

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Г. М. Курунина**

---

---

---

# **Рефрактометрический метод анализа**

*Электронное учебное пособие*



Волжский

2020

УДК 543.452(07)  
ББК 24в7я73  
К 938

Р е ц е н з е н т ы:

Заведующий лабораториями Регионального Научно-Технического центра  
Schlumberger Company, к.х.н., доцент  
*Паршин Г. Ю.*

Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский  
университет «МЭИ» в г. Волжском, доцент кафедры  
«Электроэнергетика и электротехника», к.т.н.  
*Байдакова Н.В.*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

Курунина, Г. М.

Рефрактометрический метод анализа [Электронный ресурс] :  
учебное пособие / Г.М. Курунина ; Министерство науки и высшего  
образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО  
ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 535,86КБ). – Волжский,  
2020. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3706-1

В учебном пособии изложены основные термины и определения рефрактометрического метода анализа, формулы определения дисперсии. В работе представлены лабораторные работы, которые можно проводить на лабораторных занятиях. Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Аналитическая химия и Физико-химические методы анализа», обучающихся на очной и очно-заочной формах обучения 18.03.01 «Химическая технология». Профиль подготовки «Технология переработки полимеров» и Физико-химические методы анализа», обучающихся на очной и заочной формах обучения по направлению подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Профиль подготовки «Машины и аппараты химических производств».

Ил. 7, табл. 12, библиограф.: 11 назв.

ISBN 978-5-9948-3706-1

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2020

© Волжский политехнический  
институт, 2020

	Содержание	Стр.
	Введение	4
1.	Некоторые понятия физической оптики	6
1.1	Распространение света	6
1.2	Показатель преломления света (показатель рефракции)	9
1.3	Дисперсия света	12
1.4	Полное внутреннее отражение	15
2	Дипольные моменты и рефракция	16
2.1	Поляризуемость и дипольный момент	16
2.2	Молярная рефракция	21
3	Рефракция и структура молекул	24
3.1	Аддитивность рефракции	24
3.2	Примеры структурного анализа по молекулярной рефракции	32
3.3	Оптическая экзальтация	34
3.4	Дисперсия молекулярной рефракции	35
3.5	Рефрактометрия растворов	36
4	Аппаратура для измерения показателя преломления	37
4.1	Рефрактометры типа Аббе	38
5	Практическое применение рефрактометрического анализа	42
6	Метрологические характеристики рефрактометрии	45
7	Лабораторный практикум	46
	Лабораторная работа 1. Рефрактометрическое определение содержания сахара в водном растворе	46
	Лабораторная работа 2. Определение удельной и молярной рефракции растворов	47
	Лабораторная работа 3. Проверка правила аддитивности, определение удельной и молярной рефракций	51
	Лабораторная работа 4. Анализ бинарного раствора	53
	Лабораторная работа 5. Определение рефракции растворенного вещества	54
	Лабораторная работа 6. Определение концентрации раствора по показателю преломления	55
	Приложение	57
	Список использованной литературы	59

## Введение

Рефрактометрический метод имеет многолетнюю историю применения в химии. Это старейший оптический метод анализа, основы которого были заложены Ньютоном, Эйлером и М. В. Ломоносовым.

Рефрактометрия (от латинского *refraktus* – преломлённый и греческого *metréō* – мерю, измеряю) – это раздел прикладной оптики\*, в котором рассматриваются методы измерения показателя преломления света ( $n$ ) при переходе из одной фазы в другую.

Применительно к химии рефракция имеет более широкое смысловое значение. Рефракция  $R$  (от латинского *refractio* – преломление) есть мера электронной поляризуемости атомов, молекул, ионов.

Поляризация электронных облаков в молекулах отчётливо проявляется в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ) поглощении веществ, но в ещё большей степени она ответственна за явление, которое количественно характеризуется молекулярной рефракцией.

Когда свет как электромагнитное излучение проходит через вещество, то даже в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов, вызывая их поляризацию. Взаимодействие электромагнитных полей светового пучка и электронного поля атома приводит к изменению поляризации молекулы и скорости светового потока. По мере возрастания поляризуемости среды возрастает и  $n$  – показатель, величина которого связана с молекулярной рефракцией. Указанное явление используется наряду с методом дипольных моментов для изучения структуры и свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений.

В производственной практике показатель преломления света  $n$  используется для контроля степени чистоты и качества веществ; в

---

\* Оптика – раздел физики, изучающий свойства света и его взаимодействия с веществом (от греческого *óptikḗ*)

аналитических целях – для идентификации химических соединений и их количественного определения.

Таким образом, рефрактометрия – это метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций.

Для рефрактометрического анализа растворов в широких диапазонах концентраций пользуются таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (для растворов сахарозы, этилового спирта и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции. Разработаны способы анализа трехкомпонентных растворов, основанных на одновременном определении  $n$  и плотности или вязкости, либо на осуществлении химических превращений с измерением  $n$  исходных и конечных растворов; эти способы применяют при контроле нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др. Идентификация органических соединений, минералов, лекарственных веществ осуществляется по таблицам  $n$ , приводимым в справочных изданиях.

Преимуществами рефрактометрического метода являются его простота и относительно невысокая стоимость приборов для определения коэффициента преломления света.

## **1. Некоторые понятия физической оптики.**

### **1.1 Распространение света**

Наибольшее значение в развитии представлений о природе и распространении света имели две гипотезы, вошедшие в современное учение о свете.

Первая гипотеза – эмиссионная или корпускулярная, утверждала, что свет представляет собой поток мельчайших частиц – корпускул, испускаемых нагретым светящимся телом. Достигая глаза, эти частицы отражают зрительные ощущения. Ударяясь о преграду, частицы отражаются от её поверхности или проникают внутрь в зависимости от свойств материала тела.

Легко объясняя законы отражения света, эта гипотеза не могла объяснить некоторые особенности преломления света и вовсе не объясняла интерференцию света.

Вторая гипотеза – волновая, утверждала, что частицы, испускаемые светящимся телом, находятся в состоянии чрезвычайно быстрых колебаний, генерирующих волны, которые распространяются во все стороны и, достигая глаза, вызывают зрительные ощущения. Волновая теория хорошо объясняла интерференцию света и другие явления, недоступные корпускулярной гипотезе, но была не в состоянии объяснить, каким образом распространяются волны в вакууме. Впоследствии эта неясность была устранена признанием за световыми волнами электромагнитного характера. Таким образом, свет по этой гипотезе представляет собой быстро меняющееся электромагнитное поле.

В дальнейшем с накоплением экспериментальных данных и их теоретической интерпретации, удалось установить особый, двойственный, характер световых явлений и свести обе, казалось, взаимоисключающие гипотезы в одну стройную, свободную от внутренних противоречий теорию. В соответствии с этой теорией свет равноправно может рассматриваться и как

волновое движение электромагнитной природы, и как поток частиц, излучаемых источником света в виде отдельных порций света – квантов или фотонов.

Вместе с тем световые явления могут рассматриваться также и с позиции геометрической или лучевой оптики, представляющей собой применение геометрических построений и теорем.

Фундаментом для сближения геометрии с учением о свете и развития лучевой оптики явились представления о прямолинейности распространения света. Лучевая оптика и в настоящее время сохраняет ведущую роль во всех оптических и светотехнических расчётах, благодаря их простоте и наглядности, и показывает обычно полное соответствие вычисленных и экспериментальных данных.

Лучевая оптика базируется **на трёх основных приложениях:**

- прямолинейности распространения света в однородной среде;
- поведении света на границе раздела двух сред при условии, что такая граница представляет собой идеально гладкую поверхность;
- независимости распространения света.

Указанные положения установлены эмпирически, т. е. опытным путём посредством сравнения геометрических соотношений без учёта особенностей, связанных со сложной природой света.

Чтобы оперировать только наглядными геометрическими элементами, в лучевой оптике введены два условных понятия о луче и о светящейся точке.

Под лучом понимают направление, по которому распространяется свет. Экспериментально установлено, что в вакууме и в однородной (газовой, жидкой или твёрдой) прозрачной среде (например, в воздухе при постоянном давлении, в воде или стекле) свет распространяется прямолинейно, и луч представляет собой прямую линию, началом которой является источник света.

Под светящейся точкой понимают источник света, незначительными размерами которого можно пренебречь. Физически любой источник света обладает определёнными размерами, однако, если сравнить эти размеры с теми расстояниями, на которые распространяется действие света, то условно (без существенной погрешности) источник света принимают за точку.

От светящейся точки света расходится во все стороны в виде пучка бесконечное число лучей, заполняющих всё окружающее пространство. Такой пучок называется неограниченным. Однако если на пути такого пучка поместить диафрагму – непрозрачный экран с отверстием, то за диафрагмой свет будет распространяться уже как ограниченный пучок.

Уменьшая отверстие диафрагмы, можно выделять всё более и более тонкие пучки. Казалось бы, это должно привести к столь тонкому пучку, что его можно считать "отдельным лучом". Однако опыт не подтверждает это предположение. При уменьшении диаметра отверстия лучи теряют прямолинейность и начинают огибать его края, и тем больше, чем меньше становится отверстие.

Явление огибания световыми (звуковыми и т. д.) волнами встречающихся на пути препятствий называется дифракцией\* света и обусловлено его волновой природой. По этой причине нельзя выделить отдельный луч и в действительности существуют только пучки лучей.

**Законы преломления света** формулируются следующим образом.

- падающий и преломленный лучи находятся в одной плоскости с нормалью к поверхности раздела, но расположены на противоположных сторонах от неё;

- отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления для двух соприкасающихся однородных сред постоянно и не зависит от угла падения;

---

\* от латинского *diffra*ctio – разламывание



- падающий и преломленный лучи взаимно обратимы, т.е. если луч, входя из одной среды в другую, идет по направлению АВС, то, выходя из второй среды в первую, он пойдет по направлению СВА.

## 1.2. Показатель преломления света (показатель рефракции)

Явление преломления (отклонения) световых лучей от первоначального направления на границе раздела двух сред связано с различием в скорости распространения света в различных средах. Преломление света оценивается *абсолютным и относительным показателями преломления света*.

Если на пути светового пучка, распространяющегося в прозрачной однородной среде (например, в воздухе), встречается другая прозрачная однородная среда (например, стекло), то на границе раздела сред пучок света разделяется на два луча, из которых один луч входит в новую среду, изменяя своё направление (преломляется), а другой, отражаясь от поверхности раздела и изменяя своё направление, продолжает распространяться в первой среде.

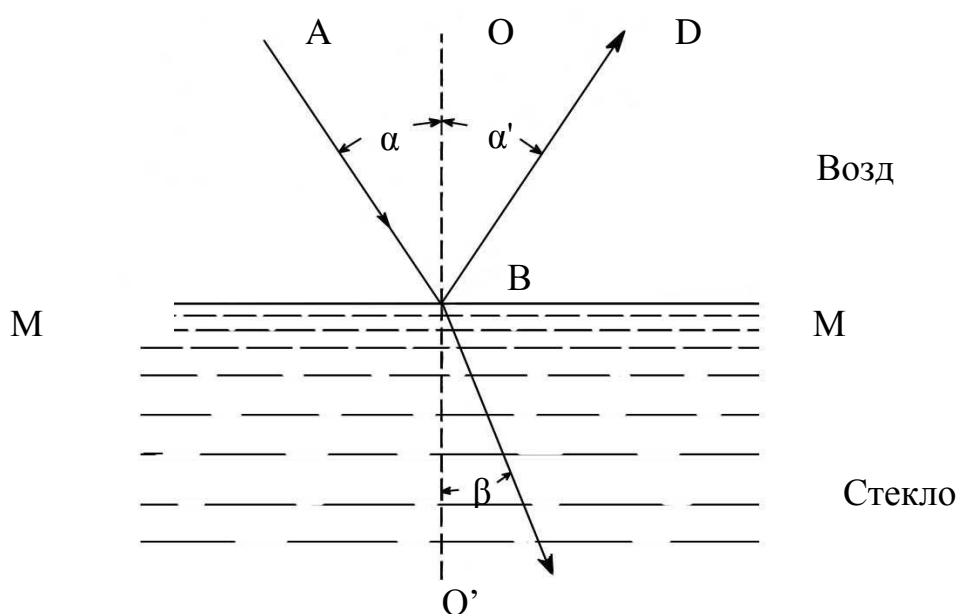


Рисунок 1 – Поведение луча на поверхности раздела

Луч при распространении в однородных средах, изменяя свою однонаправленность, сохраняет прямолинейность распространения и до, и после границы раздела (рис.1).

Таким образом, преломление и отражение не противоречат прямолинейности распространения света в однородных средах.

Линия ММ на рисунке 1 изображает поверхность (границу) раздела между воздухом и стеклом. Падающий луч монохроматического света (света, условно одной длины волны) составляет с нормалью  $OO'$  к поверхности раздела сред угол  $\angle AVO = \alpha$ . Этот угол называется углом падения луча. В другой среде луч составляет с нормалью угол преломления  $\angle O'VC = \beta$ .

Если изменять угол падения луча  $\alpha$ , то будет изменяться и угол преломления луча  $\beta$ , но при этом всегда будет сохраняться неизменным отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n = \text{const} \quad (1)$$

Если заменять стекло на другие однородные прозрачные среды (например, воду, другой сорт стекла), то в любом случае  $n$  будет оставаться величиной постоянной, но значения её будут другими. *Причём, чем больше значение  $n$ , тем больше оптическая плотность второй среды.*

Если луч входит в какую-либо однородную прозрачную среду не из другой прозрачной среды, а из вакуума, то такой показатель преломления называется **абсолютным показателем преломления среды ( $N$ )**.

*Абсолютным показателем преломления света ( $N$ ) для данного прозрачного вещества называют отношение скоростей света в вакууме ( $v_{\text{вак}}$ ) и в данной среде ( $v_c$ ):*

$$N = \frac{v_{\text{вак}}}{v_c} \quad (2)$$

Так как скорость света в вакууме является предельной и всегда больше скорости света в любой другой среде, то  $N$  всегда больше единицы.

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Очевидно, при переходе из более плотной среды (стекло, рис. 1) в менее плотную (воздух) луч удалится от нормали, а показатель преломления примет обратное соотношение:

$$\frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \frac{1}{n} \quad (3)$$

Показатель преломления как постоянная величина является характеристикой вещества (подобно температуре плавления).

**Относительный показатель преломления определённой среды  $n_c$**  – это отношение скорости света в воздухе ( $v_{603}$ ) к скорости света в исследуемой среде ( $v_c$ ):

$$n = \frac{v_{603}}{v_c} \quad (4)$$

Абсолютный и относительный показатели преломления воздуха связаны между собой соотношением:

$$n_c = \frac{N_B}{1,00027}. \quad (5)$$

В практике работы с твёрдыми и жидкими средами относительные показатели преломления устанавливают по отношению к воздуху и называют их показателями преломления ( $n$ ), а для газов – относительно вакуума.

Основные факторы, влияющие на величину показателя преломления вещества:

а) физико-химические свойства вещества:

– *плотность  $\rho$*  (чем больше плотность вещества, тем больше его показатель преломления);

– *диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  среды*. Величина  $\epsilon$  показывает, во сколько раз в данной среде сила взаимодействия между зарядами меньше по сравнению с вакуумом, где эта характеристика, называемая электрической постоянной  $\epsilon_0$ , равна  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Показатель преломления среды связан с ее диэлектрической постоянной  $\epsilon$  уравнением:

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

– *поляризуемость  $\alpha$* , которая характеризует способность молекулы (атома) под воздействием внешнего поля (в данном случае электромагнитного поля, создаваемого световой волной) деформировать электронные оболочки с возникновением индуцированного дипольного момента молекулы (индуцированного диполя), величина которого пропорциональна напряженности поля.

б) условия измерения:

- температура,
- давление (для газов),
- длина волны  $\lambda$  монохроматического светового луча. Для большинства газов, жидкостей и растворов чем больше  $\lambda$ , тем ниже значение  $n$ .

### 1.3. Дисперсия света

В то время как для любого монохроматического луча углы падения равны углам отражения, показатель преломления в одной и той же среде разный для каждой длины волны  $\lambda$ . Поэтому, если на поверхность раздела сред будет падать не монохроматический, а «белый» свет, то после преломления отдельные его составляющие будут отклоняться по-разному и иметь разные углы преломления при одном и том же угле падения. Наибольшее отклонение происходит у самых коротковолновых (фиолетовых) лучей, а наименьшее – у

самых длинноволновых (красных) лучей, т. е. «белый» свет, переходя в более плотную прозрачную однородную среду, рассеивается или диспергирует.

Причиной дисперсии света является неодинаковая скорость распространения электромагнитного излучения различных длин волн в прозрачной однородной среде. Мерой дисперсии света служит разность между значениями показателя преломления, измеренным при различных длинах волн (например,  $\Delta n_{FC}$ ; табл.1).

Показатель преломления в зависимости от условий его определения дополняется латинской буквой  $n$  с подстрочным и надстрочным индексами (например,  $n_D^{20}, n_{589}^{20}$ ). Верхний индекс показывает температуру (в  $^{\circ}C$ ), а нижний индекс – линии или длину волны (в нм), при которых производилось измерение. Обычно  $n$  определяют при указанных в таблице 1 длинах волн.

Таблица 1 – Обозначение показателя преломления от условий его определения

Линия спектра водорода	Индекс линии	$\lambda$ , нм	Обозначение показателя преломления
жёлтая	D	589,3	$n_D$
красная	C	656,3	$n_C$
синяя	F	486,1	$n_F$
фиолетовая	G	434,0	$n_G$

В рефрактометрии часто используется показатель  $n_{\infty}$ , значение которого определяют экстраполяцией зависимости  $n = f(\lambda)$  до бесконечно больших длин волн. Такая экстраполяция осуществляется обычно по формуле Коши:

$$n = n_{\infty} + b/\lambda. \quad (6)$$

Константы  $n_\infty$  и  $b$  определяют, измерив  $n$  при разных  $\lambda$  (например  $\lambda_F$  и  $\lambda_C$  – линий спектра водорода). В большинстве случаев определяют не  $n_\infty$ , а  $n_D$  желтой линии спектра натрия (D–линии).

Зависимость показателя преломления среды от длины волны светового луча называется дисперсией показателя преломления (рефракции).

На практике используются три способа выражения дисперсии света.

1. Средняя дисперсия:

$$\Delta n_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4. \quad (7)$$

2. Коэффициент дисперсии или число Аббе:

$$\sigma_{FC} = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}. \quad (8)$$

3. Удельная дисперсия:

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4, \quad (9)$$

где  $\rho$  – плотность вещества.

Средняя дисперсия,  $n_F - n_C$ , частные дисперсии  $\frac{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}}{n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4}}$  и число Аббе

служат важнейшими характеристиками оптических материалов.

Относительная дисперсия  $\frac{(n_F - n_C) \cdot 10^3}{n_C - 1}$  и родственные ей функции

применяют для групповой идентификации углеводородов и анализа нефтяных фракций.

Поскольку показатель преломления изменяется с изменением температуры и длины волны света (который, безусловно, не должен поглощаться веществом), то первое условие должно быть, строго говоря, оговорено, но на самом деле изменение величины  $R$  в зависимости от температуры вполне укладывается в рамки ошибок эксперимента, и поэтому температуру указывать не обязательно.

Наиболее часто используемыми длинами волн являются  $H_{\alpha}$ -линии при 653,3 нм,  $H_{\beta}$ -линия при 486,1 нм и D-линия натрия на 589,3, и значения  $R$  вполне чётко зависят от того, какая линия выбрана.

Если нужно определить молекулярную рефракцию твёрдого вещества, то прибегают к модифицированному уравнению, учитывающему изменение показателя преломления с концентрацией раствора.

### 1.4. Полное внутреннее отражение

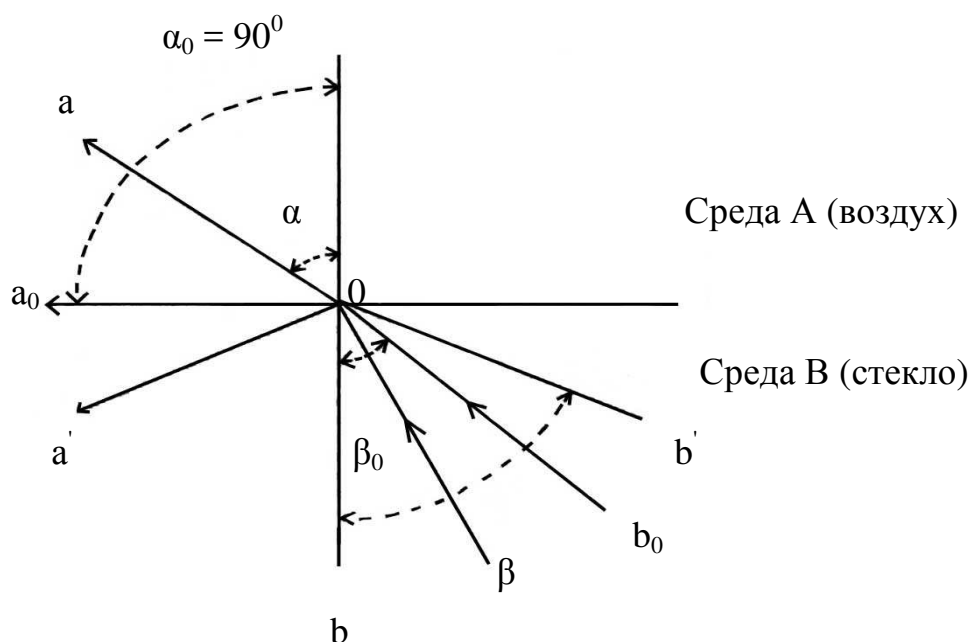


Рисунок 2 – Схема направления распространения лучей при полном внутреннем отражении  
 $b_0Oa_0$  – распространение луча при предельном угле;  
 $b'Oa'$  - распространение лучей при полном внутреннем отражении

Если луч света распространяется из более плотной среды В в менее плотную среду А (рис.2), то при некотором угле  $\beta = \beta_0$  угол преломления  $\alpha$  достигнет максимального значения  $\alpha_0 = 90^\circ$ . Далее луч будет распространяться вдоль поверхности раздела сред и выражение (2) примет следующий вид:

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin \beta_0} = \frac{1}{\sin \beta_0} = \frac{n_B}{n_A}.$$

Если направить луч в среду В (рис. 2) под углом  $\beta > \beta_0$ , то он вообще не попадёт в среду А, отразившись от поверхности раздела (рис. 2). Это явление называется *полным внутренним отражением*, а угол  $\beta_0$  – предельным углом.

На измерении предельного угла основан принцип работы рефрактометров.

## 2. Дипольные моменты и рефракция

Коэффициент преломления, как уже отмечалось, зависит от поляризуемости атомов, молекул и ионов. Поэтому исследование электрических характеристик вещества даёт важную информацию о распределении зарядов в молекуле и позволяет установить некоторые свойства вещества, обусловленные его электрической асимметрией.

Рассмотрим некоторые вопросы, касающиеся природы возникновения дипольного момента в молекуле.

### 2.1. Поляризуемость и дипольный момент

Любая молекула представляет собой совокупность положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. При суммарном заряде, равном  $+e$ , заряд всех электронов будет равен  $-e$ .

Если распределение ядер и электронов в пространстве таково, что центры «тяжести» положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то молекула обладает постоянным дипольным моментом:

$$\mu = e \cdot l, \quad (10)$$

где  $l$  – расстояние между центрами электрических зарядов.

Такая молекула является полярной. Мерой полярности молекулы служит величина дипольного момента, которую выражают в дебаях (D):

$$D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$



Дипольный момент – величина векторная. Направление вектора «→» выбирается от отрицательного полюса к положительному. В химической литературе, однако, традиционно принимается противоположное направление, т. е. от «+» к «-».

Если в двухатомных молекулах простых веществ, т. е. состоящих из одинаковых атомов, и в многоатомных молекулах сложных веществ, обладающих высокой симметрией, центры «тяжести» разноимённых электрических зарядов совпадают ( $l = 0$ ), то такие молекулы не обладают постоянным моментом ( $\mu = 0$ ) и являются неполярными.

Если любую неполярную молекулу поместить в постоянное электрическое поле, создаваемое, например, конденсатором, то происходит её поляризация, выражающаяся в разнонаправленном смещении зарядов (деформационная поляризация). Тяжёлые ядра атомов будут несколько смещаться в сторону отрицательного полюса, а электроны незначительной массой будут легко смещаться в сторону положительного полюса. В результате центры «тяжести» положительных и отрицательных зарядов совпадать не будут, и в молекуле будет возникать *индуцированный* (наведённый) диполь, момент которого пропорционален напряжённости электрического поля:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{D}} \cdot E, \quad (11)$$

где  $E$  – напряжённость внутреннего электрического поля в молекуле [эл. ст. ед./см<sup>2</sup>; Кл/см<sup>2</sup>],

$\alpha_{\text{D}}$  – коэффициент пропорциональности, который показывает, какой дипольный момент создается при напряжённости электрического поля равной единице. Чем больше  $\alpha_{\text{D}}$ , тем легче поляризуется молекула. Коэффициент  $\alpha_{\text{D}}$ , называемый *деформационной поляризуемостью*, равен сумме электронной  $\alpha_{\text{D}}$  и атомной поляризуемостей  $\alpha_{\text{ат}}$ :

$$\alpha_{\text{D}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} \quad (12)$$

Чем дальше удалены внешние (более подвижные) валентные электроны от атомных ядер, тем выше электронная поляризуемость молекулы. Так как смещение атомных ядер незначительно ( $\alpha_{ат}$  составляет 5 – 10 % от  $\alpha_{эл}$ ) и им можно пренебречь, то приближённо будет  $\alpha_D = \alpha_{эл}$ .

Таким образом, в электрическом поле образуется *диполь с наведённым* или как его называют *индуцированным дипольным моментом*.

Если любую полярную молекулу поместить в электрическое поле, то будут происходить два процесса. Во-первых, молекула будет ориентироваться вдоль поля, и, во-вторых, расстояние между центрами "тяжести зарядов будет увеличиваться, увеличивая дипольный момент молекулы".

Таким образом, полярные молекулы в электрическом поле так же, как и неполярные испытывают деформационную поляризацию. Кроме того, под влиянием электрического поля они ориентируются вдоль его силовых линий, стремясь принять устойчивое положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии. Это явление, называемое ориентационной поляризацией, даёт эффект, эквивалентный увеличению поляризуемости молекулы на величину  $\alpha_{ор}$ , называемую *ориентационной поляризуемостью*:

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (13)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана  $(1,380662(44) \cdot 10^{-23}$  Дж/К);

$T$  – абсолютная температура, К.

Таким образом, полная поляризуемость молекулы  $\alpha$  складывается из трёх величин:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор} \quad \text{или} \quad \alpha = \alpha_D + \alpha_{ор} \quad (14)$$

Из уравнений (11) и (12) следует, что полная поляризуемость  $\alpha$  будет иметь размерность объёма [ $\text{см}^3$  или  $\text{Å}^3$ ].

### 2.1.1. Молярная поляризуемость

В электрическом (электромагнитном) поле молекулы поляризуются и возникает состояние напряжённости, характеризуемое величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) вещества, которая входит в уравнение закона Кулона и может быть определена экспериментально.

Измеряя диэлектрическую проницаемость, характеризующую вещество в целом, можно определить по теории поляризации диэлектриков электрооптические параметры его молекул, связанные с  $\epsilon$  формулой Клаузиуса-Моссотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A P = P_M, \quad (15)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;

$M$  – молекулярная масса вещества;

$\rho$  – плотность вещества, г/мл.

$P_M$  – молярная поляризация – величина, характеризующая меру индуцированного момента в объёме, который занимает 1 моль вещества.

Молярная поляризация, дипольный момент и общая поляризуемость молекулы связаны друг с другом уравнением Дебая, которое выводится из уравнений (12) – (14):

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_g + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_A \mu^2}{kT} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha_g + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P_g + P_{op} \quad (16)$$

По уравнению Дебая можно вычислить значения  $\alpha$  и  $\mu$  по известным величинам  $\epsilon$ ,  $M$  и  $\rho$ .

Поляризация молекул веществ, имеющих сравнительно большие значения  $\epsilon$  и  $P$  (например  $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $HCl$ ), зависит от температуры, уменьшаясь при её повышении. Молекулы таких веществ, не имея центра симметрии зарядов,

являются постоянными диполями. Для них молярная поляризация в уравнении Дебая выражается линейной функцией от  $1/T$ :

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (17)$$

где  $a = \frac{4}{3} \pi N_A$  и  $b = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3k}$ .

Вещества с  $\mu = 0$  состоят из симметричных молекул (например  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ , молекулы многих углеводородов). В электрическом поле в таких молекулах возникает индуцированный дипольный момент. Поляризация молекул этого типа не зависит от температуры (рис. 3).

Для случая молекул постоянных диполей (прямая а; рис. 3) отрезок ординаты  $OA = a$  определяет величину поляризуемости  $\alpha$ , а  $a \operatorname{tg} \beta = b$  – величину дипольного момента  $\mu$ .

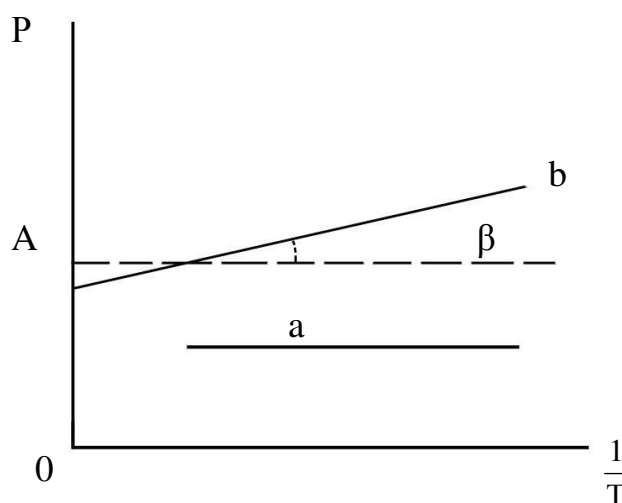


Рисунок 3 – Зависимость молярной поляризации от обратной температуры  
 а – для молекулы, постоянных диполей; b – для неполярных молекул

Полная поляризация молекул может наблюдаться или в статическом электрическом поле, или в электромагнитном поле низкой частоты, но не в поле высокой частоты, где диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле низкочастотного инфракрасного излучения происходит и

электронная, и атомная поляризация, а в более высокочастотном поле видимого света – только электронная поляризация ( $P_{эл} = 4/3\pi N_A \alpha_{эл}$ ), т.к. при высокочастотных колебаниях успевают смещаться только очень лёгкие частицы – электроны. Для неполярных веществ:  $P_{ор} = 0$  и  $P = P_{д} \approx P_{эл}$ .

## 2.2 Молярная рефракция

Из электромагнитной теории света Максвелла следует, что для длин волн, значительно удалённых от области их поглощения молекулами вещества, справедливо равенство:

$$\varepsilon = n_{\infty}^2, \quad (18)$$

где  $n_{\infty}$  – показатель преломления света для определённых длин волн.

С учётом этого уравнение Клаузиуса-Мосотти (15) принимает следующий вид:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \alpha_{эл} = P \quad [ \text{см}^3 / (\text{г} \cdot \text{моль}) ] \quad (19)$$

Из полученного выражения видно, что показатель  $R_M$ , *называемый молярной рефракцией*, имеет размерность объёма молекул, содержащихся в 1 моль вещества.

Уравнение (15), которое носит название уравнения Лорентца – Лоренца, выведено в 1880 г. двумя учеными независимо друг от друга Х. Лорентцем и Л. Лоренцем.

На практике часто пользуются показателем удельной рефракции  $r$ , то есть рефракцией одного грамма вещества. Удельная и молярная рефракции связаны соотношением:  $R = r \cdot M$ , где  $M$  молярная масса.

Показатель удельной рефракции (удельная рефракция) вычисляется по уравнению:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad [\text{см}^3/\text{г}] \quad (20)$$

Х. Лорентц и Л. Лоренц вскрыли физический смысл понятия **рефракции, как меры электронной поляризуемости** и подвели под учение о рефракции прочный теоретический фундамент.

Величина удельной рефракции практически не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния вещества.

В исследовательской практике кроме молярной и удельной рефракции ( $R_M$ ) и показателя удельной рефракции ( $r$ ) используют и другие производные от показателей преломления  $n$  (табл. 2).

Показатель преломления неполярных веществ практически не зависит от частоты волн света и поэтому уравнение (19) справедливо при всех частотах. Например, для бензола  $n^2 = 2,29$  (длина волны 289,3 нм), тогда как  $\epsilon = 2,27$ . Поэтому, если для приближённых расчётов рефракции достаточно пользоваться показателем преломления видимого спектра, то для точных расчётов необходимо производить экстраполяцию по формуле Коши:

$$n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2, \quad (21)$$

где  $n_\lambda$  – показатель преломления при длине волны  $\lambda$ ;

$a$  – эмпирический коэффициент.

Таблица 2 – Рефрактометрические константы

Номер	Наименование	Обозначение	Область применения
1	Показатель преломления	$n$	Характеристика чистоты веществ. Анализ двойных систем веществ
2	Удельная рефракция	$r$	Характеристика чистоты веществ. Определение концентрации веществ

3	Молекулярная рефракция	R	Определение значений некоторых атомных и молекулярных констант. Определение строения органических молекул
4	Относительная дисперсия	$\sigma$	Анализ сложных смесей. Определение строения органических молекул

Для полярных веществ  $\varepsilon > n^2$ . Для воды, например,  $n^2 = 1,78$  ( $\lambda = 589,3$  нм), а  $\varepsilon = 78$ . Более того, в этих случаях нельзя непосредственно экстраполировать  $n_\lambda$  по формуле Коши вследствие того, что показатель преломления полярных веществ часто аномально изменяется с частотой. Однако обычно нет необходимости производить такую экстраполяцию, так как рефракция является величиной аддитивной и сохраняется, если показатели преломления всех веществ измерять при определённой длине волны. За такую стандартную длину волны выбрана жёлтая линия в спектре натрия ( $\lambda_D = 589,3$ ). В справочных таблицах приводятся данные именно для этой длины волны. Таким образом, для расчёта молекулярной рефракции (в см<sup>3</sup>/моль) пользуются формулой, в которой  $n_\infty$  заменён на  $n_D$ :

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (22)$$

Обычно индекс D опускают и формулу записывают как уравнение (19).

### 3. Рефракция и структура молекул

#### 3.1. Аддитивность рефракции

Рефракция, является аддитивной величиной. Использование рефрактометрии в науке было начато в середине XIX века, когда обнаружили, что между молекулярными рефракциями соседних членов гомологического ряда органических соединений выполняется простое соотношение:

$$R_{k+1} - R_k = \text{const} = R_{\text{CH}_2}. \quad (23)$$

Согласно этому соотношению молекулярную рефракцию k-го члена гомологического ряда можно представить в виде суммы молекулярных рефракций первого члена ряда и k-1 группы CH<sub>2</sub>:

$$R_k = R_1 + (k - 1) \cdot R_{\text{CH}_2}. \quad (24)$$

Впоследствии было обнаружено, что ряд изомеров также имеют одинаковые молекулярные рефракции. Это обстоятельство позволило предположить, что молекулярная рефракция вещества зависит только от природы и числа атомов в молекуле и может быть вычислена простым суммированием характерных для каждого элемента атомных рефракций:

$$R_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_i\text{X}_q} = nR_{\text{C}} + mR_{\text{H}} + iR_{\text{O}} + qR_{\text{X}}, \quad (25)$$

где  $R_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_i\text{X}_q}$  – молекулярная рефракция органического соединения состава



$R_{\text{C}}$ ,  $R_{\text{H}}$  и др. – соответственно рефракции атомов углерода, водорода и других элементов (табл. 3).

Было установлено и то, что молекулярная рефракция большого числа органических соединений может весьма отличаться от суммы составных рефракций. К простейшим соединениям такого типа относятся этиленовые углеводороды и их алкилпроизводные. Этот класс соединений всё же был включён в аддитивную схему путём учёта того обстоятельства, что в этих



соединениях имеются двойные связи типа C=C, аналогично был произведён учёт наличия тройных связей C≡C, которыми характеризуются ацетиленовые соединения.

Таким образом, рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих её атомов и фрагментов, следует учитывать валентные состояния атомов – инкременты (вклады) рефракций двойных и тройных связей, а также поправки на особое положение отдельных атомов и атомных групп в молекулах:

$$R = \sum R_A + \sum R_1, \quad (26)$$

где  $R_A$  и  $R_1$  – соответственно атомные рефракции и инкременты связей (табл. 3, 4).

Поляризуемость ионов. В органической химии большое значение имеет поляризуемость анионов. Существует несколько наборов рефракций ионов. Определяемых либо в растворах, либо в твёрдом или газообразном состоянии.

1. Рефракции и, следовательно, поляризуемости увеличиваются с увеличением размера иона в пределах одной группы периодической системы химических элементов.

Например:  $F^- < Cl^- < J^-$  (табл. 3);  $OH^- < SH^-$  (табл. 4).

2. Анионы легче поляризуются, чем соответствующие нейтральные молекулы.

Например:  $SH^- > H_2S$ ;  $OH^- > H_2O$ .

3. Анионы с большим зарядом легче поляризуются, чем с меньшим.

Например:  $S^{2-} > SH^-$ .

Наличие координационной (донорно-акцепторной, семиполярной) связи в молекуле вызывает уменьшение рефракции по сравнению с суммой рефракций индивидуальных молекул, образующих эту связь.

Например: величины  $R$  для  $(CH_3)_3N^+ - B^- F_3$  и  $(C_2H_5)_2O^+ - B^- F_3$  примерно на 3,5 и 2,0 см<sup>3</sup> меньше суммы величин  $R$  для этих компонент [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N – триметиламина, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O – диэтилового эфира и BF<sub>3</sub> – трёхфтористого бора].

Молекулярная рефракция обычно рассматривается как аддитивно конститутивное свойство. Конститутивный характер этого свойства следует из происхождения этого явления. Однако аддитивный характер совсем не так легко продемонстрировать, поскольку, хотя по определению следует, что рефракция молекул должна равняться сумме рефракций отдельных её частей, не вполне ясно, каким образом выделять эти части. Существуют три различные схемы для определения основных констант. Это система атомных рефракций, рефракций групп и связей. Так, согласно первой,  $R = \sum r_A$ , где  $\sum r$  выражает сумму индивидуальных атомных рефракций.

Например, для этилового спирта  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  или диметилового эфира  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  она равна  $2r + 5r_{\text{H}} + r_{\text{O}}$ .

Согласно второй схеме, величина  $R$  для этилового спирта определяется как сумма рефракций групп ( $r_{\text{CH}_3} + r_{\text{CH}_2} + r_{\text{OH}}$ ), в то время как для диметилового эфира эта величина будет равна ( $2r_{\text{CH}_3} + r_{\text{O}}$ ).

Согласно третьей схеме, величина  $R$  для этилового спирта будет определяться суммой ( $5r_{\text{C-H}} + r_{\text{C-C}} + r_{\text{O-H}}$ ), а для диметилового эфира ( $6r_{\text{C-H}} + 2r_{\text{C-O}}$ ).

Эти схемы не дают идентичных значений для одного и того же соединения, а также ни одна из них не даёт строго аддитивных значений.

Схема рефракции связей является наилучшей из всех трёх для определения рефракции органических молекул. Наиболее важное её преимущество перед другими связано с тем, что эта схема облегчает прямой подход к концепции анизотропии поляризации, причём этот термин означает, что поляризуемость орбитали, ориентация которых совпадает с направлением поля, отличается от их поляризуемости при иной ориентации.

Возможности структурного анализа по молекулярной рефракции, основанного на классической аддитивной схеме расчёта, ограничиваются информацией о числе и природе кратных связей и об эффектах сопряжения. В

рамках выявления этих особенностей структуры обе разновидности классической аддитивной схемы (атомная и связевая) практически равноценны по точности и границам применимости.

Более старая система атомных констант сохранила следы своего исторического развития: структурные эффекты учитываются в ней разными способами – различными значениями атомных рефракций данного элемента в разных группировках, специальными структурными инкрементами и групповыми рефракциями, используемыми наряду с атомными. Несмотря на разнородность расчетных констант, система атомных рефракций удобна при структурном анализе неизвестных веществ, так как позволяет производить вычисление  $R_{адд}$ , исходя непосредственно из брутто-формулы, без подсчёта числа различных связей в предположительных структурных формулах.

Таблица 3 – Атомные и групповые рефракции для D - линии спектра натрия

Атом или связь	$R_k$ , мл/моль	Атом или связь	$R_k$ , мл/моль
H	1,100	третичных	2,840
F	0,997	N в нитрилах	3,118
Cl	5,967	C=C	1,733
Br	8,885	C≡C	2,398
I	13,900		
C	2,418	C в спиртах	1,660
N в аминах: первичных	2,322	C в простых эфирах или оксидах	1,643
вторичных	2,502	C в карбониле	2,211

Молярную рефракцию атомов, построенных из ионов, рассчитывают как сумму ионных рефракций (табл. 4).

Приступая к установлению строения вещества по молекулярной рефракции, следует, прежде всего, обеспечить необходимую точность

исходных данных. Экспериментальные величины показателя преломления и плотности должны иметь погрешность до нескольких единиц четвёртого десятичного знака, легко достижимую на обычных лабораторных рефрактометрах предельного угла и при работе с пикнометрами объёмом более 1 – 2 мл с термостатированием до  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Абсолютное значение температуры несущественно, но обе величины ( $n$  и  $\rho$ ) обязательно должны быть измерены при одной и той же температуре. В расчётную формулу необходимо вставлять величину плотности  $\rho_4^t$ : отношение весов равных объёмов вещества и воды при температуре  $t$  пересчитывают в плотность по формуле:

$$\rho_4^t = \rho^t + (\rho_4^t)_{\text{воды}}$$

При вычислениях надо употреблять точное значение  $M$  согласно установленной или предполагаемой брутто-формуле, а не непосредственно результат приближённого экспериментального определения, так как погрешности большинства обычных физико-химических методов определения молекулярной массы достигают нескольких процентов и сопоставимы с величиной самих структурных влияний на молекулярную рефракцию.

Уравнение (26) выражает правило аддитивности молярной рефракции.

Физически более обоснован способ расчёта рефракции как суммы рефракций не атомов, а связей (табл. 5).

Таблица 4 – Ионные рефракции

Ион	$R_D$ , газ.	$R_D$ , раств.	$R_D$ , крист.	Ион	$R_D$ , газ.	$R_D$ , раств.	$R_D$ , крист.
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Li}^+$	0,08	0,32	0,20	$\text{NH}^+$	4,13	4,13	3,87
$\text{Na}^+$	0,47	0,20	0,47	$\text{NH}_3$	5,63	5,33	–
$\text{K}^+$	2,25	2,25	2,25	$\text{NO}^{3-}$	11,01	11,01	10,69
$\text{Rb}^+$	3,79	3,79	3,79	$\text{CN}^-$	8,68	8,68	8,36

Cs <sup>+</sup>	6,53	6,53	6,53	CNS <sup>-</sup>	17,78	17,78	16,49
Ca <sup>+</sup>	1,40	0,71	1,40	S <sup>2-</sup>	22,70	–	13,40
Sr <sup>+</sup>	2,58	1,89	2,58	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14,72	14,72	14,60
Ba <sup>+</sup>	4,73	4,37	4,73	F <sup>-</sup>	2,44	2,60	3,37
H <sup>+</sup>	0	-0,61	0	Cl <sup>-</sup>	9,06	9,06	8,68
H <sub>2</sub> O	3,76	3,71	3,70	Br <sup>-</sup>	12,66	12,66	11,86
HO <sup>-</sup>	4,76	5,15	4,44	I <sup>-</sup>	19,22	19,22	17,70
O <sup>2-</sup>	6,95		6,28				

Правило аддитивности молярной рефракции используют для установления строения молекул, сравнивая  $R$ , найденную экспериментально, с рассчитанной по уравнению (26) для предлагаемой структуры молекулы. Близость значений  $R_{\text{эксп.}}$  и  $R_{\text{выч.}}$  служит подтверждением строения молекулы. Расхождения до 0,3 – 0,4 мл/моль обусловлены возможными ошибками эксперимента и неточностью собственно аддитивных констант, а для ионных соединений отклонения от аддитивности дополнительно связаны с взаимной поляризацией ионов.

Закономерности рефракций связей.

1. Константы связей какого-либо элемента с атомами других элементов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы, увеличиваются с увеличением размера атома.

Например: C–F < C–Cl < C–Br < C–I.

Наиболее легко поляризуемые орбитали, то есть наружные орбитали атомов большого размера, менее прочно удерживаются связанными ядрами, чем аналогичные орбитали атомов меньшего размера.

2. Несмотря на повышенную электроотрицательность гетероатома, константы связей C–O и C–N имеют большие значения, чем C–C - связи. Это связано с наличием несвязанных электронов на гетероатоме.

3. Величины констант для кратных связей больше, чем для одинарных связей между теми же элементами.

Например:  $C\equiv C > C=C > C-C$  (табл. 3).

Причем двойная связь имеет величину, более чем вдвое превышающую величину для одинарной связи ( $r_{C=C} > 2r_{C-C}$ ). Это показывает, что  $\pi$ -электроны гораздо легче поляризуются, чем  $\sigma$ -электроны. Исключением из этого правила является, по-видимому, двойная связь  $N=O$ .

4. Для констант связей  $C=C$ ,  $C=N$  и  $C=O$  обнаруживается характерная связь с положением элементов в группах и периодах периодической системы, и эти константы уменьшаются по мере роста электроотрицательностей неодинаковых атомов в соответствии с данным порядком перечисления, а константы для связей  $C=S$  и  $C=O$  уменьшаются в приведённом порядке. Значительное различие между величиной констант для  $C=O$  и  $C=S$  (гораздо больше, чем различие между  $C-O$  и  $C-S$ ) связано с тем, что атом серы не склонен к образованию двойной связи с углеродом и поэтому проявляет, находясь в этом состоянии, сильный М-эффект.

Учитывая указанные тенденции, следует иметь в виду, что точные величины рефракции связей довольно сильно меняются при изменении молекулярного окружения связей, и поэтому будет наблюдаться большее или меньшее отклонение наблюдаемых молекулярных рефракций от величин, рассчитанных на основании стандартных или средних значений.

Например, значения молекулярных рефракций для изомеров бутина



будут различны, поскольку различны величины рефракций для концевой и неконцевой  $C\equiv C$  - связи (табл. 5).

Таблица 5 – Рефракции связей для D-линии спектра натрия при 20 °С

Тип связи	R <sub>к</sub> , мл/моль	Тип связи	R <sub>к</sub> , мл/моль
H–H	2,08	N–N	1,99
C–H	1,676	C–N в аминах	1,57
N–H	1,76	C–O в простых эфирах	1,54
O–H	1,66	C=O	3,32
C–C в циклопропане	1,49	C–F	1,60
C–C в циклобутане	1,37	C–Cl	6,51
C–C в ароматич. кольце	2,688	C–Br	9,39
C=C	4,17	C–I	14,61
C≡C концевая	5,87	C–S	4,61
C≡C неконцевая	6,26	N–O	1,95
C=N	3,76	N→O	1,78
C≡N	4,82	N=O	4,00
O–O	1,80	C=S	11,91
S–H	4,80	N=N	4,12
S–S	8,11		

Для соединений с одинаковой эмпирической формулой, но с разным химическим строением рефракция различна. Поэтому, экспериментально определяя рефракцию и сравнивая её с вычисленным значением, можно установить химическое строение исследуемого органического соединения.

### 3.2 Примеры структурного анализа по молекулярной рефракции

Необходимой предпосылкой успешного проведения структурного анализа по молекулярной рефракции является полное использование информации, содержащейся в самой брутто-формуле. Её следует сопоставить с формулами предельных соединений с тем же числом углеродных атомов, и по разнице в содержании водорода сделать заключение о степени неопределённости анализируемого вещества и возможном содержании в нём кратных связей и циклов.

#### Пример:

Формула  $C_8H_{11}Cl_2Br$ , где общее число атомов одновалентных элементов  $n^I = 11 + 2 + 1 = 14$  – на 4 атома меньше, чем в предельном соединении с  $n^{IV} = 8$  ( $2 \cdot 8 + 2 = 18$ ), должна отвечать либо ациклическим структурам, содержащим две двойные связи или одну тройную, либо моноциклической структуре с одной двойной связью, либо же бициклической – без кратных связей. Эти альтернативные типы структур и должны быть положены в основу подсчёта  $R_{АДД}$  по формуле (17). Сравнение экспериментального значения  $R$  с  $R_{АДД}$  даёт возможность отвергнуть некоторые из предполагаемых альтернативных вариантов структур, подтвердить другие и сделать более детальные заключения о строении, основываясь на следующих соображениях:

1. Совпадение  $R$  и  $R_{АДД}$  с погрешностью в несколько десятых долей миллилитров в моле подтверждает вероятность, как предполагаемой брутто-формулы, так и структуры. При этом расхождения до 0,3 – 0,4 относятся за счёт приближённого характера самих аддитивных констант, возможных ошибок измерений и влияния примесей. Если при расчёте предполагалось наличие двух и более кратных связей, то совпадение с экспериментальной величиной свидетельствует о том, что кратные связи изолированы друг от друга, кумулированы или образуют простейшие ароматические структуры (бензольное кольцо, некоторые гетероциклы). Окончательные формулировки



выводов, как правило, должны учитывать вероятность нескольких структур, неразличимых по молекулярной рефракции в указанных пределах погрешности расчётов.

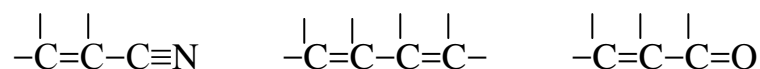
2. Расхождение  $R$  и  $R_{\text{Адд}}$  более чем на 0,3 – 0,4 мл/моль указывает на ошибочность сделанных при подсчёте  $R_{\text{Адд}}$  предположений о строении и составе органического соединения или свидетельствует об особенностях структуры, вызывающих экзальтации молекулярной рефракции. В этом случае необходимо рассмотреть другие возможные при данной брутто-формуле значения  $R_{\text{Адд}}$  для иного числа и природы кратных связей или напряжённых колец, а также иных функциональных групп. Превышение экспериментальной величины  $R$  над аддитивной, вычисленной для структур с двумя и более кратными связями, может быть экзальтацией молекулярной рефракции, вызванной сопряжением. Сопоставление величины экзальтации с литературными (табличными) данными для хорошо изученных сопряжённых систем может дать дополнительную информацию о характере сопряжённой системы и разветвлённости углеродного скелета в месте её расположения.

Депрессия молекулярной рефракции (случай, когда  $R < R_{\text{Адд}}$ ) наблюдается только у некоторых ароматических гетероциклических соединений. За исключением этого специального случая отрицательные величины  $R - R_{\text{Адд}}$  свидетельствуют о несоответствии состава и строения органического соединения предполагаемым. Другие возможные причины отрицательных разностей  $R - R_{\text{Адд}}$  – ошибки, допущенные в расчётах и измерениях.

Рефрактометрия была первым из физических методов, широко применявшихся для определения структуры органических соединений и в течение многих десятилетий (до начала применения ИК – спектроскопии в сороковых годах XX века) играла ведущую роль. В настоящее время она применяется в качестве легко доступного источника предварительной информации, дополняющей данные других методов.

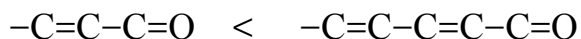
### 3.3 Оптическая экзальтация

Отклонение рассчитанных величин  $R$  от экспериментальных примерно до 1 % обусловлено тем, что средние величины рефракций связей не дают в сумме строго аддитивно молярную рефракцию. Значительно большие отклонения (до 10 %) могут встречаться в случае молекул, содержащих сопряжённые кратные связи. Поскольку наблюдаемая величина  $R$  больше рассчитанной, то это явление называется *оптической экзальтацией* и обозначается как  $ER$ . Экзальтация указывает на наличие в молекуле сопряжённых кратных связей, например:



В молекулах с подобными фрагментами  $\pi$ -электронное облако делокализовано по всем атомам, образующим систему сопряжённых связей, и может свободно перемещаться вдоль этой системы, то есть обладает высокой подвижностью. Такое электронное облако легко смещается под действием электрического поля, благодаря чему молекула проявляет повышенную поляризуемость, и наблюдается оптическая экзальтация.

Степень экзальтации, возрастая с увеличением длины цепи сопряжения, указывает на повышение подвижности электронов, их поляризуемость, например, в системах:



Оптическая экзальтация встречается и в случае замещённых бензолов. Заместители, обладающие положительным электромерным эффектом (+E – эффектом), обуславливают экзальтацию, которая уменьшается в ряду

$NR_2 > NH_2 > OR > OH >$  галогены. Это объясняется увеличением поляризуемости молекулы, возникающей за счёт сопряжения свободной пары электронов с  $\pi$ -электронным секстетом бензольного кольца, которое дополнительно облегчается в случае групп  $NR_2$  и  $\ddot{O}R$  наличием

электронодонорных алкилов. Способность –Е – групп, таких как NO<sub>2</sub>, C=O, C≡N, увеличивать подвижность π-электронов бензольного кольца проявляется в экзальтации, наблюдаемой для нитробензола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, ацетофенона C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub>, бензонитрила C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡N и др. Алкильные группы также увеличивают молекулярную рефракцию за счёт +Е – эффекта.

Таким образом, в области видимого света поляризуемость молекул практически полностью обусловлена смещением π-электронов, и поэтому для органических соединений она равна сумме эффективных смещений отдельных электронов. Последнее обстоятельство придаёт молекулярной рефракции свойство аддитивности для составляющих фрагментов молекулы, что находит широкое применение при определении состава и строения молекул.

### 3.4 Дисперсия молекулярной рефракции

Дисперсией рефракции называется зависимость рефракции или показателя преломления света от длины волны. При нормальной дисперсии показатель преломления  $n$  возрастает с уменьшением длины волны. Дисперсию можно охарактеризовать как разность значений рефракции одного и того же соединения при двух различных длинах волн  $\alpha$  и  $\beta$  ( $R_\alpha - R_\beta$ ). Однако обычно в качестве меры дисперсии используют безразмерную величину – относительную дисперсию:

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3, \quad (27)$$

где  $n_F$ ,  $n_C$ ,  $n_D$  – показатели преломления, измеренные для F – C – линий спектра водорода. F ( $\lambda = 486,1$  нм), C ( $\lambda = 656,3$  нм) и D спектра натрия ( $\lambda = 589,3$  нм) (см. табл. 1).

### 3.5 Рефрактометрия растворов

Аддитивность рефракции характерна и для жидких смесей (растворов). Рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесённых к их долям в смеси\*.

Молярную и удельную рефракции двухкомпонентной смеси можно соответственно представить в виде следующих уравнений:

$$R = N_1 R_1 + (1 - N_1) R_2 \quad (28)$$

$$r = \omega_1 r_1 + (1 - \omega_1) r_2, \quad (29)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  и  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  – соответственно молярная и массовая доли первого и второго компонентов.

Уравнения (28) и (29) используются для определения состава смеси и рефракции её компонентов.

Рефрактометрия достаточно широко применяется для идентификации веществ, а также для оценки степени их чистоты. При идентификации, а также определении чистоты веществ критерием служит совпадение показателей преломления исследуемого образца и заведомо известного чистого соединения. Важно, чтобы все измерения  $n$  выполнялись при одинаковой температуре и при одних и тех же длинах волн.

Если образец загрязнён, то его можно рассматривать как разбавленный раствор примесей в исследуемом соединении. При этом в случае незначительного содержания примесей их концентрацию  $C_x$  можно определить, воспользовавшись линейным соотношением:

$$C_x = \frac{n - n_{\text{чист}}}{K}, \quad (30)$$

где  $n$  и  $n_{\text{чист}}$  – показатели преломления образца и чистого вещества;

$K$  – коэффициент, определяемый экспериментально.

---

\* Исключение составляют смеси с сильным межмолекулярным взаимодействием, приводящим к ассоциации

Для ориентировочной оценки величину  $C_x$  можно определить, исходя из аддитивности показателей преломления.

#### 4. Аппаратура для измерения показателя преломления

Определение показателя преломления жидких и твёрдых веществ осуществляется при помощи рефрактометров, принцип действия которых основан на измерении предельного угла полного внутреннего отражения.

Наиболее распространены рефрактометры двух типов. К первому типу приборов с призмными блоками и компенсаторами Аббе относятся рефрактометр Аббе\* (рис. 4) и его современные модели AR2008, AR4, цифровые модели DR-A1-Plus, NAR-1T Liquid, NAR-1T Solid, NAR-2T и т.д. Приборы этого типа предназначены для быстрого определения показателя преломления малых количеств жидкостей. Важнейшая их особенность заключается в определении  $n_D$  в «белом» свете (дневном или электрическом), причём отсчёт по шкале или цифровому индикатору даёт показатель преломления, равный показателю  $n_D$ , измеренному для монохроматического света желтой линии D в эмиссионном спектре натрия.

Ко второму типу приборов относится рефрактометр Пульфриха и его отечественная модель – рефрактометр ИРФ-23. Отличительная особенность этих рефрактометров заключается в использовании источников света с линейным спектром и измерительных призм с преломляющим углом  $90^\circ$ . На таких приборах можно измерять показатель преломления с погрешностью до  $1 \cdot 10^{-4}$ , однако, по сравнению с рефрактометрами первого типа они сложнее в обращении и требуют специальных источников света. Шкала измерений таких приборов проградуирована, измеряется угол преломления вещества, поэтому

---

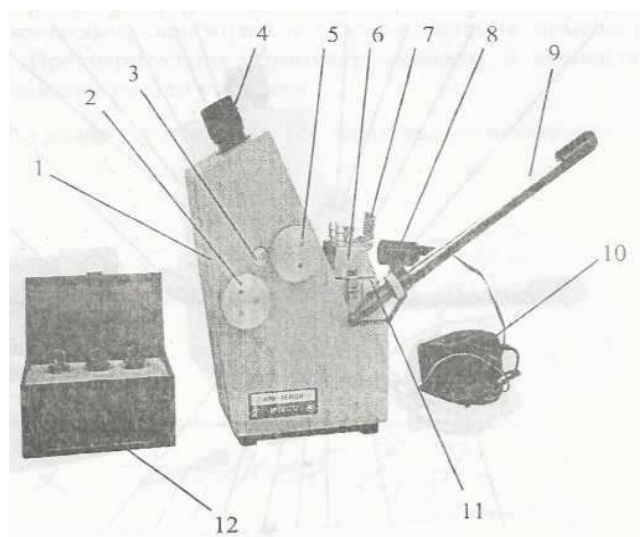
\* Эрнст Аббе (1840 – 1905), немецкий физик – оптик. Автор теории микроскопа, конструктор многих оптических приборов. Руководитель оптических заводов К. Цейса в Йене

необходимо (с использованием данных специальных таблиц) производить пересчёт на показатель преломления.

#### 4.1. Рефрактометры типа Аббе

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

На приборах типа Аббе можно измерять показатель преломления в интервале 1,2–2,0.



**Рисунок 4** – Внешний вид рефрактометра типа Аббе - ИРФ-454 Б2М  
1 – корпус; 2 – маховик; 3 – заглушка; 4 – окуляр; 5 – маховик; 6 – оправа осветительной призмы; 7 – заслонка; 8 – осветитель; 9 – термометр; 10 – блок питания; 11 – оправа измерительной призмы; 12 – упаковка

Общий вид прибора приведен на рисунке 4. Принципиальные особенности рефрактометров Аббе заключаются в устройстве измерительной призмы и наличии дополнительной (осветительной) призмы, в конструкции шкалы и использовании «белого» света. Измерительная призма изготовлена из тяжёлого флинта с преломляющим углом  $\alpha$  около  $60^\circ$ . На гипотенузную (входную) грань этой призмы (рис. 5.) наносится капля исследуемой жидкости

так, чтобы между гипотенузными гранями измерительной и осветительной призм оставался очень тонкий (0,1 – 0,2 мм) слой жидкости.

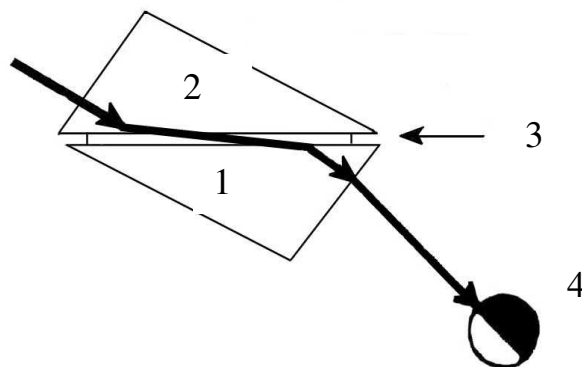


Рис. 7. Схема призм рефрактометра Аббе  
1 – измерительная призма; 2 – осветительная призма;  
3 – слой исследуемой жидкости; 4 – зрительная труба

Направленный на осветительную призму луч света, проходя через призму, падает в жидкость, преломляется на границе с воздухом и попадает в зрительную трубу. Из рисунка 5 видно, что при таком способе освещения жидкости нельзя получить лучи, скользящие только по входной грани измерительной призмы. Однако, так как слой жидкости очень тонок, то наблюдаемый в такой системе граничный луч соответствует предельному лучу полного внутреннего отражения.

Гипотенузную грань осветительной призмы матируют, чтобы наблюдению граничной линии не мешали изображения предметов, находящихся вблизи от источника света и случайно попадающие в поле зрения трубы.

Измерительная и осветительная призмы помещены в полые металлические «рубашки» (камеры), в которых может циркулировать термостатирующая вода. Соединённые шарниром камеры образуют призмный блок – важнейший элемент рефрактометров Аббе. Этот блок представляет собой конструкцию, обеспечивающую точность измерений и

надёжное термостатирование при весьма малых количествах жидкости (0,55 мм). При наблюдении полного внутреннего отражения в «белом» свете из-за дисперсии вместо резкой границы светотени наблюдается размытая радужная спектральная полоса. Для устранения этого эффекта устанавливается перед объективом зрительной трубы компенсатор дисперсии, основной деталью которого является, так называемая призма прямого видения или призма Амичи \* (рис. 6). Эта призма склеена из трёх призм (двух крайних из крона \*\* и средней из флинта \*\*\*), которые подобраны с таким расчётом, чтобы жёлтые лучи (D) проходили через призму Амичи, не меняя своего направления. При этом красные лучи будут отклоняться на некоторый угол от направления жёлтых лучей, а зелёные, синие и фиолетовые лучи – в противоположную сторону на различные углы в зависимости от длины волны.

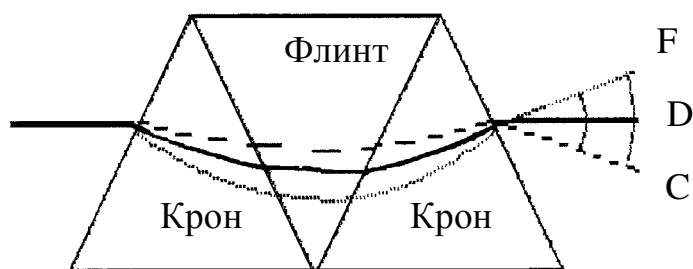


Рисунок 6 – Призма Амичи

Принцип действия компенсатора заключается в следующем. Из призмленного блока Амичи лучи разного цвета выходят под разными углами, зависящими от соотношения показателей преломления исследуемой жидкости и измерительной призмы ( $n_\lambda$  и  $N_\lambda$ ). Разность между углами выхода красных (C) и голубых (F) лучей, называемая угловой дисперсией  $\Delta\beta$ , для разных образцов будет различна. Если на пути выходящего из измерительной призмы пучка цветных лучей установить призму Амичи таким образом, чтобы её угловая

\* Джованни Бггиста (1786 – 1863), итальянский ботаник и оптик

\*\* То же, что кронглас – стекло для оптических приборов

\*\*\* То же, что флинтглас – сорт оптического стекла, обладающего большим показателем преломления



дисперсия (обозначенная буквой  $k$  на рис. 6) 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 соберётся в белый луч, направление которого совпадёт с направлением жёлтого граничного луча (D). Линия полного внутреннего отражения представится в этом случае в виде резкой границы между светлой и тёмной частями поля зрения, причём положение границы будет соответствовать предельному лучу (D), хотя для освещения применялся «белый» свет.

Компенсатор дисперсии универсальных рефрактометров Аббе состоит из двух одинаковых призм Амичи, вмонтированных в оправы с коническими шестернями (1) и (2) (рис. 7).

Эти шестерни сцеплены с конической шестерней (3), вращаемой маховиком (4). При вращении маховичка верхняя шестерня (1) повернётся вместе с верхней призмой Амичи на некоторый угол  $\gamma$  вокруг вертикальной оси, совпадающей с осью зрительной трубы. При этом нижняя шестерня (2) повернётся вместе с нижней призмой Амичи на такой же угол в противоположном направлении.

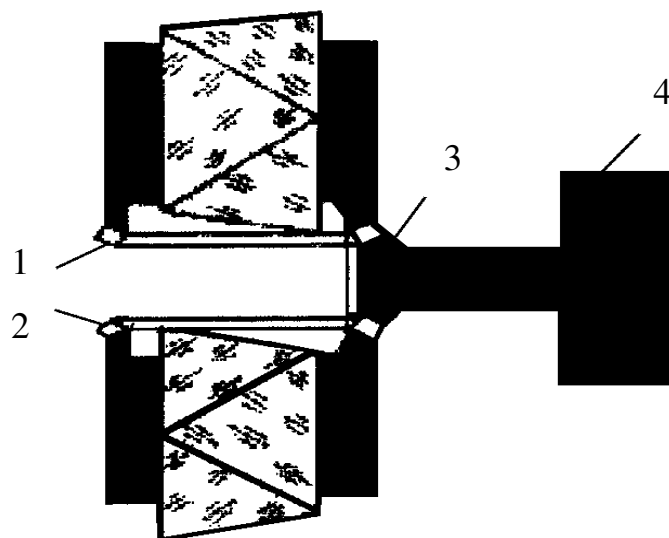


Рисунок 7 – Схема устройства компенсатора дисперсии  
1 и 2 – конические шестерни верхней и нижней призм Амичи; 3 –  
коническая шестерня маховика; 4 – маховичек компенсатора

Шкалу рефрактометра Аббе градуируют непосредственно в значениях показателя преломления  $n_D$ , поэтому необходимость каких-либо расчётов отпадает, а вся процедура измерений занимает несколько минут. Отсчёт по шкале производится до тысячных долей, а десятитысячные доли оценивают на глаз.

## **5. Практическое применение рефрактометрического анализа**

Метод рефрактометрии применяют для количественного анализа бинарных, тройных и разнообразных сложных систем растворов. Примером бинарных систем являются водные растворы спиртов, сахаров, глицерина, кислот, оснований, солей и др. Достоинствами рефрактометрического анализа являются простота и быстрота определений, высокая точность анализа (до сотых долей процента). Метод применяют для анализа разнообразных сложных систем: горючих и смазочных материалов, биологических и пищевых продуктов, лекарственных препаратов и др. Рефрактометрический метод иногда применяется для контроля за процессом очистки вновь синтезированных органических соединений, показатели преломления которых ещё не известны. Если при очистке образца различными способами показатель преломления от одной очистки к другой продолжает изменяться, то органическое соединение не считают чистым (индивидуальным), и процесс очистки продолжают. Чувствительность этого метода тем выше, чем сильнее различаются показатели преломления примесей и чистого органического соединения.

Рефрактометрия в основном используется для количественного анализа, но применяется и для качественного анализа, поскольку показатель преломления является индивидуальной характеристикой вещества. Присутствие в исследуемой системе примесей влияет на его значение, поэтому определение коэффициента преломления используют для

установления степени чистоты вещества. Рефрактометрическую идентификацию веществ проводят путём определения величин преломления и их физических характеристик (плотности, температуры кипения и т.д.). Полученные экспериментальные величины сравнивают с табличными и, таким образом, устанавливают природу веществ.

. Измеряют показатель преломления для различных целей:

- идентификация и оценка чистоты веществ;
- изучение взаимодействия и превращений компонентов химических систем (комплексообразование, диссоциация, фазовые превращения и др.);
- количественное определение.

В фармацевтическом анализе наибольшее значение приобрел количественный анализ растворов лекарственных веществ. С этой целью применяются рефрактометры, позволяющие определять показатель преломления с относительно высокой точностью:  $n \pm 0,0001$ .

Рефрактометр – не единственный прибор, используемый для измерения показателя преломления. В некоторых случаях требуется более высокая точность и чувствительность анализа. Например, показатели преломления газов при обычных условиях близки к единице, отличаясь на несколько десятитысячных долей. Поэтому в газовом анализе используют интерферометры, принцип действия которых основан на интерференции света. Эти приборы позволяют измерять разности показателей преломления с точностью до  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$ , что используется, например, для определения содержания метана в рудничном воздухе (переносные «шахтные» интерферометры) и для исследования обмена веществ при дыхании.

С помощью метода рефрактометрии можно проводить:

1. *Качественный анализ* (идентификацию индивидуальных веществ), поскольку показатель преломления – характерная для данного вещества константа. Например, рефрактометрически контролируют подлинность

жидких лекарственных форм (эфирные масла, витамины, сахарные сиропы и т. п.).

2. *Количественный анализ*, который основан на зависимости показателя преломления от концентрации вещества. Рефрактометрически можно анализировать 1-, 2- и 3-компонентные системы (лекарственные препараты, спирты, сахара и др.). Однако чаще всего проводят анализ 2-компонентных растворов. Например, можно проводить количественный анализ солей в водных растворах (NaCl, NaBr, NaI, KBr, KI, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.). Для анализа 3-компонентных смесей необходимо дополнительно определить другие величины – плотность или вязкость.

Метрологические характеристики.

*Низкая точность*, но чем больше разница в показателях преломления компонентов смеси, тем выше точность.

*Низкая чувствительность*, поэтому метод используется при анализе в области высоких концентраций (> 1 %).

*Низкая селективность*, поскольку  $n$  – «неспецифическая» величина (для разных веществ значения  $n$  могут быть близки), поэтому метод используется только для анализа индивидуальных веществ или простейших смесей (2–3 компонента).

*Простота выполнения и оборудования.*

*Экспрессность.*

*Минимальное количество пробы.*

## 6. Метрологические характеристики рефрактометрии

Достоинства метода:

- простота и доступность используемого оборудования, простота выполнения измерений, и, как следствие, отсутствие необходимости в высококвалифицированном персонале;
- минимальное количество пробы, используемой при измерениях;
- экспрессность;
- экономичность.

Недостатки метода:

- *невысокая чувствительность*. Его можно использовать для целей количественного анализа, если концентрация определяемого компонента в растворе не ниже 1%;
- *сравнительно низкая точность* количественного рефрактометрического анализа, но она существенно возрастает, если, например, подбором соответствующего растворителя добиться максимальной разницы между показателями преломления компонентов раствора (растворителя и растворенного в нем определяемого вещества);
- *низкая селективность*, обусловленная тем, что показатели преломления для разных веществ могут иметь очень близкие и даже совпадающие значения, поэтому метод можно надежно использовать только при анализе индивидуальных веществ или растворов, содержащих максимум два растворенных вещества.

## **7. Лабораторный практикум**

### **Лабораторная работа 1. Рефрактометрическое определение содержания сахара в водном растворе**

**Цель работы:** 1. Измерение показателей преломления исследуемого раствора и серии стандартных растворов, содержащих сахар.

2. По результатам измерений стандартной серии строят градуировочный график зависимости показателя преломления от содержания сахара в растворе, по которому устанавливают значение, отвечающее анализируемому раствору.

3. Приобретение навыков работы на рефрактометре.

**Приборы посуда и реактивы:** рефрактометр, штатив с пробирками, аналитические весы, пипетки, стаканчики, сахароза (твердая), дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы рефрактометра УРЛ-1.
2. Включить рефрактометр в сеть.
3. Проверить установку нуля-пункта рефрактометра по дистиллированной воде.
4. Подготовить серию стандартных растворов сахара. На аналитических весах взвесить 10 навесок сахара массой 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 г поместить их в разные пробирки (способ отдельно взятых навесок). В каждую пробирку прилить 10 мл дистиллированной воды, отмерив пипеткой, содержимое пробирки тщательно перемешать.

5. С помощью рефрактометра определить показатели преломления растворов каждой из пробирок.

6. По полученным результатам построить на миллиметровой бумаге градуировочный график в координатах «показатель преломления (n)-концентрация сахарозы (г/мл или %)».

Построить градуировочный график зависимости показателя преломления от содержания сахара (масс. долей, %) в растворе.

7. Произвести измерение показателя преломления в исследуемом растворе, неизвестной концентрации (выдается преподавателем).

8. Установить содержание сахара в исследуемом растворе по градуировочному графику (зависимость показателя преломления от концентрации сахарозы), построенному с помощью стандартной серии.

После этого измеряют показатель преломления испытуемого раствора выданного преподавателем. Пользуясь калибровочной кривой, находят концентрацию сахарозы в испытуемом растворе.

## **Лабораторная работа 2. Определение удельной и молярной рефракции растворов**

**Цель работы:** 1. Освоить работу на рефрактометре ИРФ-454 Б2М, научившись определять показатель преломления жидкости.

2. Рассчитать молярную рефракцию ряда растворов (этилового спирта или глицерина).

Порядок выполнения работы.

Производим измерение с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М (рис. 4). Откройте призмный блок, протрите его фильтровальной бумагой и на нижнюю призму поместите 1-2 капли исследуемого раствора. Закройте

призмный блок. После нанесения исследуемого образца на измерительной призме наведите окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала 7 добейтесь наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика 2 (рисунок 2) границу светотени введите в поле зрения окуляра.

Вращайте маховик 5 до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, маховиком 2 наведите границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления произведите отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 9. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитываются по шкале, десятитысячные доли оцениваются на глаз.

Измерьте показатель преломления растворов этилового спирта (глицерина) в воде следующего состава: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% и раствора с неизвестной концентрацией (задача).

Таким образом, измеряют показатели преломления всех исследуемых растворов, каждый раз протирая призму фильтровальной бумагой.

Закончив работу, уберите остатки жидкости с призм и положите фильтровальную бумагу между призмами.

Постройте график в координатах  $n = f(\omega)$ , определите по нему концентрацию раствора задачи и произведите необходимые расчёты. Полученные результаты занесите в табл. 6 и 7.

### Порядок расчетов.

1. Рассчитайте число молей спирта (глицерина) и воды:

$$V_{СП} = \frac{m_{СП}}{M_{СП}} \quad V_{ВОДЫ} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Таблица 6

№ п/п	$\omega$ , %масс.	$n_D$	$\nu_{\text{раств в-ва}}$ , МОЛЬ	$\nu_{\text{ВОДЫ}}$ , МОЛЬ	$N_{\text{раств в-ва}}$	$N_{\text{ВОДЫ}}$
1	0					
2	10					



3	20					
4	30					
5	40					
6	50					
7	60					
8	70					
9	80					
10	90					
11	100					
12	Задача					

Таблица 7

№ п/п	$\omega$ , %масс.	$M_{cp}$ , г/моль	$\rho_{cp}$ , г/мл	$r$	$R$
1	0				
2	10				
3	20				
4	30				
5	40				
6	50				
7	60				
8	70				
9	80				
10	90				
11	100				
12	Задача				

2. Рассчитайте молярные доли растворенного вещества и растворителя в растворе:

$$N_{cn} = \frac{v_{cn}}{v_{cn} + v_{H_2O}} \qquad N_{H_2O} = \frac{v_{H_2O}}{v_{cn} + v_{H_2O}}$$

3. Рассчитайте среднюю молярную массу растворов:

$$M_{cp} = M_{cn} \cdot N_{cn} + M_{H_2O} \cdot N_{H_2O}$$

4. Рассчитайте среднюю плотность раствора:

$$\rho_{cp} = \rho_{cn} \cdot N_{cn} + \rho_{H_2O} \cdot N_{H_2O}$$

5. Рассчитайте удельную рефракцию раствора по уравнению Лоренца – Лорентса:

$$r_{(p-pa)} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

5. Рассчитайте молярную рефракцию растворов:

$$R_{(p-pa)} = M \cdot r$$

6. Рассчитайте молярные рефракции воды и спирта по правилу аддитивности атомных рефракций.

7. Рассчитайте молярные рефракции воды и спирта по сумме связевых рефракций.

8. Сравните полученные результаты.

### **Контрольные вопросы**

1. Сущность рефрактометрического метода анализа.
2. Двойственный характер световых явлений.
3. Основные положения лучевой оптики.
4. Абсолютный и относительный показатель преломления.
5. Законы преломления света.
4. Дисперсия света. Способы выражения дисперсии.
7. Полное внутреннее отражение.
8. Виды поляризуемости.
9. Молярная поляризуемость и её зависимость от различных факторов.
10. Удельная и молярная рефракция. Уравнения Клаузиуса – Моссо и Лоренца – Лорентса.
11. Расчёт молярной рефракции по сумме атомных рефракций и рефракций связей.
12. Области применения рефрактометрии.
13. Рефрактометрия бинарных систем.
14. Анализ трехкомпонентных систем.
15. Схема, устройство и принцип действия рефрактометров типа Аббе.

### Лабораторная работа 3. Проверка правила аддитивности, определение удельной и мольной рефракций растворённого вещества

#### Лабораторная работа 3а. Проверка правила аддитивности молярной рефракции

**Цель работы:** 1. Освоение рефрактометрического метода анализа;  
2. Проверка справедливости правила аддитивности на примере некоторых органических соединений.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр ИРФ-22, тетрахлорметан, бензол спирт изобутиловый, спирт изоамиловый.

Порядок выполнения работы.

Для проверки справедливости правила аддитивности, заключающейся в экспериментальном определении молярной рефракции  $R_{\text{экс}}$  по формуле (20), сначала измерьте показатели преломления  $n$  следующих веществ: бензола, тетрахлорметана, изобутилового и изоамилового спиртов.

Исходя из структурной формулы органических соединений, вычислите молярную рефракцию  $R_{\text{расч}}$  по правилу аддитивности (значения  $R_{\text{ат}}$  и  $R_i$  приведены в справочнике физико-химических величин [15]).

Результаты расчётов занесите в таблицу 8 и сравните с экспериментальными данными.

Таблица 8

Исследуемое вещество	$n$	$M$	$R_{\text{экс}}$	$R_{\text{расч}}$	Расхождение, %

## Лабораторная работа 3б. Определение удельной и молярной рефракций растворённого вещества

**Цель работы:** расчёт удельной и молярной рефракции растворённого вещества на примере раствора хлорида калия.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр ИРФ-22, водные растворы KCl различных концентраций, вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы.

Вычислите по формуле (40) рефракции воды (растворителя)  $r_2$  и раствора  $r$ , предварительно измерив на рефрактометре их показатели преломления  $n$ .

Подставив значения концентрации раствора,  $r_2$  и  $r$  в формулу, вычислите удельную рефракцию растворённого вещества  $r_1$ , по которой рассчитайте молярную рефракцию:

$$R_1 = r_1 \cdot M_1$$

Полученные значения молярной рефракции сравните с рассчитанной по правилу аддитивности:

$$R = R_{k^+} + R_{a^-}$$

Значения ионных рефракций ( $R_{k^+}$  и  $R_{a^-}$ ) приведены в табл. 12.

## Лабораторная работа 4. Анализ бинарного раствора

**Цель работы:** определение количественного состава смеси тетрахлорметана и ацетона по рефракции.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр ИРФ-22, тетрахлорметан, ацетон

Порядок выполнения работы.

Измерьте показатель преломления  $n$  и плотность раствора тетрахлорметана и ацетона неизвестного состава. Удельные рефракции компонентов  $r_1$  и  $r_2$  определите по табличным значениям  $\rho$  и  $n_{20}$  (одной и той же температуре).

Рассчитайте состав раствора по уравнению:

$$\omega_1 = \frac{r - r_2}{r_1 - r_2}; \quad \omega_2 = 1 - \omega_1,$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли компонентов.

Результаты опытов занесите в таблицу 9.

Таблица 9

Вещества	$n$	$\rho$	R ацетона	R тетрахлор- метана	$\omega_1$	$\omega_2$
Ацетон						
Тетрахлор- метан						
Смесь ацетона и тетрахлор- метана						
1						
2						
3						
Среднее значение						

### Работа 5. Определение рефракции растворённого вещества

**Цель работы:** определение рефракции растворённого вещества по рефракции раствора и растворителя.

**Приборы и реактивы:** 1. Рефрактометр ИРФ-22, глюкоза, натрия хлорид, вода дистиллированная

Порядок выполнения работы.

Рефракция кристаллического вещества может быть определена по рефракции его раствора.

В этой задаче известными величинами являются:

$a$  – массовая доля вещества в растворе в %;

$r$  – удельная рефракция раствора;

$r_1$  – удельная рефракция растворителя.

Измерив  $n$  раствора и растворителя (воды), рассчитайте  $r$  и  $r_1$ .

Вычисляем рефракцию растворённого вещества  $r_2$ , подставив в него массовые доли компонентов  $\omega_1$  и  $\omega_2$ :

$$\omega_1 = \frac{a}{100} \quad \text{и} \quad \omega_2 = \frac{100 - a}{100};$$

$$r_2 = \frac{100 \cdot r - (100 - a) \cdot r_1}{a}.$$

Определив значения  $a$ ,  $r$  и плотности раствора  $\rho$  и вычислив по табличным данным  $r_1$ , рассчитайте значения  $r_2$ .

Результаты занесите в таблицу 10.

Таблица 10

Номер опыта	$\rho$	$n$	$r$	$r_1$	$r_2$

Примечание. Концентрация раствора не должна быть слишком мала (не ниже 4 %), иначе возможна большая ошибка в определении при небольших погрешностях определения  $n$  и  $\rho$ .

## **Лабораторная работа 6. Определение концентрации раствора по показателю преломления**

**Цель работы:** применение рефрактометрии для определения концентрации раствора йодида калия.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр ИРФ-22, калия йодид, вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы.

Концентрацию раствора можно определить по величине показателя преломления, если известна зависимость  $n$  от  $C$ .

Для определения концентрации раствора по табличным данным постройте калибровочный график указанной зависимости.

Измерьте показатель преломления анализируемого раствора и графической интерполяцией найдите его концентрацию.

Таблица 11

Номер	$C$	$n$
1	10	
2	15	
3	20	
4	25	
5	30	

### **Контрольные вопросы**

1. Сущность и знание рефрактометрического метода анализа.
2. Сформулируйте основные положения лучевой оптики.

3. Что называется полным внутренним отражением света, показателем преломления, абсолютным и относительным показателем преломления среды?
4. Сформулируйте законы преломления света.
5. Дисперсия света и способы ее выражения.
6. Дипольный момент и поляризуемость, виды поляризуемости (деформационная, ориентационная, молярная).
7. В чём сущность уравнения Дебая? Объясните смысл входящих в него величин. Какова размерность молярной рефракции?
8. В чём сущность уравнения Лорентса – Лоренца?
9. В чём сущность оптической экзальтации?
10. Какова природа поляризации полярных и неполярных молекул?
11. Какова зависимость поляризации ориентации от температуры?
12. Что такое рефракция растворов?
13. Каким образом определяется удельная рефракция бинарных растворов?
14. Каким образом проводится анализ трехкомпонентных систем (треугольник Гиббса-Розебома).
15. Устройство и принцип работы рефрактометра типа Аббе.
16. Устройство и применение работы рефрактометра ИРФ-22.
17. Где применяется рефрактометрический метод в научных исследованиях и в анализе?



Таблица 12 – Рефракции атомов и связей по Фогелю

Связь	Рефракция связи для линии		
	C	D	F
C-H	1,669	1,676	1,693
C-C	1286	1,296	1,301
C=C	4,12	4,17	4,28
C≡C(концевая)	5,82	5,87	5,97
C≡C(не концевая)	-	6,24	-
C-C в циклопропановом кольце	148	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
-	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	9,39	9,54
C-I	14,47	14,61	14,96
C-O в эфирах	1,53	1,54	1,55
C-O в ацеталях	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	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	-



## Предварительные данные

Для точного вычисления молекулярной рефракции амидов эти значения рефракций связей не пригодны.

Связь	Рефракция связи для линии		
	C	D	F
P-C	-	3,575	-
P-Cl	-	8,856	-
P-H	-	4,010	-
P-O	-	3,102	-
P→O	-	-1,032	-
P-S	-	7,583	-
P=S	-	6,866	-
Si-C	-	2,52	-
Si-C <sub>ap</sub>	-	2,93	-
Si-F	-	1,7	-
Si-Cl	-	7,11	-
Si-Br	-	10,24	-
Si-Si	-	5,89	-
Si-O	-	1,80	-
Si-H	-	3,17	-
Si-S	-	6,14	-
Si-N	-	2,16	-
Ge-C	-	3,05	-
Ge-Cl	-	7,6	-
Ge-Br	-	11,1	-
Ge-J	-	16,7	-
Ge-F	-	1,3	-
Ge-O	-	2,47	-
Ge-S	-	7,02	-
Ge-N	-	2,33	-
Pb-C	-	5,26	-
Hg-C	-	7,21	-
Sn-C	-	4,16	-
Sn-C <sub>ap</sub>	-	3,78	-

Sn-Ci	-	8,91	-
Sn-Br	-	12,00	-
Sn-J	-	17,92	-
Sn-Sn	-	10,77	-
Sn-O	-	3,84	-

## Список использованной литературы

1. Харитонов Ю. А. Аналитическая химия: в 2 кн. / Ю. А. Харитонов. М. : Высш. шк., 2010
2. Валова В. Д. (Копылова), Абесадзе Л. Т. Физико-химические методы анализа М.: Дашков и Ко, 2010. – 224 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.2. /Под ред. Академика Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.
4. Артеменко А. И., Тикунова И. В. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа, М.: Высшая школа, 2009 г., 413 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач/ В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. Под ред. В.П. Васильева. – М.: Дрофа, 2006. – 320с.
6. Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа/ Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 2007. – 256 с.
7. Краткий справочник физико–химических величин под редакцией К.П Мищенко: М.: Химия, 2000. - 298 с.
8. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 483 с.
9. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1972. – 343 с.
10. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1984. – 541 с.
11. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа: учебное пособие / Г. И. Зорина, Г. М. Курунина, А. В. Синьков, Г. М. Бутов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ.- ИУНЛ ВолгГТУ. Волгоград, 2014.– 113 с.

Электронное учебное издание

Галина Михайловна **Курунина**

**Электропроводность сильных и слабых электролитов**

*Учебное пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2020 г. Поз. № 30

Подписано к использованию 20.07.2020. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,75.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.