201—56. Измерение разности показателей преломления стекла компенсационным методом.
39. А. Н. Захарьевский. Труды ГОИ, 5, № 47, 1929 (определение малых разностей показателей преломления оптических стекол).
40. M. F. Francon, S. Mallick, Polarisation Interferometry, Applications in Microscopy and Macroscopy, p.p. 55—58, Wiley-Interscience, 1971.
41. В. А. Замков, В. А. Родкевич. Опт. и спектр., 31, 811, 1971 (применение поляризационного интерферометра для физико-химических измерений и анализа).
42. Р. Я. Кеймах, В. И. Кудрявцев. Докл. Всесоюзного совещания «Оптические и титриметрические анализаторы жидких сред», ч. II, 111, Тбилиси, 1972 (автоматический поляризационный интерферометр и рефрактометр).
43. T. M. Lowry, C. B. Allsopp. Proc. Roy. Soc., A126, 165, 1930; A133, 26, 1931 (измерения в УФ-области фотографическим методом).
44. J. Vincent-Geisse, M. Queyrel, J. Lecomte. C. r., 247, 1841, 1958; 244, 577, 1957 (измерения в ИК-области на однолучевом спектрометре).
45. J. Vincent-Geisse, J. Lecomte. Appl. Opt., 1, 575, 1962 (измерения в ИК-области).
46. R. E. Kogaris. J. Opt. Soc. Amer., 51, 830, 1961 (определение n в ИК-области).
47. L. Nemes, W. J. Orville-Thomas. Trans. Far. Soc., 61, 1839, 1965 (измерение n в ИК-области).
48. Б. Вильгельми. Иенское обозрение, 14, 173, 1969 (использование кювет переменной толщины для ИК-спектроскопии).
49. И. В. Обреимов, Т. Н. Шкурина. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 890 (измерения в ультрафиолете способом френелевой дифракции).
50. И. С. Горбань, А. А. Шишловский. ЖТФ, 25, 1297, 1955 (спектроинтерференционный метод измерения дисперсии жидкостей в УФ-области).

К главе XII

Проточные автоматические рефрактометры

1. H. Svensson. Anal. Chem., 25, 913, 1953 (проблемы рефрактометрического анализа в потоке, исследование параметров дифференциальной призматической кюветы и кюветы Гальвакса).
2. A. Kotecki. Pomiaru, automatyka, kontrola, 10, 347, 1964 (обзор по промышленным рефрактометрам).

3. H. Veening. J. Chem. Educ., **47**, A675, 1970 (рефрактометрические детекторы для жидкостной хроматографии).
4. Л. Н. Кузьменков. Приборы и средства автоматизации, вып. 6, 52, 1966 (автоматические рефрактометры западноевропейских фирм).
5. ГОСТ 14941—69, Датчики состава и свойств жидкости рефрактометрические.
6. Ю. И. Комраков, М. А. Карабегов, И. В. Девдариани, Г. А. Симонян. Измерит. техн., № 11, 35, 1969 (анализ динамических погрешностей автоматических абсорбциометров и рефрактометров).
7. М. А. Карабегов, Ю. И. Комраков, Э. С. Айолло. Измерит. техн., № 5, 49, 1965 (о некоторых динамических характеристиках автоматических абсорбциометров и рефрактометров).
8. Э. С. Айолло, Е. А. Волкова, Ю. И. Комраков, Л. В. Налбандов. Измерит. техн., № 6, 55, 1970 (промышленные рефрактометры и методы их поверки).
9. B. T. Simmons. Пат. США 2826956, 1958 (дифференциальная растровая рефрактометрия).
10. A. W. Bowen, S. W. Drinkwater. J. Phys., E, **4**, 551, 1971 (дифференциальная рефрактометрия с газовым ОКГ).
11. D. N. Campbell, C. G. Fellows, S. B. Spraklen, C. F. Hwang. Ind. Eng. Chem., **46**, 1409, 1954 (цилиндрическая дифференциальная кювета).
12. Э. С. Айолло, Ю. И. Комраков. Авт. свид. 166519; Бюлл. изобр., № 22, 1964 (кювета с полуцилиндрической ячейкой).
13. Э. С. Айолло, И. В. Девдариани, М. А. Карабегов и др., Авт. свид. 271838; Бюлл. изобр., № 18, 1970 (кювета с цилиндрической ячейкой).
14. Б. А. Желудов, Р. С. Паллей, А. И. Зимин и др., Авт. свид. 163390; Бюлл. изобр. № 12, 1964 (фазометрический рефрактометр).
15. Н. Г. Андросюк, Н. Л. Герасютенко, Д. И. Сафьян, К. М. Кролевец. Автоматика и приборостроение, № 1, 1962 (рефрактометр с продольным фотоэлементом).
16. К. М. Кролевец, Т. Я. Горбач, Г. Ф. Копыли др., Авт. свид. 124167; Бюлл. изобр., № 22, 1959; ПТЭ, 1967, № 5, 261 (рефрактометр с продольным фотоэлементом ФЭР-1).
17. J. R. Majer, S. Travers, M. Watson. Talanta, **16**, 434, 1969 (простой чувствительный автоматический рефрактометр для колоночной хроматографии с продольным фотоэлементом).
18. А. А. Зайка, В. И. Литвак, М. Я. Эпштейн. Измерит. техн., № 6, 1958 (применение ртутного осветителя в рефрактометрии).
19. А. А. Зайка, Б. М. Мединец, С. М. Смертенко. Авт. свид. 130210; Бюлл. изобр., № 14, 1960 (термокомпенсационный рефрактометр).
20. Патаки Барна. Пат. ВНР 145877, 1960 (термокомпенсационный рефрактометр).
21. В. А. Колбасов, И. А. Палицына, Е. А. Шибалов. Зав. лаб., № 3, 367, 1964 (автоматический рефрактометр, основанный на дифракции Френеля).
22. M. F. Hazebroeck. J. Phys., E, **5**, 180, 1972 (автоматический лазерный интерферометр).
23. W. Kinder, H. Plesse. Optik, **28**, 222, 1968 (автоматический лабораторный интерферометр).
24. М. Я. Драбкин, В. Д. Свердличенко, Ю. Н. Шестопалов. Уникальные приборы СЭВ, № 9, 13, 1971 (автоматический интерферометр для измерения абсолютного показателя преломления).
25. H. E. Jones, L. E. Ashman, E. E. Stahly. Anal. Chem., **21**, 1470, 1949 (фотометрическая рефрактометрия).
26. N. S. Karany, J. N. Pike. J. Opt. Soc. Amer., **47**, 1109, 1957 (фотометрические стержневые рефрактометры).
27. N. S. Karany, D. A. Pontarelli. Appl. Opt., **2**, 4, 1963 (теория стержневых рефрактометров).
28. H. W. Jonson, V. A. Campranile, H. A. Le-Febre. Anal. Chem., **39**, 32, (1967) (малообъемный отражательный рефрактометр).

29. N. S. Карану, D. A. Pontarelli. Appl. Opt., 2, 10, 1963 (измерение n поглощающих жидкостей).
30. Б. П. Кузьмин, Л. И. Кисин, Б. А. Желудов, А. М. Орешко. Авт. заявка 1449667/26-25 от 15 июня 1970 (автоматический рефрактометр повышенной чувствительности с раздвоением светового пучка перед обтюраторм).
31. Б. А. Желудов, Б. П. Кузьмин, Л. И. Кисин. Автоматизация и контр.-измерит. приборы, № 11, 8, 1972 (автоматический рефрактометр РАН-62В).
32. Э. С. Айолло, И. В. Девдариани, В. В. Делюсто и др. Докл. Всесоюзн. совещания «Оптические и титрометрические анализаторы жидких сред», (Тбилиси), ч. II, 60, 1971 (детектор для жидкостных хроматографов).
33. G. Deiningerg, I. Holász. J. Chrom. Sci., 8, 499, 1970 (термостатирование в дифференциальном рефрактометрическом детекторе для жидкостной хроматографии).
34. Т. М. Алиев, А. Г. Абдулаева, Э. Э. Давыдов. Приборы и системы управления, № 8, 45, 1968 (автоматический дифференциальный рефрактометр РАЖ-451).
35. Т. М. Алиев, В. И. Константинов, Ю. К. Саркисов и др. Авт. свид. 161938, 1962; Бюлл. изобр., № 8, 1964 (автоматический проточный рефрактометр).
36. Т. М. Алиев, В. И. Константинов, Ю. К. Саркисов и др. Авт. свид. 184479; Бюлл. изобр., № 15, 1966 (автоматический рефрактометр с линзовым компенсатором).
37. С. С. Паллей, М. А. Журавлев, Л. М. Бабель, А. М. Орешко. Авт. свид. 158202; Бюлл. изобр., № 22, 1963 (мультипликационное устройство).
38. Б. А. Желудов. Опт.-мех. пром., № 11, 34, 1968 (рефрактометры типа РАН).
39. Э. С. Айолло, И. В. Девдариани, М. А. Карабегов и др. Докл. Всесоюзн. совещания «Оптические и титрометрические анализаторы жидких сред», ч. II, 9, Тбилиси, 1971 (автоматические рефрактометры Д1РП и Д2РП).
40. W. Nebe, W. Menzel, H. Riegler, Jenaer Rundschau, 13, 224, 1968; В. Небе, Х. Риглер. Авт. свид. 211830, Бюлл. изобр., № 8, 1968 (автоматический рефрактометр REMAT).
41. R. H. Muller. Anal. Chem., 33, (8), 85A, 1961 (рефрактометры фирмы Waters Associates).
42. М. Я. Эпштейн, А. Я. Шапиро. Автоматика и приборостроение, № 4, 54, 1962 (автоматический рефрактометр РАС).

К главе XIII

Иммерсионный метод

Общие руководства

1. Г. Б. Бокий. Иммерсионный метод, Изд. МГУ, 1948.
2. В. Н. Лодочников. Основы кристаллооптики, изд. 3-е, Госгеолиздат, 1947.
3. Н. М. Меланхолин. Методы исследования оптических свойств кристаллов, «Наука», 1970.
4. В. П. Петров. Иммерсионный метод в применении к дробленным породам, Госгеолиздат, 1949.
5. М. С. Сахарова, Ю. А. Черкасов. Иммерсионный метод минералогических исследований, Изд. МГУ, 1970.
6. В. Б. Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод, «Недра», 1965.
7. C. Burri. Das Polarisationsmikroskop, Verlag Birkhäuser, Basel, 1950.

8. E. M. Chamo t, C. W. Mason. Handbook of Chemical Microscopy. vol. 1, 3rd ed. N. Y. — London, 1958.
9. A. F. Hallimond. The Polarizing Microscope, 3rd ed., Vickers Instruments, York, England, 1970.

Справочники по показателям преломления кристаллов

10. Г. Б. Бокий. Кристаллооптический анализ, ч. I. Изд. АН СССР, 1944 (данные для 358 оптически одноосных неорганических и органических соединений).
11. А. Н. Винчелл, Г. В. Винчелл. Оптическая минералогия, ИЛ, 1953 (систематическое описание минералов, специализированное в отношении оптических свойств; большое количество диаграмм, показывающих зависимость свойств от состава в изоморфных сериях).
12. А. Н. Винчелл, Г. В. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов, «Мир», 1967 (обширная свodka оптических и некоторых других свойств неорганических соединений; таблицы для определения).
13. Е. Ларсен, Г. Берман. Определение прозрачных минералов под микроскопом. «Недра», 1965 (таблицы для определения минералов по данным иммерсионного исследования).
14. E. Kordes. Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop, Verlag Chemie, GmbH, 1960.
15. A. N. Winchell. The Optical Properties of Organic Compounds. Academic Press, N. Y., 1954.

Высокопреломляющие и специальные иммерсионные среды

16. Н. Д. Топор. Научн. зап. Молдавск. н.-и. базы АН СССР, т. I, 45, 1948 (набор жидкостей, состоящих из фосфора, серы и иодистого метилена).
17. R. Me y o w i t z, E. S. L a r s e n. Amer. Miner., 36, 746, 1951 (наборы жидкостей, содержащих CH_2I_2 , AsBr_3 и AsS_2).
18. R. Me y o w i t z. Amer. Miner., 37, 853, 1952 (устойчивость жидкостей, предложенных в работе [17]; жидкости на основе бромнафталина и раствора серы в AsBr_3).
19. R. Me y o w i t z. Amer. Miner., 40, 398, 1955 (обзор и классификация высокопреломляющих жидкостей).
20. М. Novotny. Casopis pro mineralogii a geologii, 1, 104, 1956 (растворы серы, AsI_3 и As_2S_2 в иодистом метилена с n до 2,05—2,09).
21. С. С. Бацанов, Е. Д. Ручкин. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, 96, 355, 1967 (информация о выпускаемых в СССР наборах высокопреломляющих иммерсионных жидкостей).
22. R. E. Wilcox. Amer. Miner., 49, 683, 1964 (жидкости интервала $n = 1,46 \div 1,52$, обладающие сравнительно высокой дисперсией).
23. C. F. Weaver, T. N. McVay. Amer. Miner., 45, 469, 1960 (жидкости с особыми низкими n от 1,292 до 1,411).
24. Г. Б. Бокий, Г. Г. Цуринов, В. И. Сокол, В. З. Колодяжный. ЖНХ, 6, 1754, 1961 (иммерсионные жидкости для измерений при отрицательных температурах: до -100°C).

Сравнение показателей преломления сред под микроскопом

25. R. C. Faust. Proc. Phys. Soc., 68, 12, 1081—1094, 1955 (полоска Бекке как дифракционное явление).
26. C. P. Saylor. J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 277, 1935 (сравнение чувствительности методов двойного диафрагмирования, полоски Бекке и косо го освещения).
27. В. Б. Татарский. Зап. Всеросс. минералогич. о-ва, 73, 168, 1944 (использование относительной подвижности цветных полосок для определения n в средней части спектра).

28. R. C. Emmons, R. M. Gates. Amer. Miner., 33, 612, 1948 (использование оттенков цветных полосок при определении n).
29. Ю. А. Черкасов. Сб. «Современные методы минералогического исследования горных пород руд и минералов», 184—207, Госгеолтехиздат, 1957 (различные варианты фокального экранирования).
30. М. Франсон. Фазово-контрастный и интерференционный микроскоп, Физматгиз, 1960.
31. H. Beyer. Theorie und Praxis des Phasenkontrast-verfahrens. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965.
32. Ю. А. Черкасов, Т. А. Хрулева. Сб. «Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения». Госгеолтехиздат, 1963 (применение метода фазового контраста к измерению минералов).
33. В. Краузе. Иенское обозрение, 1965, 185—190 (применение метода фазового контраста для исследования минералов).
34. Г. Бейер, Г. Шеппе. Иенское обозрение, 1969, 228—233 (применение цветного иммерсионного метода в фазовом контрасте и темном поле при исследовании минеральных пылей).
35. Е. Д. Ручкин, С. С. Бацанов. Изв. СО АН СССР, № 11 (сер. хим.), 122, 1963 (приготовление препаратов со сплавами серы с селеном для веществ, разлагающихся при нагревании).
36. В. Б. Татарский. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, 95, 614, 1966 (иммерсионный препарат, видоизмененный для облегчения смены жидкости).
37. В. Г. Фекличев. Универсально-теодолитный иммерсионный метод, «Наука», 1967 (детальное описание прибора ППМ-1 и методики работы с ним).
38. В. Г. Фекличев, Н. В. Флоринский. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, 102, вып. 3, 1973 (описание прибора ППМ-2).
39. В. Б. Татарский. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, 97, 543, 1968 (использование федоровского столика в иммерсионном методе для отыскания главных показателей преломления кристалла).

Методы термической и двойной вариации

40. R. C. Emmons. Amer. Miner., 14, 414, 1929 (аппаратура для метода двойной вариации).
41. C. S. Hurlbut. Amer. Miner., 32, 487, 1947 (водяной термостат для термической вариации).
42. Н. М. Меланхолин. Труды Всесоюз. инст. минер. сырья, вып. 165, 1940 (пластинка-монокроматор и нагревательный столик с микрорефрактометром для метода двойной вариации).
43. J. Konta. Sbornik k osmdesátinám akademika Františka Slavika, 159, 1956 (смеси диэтиланилина и α -монобромнафталина для термической вариации в интервале $n = 1,55 \div 1,66$).
44. J. Konta, J. Polický. Sbornik vědeckých prací Vysoké Skoly banské v. Ostrave, 9, 613, 1963 (смеси ксилола и бромбензола для термической вариации в интервале $n = 1,49 \div 1,56$).
45. K. Melka. Rozpravy Českoslov. Akad. věd. Řada mat. a přírod věd., 71, № 4, 1961 (подробное рассмотрение метода двойной вариации).
46. S. Chromý. Amer. Miner., 54, 549, 1969 (фотоэлектрическая регистрация равенства n по минимуму фазового контраста при термической и двойной вариации).

Иммерсионный метод в микрохимическом анализе и некоторых специальных исследованиях

47. О. М. Аншелес, Т. Н. Буракова. Микрохимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. ЛГУ, 1948.
48. Т. Н. Буракова. Химико-кристаллооптический анализ важнейших породообразующих минералов, Госгеолиздат, 1950.
49. Т. Н. Буракова. Кристаллооптические константы и их использование в микрохимическом анализе, Изд. ЛГУ, 1964.

50. В. Т. Позднякова. Микрорекристаллоскопические реакции на алкалоиды, Киев, 1960.
51. A. Lacourt, N. Delande. *Microchimica et ichnoanalytica acta*, **1964**, 547—560 (идентификация аминокислот по n'_g и n'_p).
52. И. Ф. Бондарау, И. М. Ярмоленко. Весті АН БССР, сер. хим. н., № 1, 15—19, 1965 (измерение n волокон целлюлозы методом хроматической вариации при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$; установлен разброс n в образце).
53. Л. Тугупеп. *Anal. Chem.*, **33**, 1617, 1961 (установление равенства показателей преломления жидкости и оптически изотропной твердой фазы по максимуму интенсивности проходящего света; аналогичным способом изучена кинетика процесса полимеризации).
54. В. Я. Зленко, Т. Н. Федюкина. ДАН СССР, **198**, 826, 1971 (нахождение распределения примеси, диффундировавшей в кристалл, посредством измерения n вдоль направления диффузии).
55. Т. Н. Федюкина, В. Я. Зленко. Зап. Всесоюз. минералогич. о-ва, **101**, 374, 1972 («метод царапины», упрощающий определения, описанные в статье [54]).
56. Б. А. Фихман. Микробиологическая рефрактометрия, «Медицина», 1967 (измерение n живых бактерий).

Метод Кофлера

57. L. Kofler, A. Kofler. *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3te Aufl, Verlag Chemie, 1954 (техника метода, аппаратура, литература, таблицы для определения).
58. W. C. McCrone. *Fusion Methods in Chemical Microscopy*, N. Y. 1957 (метод Кофлера, таблицы для определения).
59. M. Brandstätter-Kühnert, A. Martinek. *Mikrochim. acta* (Wien), **1958**, 803 (применение метода Кофлера при анализе двухкомпонентных смесей).
60. A. Kofler, J. Kolšek. *Microchim. acta* (Wien), **1969**, 408; **1969**, 1038; **1970**, 367; **1970**, 1063 (дополнения I—IV к таблицам [57] — около 300 веществ).
61. A. Kofler. *Mikroskopie*, **13**, 82, 1958 (герметизация микроскопических препаратов с помощью полиэтиленовых и др. уплотнителей для исследования методом Кофлера летучих веществ).
62. M. Kühnert-Brandstätter, E. Junger, A. Kofler. *Microchem. J.* **9**, 105, 1965 (данные для определения 77 стероидных гормонов; методические указания по обращению с веществами, легко разлагающимися при плавлении).

К главе XIV

Измерение градиентов показателя преломления

Монографии и обзоры по седиментации, диффузии и электрофорезу

1. The Svedberg, K.-O. Pedersen. *The Ultracentrifuge*. Oxford, Clarendon Press, 1940.
2. H. Svensson. *Ark. kemi, mineral., och., geol.*, **22A**, № 10, 1946 (теория электрофореза, метод скрещенных диафрагм).
3. С. Я. Френкель. Усп. физ. наук, **53**, № 2, 161, 1954; Автореф. докт. дисс. ИВС АН СССР, 1962 (исследование линейных полимеров с помощью ультрацентрифуги).
4. J. W. Williams, K. VanHolde, R. Baldwin, H. Fujita, *Chem. Revs.*, **58**, 715, 1958 (теория седиментационного анализа).
5. H. Schachman. *Ultracentrifugation in Biochemistry*, N. Y., 1959.
6. H. Fujita. *Mathematical Theory of Sedimentation*, Acad. Press, N. Y., 1962.

7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
10. Г. Моравец. Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.

Метод совмещенных шкал (см. также [1])

11. L. Gosting, G. Kegeles. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2516, 1947 (учет искривления оптического пути при прохождении лучей через кювету с раствором; теория диффузометра Гуи).
12. T. F. Ford, E. F. Ford. J. Phys. Chem., **68**, 2843, 1964 (коррекция шлирен-данных).
13. H. Svensson. Nature, **161**, 234, 1948 (укороченная оптическая схема с двумя линзами).

Метод скрещенных диафрагм (см. также [1, 2])

14. T. Bowen. Laboratory practice, **1954**, 233, 291 (обзор рефрактометрических методов измерения градиентов концентрации).
15. H. Wolter. Ann. Phys., **7**, 182, 1950 (теория метода Теплера, применение фазоконтрастной пластинки в методе скрещенных диафрагм).
16. W. Nebe. 100 Jahre Toepler-sches Schlierenverfahren. Jenaer Jahrbuch, Jena, 1964.
17. L. G. Longworth. J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1755, 1943 (дифракционные ограничения метода).
18. R. Trautman, V. Burns. Biochim., biophys. acta, **14**, 26, 1954; R. Trautman. J. Phys. Chem., **60**, 1211, 1956 (оснащение ультрацентрифуги фазоконтрастной пластинкой).
19. П. Е. Суетин, Г. Т. Щеголев, Р. А. Клестов. ЖТФ, **29**, 1058, 1959.

Применение интерферометра Жамена

20. J. W. Beams, N. Snidow, A. Robenson, H. M. Dixon. III Rev. Sci. Instr., **25**, 295, 1954 (применение интерферометра в седиментации).
21. G. Scheibling. J. Phys., **11**, 55, 1950; J. chim. phys., **47**, 688, 1950; **48**, 559, 1951 (описание диффузометра; его применения).
22. M. Daune, H. Benoit, Ch. Sadron. J. Polymer Sci., **16**, 483, 1955 (применение диффузометра для анализа полидисперсности).
23. Labhart, Staub. Helv. chim. acta, **30**, 1954, 1947.
24. Antweiler, Kolloid Z., **115**, 130, 1949 (применение интерферометра для микроэлектрофореза).

Диффузометр Гуи (см. также [4, 11])

25. G. L. Gouy. C. r., **90**, 307, 1880 (описание явления).
26. L. G. Longworth. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2510, 1947.
27. L. Gosting, E. Hanson, G. Kegeles, M. Morris. Rev. Sci. Instr., **20**, 209, 1949 (описание диффузометров).
28. D. Akeley, L. Gosting. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5685, 1953.
29. P. Dunlop. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2994, 1955.
30. H. Fujita, L. Gosting. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1099, 1956.
31. L. Gosting, H. Fujita. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1359, 1957 (измерения коэффициентов диффузии).

Применение интерферометра Рэлея (см. также [14])

32. J. Philpot, H. Cook. Research, **1**, 234, 1948.
33. E. Calvet, R. Chevalerias. J. chim. phys., **43**, 37, 1946.
34. H. Svensson. Acta chem. scand., **5**, 72, 1301, 1410, 1951 (описание диффузометров; принцип метода).
35. L. G. Longsworth. Anal. Chem., **23**, 546, 1951.
36. L. G. Longsworth. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4155, 1952.
37. L. G. Longsworth. Anal. Chem., **25**, 7, 1953.
38. P. Alexander, R. J. Block. A Laboratory Manual of Analytical Methods of Protein Chemistry, vol. 2, ch. 5, Pergamon Press, 1960.
39. J. M. Jacobs. Anal. Abstr., **7**, 3577, 1960; Брит. пат. 830930, 1956.
40. E. Grunwald, B. J. Berkowitz. Anal. Chem., **29**, 124, 1957.
41. F. H. Horne, R. J. Bearman. J. Chem. Phys., **17**, 2857, 1962.
42. C. H. Paul, D. A. Yphantis. Anal. Biochem., **48**, 588 (a), 605 (6), 1972.

Использование поляризационных интерферометров

43. В. Н. Цветков. ЖЭТФ, **21**, 701, 1951 (описание диффузомера).
44. В. Н. Цветков, С. П. Крозер. ДАН СССР, **81**, 383, 1951.
45. В. Н. Цветков, С. П. Крозер, Л. С. Терентьева. ДАН СССР, **85**, 313, 1952.
46. В. Н. Цветков, С. И. Кленин. ДАН СССР, **88**, 49, 1953.
47. К. Г. Киселева, И. А. Кизуб. Вестн. ЛГУ, № 10, 6, 1956 (исследование диффузии полимеров в диффузомере Цветкова).
48. В. Н. Цветков, С. И. Кленин. ЖТФ, **28**, 1019, 1958; **29**, 640, 1394, 1959.
49. А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Г. А. Андреев. Высокомол. соед., **A12**, 1223, 1970 (исследование композиционной неоднородности методом диффузии).
50. В. Н. Цветков. Высокомол. соед., **4**, 1575, 1962.
51. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин. Оптика и спектроск., **17**, 119, 1964; Авт. свид. 174397, 1965.
52. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, И. Б. Степаненко. Высокомол. соед., **6**, 69, 1964.
53. В. Н. Цветков. Высокомол. соед., **A9**, 1249, 1967 (обработка поляризационных интерферограмм).
54. П. Н. Лавренко. Поляризационная интерферометрия в седиментационном анализе полимеров. Автореф. канд. дисс., ИВС АН СССР, 1971.
55. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко. Высокомол. соед., **A13**, 2251, 1971 (некоторые методы обработки поляризационных интерферограмм).
56. H. Beutelspacher. Пат. ФРГ 1 222 283, 1966.
57. O. Bryngdahl. (a) Acta chem. scand., **11**, 1017, 1957; (6) Ark. fys., **21**, 289, 1962; (в) J. Opt. Soc. Amer., **53**, 571, 1963 (диффузомер, основанный на счете полос).
58. V. Porsh, M. Kubin. Colln. Czech. Chem. Commun., **33**, 1028, 1968; **36**, 4046, 1971; **37**, 824, 1972.
59. П. Г. Амирханов, П. А. Норден, А. Г. Усманов. Труды Каз. хим.-технол. ин-та им. Кирова, **44**, 88, 1971.
60. К. Б. Зендиханов, А. И. Нарбеков, А. Г. Усманов. Труды Каз. хим.-технол. ин-та им. Кирова, **44**, 93, 1971.
61. S. E. Gustafsson, J. G. Becsey, J. A. Bierlein. J. Phys. Chem., **69**, 1016, 1965.
62. L. E. Wallin, K. Wallin. Opt. acta, **17**, 381, 1970.
63. R. O'Brien, C. Rosenfeld. J. Phys. Chem., **67**, 643, 1963.

Некоторые новые возможности регистрации градиентов показателя преломления

64. W. Von Sutter, W. Burchard. Makromol. Chem., **107**, 104, 1967.
65. W. Nebe. Optik, **21**, 579, 1964.

66. П. А. Финогенов. Об измерении константы диффузии полимеров, ЖТФ, **21**, 167, 1951.
67. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **6**, 197, 1951 (конструкция диффузионной кюветы).
68. С. Е. Бреслер, П. А. Финогенов. Метод электрофореза белков. Биохимия, **15**, 145, 1950.
69. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **15**, 68, 1955 (подслаивающая кювета ультрацентрифуги).
70. E. Pickels, W. Harrington, H. Schachman. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **38**, 943, 1952 (наслаивающая кювета ультрацентрифуги).
71. J. W. Beams, H. M. Dixon, A. Robeson, N. Snidow. J. Phys. Chem., **55**, 915, 1955 (применение бисекториальной кюветы для измерения седиментационного равновесия).
72. G. Kegeles. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5532, 1952 (подслаивающая кювета ультрацентрифуги).
73. R. L. Baldwin, K. E. van Holde. Fortschr. Hochpolym. Forsch., Bd. 1, S. 451, 511, 1960.

Источники данных для справочных таблиц

1. L. W. Tilton, J. R. Taylor. J. Res. Nat. Bur. Stand., **20**, 419, 1938.
2. A. F. Forziati. J. Res. Nat. Bur. Stand., **44**, 373, 1950.
3. D. L. Camin, A. F. Forziati, F. D. Rossini. J. Phys. Chem., **58**, 440, 1954.
4. J. P. Wibaut, Hoog, Langedijk e. a., Rec. trav. chim., **58**, 329, 1939.
5. W. Haines, R. Helm, C. Bailey, J. Ball. J. Phys. Chem., **58**, 270, 1954.
6. W. E. Haines, R. V. Helm, G. L. Cook, J. S. Ball. J. Phys. Chem., **60**, 549, 1956.
7. D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley. E. F. G. Herington. J. Chem. Soc., **1954**, 1957.
8. R. V. Helm, W. J. Lanum G. L. Cook, J. S. Ball. J. Phys. Chem., **62**, 858, 1958.
9. J. Timmermans. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, N.Y., 1950; vol. II, 1965.
10. А. Г. Дорошевский. Исследование в области водно-спиртовых растворов, М., 1911.
11. E. T. Fogg, A. N. Nixon, A. R. Thompson. Anal. Chem., **27**, 1609, 1955.
12. Tsu-Tao Chiao, A. R. Thompson. Anal. Chem., **26**, 1678, 1957.
13. Kwang-Yu Chu, A. R. Thompson. J. Chem. Eng. Data, **5**, 147, 1960.
14. Tsu-Tao Chiao, A. R. Thompson. J. Chem. Eng. Data, **6**, 192, 1961.
15. L. F. Hoyt. Ind. Eng. Chem., **26**, 329, 1934.
16. D. F. Charles. Anal. Chem., **37**, 405, 1965.
17. S. Hill, W. J. H. Orchard. Internat. Sugar J., **63**, 42, 1961.
18. J. M. Thoburn. Internat. Sugar J., **68**, 205, 1966.
19. A. Smelik, D. Ivacenko, J. Matejova. Listy cukrovarnicke, **84**, 223, 1968.
20. S. S. Kurtz, Jr., A. E. Kingsson, D. L. Camin. J. Chem. Eng. Data, **10**, 330, 1965.
21. С. Я. Левитман, Н. Ф. Ермоленко. ЖОХ, **18**, 1567, 1948.
22. Yu Ming Tseng, A. R. Thompson, J. Chem. Eng. Data, **9**, 264, 1961.
23. G. Pannetier, Ph. Mignotte. Bull. Soc. chim. France, **1961**, 982.
24. Londolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage, Bd. II, Berlin, 1923.
25. Б. В. Иоффе. ЖПХ, **26**, 397, 1953.
26. И. Н. Бушмакин и др. ЖОХ, **21**, 1197, 1951; ЖПХ, **26**, 1958, 1268, 1953.
27. G. J. Östling. J. Chem. Soc., **101**, 457, 1912.

28. С. В. Лебедев. Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПб., 1913 (Жизнь и труды, стр. 123, ОНТИ, 1938).
29. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 314, 1952.
30. L. Ruzicka, H. A. Boekenooogen. *Helv. chim. acta*, **14**, 1319, 1931.
31. K. N. Campbell, S. L. Eveslage. *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1851, 1945.
32. C. F. Hennion, T. F. Vanigan. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1381, 1946.
33. Р. Я. Левина, В. В. Ершов, Ю. С. Шабаров. *ЖОХ*, **23**, 1104, 1953.
34. N. A. Milas, D. M. Surgenor, L. H. Perry. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1517, 1946.
35. G. Schiemann. *Z. phys. Chem.*, **A172**, 206, 1935.
36. Фаулер, Гамильтон. Сб. «Химия фтора», **1**, 65, 1948.
37. F. Eisenlohr. *Z. phys. Chem.*, **75**, 603, 1910.
38. E. Schjanberg. *Z. phys. Chem.*, **A172**, 206, 1935.
39. A. Karvonen. *Ann. Acad. sci. Fennicae, Ser. A*, **5**, № 6, 1914.
40. K. Auwers. *Ber.*, **60**, 2127, 1927.
41. O. L. Brown, H. E. Cary, G. S. Skinner, E. J. Wright. *J. Phys. Chem.*, **61**, 103, 1957.
42. D. E. Ailman. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1933, 1938.
43. В. И. Бурмистров. Труды Каз. хим.-технол. ин-та, вып. **26**, 67, 1959.
44. K. Auwers. *Z. phys. Chem.*, **A147**, 436, 1930.
45. Б. В. Иоффе. *ЖОХ*, **25**, 902, 1955.
46. К. В. Никаноров, З. Г. Сперанская. Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 378.
47. W. Jones, W. Davies, W. Dyke. *J. Phys. Chem.*, **37**, 594, 1933.
48. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 219.
49. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай, Г. И. Матвеева, *ЖОХ*, **38**, 1262, 1968.
50. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик. *ЖОХ*, **36**, 1467, 1966.
51. А. И. Разумов, О. А. Мухачева. *ЖОХ*, **26**, 1436, 1956.
52. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4101, 1951.
53. Г. Х. Камай, Ф. М. Харрасова. *ЖОХ*, **33**, 3846, 1963.
54. К. И. Кузьмин, Г. Камай. *ЖОХ*, сб. **1**, 223, 1953.
55. К. И. Кузьмин. *ЖОХ*, **26**, 675, 1956.
56. Г. Х. Камай, Б. Д. Чернокальский. *ЖОХ*, **30**, 1536, 1960.
57. R. Boudet, R. Ramboud. *Bull. soc. chim.*, **1948**, 793.
58. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 436.
59. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Е. И. Годына. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 743.
60. A. Deluzarche. *C. r.*, **239**, 1489, 1954.
61. W. J. Jones, D. P. Evans, T. Gulwell, D. C. Griffiths. *J. Chem. Soc.*, **1935**, 39.
62. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили. Труды Тбил. ГУ, **126**, 75, 1968.
63. R. Sayre. *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 245, 1963.
64. A. I. Vogel. *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1833.
65. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. Jeffery, J. Leigester. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 514.
66. C. T. Kyte, G. H. Jeffery, A. I. Vogel. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4454.
67. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, И. П. Новоселов, В. А. Макаров, *ЖВХО*, **13**, 596, 1968.
68. G. B. Arrowsmith, G. H. Jeffery, A. I. Vogel. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2072.
69. G. H. Jeffery, R. Parker, A. I. Vogel. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 570.
70. R. Sowada. *J. prakt. Chem.*, **311**, 350, 1969.
71. И. В. Мартынов. *ЖВХО*, **12**, 478, 1967.
72. V. A. Slabey. *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3603, 1954.
73. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, J. Leicester. *J. Phys. Chem.*, **58**, 174, 1954.

74. R. Grzeskowiak, G. H. Jeffery, A. I. Vogel. J. Chem. Soc., **1960**, 4719.
75. L. Almasi, A. Hantz, L. Paskuez. Ber., **95**, 1532, 1962.
76. A. A. Toxton, G. H. Jeffery, A. I. Vogel. J. Chem. Soc., **1966**(A), 249.
77. R. G. Gillis, J. F. Horwood, G. L. White. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2999, 1958.
78. D. Voigt, M.-C. Labarre. Bull. Soc. chim., **1967**, 1583.
79. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова. ЖОХ, **32**, 2797, 1962.
80. R. Sayre. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5438, 1958.
81. C. Stölzen, A. Simon. Ber., **96**, 1335, 1963.
82. L. Almasi, R. Paskucz. Ber., **96**, 2024, 1963.
83. J. Michalski, A. Zwierzak. Bull. Acad. Polon. sci. (ser. sci. chim.), **13**, 253, 1965.
84. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай. ЖОХ, **38**, 359, 1968.
85. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай. ЖОХ, **38**, 617, 1968.
86. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский. ДАН СССР, **149**, 850, 1963.
87. F. Gallias, M. Durand, J.-P. Laurent. C. r., **C263**, 453, 1966.
88. A. P. Miles, W. E. Becker. J. Phys. Chem., **60**, 1644, 1956.
89. G. R. Willey. J. Phys. Chem., **71**, 4294, 1967.
90. P. M. Christopher. J. Chem. Eng. Data, **10**, 44, 1965.
91. J. J. Pohl. Monatsh. **99**, 1705, 1968.
92. J. J. Pohl. Allg. prakt. Chem., **19**, 84, 1968.
93. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеглова, Ю. Н. Бубнов. Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 413.
94. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов. Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 1564.
95. J.-P. Laurent. C. r., **C260**, 4329, 1965.
96. J.-P. Laurent, M. Pasdeloup. C. r., **C261**, 4725, 1965.
97. J.-P. Mila, J. F. Labarre. C. r., **C263**, 1481, 1966.
98. Л. А. Май, Д. Я. Жинкин, М. В. Соболевский. Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1966**, 453.
99. И. Э. Вевере, Л. А. Май. Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1967**, 245.
100. В. В. Королько, В. Н. Шаров, В. Н. Пронс, А. Л. Клебанский. ЖОХ, **43**, 584, 1973.
101. R. Meyrowitz. Amer. Miner., **40**, 398, 1955.
102. R. Meyrowitz. Science, **122**, 1272, 1955.
103. И. С. Паниди. ДАН СССР, **165**, 1320, 1965.
104. R. G. Gillis. Rev. Pure Appl. Chem., **10**, 21, 1960.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоколлимация** 119, 149
- Аддитивность**
молекулярной рефракции
в растворах 18, 69
соединений 18, 73
показателей преломления 29, 61, 67
удельной рефракции 15, 63
- Анализ**
дисперсионметрический 42, 54, 360
рефрактоденсиметрический 38, 52, 350
рефрактометрический
бардных концентратов 355
бензинов 54, 55, 360
браги 52, 355
вина 52, 355
воды 51, 352
газов 57, 362
гетерогенных систем 47, 351
двойных систем 35, 60, 350
джема 51, 352
живицы 51, 355
жиров 50, 51, 353, 355
жмыхов 54, 353
каучука 358
каменноугольных смол 55, 358
косметических препаратов 52
крови 53, 356
лечебных грязей 352
лекарственных препаратов 51, 54, 356
ликеров 52, 355
маргарина 354
мармелада 51, 352
меда 51, 352
минеральных масел 56, 360
молока 53, 354
мороженого 355
настоек 52, 355
нефти 53, 54, 355, 356
пива 52, 355
пищевых продуктов 57, 352, 354, 355
продуктов промышленности
бродильной 52, 355
лакокрасочной 361
лесохимической и гидролизной 361
сахарной 352
растительных масел 352
семян 54, 352
сивушного масла 53, 355
скипидара 361
сланцевых смол 54, 358
сложных систем 50
тауомерных смесей 91
тинктур 54, 356
тройных систем 38, 350
фармацевтических препаратов 52, 356
фруктовых и ягодных соков 51, 52, 355
структурно-групповой 56
типовой 56
- Анализатор многоканальный** 311
- Блок призмный** 172
- Вода**
определение 51, 352
показатели преломления 320, 321
Водородная трубка 150, 379
Вязкостная константа Саудерса 112
- Галанометр** 232
Гейслеровы трубки 151
Гониометры 121
- Двойное диафрагмирование** 272
Депрессия молекулярной рефракции 78
- Детекторы рефрактометрические** 259
Деформация электронных оболочек 96
- Диаграммы**
диффузионные 286, 294
показатель преломления — состав 28, 61
седиментационные 286, 287, 289, 305
свойство — свойство 115
Дипольный момент 12, 103
- Дисперсия**
аномальная 19
молекулярная 20, 94
нормальная 19
относительная 20, 94, 115, 322 сл.
рефракционная 18, 322 сл.
ротационная 18
средняя 19, 322 сл.
угловая 173, 181
удельная 20, 94, 322 сл.
частная 19
- Дифракция**
Фраунгофера 213, 216
Френеля 213, 220, 232, 235
- Диффузиометры**
Брингдала 306, 309
Гун 292, 298
ЛКБ 288
Цветкова 305, 307, 310
Шейблинга 297, 303
- Диэлектрическая поляризация** 12
Диэлектрическая постоянная (проницаемость) 13
- Жидкости (ь)**
Веста 266, 343
иммерсионные 265, 379
контактные 134
Рорбаха — Сушина 266, 343
с высокими показателями преломления 266, 343
Туле 266, 343
- Жиры, определение** — см. **Анализ соответствующих продуктов**
- Закон преломления света** 9
- Изоденсы** 39
Изорефракты 39
Изотермы показателей преломления 28
Иммерсионный метод 265
применение 281, 282
точность 275
Иммерсионный набор 265
Иммерсионный препарат 276
Иммерсионные жидкости 265
Иммерсионные сплавы 267
Иммерсионные среды 267
- Инкремент**
молекулярной рефракции 75
показателя преломления 30
удельный 31
- Интерференционные полосы**
равного наклона 214, 217
равной толщины 215, 248
- Интерференция** 211
- Интерферометр**
Бейтельшпахера 296, 308 сл.
Брингдала 296, 309, 311
ГАЗИ 232
Гун 298
Жамена 217, 230, 296 сл., 318
ИТР-1 221
ИТР-2 221
Киндера 218
лабораторный Цейсса 221

- Интерферометр
 Лебедева 296
 М-10 231
 Майкельсона 217
 многолучевой 311
 переносный газовый 230
 поляризационный 239, 303
 Рэлея 296, 300, 302, 308, 318
 шахтный 230
 Фабри-Перо 219
 ШИ-2 (3, 5, 7, 10) 231
 Интерцепт рефракции 57, 359
 Источники света 150
- Камеры призм 172
 Касательная рефракции 111
 Каучук
 анализ 358
 измерение показателей преломления 180
 Клин 304 сл.
 Компенсатор
 дисперсии 173
 дефекты 183, 186
 калибровка 184
 проверка 185
 дифференциальных рефрактометров 251
 разности хода 224
 градуировка 227
 клиновой 235
 определение постоянной 238
 Координаторы 249
 Клей для приклейки кювет 148
 Кольцевое экранирование 271
 Коэффициент
 преломления 9
 дисперсии 19
 дисперсионметрический 55
 Кристалл-рефрактометры 138
 Кристаллы 11, 279
 Критическая температура 114
 Критическое давление 114
 Кровь, исследование 53, 356
 Кюветы для
 измерений диффузии 313
 интерферометров 222, 226
 рефрактометров 128, 139, 145, 154
 приклейка 148
 проточные 203 сл.
 ультрацентрифуги 315
 Кюветы электрофоретические 303, 315
 эталонные 296
- Лазер 302
 Лекарственные препараты, анализ 51, 52, 356
- Масла
 жирные, определение 313, 354
 минеральные, анализ 56, 360
- Метод
 автоколлимации 119
 вращающейся иглы 280
 Гуи 298
 двойной вариации 278
 дистилляционно-рефрактометрический 53, 351
 добавки 47, 351
 извлечения 42, 53, 54
 иммерсионный 265
 Кофлера 283
 Ламма 288
 наименьшего отклонения 119
 «л — d — А» 57, 380
 «л — d — М» 57, 360
 Обреимова 220, 232, 244
 относительной дисперсии 55, 360
 постоянного отклонения 120
 предельного узла 133 сл.
 призмы 118 сл.
 рефрактохроматографический 44
 скрещенных диафрагм 291
- Метод
 совмещенных шкал 288, 289
 соляризации 312
 термической вариации 277
 фазового контраста 273
 Филпота — Свенссона 291, 298, 308, 318
 Флуггера — Ватермана — ван-Вестена 56, 360
 хроматической вариации 278
 Молекулярный вес, определение 105, 111
 Муаровый эффект 312
- Натриевая лампа 152
 Нефть и нефтепродукты, анализ 51, 52, 54, 55, 360
- Объемная разрешающая способность 246
 Осветительные устройства 151, 248, 379
 Ошибка(и)
 инструментальные 183
 пирамидальная 186
 призматическая 186
 систематические (при пользовании графиками) 37
 субъективные 183
- Парахор 112
 Пластинка
 полуволновая 304
 Савара 309, 311
 Поверхностное натяжение, связь с рефракцией 112
 Показатель преломления
 абсолютный 9
 воды 320, 321
 воздуха 10, 331
 двуосных кристаллов 11
 молекулярный 116
 чистых органических соединений 322 сл.
 относительный 9
 растворов
 гликолей 332
 глицерина 332
 кислот, солей и щелочей 334
 сахарозы 333
 спиртов 332
- Поле электрическое
 внешнее 12
 внутреннее 12, 17
 Полоска Бекке 268
 Поляризация
 атомная 104
 диэлектрическая 12
 деформационная 104
 электронная 104
 Поляризуемость 12
 Поляроид 303, 309
 Поправки
 на компенсатор 186, 194, 206
 температурные 137, 157, 178
 Постоянная времени 246
 по каналу температуры 247
 Призма(ы)
 Амичи 173
 Волластона 308
 измерительная 135, 144, 172
 осветительная 172
 полые 123
 юстировочные 202
 Приемные устройства 249
 Приставка Цветкова 303, 308
- Радиус частиц (молекул, атомов, ионов) 14, 17, 108
 Растворы 301
 рефрактометрический метод физико-химического анализа 61, 66
 электролитов 66, 69
 Растр 295, 301, 312

- Рефрактограф Оптон 260
 Рефрактометр(ы)
 Аббе 172
 автоматические 253, 254
 АМ-2 194
 Анри 131
 АР-1(3) 160
 гликолевый 208
 Голдберга 208, 209
 Джелли 128
 дифференциальные 124
 для пищевых продуктов 194
 ДР-70 259
 ДРП 260, 262
 интерференционные см. Интерферометры
 ИРМ-1 232
 РК-1 235
 ИРФ-1 199
 ИРФ-22 187
 ИРФ-23 144
 ИРФ-25 150
 ИРФ-451 199
 компенсационный Рыскина 235
 КРМ 138
 масличный 206
 масляный 207, 208
 модель G 188
 молочножировой 208
 пивной 206
 полевой 203
 погружной 197
 ППМ 280
 Пульфриха 144, 163
 прецизионный 168
 ПР-2 163
 РАЖ-451 260, 261
 РАН-60 (61, 62) 260
 РАП-96 260
 РАР 260
 РАС 260, 264
 РАУ 260
 РДУ 190
 РЕМАТ 260, 264
 регистрирующие лабораторные 257
 РЖ 206
 РЛ, РЛ-2 192
 РЛУ 188
 РМ 206
 РП 209
 РПЛ, РПЛ-2, РПЛ-3 192, 205
 РПП 206
 ручные 208
 сахарный 194
 томатный 208
 Уотерс 257
 фотометрические 254
 ФЭР-1 260
 Хильгер — Ченс 126
 Эйкмана 120
 Рефракционное отношение 111
 Рефракция(и)
 атомные 73, 86, 335, 339
 групповые 75, 86, 336, 339
 ионные 96
 координатные 100
 молекулярная 18
 октетные 73
 связей 75, 86, 341
 удельная 11
 Рефрактор 116
 «Сбрось» 225
 Седиментация 285
 Системы
 двойные жидкие 29, 35, 61
 нормальные 30
 рациональные 61, 66
 с ассоциированными компонентами 61
 с химическим взаимодействием компонен-
 тов 61
 Соли, определение 51, 352
 Спектральные линии 10, 143, 319
 Спектрохимия 73
 Спиральный микрометр 146
 Способ (см. также Метод)
 Видемана 140
 Гальвакса 141
 Леблана 161
 плоскопараллельных пластинок 140
 стеклянной полусферы 137
 Статистический метод измерения показателя
 преломления 279
 «Сухие вещества», определение 51, 193, 206,
 208, 352
 Таблицы
 дисперсионные 182
 для определения концентрации растворов
 204, 332—334
 функции Лорентц-Лоренца 85, 344
 ее производной 346
 Температура кипения, связь с рефракцией 112
 Температурный коэффициент показателя пре-
 ломления 25
 Теплоемкость, связь с рефракцией 113
 Теплота сгорания, связь с рефракцией 113
 Термостатирование 123, 152
 Точка нулевая 149
 Точки
 замечательные 63
 перегиба 28
 сингулярные 28, 62
 Трансвлияние 99
 Трубки Гейслера 151
 Угол
 критический (предельный) 133
 преломляющий (призмы) 118
 Фазоконтрастная пластинка 294, 296, 302, 318
 Фазометрический способ 250
 Фактор показателя преломления 30
 Формула
 Бетгера 17
 Вальдмана 21
 Гартмана 22
 Гладстона — Даля 12
 Зельмейера 22
 Кеттелера — Гельмгольца 22
 Клаузиуса — Мосотти 13
 Коши 21
 Крамерса — Кронига 24
 Лорентц — Лоренца 12
 Ньютона — Лапласа 11
 Райта 21
 Эйкмана 15
 Хроматический сдвиг 225
 Цветные полоски 270
 Цилиндрические линзы 291, 293, 301, 309
 Число Аббе 19
 Шлирен-эффект 290
 Шпат 303
 Экзальтации
 молекулярной дисперсии 94
 молекулярной рефракции 78
 удельные 87
 Электрофорез 285, 291, 315
 Эталоны для проверки рефрактометров 166
 Эффект косого освещения 272
 Юстировочные пластинки 187
 Юстировочные призмы 202

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5

Часть первая

Рефрактометрические константы и их применение в химии

Глава первая. Рефрактометрические константы	9
1. Показатель преломления	9
2. Зависимость показателя преломления от плотности и поляризуемости вещества. Удельная и молекулярная рефракция	11
3. Дисперсия света	18
4. Соотношение между показателями преломления и поглощения	23
5. Зависимость показателя преломления от температуры и давления	25
6. Зависимость показателя преломления от состава растворов	28
Глава вторая. Рефрактометрические методы анализа	33
1. Рефрактометрические константы как критерий чистоты вещества и средство идентификации	33
2. Анализ двойных смесей	35
3. Анализ тройных смесей	38
4. Анализ методом добавки. Анализ гетерогенных систем	47
5. Методы исследования промышленных материалов и биопродуктов сложного состава	50
Анализ сложных смесей, рассматриваемых как двойные	51
Анализ сложных смесей, рассматриваемых как тройные	51
Методы анализа, основанные на упрощении состава смесей	52
Специальные рефрактометрические методы анализа нефтяных фракций	54
6. Анализ газов	57
7. Применение рефрактометрии в объемном анализе	59
Глава третья. Рефрактометрия в изучении взаимодействия и превраще- ний компонентов химических систем	61
1. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органиче- ских систем	61
2. Использование рефрактометрии для изучения комплексообразования и диссоциации в растворах электролитов	66
3. Рефрактометрические методы изучения фазовых превращений	70
4. Рефрактометрические методы в химической кинетике	71

Глава четвертая. Применение молекулярной рефракции и дисперсии для установления строения химических соединений	73
1. Аддитивность молекулярной рефракции органических веществ	73
2. Отклонения молекулярной рефракции от классической аддитивной схемы	78
3. Применение молекулярной рефракции для установления строения органических соединений	85
4. Исследование твердых органических веществ, таутомеров и соединений с сильно разветвленным скелетом	90
5. Применение дисперсии для установления строения органических соединений	94
6. Использование молекулярной рефракции при исследовании неорганических соединений	95

Глава пятая. Использование соотношений между рефрактометрическими константами и другими физико-химическими свойствами	103
1. Рефрактометрия при определении дипольных моментов	103
2. Рефрактометрия при определении молекулярного веса полимеров методом рассеяния света	105
3. Учет внутреннего поля при определении спектральных характеристик молекул и оптической активности	107
4. Определение размеров молекул, ионов и атомов	108
5. Определение плотности, изменения объема и коэффициентов расширения	110
6. Вычисление молекулярных весов, термических и других свойств по рефрактометрическим данным	111
7. Классификация, установление строения и количественный анализ органических веществ	114
8. Оценка реакционной способности по рефрактометрическим данным	116

Часть вторая

Измерение показателей преломления

Глава шестая. Метод призмы	118
1. Преломление лучей в призме и различные способы измерения показателя преломления материала призмы	118
2. Измерение показателей преломления на гониометрах	121
3. Отклонение лучей системой призм. Дифференциальные измерения показателей преломления	124
4. Рефрактометры, основанные на методе призмы	126
Рефрактометр Хильгер — Ченс	126
Рефрактометр Джелли	128
5. Измерение показателей преломления методом полой призмы в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра	129

Глава седьмая. Метод предельного угла	133
1. Полное внутреннее отражение света. Предельный угол	133
2. Определение показателей преломления методом предельного угла	135
3. Некоторые варианты метода предельного угла	137
Способ стеклянной полусферы	137
Способ призмы с цилиндрической гранью	138
Способ плоскопараллельных пластинок	140
Измерение малых разностей показателей преломления жидкостей по Гальваксу	141
4. Использование метода предельного угла в невидимых областях спектра	143

Глава восьмая. Рефрактометры типа Пульфриха	144
1. Принцип работы и конструкция. Рефрактометр ИРФ-23	144
2. Подготовка к измерениям	148
3. Измерение показателей преломления жидкостей. Термостатирование	152
4. Измерения при высоких температурах и температурные поправки	155
5. Измерение показателей преломления твердых тел в крупных кусках. Рефрактометр ИРФ-25	159
6. Измерение показателей преломления порошков	161
7. Дифференциальные измерения. Измерение дисперсии	162
8. Рефрактометры Пульфриха фирмы Цейсс	163
9. Проверка рефрактометров Пульфриха	166
10. Прецизионный рефрактометр типа Пульфриха — Гилда	168
Глава девятая. Рефрактометры типа Аббе	172
1. Особенности конструкции	172
2. Техника работы с жидкостями	175
3. Измерения при высоких и низких температурах	177
4. Работа с малыми количествами жидкостей	179
5. Измерение показателей преломления твердых тел и пластиков	179
6. Измерение дисперсии при помощи компенсатора	181
7. Установка и проверка рефрактометров Аббе	186
8. Некоторые варианты основной модели рефрактометра Аббе. Рефрактометр ИРФ-22	187
9. Специализированные рефрактометры Аббе	191
10. Прецизионные рефрактометры типа Аббе	196
Глава десятая. Рефрактометры предельного угла с неподвижными призмой, шкалой и трубой	197
1. Погружной рефрактометр	197
2. Специализированные прецизионные рефрактометры	204
3. Упрощенные рефрактометры специального назначения	207
Глава одиннадцатая. Интерференционные методы измерения показателей преломления	211
1. Интерференционные и дифракционные явления, используемые в рефрактометрии	211
2. Основные типы интерферометров, применяемых в рефрактометрии	216
3. Лабораторный интерферометр Цейсса. Интерферометры ИТР-1 и ИТР-2	221
4. Переносные интерферометры для технического газового анализа	230
5. Измерение показателей преломления методом Обреимова. Рефрактометр ИРМ-1	232
6. Компенсационный рефрактометр Рыскина	235
7. Интерференционно-поляризационный метод измерения разности показателей преломления	239
8. Интерференционные методы измерения показателей преломления в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра	241
Глава двенадцатая. Проточные автоматические рефрактометры	245
1. Особенности автоматического измерения показателей преломления в потоке	246
2. Методы непрерывного контроля показателей преломления	247
3. Лабораторные регистрирующие рефрактометры	257
4. Промышленные автоматические рефрактометры	259

Глава тринадцатая. Иммерсионный метод	265
1. Иммерсионные среды	265
2. Сравнение показателей преломления сред под микроскопом	268
Полоска Бекке	268
Цветные полосы	270
Кольцевое экранирование	271
Эффект косоого освещения	272
Двойное диафрагмирование	272
Метод фазового контраста	273
3. К практике иммерсионного метода	275
Точность метода	275
Приготовление иммерсионного препарата и смена жидкости в нем	276
Методы термической, хроматической и двойной вариации	277
Об определении главных показателей преломления кристаллов	279
Метод вращающейся иглы	280
4. Применение иммерсионного метода	281
Метод Кофлера	283

Глава четырнадцатая. Измерения градиентов показателя преломления	285
1. Области применения	285
2. Метод совмещенных шкал	288
3. Метод скрещенных диафрагм и цилиндрической линзы Филпота — Свенссона	291
4. Применение интерферометра Жамена	297
Интерференционная приставка для ультрацентрифуг	297
Диффузометр Шейблинга	297
5. Диффузометр Гуи	298
6. Применение интерферометра Рэлея для наблюдения за неподвижными и подвижными границами	300
7. Использование поляризационных интерферометров	303
Поляризационно-интерференционная приставка Цветкова для ультрацентрифуг	303
Диффузометр Цветкова	305
Поляризационный интерферометр Бейтельшпахера	308
Диффузометр Брингдала	309
8. Некоторые новые возможности регистрации градиентов показателя преломления	311
9. Устройство кювет общего назначения	312
Диффузионные кюветы	312
Электрофоретические кюветы	315
Кюветы для ультрацентрифуг	315

Справочные и расчетные таблицы

I. Обозначения и длины волн спектральных линий, применяемых в рефрактометрии	319
II. Показатели преломления воды для спектральных линий водорода, гелия и ртути при температурах от 0 до 60° С	320
III. Показатели преломления дистиллированной воды для желтой линии натрия	321
IV. Температуры кипения, плотности, показатели преломления, их температурные коэффициенты и дисперсии органических жидкостей	322
V. Абсолютные показатели преломления некоторых газов и паров при нормальных условиях	331
VI. Показатели преломления n_D^{20} водных растворов органических жидкостей	332
VII. Показатели преломления водных растворов сахарозы	333

VIII. Показатели преломления $n_D^{17,5}$ водных растворов кислот, солей и оснований	334
IX. Атомные рефракции и дисперсии важнейших элементов в органических соединениях	335
X. Дополнительные данные к системе атомных рефракций Эйзенлора	336
XI. Атомные и групповые рефракции	339
XII. Рефракции связей	341
XIII. Жидкости с высокими показателями преломления	343

Вспомогательные расчетные таблицы

Значения функции $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$ для n от 1,200 до 1,999	344
Значения функции $\frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \cdot 10^4$ для n от 1,300 до 1,699	346
Значения функции $\frac{3}{n^2 + 2} \cdot 10^4$ для n от 1,300 до 1,699	347
Литература	348
Предметный указатель	393

Борис Вениаминович Иоффе

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИИ

Редакторы *Н. Р. Либерман, С. Л. Томарченко*
 Технический редактор *Е. М. Соболева*
 Корректор *Л. А. Любович*
 Переплет художника *Б. Н. Осенчакова*

М 09134 Сдано в наб. 31/VIII 1973 г. Подп. в печ. 4/II 1974 г.
 Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 2.
 Усл. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 28,7 Тираж 5 600 экз.
 Заказ 763. Изд. № 264. Цена 2 р. 36 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение 191186,
 Ленинград, Д-186. Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени
 Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета
 Министров СССР по делам издательств, полиграфии
 и книжной торговли
 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

23. 336