

Б. В. Исфрзае

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИИ

Б. В. Иоффе

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИИ

**Издание третье,
переработанное**



Ленинград, «Химия», Ленинградское отделение, 1983

Иоффе Б. В.

Рефрактометрические методы химии. 3-е изд., перераб., Л.: Химия, 1983. — 352 с., ил.

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

В третьем издании (2-е изд. — в 1974 г.) расширены разделы, посвященные контролю технологических процессов, техническому анализу, автоматическим рефрактометрам, рефрактометрии тонких пленок, описаны новейшие приборы.

Предназначена для работников заводских лабораторий химической, нефтехимической, пищевой и других отраслей промышленности, сельскохозяйственных, биологических, санитарно-химических, аптечных и медицинских лабораторий. Полезна химикам-исследователям, физикам, минерологам и кристаллографам, использующим рефрактометрию, и инженерам, работающим в области конструирования, производства и эксплуатации промышленных и лабораторных рефрактометров, а также преподавателям и студентам вузов.

352 с., 15 табл., 183 рис., библиография — 800 названий.

Рецензент: академик Б. П. Никольский

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагая вниманию читателей новое издание монографии по рефрактометрии, нет необходимости подчеркивать значение и широкое распространение описываемых в ней методов, так как об этом свидетельствует неоднократная публикация предыдущих вариантов книги, в том числе — в переводах на русский и чешский языки.

Вот уже более двадцати лет эта книга продолжает оставаться наиболее полной сводкой химических приложений рефрактометрии, включающей изложение теоретических основ и техники всех основных способов измерения показателей преломления.

При переиздании общая структура книги сохранена, но все разделы дополнены изложением важнейших работ семидесятых и начала восьмидесятых годов и сведениями о новых моделях рефрактометров. Одновременно изъяты описания устаревших приборов и большинство ссылок на работы, опубликованные до 1960 г.

В связи с возрастающим значением отражательной рефрактометрии как средства контроля технологических процессов, исследования тонких пленок, поверхностных слоев и поглощающих сред, написана новая глава, посвященная фотометрическим и эллипсометрическим методам измерения показателей преломления.

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 предназначены для замены прилагаемых к приборам описаний. Изложение более специальных методов (например, в гл. XII и XV) носит характер обзоров, предполагающих изучение цитируемых первоисточников.

Приведенная в конце книги аннотированная библиография работ по рефрактометрии и ее приложениям, содержащая более 800 названий, имеет и самостоятельное значение, но, конечно, не является исчерпывающей. Ссылки на работы, представляющие исторический интерес, даются в подстрочных примечаниях.

В подготовке третьего издания приняли участие специалисты по отдельным приложениям рефрактометрии: профессор Ленинградского университета В. Б. Татарский (автор гл. XIV об иммерсионном методе), сотрудники Института высокомолекулярных соединений АН СССР профессор С. Я. Френкель и канд. физ.-мат. наук П. Н. Лавренко (авторы гл. XV об измерении градиентов показателей преломления), старшие научные сотрудники Государственного оптического института канд. хим. наук В. И. Пшеницын и канд. техн. наук Б. И. Молочников (авторы гл. XII о фотометрических и эллипсометрических методах). Б. И. Молочников является также автором параграфов 2 и 4 гл. XIII, параграфа 7 гл. VI и некоторых материалов о современном состоянии рефрактометрического приборостроения. Указанные разделы отредактированы мною.

Неоцененная помощь в подготовке текста к переизданию была оказана канд. хим. наук Ю. П. Арцыбашевой.

Профессор Ленинградского университета *Б. В. Иоффе*

Октябрь 1982 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 серия измерений показателей преломления ряда жидкостей.**

Обширная программа физико-химических исследований Ломоносова также включала «опыты о преломлении в жидкостях» (1756 г. и последующие).^{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 началось со второй половины XIX в., когда одной из центральных проблем химии стало выяснение зависимости свойств веществ от их состава и строения, а растущая химическая промышленность потребовала разработки удобных и простых методов анализа. Немалую роль в распространении рефрактометрических методов в это время сыграли работы иенских профессоров Аббе (1840—1905) и Пульфриха (1858—1927), создавших конструкции рефрактометров, широко применяемые и в наше время. Их преемнику Леве (1874—1955) принадлежит заслуга пропаганды рефрактометрических методов анализа, создания для этой цели новых рефрактометров и внедрения в практику (с 1910 г.) интерферометров.

В России значение измерения показателя преломления как средства химического анализа было оценено еще в прошлом веке, и одним из первых пропагандистов применения рефрактометрии

* Ньютон И. — Оптика. Пер. акад. С. И. Вавилова, Л., ГИЗ, 1927, с. 211—216.

** Euler L. — Mém. de l'Acad. sci. de Berlin, 1754, t. 10, p. 200; Novi comment. Acad. sci. Petrop., 1766/7, v. 12, p. 166; Acta Acad. sci. Petrop., 1774, v. 1, p. 174.

** Euler J. A. — Mém. de l'acad. sci. de Berlin, 1769, t. 18, p. 279—342, 1762.

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

выступил профессор Харьковского университета Пильчиков (1857—1908).*

Особой ролью рефрактометрии в производстве оптического стекла обусловлено то внимание, которое уделялось ей при создании оптической промышленности СССР. Одной из основных проблем основанного в конце 1918 г. Государственного оптического института было исследование свойств оптических материалов. 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 приборов.**

Распространению рефрактометрии в качестве одного из важнейших физических методов анализа способствовало исключительное 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. Применяя интерференционные методы, методы, основанные на смещении изображения, и некоторые другие, 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 зависимости от типа рефрактометра и требуемой точности) от нескольких секунд 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

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

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

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 важными характеристиками многих физических и химических свойств 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 до настоящего времени, несмотря на бурное развитие молекулярной спектроскопии и других физических методов исследования.

При всем многообразии и практическом значении рефрактометрических методов 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. При изучении растворов рефрактометрические методы в настоящее время могут претендовать лишь на второстепенную роль вспомогательных средств исследования.

С другой стороны, слабое использование рефрактометрических методов в некоторых областях химии отнюдь не означают их бес-

перспективности. Так, известные с конца прошлого века методы исследования показателей преломления и толщины тонких пленок и поверхностных слоев с помощью отражения света почти не использовались из-за математических трудностей обработки результатов измерений эллиптической поляризации отраженного света. С появлением ЭВМ эллипсометрия стала быстро развиваться и приобрела теперь значение одного из наиболее перспективных методов контроля производства полупроводниковых и оптических материалов, изучения физико-химических явлений на границах раздела фаз в электрохимии, коллоидной химии и биохимии.

С развитием науки одни приложения рефрактометрии теряют свое значение, другие, наоборот, быстро распространяются и интерес к ним возникает в новых областях. Иммерсионный метод измерения показателей преломления, занимавший центральное место в анализе минералов и горных пород, оказался полезным при микробиологических исследованиях. Интерференционная рефрактометрия стала применяться при изучении плазмы. В самостоятельный раздел современной рефрактометрии выделилось измерение производных от показателя преломления — его инкрементов и градиентов, которые используются в основных методах исследования высокомолекулярных соединений.

Методы отражательной рефрактометрии интенсивно изучаются и совершенствуются в связи с задачами анализа сильнопоглощающих и непрозрачных сред и автоматизации контрольно-аналитической аппаратуры. Автоматическая регистрация изменений показателя преломления становится важным методом контроля технологических процессов и привлекает все большее внимание как наиболее универсальный способ детектирования в жидкостной хроматографии.

Часть первая

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ

Глава первая. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

1. ПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ СВЕТА. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

При падении пучка лучей на границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2 (рис. I.1) часть его отражается под углом, равным углу падения i_1 , другая же часть пересекает границу раздела и проходит через среду 2 в направлении, определяемом 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.

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/с 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:*

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

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

* 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. 1.1. Преломление луча на границе двух прозрачных сред.

тели 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 формулой (1.4), следующее:

$$n = n_{\text{воздуха}} n \quad (1.5)$$

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:

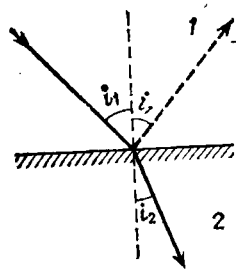
$$n = 1,00027n \quad (1.6)$$

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 абсолютная точность измерения n , превышающая $1 \cdot 10^{-4}$, 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°C для линии D натрия (589 нм) и линий C и F водорода ($\lambda_C = 656$ нм, $\lambda_F = 486$ нм).

Длины волн и обозначения употребляемых в рефрактометрии спектральных линий приведены в табл. I Приложения.

У оптически анизотропных веществ, к которым относится большинство кристаллов (кроме кристаллов кубической системы), наблюдается *двойное лучепреломление* — расщепление преломленного 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, называемого *необыкновенным*, зависит от его направления. В оптически двuosных кристаллах низкой симметрии (ромбической, моноклинной и триклинной систем) скорость распростране-



ния 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 наименьший, наибольший и промежуточный показатели в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Определение показателей преломления оптически анизотропных веществ широко используется для идентификации минералов.

Отраженные от границы раздела лучи (рис. I.1) тоже несут информацию о показателях преломления. Соотношение n_1 и n_2 влияет на интенсивность отраженных лучей, их поляризацию и сдвиг фазы. Все эти свойства отраженного света зависят также от направления и поляризации падающих на границу раздела лучей, так что общие формулы, связывающие все эти параметры, оказываются достаточно сложными (см. гл. XII). Однако в тех случаях, когда определение направления преломленного пучка лучей невозможно из-за высокого коэффициента поглощения, неоднородности или малых размеров преломляющей среды, исследование отраженного света становится главным способом измерения показателей преломления, составляющим основу ряда важных методов, рассматриваемых в гл. XII.

Преломление и отражение света сильнопоглощающими средами может быть описано теми же соотношениями, что и для непоглощающих сред, но с введением комплексных величин показателя преломления. *Комплексный показатель преломления* $\hat{n}$ состоит из действительной части n и показателя поглощения k :

$$\hat{n} = n - \sqrt{-1} k \quad (I.7)$$

При этом сам показатель преломления n тесно связан с поглощением света общими дисперсионными соотношениями.

2. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

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

$$n(v_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k(v) v}{v^2 - v_0^2} dv \quad (I.8)$$

и

$$k(v_0) = -\frac{2v_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(v) - 1}{v^2 - v_0^2} dv \quad (I.8a)$$

где $n(v_0)$ — показатель преломления для любой фиксированной частоты v_0 , а $k(v)$ — так называемый безразмерный показатель (или коэффициент) поглощения, связанный с фигурирующим в законе Бугера — Ламберта $I = I_0 e^{-\alpha}$ коэффициентом α соотношением $k = \alpha c / 4\pi v$.

Из формул (I.8) и (I.8a), называемых *дисперсионными соотношениями Крамерса — Кронига*, видно, что показатель преломления для данной длины волны (частоты v_0) связан со всем спектром поглощения, т. е. кривой $k(v)$ в полном частотном интервале, а показатель поглощения $k(v_0)$, в свою очередь, определяется контуром всей кривой дисперсии $n(v)$.

При выводе соотношений (I.8) и (I.8a) 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 отступления от формул (I.8) и (I.8a). 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.8) 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.8) стремится к бесконечности при $v \rightarrow v_0$, берется главное значение интеграла, т. е. $\int_0^\infty =$

$$= \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\int_0^{v_0 - \delta} + \int_{v_0 + \delta}^\infty \right].$$
 Интегрирование можно выполнить численными методами. Обычно спектр [функция $k(v)$] известен в ограниченном интервале частот от v_1 до v_2 , так что интеграл (I.8) представляют в виде суммы трех частей: а) от $v=0$ до $v=v_1$, б) от v_1 до v_2 и в) от v_2 до ∞ . Часть б) вычисляется непосредственно, а мало изменяющуюся в пределах от v_1 до v_2 сумму частей а) и в) определяют по значениям $n(v)$ для двух-трех точек спектра, что дает возможность вычислить любое $n(v_0)$ в данном спектральном интервале.

Примером использования формулы (I.8) может служить расчет показателей преломления воды в инфракрасной и радиочастотной областях по ее спектру поглощения в интервале $0 < v < 10\,000 \text{ см}^{-1}$ с учетом вклада интенсивных полос поглощения в далекой ультрафиолетовой области и данных показателей преломления в видимой части спектра [5].

3. ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ПЛОТНОСТИ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ВЕЩЕСТВА. УДЕЛЬНАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Изменение плотности вещества всегда сопровождается 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 :

$$f(n) = rd \quad (I.9)$$

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

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

называется формулой Ньютона — Лапласа.

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

$$r = \frac{n - 1}{d} \quad (I.11)$$

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 $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \quad (I.12)$$

При этом Лорентц исходил из электромагнитной теории Максвелла и рассматривал связь преломления с собственными частотами колебаний электронов в молекулах. Одновременно была ука-

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

зана возможность получения формулы (I.12) 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 опытным данным, чем некоторые чисто эмпирические соотношения.

Ввиду большого значения, которое сохраняет формула (I.12) 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 :

$$\mu_\alpha = \alpha E_i \quad (\text{I.13})$$

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

Индукированный 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.13) представляет собой среднюю суммарную величину, включающую оба эти эффекта.

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

$$P = \sum \mu_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k E_i \quad (\text{I.14})$$

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:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \quad (\text{I.15})$$

где ε — диэлектрическая постоянная (проницаемость).

Из (I.14) и (I.15) имеем:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{E} \sum_k N_k \alpha_k E_i \quad (\text{I.16})$$

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, действу-

ющая на молекулу, равна силе поля в центре шарообразной полости в диэлектрике, радиус которой значительно превышает размеры молекул. Для этого случая расчет дает величину:

$$E_t = \frac{\varepsilon + 2}{3} E \quad (I.17)$$

Подставляя E_t из (I.17) в (I.16), получим после необходимых преобразований:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (I.18)$$

Если диэлектрик состоит из молекул только одного вида (является индивидуальным химическим соединением), то вместо (I.18) можно написать:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha \quad (I.19)$$

Число частиц в единице объема N_L пропорционально плотности d :

$$N_L = \frac{N_A}{M} d \quad (I.20)$$

где N_A — число Авогадро, а M — молекулярная масса вещества.

Таким образом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I.21)$$

Соотношение (I.21), называемое формулой Клаузиуса — Мосотти, было выведено исходя из представления о диэлектрике как о совокупности изолированных друг от друга проводящих сферических частиц радиуса a . В этом случае $\alpha = a^3$.

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

$$\varepsilon = n^2 \quad (I.22)$$

На этом основании вместо (I.21) можно написать:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I.23)$$

Полученная формула выявляет связь удельной рефракции Лорентц — Лоренца (I.12) с поляризуемостью молекул:

$$r = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha \quad (I.24)$$

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 :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} \quad (1.25)$$

где e — заряд электрона; m — его масса.

Для смесей формулу (1.18), учитывая (1.22), можно написать в виде:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (1.26)$$

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

$$N_k = V_k (N_L)_k \quad (1.27)$$

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

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_L)_k \alpha_k \quad (1.28)$$

где α_k — то же, что в уравнении (1.26), а n_k — показатель преломления компонента k .

Учитывая (1.27) и (1.28), формулу (1.26) можно преобразовать в

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_k V_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \quad (1.29)$$

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

$$V_k = P_k \frac{d}{d_k} \quad (1.30)$$

где d и d_k — плотности смеси и компонентов соответственно.

С помощью (1.30) формула (1.29) преобразуется в

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \sum_k P_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \frac{1}{d_k} \quad (1.31)$$

Или

$$r = \sum_k P_k r_k \quad (1.32)$$

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

ТАБЛИЦА I.1. Универсальные функции $f(n)$ (I.7), предлагавшиеся разными авторами

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

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

По сравнению с другими формулами удельной рефракции формула Лорентц — Лоренца (I.12) 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.32) в растворах. Условию аддитивности, в частности, лучше отвечает эмпирическая функция Гладстона — Даля (I.11), 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, сводка которых дается в табл. I.1, упомянем здесь эмпирическую формулу Эйкмана (1895 г.):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d} \quad (\text{I.33})$$

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.

Как уже отмечалось, формула Лорентц — Лоренца, лучше обоснованная теоретически, постепенно почти вытеснила эмпирические формулы удельной рефракции. Следует все же иметь в виду, что формула Лорентц — Лоренца 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 Онзагером (1936) и Бетгером (1938—1946 гг.) [6]. Оказалось, что выведенное Лорентцом соотношение (I.17) 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:

$$(E_i)_k = \frac{1}{1 - f_k \alpha_k} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E \quad (\text{I.34})$$

где $f_k = \frac{1}{a_k^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}$; α_k — радиус частицы k .

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

Подставляя уточненное значение E_i (I.34) в основную формулу (I.16), получим:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = 12\pi \sum_k N_k \frac{\alpha_k}{1 - f_k \alpha_k}$$

или, заменяя ε на n^2 ,

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

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

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

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

Таким образом, по Бетгеру, функция $f(n)$ в выражении для удельной рефракции (I.9) не универсальна и содержит зависящий от свойств молекул параметр $u = \alpha/a^3$:

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

Этот же параметр α/a^3 содержит и формула Кирквуда — Броуна [7]

$$\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \frac{3}{4\pi N_L \alpha} + \frac{15}{16} - \frac{\alpha}{4a^3} \quad (\text{I.39})$$

выводимая из статистической теории жидких диэлектриков, состоящих из неполярных сферических молекул. Удовлетворительных независимых методов оценки эффективных радиусов a нет, и обычно их определяют из температурной зависимости показателей преломления и плотности на основе самих формул Онзагера — Бетгера или Кирквуда — Броуна. Формула, предложенная Омини,* содержит, однако, вместо этого неопределенного параметра измеряемый непосредственно коэффициент изотермической сжимаемости χ :

$$(n^2 - 1) \frac{(1 + 3Z)(1 - \gamma Z) + \gamma Z f(Z)}{1 + Z[3 + f(Z)]} = 3Z \quad (\text{I.40})$$

где $Z = \frac{4\pi N_L \alpha}{3}$; $f(Z) = 1 + 0,1756 \frac{3Z}{1 + 3Z}$;

$\gamma = (1 - N_L \chi k_B T)^{-1}$, а k_B — константа Больцмана,

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 Лорентц — Лоренца от давления у сильно сжатых газов, а также для объяснения отклонений от аддитивности (I.31) в растворах сильных электролитов.

Формулы (I.39) и (I.40) лучше всего выражают показатели преломления жидкостей при очень высоких давлениях. Более простые формулы (I.11), (I.12) и (I.33) все же во многих случаях являются хорошим приближением и полезны для решения ряда задач.

* Omini M. — Physica, 1976, v. 84, pp. 129, 492.

Молекулярной рефракцией R называется произведение удельной рефракции на молекулярную массу M :

$$R = rM \quad (I.41)$$

Особенно часто при вычислении молекулярной рефракции используется формула Лорентц — Лоренца (I.12). В этом случае:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (I.42)$$

Принимая во внимание (I.23), приходим к заключению, что

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha \quad (I.43)$$

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.25), 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.32). Между численными значениями массовых P_k и молярных x_k долей имеется соотношение:

$$P_k = x_k M_k / M \quad (I.44)$$

где M_k — молекулярная масса компонента k , а M — средняя молекулярная масса смеси ($M = \sum_k x_k M_k$).

Выразив в формуле (I.32) P_k через x_k и проделав несложные преобразования, получим:

$$R = \sum_k x_k R_k \quad (I.45)$$

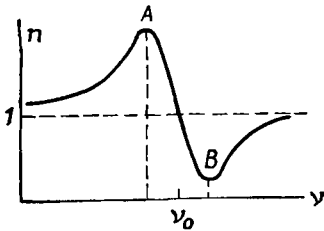
Следовательно, молекулярная рефракция растворов может рассматриваться как линейная функция их состава, выраженного в молярных долях.

4. 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.

Рис. 1.2. Области нормальной и аномальной дисперсий.



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.19), (I.22) и (I.25), получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{NLe^2}{3\pi m} \sum_k \frac{j_k}{v_{0k}^2 - v^2} \quad (\text{I.46})$$

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.46), 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 отличаются от единицы, и для качественного рассмотрения зависимости $n(\lambda)$ можно принять $(n+1)/(n^2+2)$ приблизительно постоянным и равным $2/3$. Тогда (I.46) преобразуется в

$$n \approx 1 + \frac{NLe^2}{2\pi m} \sum_k \frac{j_k}{v_k^2 - v^2} \quad (\text{I.47})$$

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.25), (I.46) и (I.47) теряют свое значение, наблюдается обратный ход кривых $n(\lambda)$: с увеличением длины волны показатель преломления возрастает (рис. 1.2). Это явление, встречающееся в видимой области спектра только у некоторых интенсивно окрашенных веществ, получило название *аномальной дисперсии*.

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} :

$$\Delta_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4 \quad (\text{I.48})$$

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

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (\text{I.49})$$

В последнее время употребляется близкая величина $v_e = \frac{n_e - 1}{n_F - n_C}$, измеряемая ртутно-кадмиевой спектральной лампой, более удобной, чем водородная и натриевая.

Родственной константой является *относительная дисперсия*:

$$\omega_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3 \quad (1.50)$$

или

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (1.51)$$

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

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 (1.11):

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4 \quad (1.52)$$

и

$$\delta_{gD} = \frac{n_g - n_D}{d} \cdot 10^4 \quad (1.53)$$

Фактор 10^4 в эти формулы введен исключительно для удобства расчетов, равно как и множители в формулах (1.48), (1.50) и (1.51).

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

$$R_F - R_C = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{d} \quad (1.54)$$

Удобство применения удельной и молекулярной дисперсий заключается в том, что установленные для удельной и молекулярной рефракций правила аддитивности (1.32) и (1.45) распространяются на указанные величины, так как разность аддитивных величин есть также величина аддитивная.

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 г.):

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (1.55)$$

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

Иногда ограничиваются при расчетах только двумя членами формулы Коши:

$$n = A + B/\lambda^2 \quad (I.56)$$

Двучленная формула (I.56) удобна для пересчетов частных дисперсий:

$$\frac{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}}{n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4}} = \frac{1/\lambda_1^2 - 1/\lambda_2^2}{1/\lambda_3^2 - 1/\lambda_4^2} = Q \quad (I.57)$$

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 .

Точность расчетов по дисперсионным формулам зависит от числа содержащихся в них эмпирических констант и расстояния, на которое производится экстраполяция или интерполяция. Двухконстантная формула (I.56) дает значительно менее точные результаты, чем трехконстантная (I.55). 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.57) 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

$$(n_D - n_C)/(n_F - n_C) = 0,286 \quad (I.58)$$

откуда

$$n_C = n_D - 0,286 (n_F - n_C) \quad (I.59)$$

и

$$n_F = n_D + 0,714 (n_F - n_C) \quad (I.60)$$

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

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

$$n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2} = A (n_{\lambda_3} - n_{\lambda_4}) + B \quad (I.61)$$

Точность расчетов по этой формуле в видимой области обычно составляет несколько единиц 10^{-5} [8].

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

$$n = n_\infty + C/(\lambda - \lambda_0)^a \quad (I.62)$$

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 $\pm 10^{-6} \div 10^{-5}$). Для группы 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:

$$n = n_{\infty} + C(\lambda - \lambda_0)^{1,6} \quad (I.63)$$

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 заключается в измерении двух показателей ($n\lambda_1$ и $n\lambda_2$) и применении формулы (I.56), которая преобразуется в

$$n_{\infty} = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\lambda_1^2 (1/\lambda_2^2 - 1/\lambda_1^2)} \quad (I.64)$$

Как частный случай формулы (I.64) при измерении n_F и n_C можно применять соотношение:

$$n_{\infty} = n_C - 1,216(n_F - n_C) \quad (I.65)$$

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.46) можно вывести формулу:

$$R_{\infty} = \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\lambda_1^2/R_1 - \lambda_2^2/R_2} \quad (I.66)$$

Экстраполяция на $\lambda = \infty$ по простейшим формулам (I.64) — (I.66) довольно неточна: ошибка составляет несколько единиц 10^{-3} . Значительно лучшие результаты дает линейная экстраполяция величин $\frac{n^2+2}{n^2-1} = \frac{1}{f(n)}$ для нескольких длин волн как функции ν^2 или $1/\lambda^2$.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Для точного измерения температурных коэффициентов $(\partial n/\partial t)_p$, пьзооптических коэффициентов $(\partial n/\partial p)_t$ и эластооптических коэффициентов $d(\partial n/\partial d) = -\Delta n/(\Delta v/v_0)$, необходимых для учета внешних условий и фигурирующих в теориях рассеяния света и фотоупругости, предпочтительны интерференционные методы (см. гл. XI). При этом исследования в широких диапазонах давлений и температур производятся обычно на специальных установках [10—17].

Влияние температуры и давления на показатель преломления определяется двумя факторами: 1) изменением числа частиц в единице объема при нагревании или сжатии (т. е. коэффициентами 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 (1.9) по температуре t :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(n)}{\partial n} \right)^{-1} \left(r \frac{\partial d}{\partial t} + d \frac{\partial r}{\partial t} \right) \quad (1.67)$$

Первое слагаемое правой части характеризует главный из перечисленных выше факторов, а второе определяется влиянием температуры на поляризуемость. При $f(n) = n - 1$ (формула Гладстона — Дала) соотношение (1.67) преобразуется в

$$\frac{\partial n}{\partial t} = r \frac{\partial d}{\partial t} + d \frac{\partial r}{\partial t} \quad (1.68)$$

Как указывалось в предыдущем разделе, удельная рефракция мало изменяется с температурой. Это изменение отчасти вызвано небольшими изменениями собственных частот колебаний электронов и атомов при повышении или понижении температуры, отчасти же приближенным характером «универсальных» функций $f(n)$.

Для газов и жидкостей, во всяком случае, $d \frac{\partial r}{\partial t} \ll r \frac{\partial d}{\partial t}$, и последним членом уравнения (1.68) можно пренебречь. Таким образом:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n - 1}{d} \frac{\partial d}{\partial t} \quad (1.69)$$

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 ($-0,0002$), глицоль ($-0,00026$), а также некоторые легколетучие и сильнопреломляющие жидкости, как, например, сероуглерод ($-0,0008$). Из соотношения (1.69) 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. Оно может быть описано следующей формулой [18]:

$$(n_\lambda - 1)^{-1} \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} = (n_\infty - 1)^{-1} \frac{\partial n_\infty}{\partial t} + \frac{1}{\lambda^2} \quad (1.70)$$

Линейная экстраполяция показателей n допустима на небольшие разности температур (порядка 10—20 °C). Уже в интервале 40—60 °C для органических жидкостей обнаруживается отчетливо

выраженная (и притом не строго линейная) зависимость $\partial n/\partial t$ от температуры [19].

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

$$n^t = n^0 + at + bt^2 \dots \quad (I.71)$$

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

$$n_d^t = 1,51431 - 6,44 \cdot 10^{-4}t + 0,033 \cdot 10^{-6}t^2 - 2,391 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (I.72)$$

Твердые тела характеризуются относительно малым коэффициентом объемного расширения, и для них уже нельзя пренебрегать членом $d \frac{\partial r}{\partial t}$ (I.68). 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 $\partial n/\partial t$, 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 связывалось с увеличением поглощения в ультрафиолетовой области спектра при повышении температуры [18].

Вообще, при исследовании термо- и пьезооптических свойств стекол пытаются выявить и отдельно оценить эффекты изменения числа частиц в единице объема, зависимости поляризуемости от плотности (фотоупругий эффект) и зависимости поляризуемости от температуры, полагая, что эти эффекты образуют три независимых слагаемых величин $\partial n/\partial t$. Следует, однако, учитывать, что оценка изменений поляризуемости на основе данных по зависимости удельной рефракции от температуры и давления в известной степени условна, поскольку ни одна из функций $f(n)$ не обоснована строго.

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 $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial p}$ уравнением, вполне аналогичным соотношению (I.68).

У жидкостей и твердых тел, сжимаемость которых очень мала, увеличение давления на 1 атм вызывает обычно повышение n на несколько единиц 10^{-5} . Например, для воды $\partial n^{25}_{579}/\partial p = 1,48 \cdot 10^{-5}$, для спирта $3,95 \cdot 10^{-5}$, а для бензола $\partial n^{20}_{c20}/\partial p = 4,8 \cdot 10^{-5}$. При этом рост температуры приводит к увеличению коэффициента $\partial n/\partial p$, которое составляет около 1% на 1°C [22—30]. 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:

$$n^{T_0, p_0} - 1 = \frac{(n^{T, p} - 1) p_0 T}{p T_0} = 2,7822 \frac{(n - 1) T}{p} \quad (1.73)$$

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 (1.11), может быть выведено и из других рефракционных формул при условии малых разностей $n - 1$, и реализуется у всех газов.

В широких интервалах давлений (до десятков тысяч атмосфер) зависимость $n(p)$ может сильно отличаться от линейной и ее приходится выражать полиномами высших степеней (см. например [26]).

При столь высоких давлениях ни одна из формул удельной рефракции не передает точно влияния давления на n для всех испытанных веществ; наилучшие результаты показывают формулы Эйкмана (1.33), Кирквуда — Броуна (1.39) и особенно — Омини (1.40). Наблюдаемые систематические отклонения от рефракционных формул включают эффект изменения поляризуемости молекулы, которая при сильном сжатии, по-видимому, уменьшается.

Пропорциональность изменения показателя преломления отношению сжатия сохраняется до величин $-\Delta v/v_0 \approx 10\%$, значительно лучше соблюдается линейная корреляция между Δn и Эйлеровым сжатием e , определяемым [23] из соотношения

$$\Delta v/v_0 = 3e + \frac{15}{2}e^2 - \frac{15}{4}e^3 + \dots \quad (1.74)$$

У твердых тел вклад зависимости поляризуемости от давления (т. е. член $d\epsilon/p$) 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 (для LiF — до 1000 атм). С другой стороны, при очень сильных межатомных

взаимодействиях в решетке (алмаз, окись магния) уменьшение поляризуемости при сжатии превышает эффект увеличения плотности, коэффициент dn/dt 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 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 компонентов и их взаимодействия при образовании раствора и от способа выражения состава раствора.

Второй фактор — способ выражения концентрации — весьма существенно влияет на величину кривизны (отклонения 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 выражения состава точка перегиба на кривой n может исчезнуть при переходе к другим единицам концентрации или наоборот, — появиться.

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

Сингулярные точки (изломы) появляются на кривых только при образовании в системе прочных (термически недиссоциированных) 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 близка к прямолинейной, *если состав выражен в объемных долях* (процентах):

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (1.75)$$

или

$$n = n_2 + (n_1 - n_2) V_1 \quad (1.75a)$$

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

* См. также п. 1 гл. III.

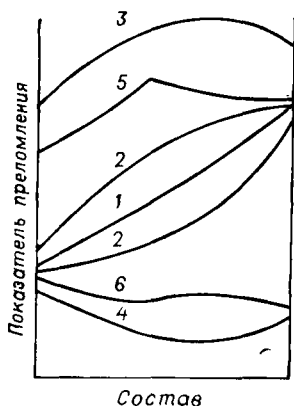


Рис. 1.3. Типы кривых показатель преломления — состав: 1 — с малой кривизной; 2 — с большой кривизной; 3 — с максимумом; 4 — с минимумом; 5 — с сингулярной точкой; 6 — с точкой перегиба.

Правило аддитивности показателей преломления как функции объемных долей (I.75) эквивалентно утверждению аддитивности удельных рефракций (I.32) для формулы Гладстона — Даля. Это правило (I.75), 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 плотностей.

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

$$f(n) = \sum_k f(n_k) V_k \quad (I.76)$$

что является обобщенной формой соотношения (I.29), равнозначной общему выражению аддитивности удельных рефракций (I.32). Многочисленные попытки экспериментального выбора функции $f(n)$, наилучшим образом отвечающей условию (I.76) 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.75) — 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.75) объемные доли, разумеется, можно заменить другими, пропорциональными им единицами концентрации: нормальностью, молярностью, массо-объемными единицами (г/100 мл) и получить равноценные уравнению (I.75) соотношения, включающие плотность растворенного вещества и его эквивалентную или молекулярную массу.

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.75), а при расширении — отрицательные.

В смесях ассоциированных и химически взаимодействующих веществ на показателе преломления могут отражаться такие фак-

торы, 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). Впрочем, случаи несоответствия форм кривых $n(V)$ и $d(V)$ сравнительно редки.

Из сказанного выше не следует делать вывод, что при употреблении объемных долей и упомянутых родственных им единиц концентрации изотермы n всегда ближе к прямым, чем при выражении состава в молярных или массовых 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.75) соблюдается с очень высокой степенью точности (до $2 \cdot 10^{-8}$) 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.75) 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 широко применяется уравнение:

$$n = n_0 + kc \quad (I.77)$$

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:

$$k = \partial n / \partial c \quad (I.78)$$

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

$$k = \lim_{c \rightarrow 0} (\partial n / \partial c)_{t, \lambda} \quad (I.79)$$

Квадрат производной (I.78) входит в формулы для расчета молекулярной массы 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, 42, 46], вычислению их [35, 36, 43—45], а также определению 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.9):

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{1}{f'(n)} \left(r \frac{\partial d}{\partial c} + d \frac{\partial r}{\partial c} \right) \quad (\text{I.80})$$

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

При отсутствии изменения объема в системе и аддитивности удельных рефракций (I.80) преобразуется в

$$\frac{\partial n}{\partial c_1} = \frac{f(n_1) - f(n_0)}{d_1 f'(n)} \quad (\text{I.81})$$

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 массовых долях P_1 , то

$$\frac{\partial n}{\partial P_1} = \frac{d_0 [f(n_1) - f(n_0)]}{d_1 f'(n)} \quad (\text{I.82})$$

Обычно при расчетах с инкрементами показателей преломления принимают $f(n) = n - 1$ (формула Гладстона — Дая), но используют также формулы Лорентц — Лоренца [37, 38] и Бетгера [35, 41]. В случае $f(n) = n - 1$ из (I.81) получается простейшее соотношение

$$\frac{\partial n}{\partial c_1} = v_1 (n_1 - n_0) \quad (\text{I.83})$$

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

На основе общего соотношения (I.80) могут быть, в частности, выявлены практически важные зависимости инкрементов показателей преломления от длины световой волны, температуры и состава сополимеров [36].

Уравнение (I.77) приложимо и к коллоидным растворам [47] (см. также [48, 49]). Для точных расчетов на всем интервале концентраций, когда линейные уравнения недостаточны, прибегают к эмпирическим уравнениям высших порядков, например, вида:

$$n = n_0 + ac + bc^2 + \dots \quad (\text{I.84})$$

или

$$c = A + Bn + Cn^2 + \dots \quad (\text{I.85})$$

Так, результаты многочисленных очень тщательных измерений показателей преломления водных растворов сахарозы могут быть представлены формулой [50]:

$$n_{D^{20}} = 1,3329877 + 0,0014252P + 5,54171 \cdot 10^{-6}P^2 + 1,59955 \cdot 10^{-8}P^3 \quad (\text{I.86})$$

где P выражается в процентах массы.

Для двойных жидких систем более удобны соотношения, в которых выявлена зависимость показателя преломления раствора от показателей преломления обоих компонентов.

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

$$\frac{c_1}{c_2} = K \frac{n - n_2}{n_1 - n} \quad (I.87)$$

Здесь K — постоянная величина, в системах, подчиняющихся правилу (I.75), равная модулю перехода от объемных долей (процентов) к массовым или молярным (c). При небольших отклонениях от аддитивности величина K отличается от модуля, включая эффект неаддитивности, но сохраняет постоянство в данной системе и может служить эмпирической расчетной константой. Удобство формулы (I.87) по сравнению с (I.75) состоит в том, что концентрации обоих компонентов c_1 и c_2 могут быть выражены в любых долях, а не только в объемных.

Гиперболические формулы, подобные (I.87), используются при рефрактометрических анализах методами извлечения и методом добавки (см. гл. II).

Глава вторая. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

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 получили лишь после создания простых, точных и удобных в обращении приборов для измерения коэффициентов преломления. Поэтому важным событием в истории рефрактометрического анализа было появление известного рефрактометра Аббе (1869 г.) и последующий выпуск этой и других удачных моделей фирмой Цейсс. Применение рефрактометров в промышленных лабораториях началось в 80-х годах прошлого века (анализ растворов глицерина,** а затем сахарозы). С этого времени значение рефрактометрических методов анализа стало быстро возрастать, и они заняли видное место не только в практике исследовательских лабораторий, но и в произ-

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

** Lenz W. — Z. anal. Chem., 1880, Bd. 19, S. 927.

водственных лабораториях химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности, а также в клинических и санитарно-химических лабораториях [1—3, 175, 176, 213, 214].

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. В настоящее время показатель преломления, наряду с 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. XIV) является важнейшим способом их идентификации. Значения показателей преломления соединений приводятся во всех справочниках по химии и минералогии, а также в специальных справочниках, указанных в списке литературы.

Рассматривая загрязненный препарат как разбавленный раствор примеси в чистом веществе, можно определить содержание примесей x по линейному соотношению (1.77), переписав его в виде:

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

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 (1.75). В этом случае мы имеем приближенное соотношение:

$$P_{\text{прим}} \approx 100 \frac{d_{\text{прим}}}{d} \frac{n - n_{\text{прим}}}{n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}} \quad (II.2)$$

где $P_{\text{прим}}$ — массовое содержание примеси, в %, а $d_{\text{прим}}$ и d — плотность примеси и исследуемого препарата.

Из формулы (II.2) видно, что чувствительность рефрактометрического метода 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 смесь воды к простейшим спиртам, аминам и гидразинам, с которыми она образует непрочные гидраты. В этих случаях, разумеется, соотношение (II.2) совершенно неприменимо и удаление остатков воды будет сопровождаться понижением (а не повышением) показателя преломления.

В общем случае для характеристики чистоты вещества нельзя ограничиваться определением одного лишь показателя преломления, так как действительно надежные выводы могут быть сделаны только по совокупности нескольких свойств.

При получении новых и малоизученных соединений величины $n_{\text{чист}}$ и $n_{\text{прим}}$ неизвестны, 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 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} 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 [4].

Удельная и молекулярная рефракции, вопреки иногда встречающимся в литературе утверждениям, мало пригодны для характеристики чистоты вещества. 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 свидетельствует 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~~ изме-

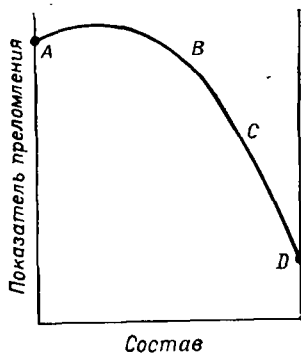


Рис. II.1. Рефрактометрический анализ двойных систем в случае экстремума на кривой показателей преломления.

ния 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 АВ 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.

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 приложения, а также специальные издания [СЗ—С5, 130, 137]). Для многих двойных систем имеются также эмпирические формулы, связывающие показатель преломления и концентрацию (см. гл. I). Если для анализируемой системы в литературе данных нет, 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 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 путем разбавления 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 графоаналитического способа расчета, сущность которого сводится к следующему.

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

$$x_{\text{адд}} = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2} \cdot 100 \quad (\text{II.3})$$

и

$$\Delta x = x - x_{\text{адд}}$$

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 $x_{\text{адд}}$ (или $\Delta x - n$). При анализе неизвестных растворов сначала вычисляют $x_{\text{адд}}$ по формуле (II.3), после чего находят по графику Δx и, суммируя их, получают точное значение концентрации:

$$x = x_{\text{адд}} + \Delta x \quad (\text{II.4})$$

Основное преимущество такого графоаналитического 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 определенной концентрации. Показатель преломления такого раствора будет определяться составом исходной смеси твердых веществ. Этот способ предлагался для анализа смесей хлоридов натрия и калия и некоторых лекарственных веществ.

3. АНАЛИЗ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ

Для полного анализа тройной смеси требуется определение двух 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, неопределенность и т. п.

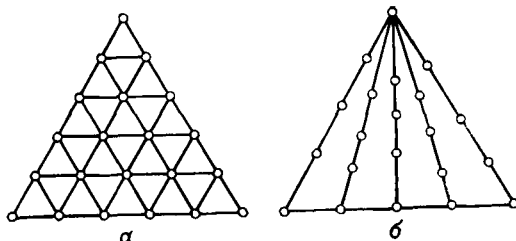
Чаще других для анализа тройных систем применялся *рефрактоденсиметрический метод*, заключающийся в измерении показателя преломления и плотности. Определение состава смесей по этим данным обычно производится графическим путем. Для этого сначала готовят тройные смеси точно известного состава, планомерно 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 изорефракта и изоденса.

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 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 изо-

* Число необходимых смесей зависит от сложности контура поверхности показателей преломления и требуемой точности. Минимальное число экспериментальных точек и их расположение соответствует так называемым симплексным решеткам, используемым для нахождения эмпирических формул, описывающих свойства многокомпонентных систем [10—12].

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

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



денсы 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 компонентов. В таком случае анализ может производиться решением системы линейных уравнений, без построения расчетных диаграмм.

С внедрением в лабораторную практику электронных вычислительных машин необходимость графических расчетов и связан-

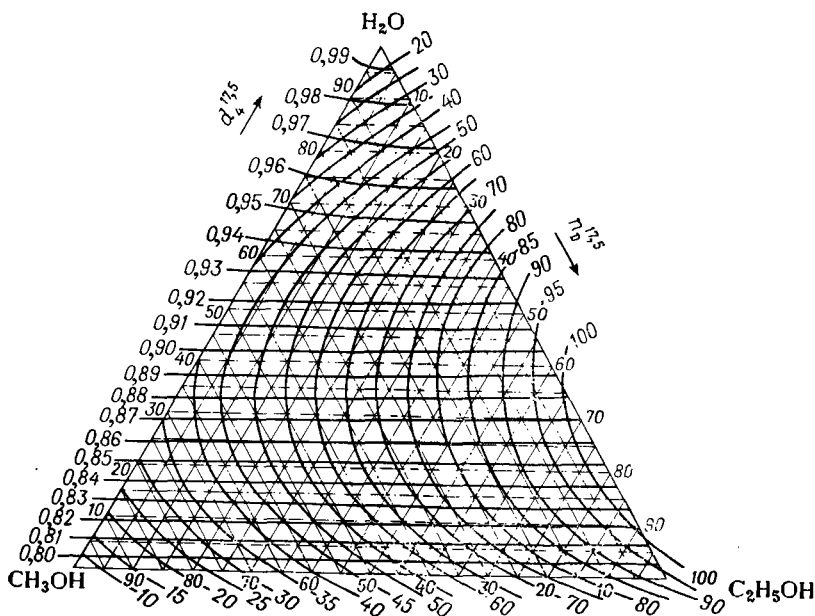


Рис. II.3. Треугольная диаграмма для рефрактометрического анализа тройной системы этиловый спирт — метиловый спирт — вода (Berl E., Ranis L. — Ber., 1927, Bd. 60, S. 2225). $n_D^{17.5}$ в делениях шкалы погружного рефрактометра.

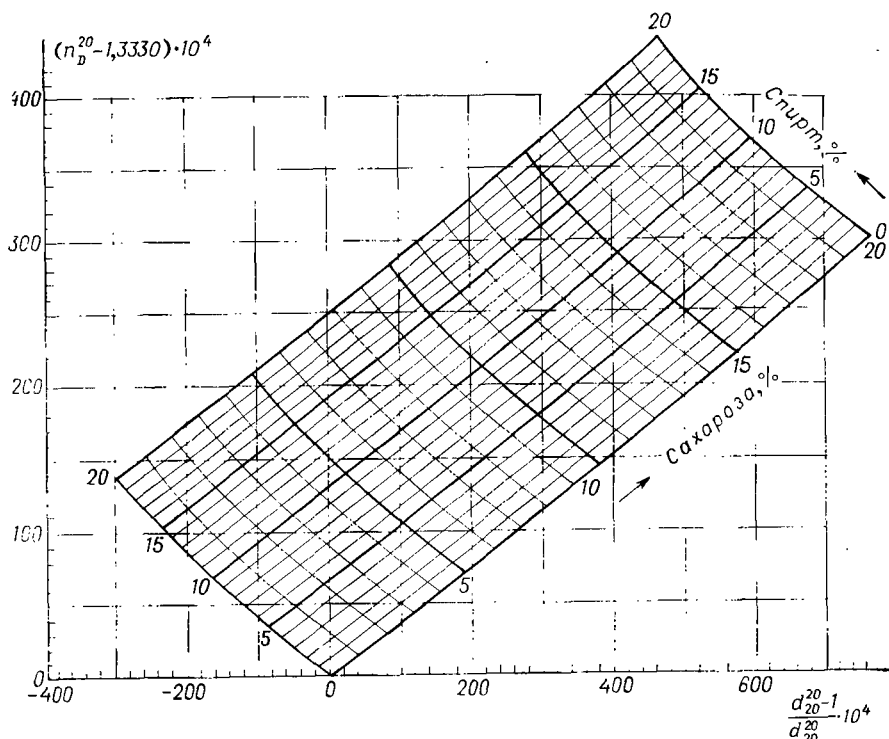


Рис. 11.4. Диаграмма для рефрактоденсиметрического анализа спиртоводных растворов сахарозы (сетка изоконцентрат в прямоугольных координатах свойств) [5].

ной с ними длительной подготовительной работы вообще отпадает, так как подобные задачи будут просто сводиться к решению систем нелинейных уравнений (например, кубических или квадратных [14]) или к непосредственной интерполяции по нескольким экспериментальным точкам.

Рефрактоденсиметрический метод — старейший из физических методов анализа тройных систем. Он был предложен для определения экстрактивных веществ и спирта в пиве более 140 лет назад* и получил официальное признание в качестве стандартного метода анализа [7]. Рефрактоденсиметрия сыграла также важную роль в изотопном анализе воды.** К настоящему времени в литературе описано применение рефрактоденсиметрического метода для анализа нескольких десятков систем. Мы ограничимся здесь ссылкой на несколько типичных публикаций [5—9, 139, 141]. Некоторое неудобство этого метода заключается в необходимости

* Steinheil. — Lieb. Ann., 1843, Bd. 48, S. 153.

** Бродский А. И. и др. — Acta physicochim. URSS, 1937, v. 7, p. 611; 1939, v. 10, p. 729. Современные работы см. [46—49].

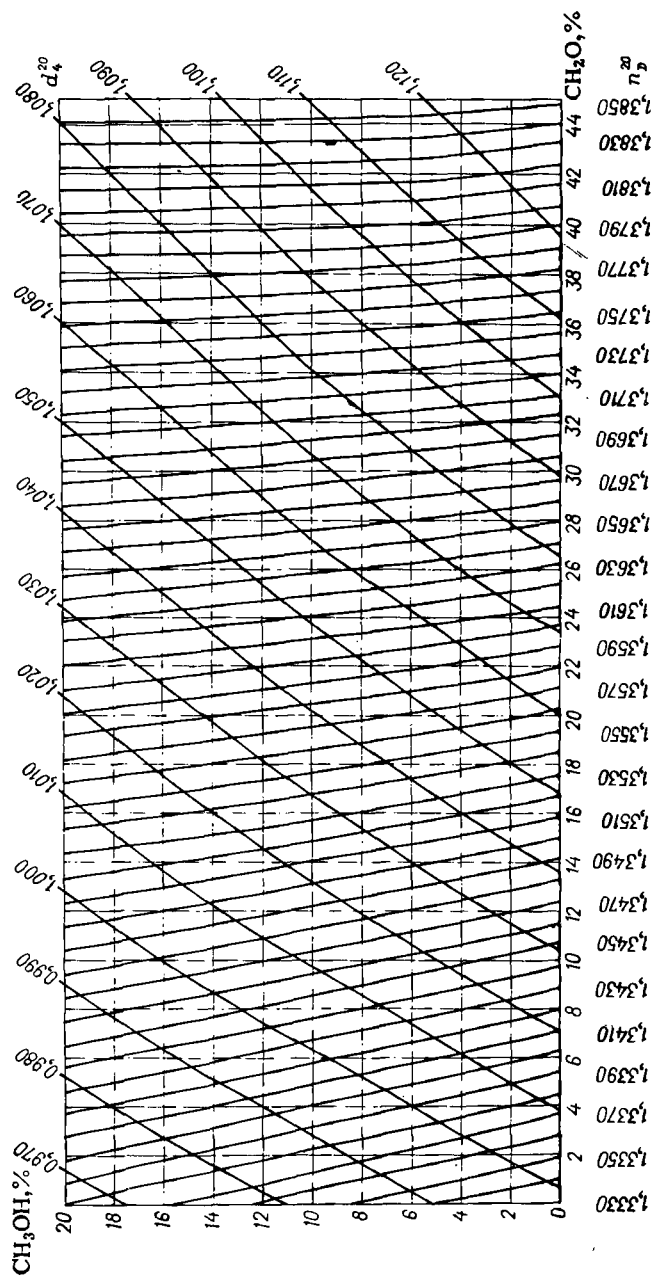


Рис. 11.5. Диаграмма для рефрактоденсиметрического анализа системы формальдегид — метиловый спирт — вода (сетка изорефракт и изоденс в прямоугольных координатах состава) [6].

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	<i>Trim F. N.</i> — J. Soc. Chem. Ind., 1920, v. 32, p. 317.
Температура кипения, n_D^{25}	Четыреххлористый углерод, дибромэтан, толуол	<i>Schulze J.</i> — J. Amer. Chem. Soc., 1914, v. 36, p. 498.
Температура кипения, отношение $n : d$	Вода, метиловый и этиловый спирты	<i>Griswold J., Dinwiddie J. A.</i> — Anal. Chem., 1942, v. 14, p. 299.
Температура кипения, n_D^{20}	Ацетон, метиловый и этиловый спирты	<i>Amer H. H., Paxton R. R., van Winkle M.</i> — Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 1204.
Поверхностное натяжение, n (интерферометром)	Вода, этиловый спирт, эфир (до 4% органических веществ)	<i>Быков В. Г.</i> — Вестн. Дальневост. фил. АН СССР, 1938, № 29, с. 79.
Вязкость, n_D^{25}	Циклогексан, циклогексанон, фенол	<i>Hudlicky M.</i> — Colln. Czech. Chem. Commun., 1949, t. 14, s. 567.
Вязкость, n и d	Хлороформ, ацетон, метилизобутилкетон	<i>Karr A. E., Bowes W. M., Scheibel E. G.</i> — Anal. Chem., 1951, v. 23, p. 459.
Диэлектрическая проницаемость, n	Хлороформ, метиловый спирт, метилацетат	<i>Бушмакин И. И., Киш Н. И.</i> — ЖНХ, 1957, т. 30, с. 200.
Молекулярная масса, молекулярная рефракция	Хлороформ, ацетон, эфир (или бензол), сероуглерод, иодистый метил, ацетон	<i>Литвинов Н. Д., Казакевич М. А.</i> — Зав. лаб., 1941, т. 10, с. 43.
Электрическая проводимость, n	Вода, фенолят натрия, едкий натр	<i>Грачук С. В., Аветян Ф. О., Саулов Ю. А.</i> — Автоматика и приборостр., 1962, сб. 2, с. 51.
Оптическая плотность, n	Вода, винилпирролидон, поливинилпирролидон	<i>Гальперн Г. М., Макаревич Л. А.</i> и др. — Мед. пром. СССР, 1966, № 9, с. 36.
Поверхностное натяжение, n_D^{20}	Вода, глицерин, этиловый спирт	<i>Jasinski T., Grabovska I.</i> — Diss. Pharm., 1956, t. 8, s. 99.

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 пересека-

лись 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 [15].

Дисперсиометрический метод основан на измерении показателей преломления для двух различных длин волн, причем в общем случае строится треугольная диаграмма с сеткой изорефракта 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 предварительное изучение тройных смесей известного состава и построение треугольной диаграммы. В этом случае расчет производится решением системы уравнений на основе данных для двойных смесей компонентов тройной системы. Абсолютная погрешность дисперсиометрического анализа тройных систем типа ароматический углеводород — парафин — нафтен составляет около $\pm 1\%$ (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 соответствующего 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 H_2SO_4 .

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 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 $\pm 0,2\%$, 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. Если два компонента — нелетучие вещества, а третий — летучее, то для его удаления можно просто нагреть несколько дециграммов смеси в вакууме, а состав смеси определить по показателям преломления смеси до и после такой

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 изорефракт в координатах: содержание метилциклогексана в остатке	<i>Carlson C. S., Schubert A. E., Fenske M. R.</i> — Anal. Chem., 1946, v. 18, p. 109.
Фурфурол, циклогексан, бензол	H ₂ O	Соотношение невязкаемых по химическим анализом	<i>Thornion J. D., Garner F. H.</i> — J. Appl. Chem., 1951, v. 1, Suppl. № 1, p. 61.
Метицеллозольв, циклогексан, бензол	H ₂ SO ₄ (75—80%)	Треугольная диаграмма изорефракт (см. рис. 11.6)	<i>Иорфе Б. В., Морачевский А. Г.</i> — ЖАН, 1955, т. 10, с. 3
Спирт (пропиловый, бутиловый или изобутиловый), циклогексан, бензол	H ₂ SO ₄ (80%)	Прямоугольная диаграмма изорефракт в координатах: содержание извлекаемого компонента — содержание одного из неизвлекаемых	<i>Иорфе Б. В., Морачевская М. Д., Холодовская И. И.</i> — ЖАН, 1975, т. 30, с. 676
Амилонный спирт, циклогексан, бензол	CHCl ₃	Треугольная диаграмма изорефракт по гиперболическим формулам	<i>Кудрянцева Л. С., Сусарев М. П.</i> — ЖПХ, 1963, т. 36, с. 2025
Этиловый спирт, хлороформ, гексан	H ₂ SO ₄ (75—80%)	Расчет по гиперболическим формулам	<i>Красовский И. В., Чижова Г. А.</i> — Труды Харьк. гос. фарм. ин-та, 1962, в. 2, с. 158
Пропиловый спирт (или анилин), бензол, четыреххлористый углерод и др.	H ₂ SO ₄ (80%)	То же	<i>Garner F. H., Hall R. T., W. — J. Inst. Petroleum, 1955, v. 41, p. 1.</i>
Фурфурол, метилциклогексан, толуол (или гептан)	NaHSO ₃ + H ₂ O	Диаграмма изоконцентр циклогексана (в остатке) в координатах: содержание толуола — n_D^{20}	<i>Myers H. S.</i> — Amer. Ind. Chem. Eng. J., 1957, v. 3, p. 467.
Метилэтилкетон, циклогексан, бензол	H ₂ O	Диаграмма изоконцентр циклогексана (в тройной смеси) в координатах: n_D^{20} — содержание бензола в остатке	<i>Martí P. S., van Winkle M.</i> — Amer. Ind. Chem. Eng. J., 1957, v. 3, p. 517.
Целлозольв, этилбензол, октан	H ₂ O	По плотности исходной смеси и n_D^{20} остатка	

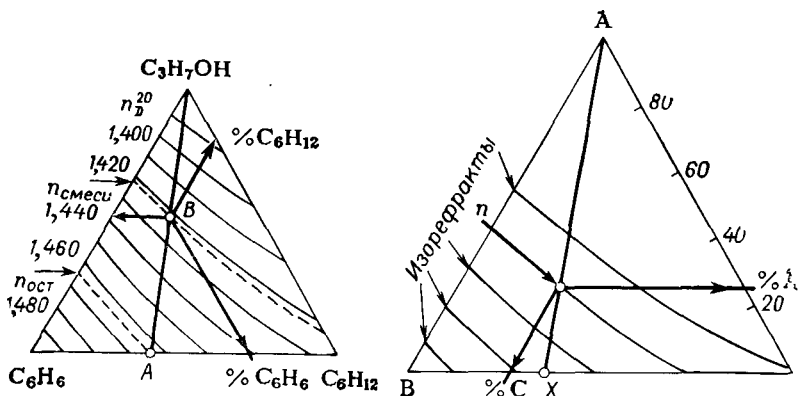


Рис. 11.6. Треугольная диаграмма для анализа тройной системы бензол — гексан — пропиловый спирт методом извлечения.

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

Рис. 11.7. Треугольная диаграмма для рефрактохроматографического анализа:

А — нехроматографируемый компонент; В и С — компоненты, отношение концентраций которых ВХ/ХС определяют на хроматограмме. Координаты точки пересечения секущей АХ с изорефрактой n дают состав тройной системы.

обработки. Этот вариант метода извлечения был применен для анализа экстракта розы [16].

Полное извлечение одного из компонентов не является обязательной предпосылкой применения метода. Анализ возможен и при неполной и не строго селективной экстракции, если осуществлять ее при точно фиксированных объемах анализируемого раствора и экстрагента, а данные для построения треугольной диаграммы получать в тех же условиях [17].

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 (см. также [19]).

Когда два компонента нелегко поддаются отдельному 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 амидопиррина и уротропина (близких по силе оснований) титрованием их соляной кислотой и измерением n_D^{20} рефрактометром Аббе [18].

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

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	<i>Pascal P.</i> — Bull. Soc. chim., [4], 1914, v. 15, p. 360; <i>Chem. zbl.</i> , 1914, II, S. 864.
Нейтрализация	Уксусная кислота, вода, диметиланилин Уксусная кислота, 2,6-лутидин, декан Муравьиная кислота, вода, пиридин Пропионовая кислота, толуол, вода	<i>Garwin L., Haddad P. O.</i> — Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 435. <i>Zieborak K.</i> — Bull. Acad. polon. Sci. Cl. 3, 1957, t. 5, p. 309. <i>Zieborak K.</i> — Bull. Acad. polon. Sci. Cl. 3, 1958, t. 6, p. 371. <i>Скляр С. Я., Нугуманова Г. М.</i> — Докл. нефтехим. секции (Уфа), 1971, вып. 6, с. 99
Омыление	Этилацетат, этиловый спирт, циклогексан Пропилацетат, пропиловый спирт, вода	<i>Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Кудрявцева Л. С.</i> — ЖФХ, 1957, т. 31, с. 395. <i>Смирнова Н. А., Морачевский А. Г., Сторонкин А. В.</i> — Вести. ЛГУ, 1959, т. 22, с. 70
Оксимирование	Фурфурол, спирты фурфуроловый и тетрагидрофурфуроловый Фурфурол, фурфуроловый спирт, вода (или метилфуран) Циклогексанон, циклогексанол, вода Метилэтилкетон, втор-бутиловый спирт, вода Ацетон, хлороформ, гексан Ацетон, метиловый спирт, циклогексан	<i>Nagy S. B.</i> — Acta chim. hungaricae, 1957, v. 12, p. 15. <i>Городецкий И. Я., Олевский В. М.</i> — Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 547. <i>Серафимов Л. А., Потанова Г. Е.</i> — ЖПХ, 1963, т. 36, с. 2550 <i>Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П.</i> — ЖПХ, 1963, т. 36, с. 1710 <i>Мариничев А. Н., Сусарев М. П.</i> — ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1054
Акваметрия	Вода, этиловый и пропиловый (или бутиловый) спирты Вода, этиловый спирт, этилцеллозольв	<i>Харин С. Е и др.</i> — ЖПХ, 1970, т. 43, с. 2016; Изв. вузов. Хим. и хим. техн., 1968, т. 11, с. 871 <i>Афанасьева Л. Г.</i> — Тр. НИИХ Горьковск. ун-та, 1959, т. 2, с. 615

казателя преломления трехкомпонентной смеси с газохроматографическим определением отношения концентрации двух (а не трех!) компонентов. Состав смеси по этим данным просто установить с помощью треугольной диаграммы изорефракта, как показано на рис. 11.7. Возможен также расчет с применением эмпирических формул [20, 21].

Рефрактохроматографический метод целесообразно применять для анализа систем, содержащих неустойчивый или нелетучий компонент, не поддающийся прямому газохроматографическому определению. Метод не требует ни точной дозировки образца, 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 [20, 23], а также для анализа ароматических пищевых эссенций [21] и тинктур [22].

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 :

$$a = v \frac{c_a}{100 - c_a} \quad (II.5)$$

где v — количество добавленного вещества.

При соблюдении соотношения (I.76) формула (II.5) преобразуется в

$$a = vK \frac{n_v - n}{n - n_a} \quad (II.6)$$

Предпосылки 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 употребляется также для определения свободной и связанной воды в коллоидных системах** [24], однако возможности его остаются далеко не исчерпанными. Между тем, метод добавки может быть

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

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

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 можно выделить 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 небольшим дециграммам анализируемой смеси добавляют точную навеску бензола и 5 мл смеси концентрированной HCl и 80%-ной H_2SO_4 (2:1), затем встряхивают 5 мин. При этом третичный спирт селективно превращается в хлорид, нерастворимый в кислотном слое и переходящий в бензольный слой. 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 спиртоводных 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 H_2SO_4), четыреххлористого углерода (или гексана) в смесях с водой и *втор*-бутиловым спиртом (или метилэтилкетон — обработка серной кислотой и добавка второго из перечисленных неизвлекаемых компонентов).

В случае тройных гетерогенных систем совмещение метода добавки (или химического определения одного из компонентов) с изменением показателя преломления одной из сосуществующих фаз открывает возможность полного анализа всей 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 изокон-

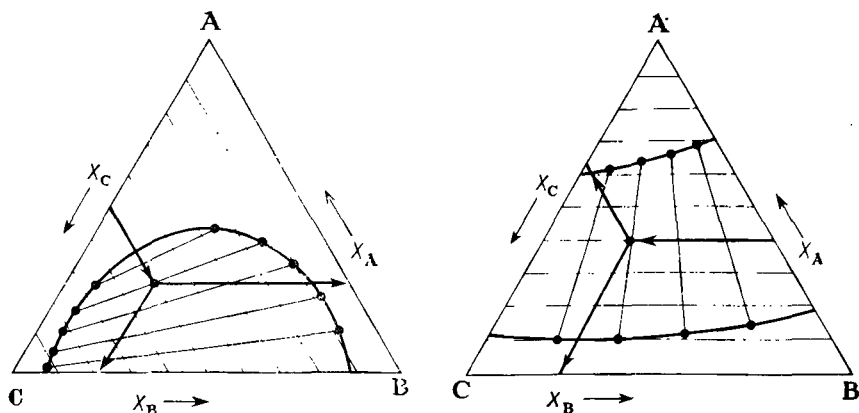


Рис. 11.3. Рефрактометрический анализ тройных гетерогенных систем по положению нод.

Рис. II.9. График для полного рефрактометрического анализа водного раствора смесей NaCl, KCl, MgCl₂ и H₃BO₃, насыщенного при 25 °C относительно NaCl, KCl и H₃BO₃ [27].

центраты 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 [26].

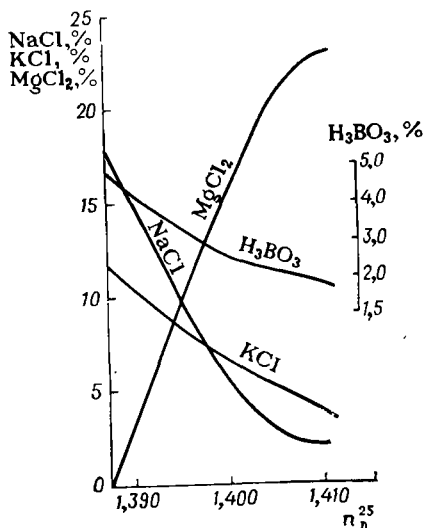
Если область расслаивания занимает небольшую часть треугольной диаграммы, то целесообразно к навеске гетерогенной смеси добавить навеску одного из компонентов, чтобы сделать смесь однородной, и затем анализировать одним из методов, описанных в предыдущем разделе.

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 узнать содержание в нем $\Phi + 2$ компонентов. Например, в пятикомпонентной системе NaCl—KCl—MgCl₂—H₃BO₃—H₂O, содержащей в твердой фазе три вещества — NaCl, KCl и H₃BO₃, каждому значению n_D^{25} соответствует строго определенный состав жидкой фазы, легко рассчитываемый по графику (рис. II.9).

5. 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⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻* и органических кислот реакциями осаждения. Метод заключается в измерении показателей преломления анализируемого раствора, раствора



* M. de Crinis. — Z. physiol. Chem., 1920, Bd. 119. S. 254; Becka J. — Z. physiol. Chem., 1922, Bd. 121, S. 288.

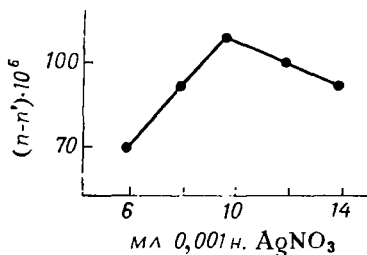


Рис. II.10. Изменение показателя преломления при титровании 0,001 н. раствора хлористого натрия 0,001 н. раствором азотнокислого серебра.

реагента и их смеси после отстаивания или центрифугирования выпавшего осадка. Вследствие выпадения части растворенных веществ в осадок показатель преломления смеси растворов $n_{см}$ будет меньше вычисленного по правилу аддитивности (I.75), которое достаточно хорошо соблюдается для смесей разбавленных растворов. Отклонение от аддитивного значения $\Delta n = n - n_{см}$ будет пропорционально количеству выпавшего осадка, т. е. в конечном счете — количеству определяемого вещества A :

$$A = F(a + b) \Delta n \quad (\text{II.7})$$

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 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 осаждения, но не во всех случаях (о точности определения точки эквивалентности см. [28]).

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 [29, 30]. Следует отметить, что с помощью интерферометра удавалось определять точку эквивалентности даже при очень высоких степенях разведения — до 10^{-6} н.

Установка и контроль титрованных растворов по показателю преломления при наличии прецизионного рефрактометра или интерферометра весьма целесообразны. При пользовании погружным рефрактометром (см. гл. X) концентрация рабочих растворов для нейтрализации легко и быстро устанавливается с точностью до $\pm 0,001$ — $0,002$ н.** Задача здесь сводится к простейшему случаю

* Cornec E. — Ann. chim. phys., (VIII), 1913, t. 29, p. 529; t. 30, p. 63.

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

анализа двойных смесей с помощью табличных данных или эталонных растворов. Для рефрактометрического установления титра растворов бихромата калия имеются подробные таблицы [31].

6. АНАЛИЗ ГАЗОВ

Показатели преломления газов при обычных условиях близки к единице, отличаясь лишь на несколько десятитысячных долей (табл. V приложения). Поэтому специфической особенностью 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, [34]), 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.73) формулы:

$$(n_2 - n_1)_{p_0, T_0} = \frac{2,7822T}{p} (n_2 - n_1)_{p, T} \quad (\text{II.8})$$

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

* В системе водород — азот отклонения показателя преломления от аддитивности не превышают $8 \cdot 10^{-8}$ [32].

аналогичной (II.8). Для ускорения этих расчетов имеются специальные номограммы [Об].

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 компонента, которое может осуществляться как химическими реагентами, так и подходящими адсорбентами (например, активным углем). Примерами таких определений могут служить хорошо разработанные методики интерферометрического исследования обмена веществ при дыхании и анализа газов коксобезольного производства. Для анализов такого рода удобны специальные трехсекционные газовые кюветы [Об, с. 72].

Смеси органических газов и паров с воздухом можно непосредственно анализировать как двойные смеси. Например, так определяют метан в рудничном воздухе, люках и помещениях газовых сетей, 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 [33, 35—38].

7. 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. д.).

Полный количественный анализ смесей, более сложных, чем тройные, на основе одних рефрактометрических данных невозмо-

жен. Однако во многих случаях вполне достаточно и легко осуществимо определение одного — двух компонентов сложной смеси, а сочетание рефрактометрии с эффективными способами разделения компонентов позволяет анализировать объекты практически любой степени сложности.

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 [50—53]. Подобный же прием используется при определении концентрации растворов масел и жиров в органических растворителях [77—84, 204—206].

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, джема, мармелада, меда [56—64, 68—70]. 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 скипидаре, анализ сополимеров [170, 174] и дезароматизированных нефтяных фракций [177].

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 [106—109]. Для рефрактоденсиметрического анализа полупродуктов и продуктов бродильной промышленности имеются подробные расчетные таблицы [113] и официальные инструкции [7, 106, 110]. Аналогичные способы анализа предлагались для лекарственных препаратов (тinktур), представляющих собой спирто-водные экстракты растительных веществ. В нефтяном анализе бензины часто рассматриваются как тройные смеси ароматических, нафтяновых и парафиновых углеводородов. Содержание этих групп углеводородов может быть непосредственно установлено измерением дисперсии методами, аналогичными упомянутому выше дисперсионметрическому способу анализа тройных смесей [188—195].

Методы анализа, основанные на сочетании рефрактометрии с разделением или удалением компонентов

Многие природные и искусственные вещества нельзя даже условно рассматривать как двух- или трехкомпонентные смеси. Для рефрактометрического анализа таких веществ прибегают к упрощению их состава, разделяя их или удаляя часть компонентов и сводя задачу к определению состава двойных или тройных смесей. Выбор способа разделения определяется природой исследуемого вещества и его количеством. Наиболее эффективным и перспективным способом разделения нелетучих компонентов сложных смесей является жидкостная хроматография, а рефрактометрический анализ элюатов — самым универсальным из применяемых в колоночной хроматографии способов детектирования. *Сочетание рефрактометрии с высокоэффективной жидкостной хроматографией служит поэтому одним из основных средств современной аналитики.*

Рефрактометрические детекторы рассматриваются в п. 3 гл. XIII. Детекторы другого весьма распространенного типа — ультрафиолетовые — не столь универсальны и успешно конкурируют с рефрактометрическими главным образом благодаря нечувствительности к таким источникам помех при автоматическом анализе элюатов, как пульсации давления в хроматографических колонках и механические вибрации.

Рефрактометрия находит применение также в количественной тонкослойной хроматографии: пятна разделенных компонентов экстрагируют подходящим растворителем, и концентрацию полученных растворов определяют по показателю преломления [39, 40]. В специальных методах разделения — электрофорезе, диффузии, ультрацентрифугировании — используется более сложная техника определения градиентов показателей преломления, рассматриваемая в гл. XV.

Широкое применение в производственных, сельскохозяйственных и медицинских лабораториях находят давно и хорошо известные способы разделения компонентов сложных смесей, не требующие дорогостоящей аппаратуры. 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 этилового 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 (1.75).

«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 и в ряде других случаев [41—45].

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 [94, 110—114, 116—125].

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 неисвлеченного остатка достаточно сильно различаются. В этом случае 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 неприсульфированного остатка — содержание парафинов и нафенов. Необходимые для расчета состава таблицы приводятся в руководствах по анализу нефти [175, 176, 193]. Этот вариант применяется также для определения нормальных парафинов извлечением карбамидом [179, 183].

Второй вариант метода извлечения имеет некоторые преимущества и применяется чаще. Этот вариант допускает любые соотношения показателей преломления компонентов анализируемой смеси и позволяет, увеличивая отношение количества анализируемой смеси к количеству растворителя, анализировать разбавленные растворы. Однако необходимо точно взвесить или отмерить по объему количества смеси и растворителя. Этим способом определяют содержание сахара, масел и жиров в сырье и продуктах пищевой промышленности [65—67, 77—79, 82—84, 86—91, 99, 104, 105], жиров в шерсти и дубильных растворах [222, 228], а также анализируют лекарственные препараты [143, 145, 148, 156, 157] и воду [54, 55]. 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 [200, 202, 203]. 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-вод-

ного раствора, а также способы определения низкомолекулярных примесей в полиамидах экстракцией водой [218—222].

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 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 аналогов в рефрактометрии других материалов. К их числу относятся *дисперсионметрические методы* [187—199], требующие измерения рефракционной дисперсии. Все парафиновые и нафтеновые углеводороды характеризуются очень близкими значениями удельной и относительной дисперсии. С другой стороны, ненасыщенные и ароматические углеводороды, резко отличаясь от насыщенных по величине дисперсии, имеют разные значения дисперсии в зависимости от молекулярной массы, числа и взаимного расположения кратных связей и ароматических колец. Эти свойства дисперсии служат 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*.* Величина относительной дисперсии (1.50) сложных углеводородных смесей связана с массовым содержанием ароматических углеводородов (P , %) уравнением:

$$P = K_{FC}(\omega_{FC} - 0,015i - 17,55) \quad (II.9)$$

где i — иодное число смеси, а K_{FC} — характеристика для каждого ароматического углеводорода величина, равная $100/(\omega_{FC,аром} - 17,55)$.

Небольшие отклонения от линейного уравнения (II.9), имеющие место в смесях, содержащих бензол и толуол, легко учиты-

* Иоффе Б. В. — ДАН СССР 1946, т. 53, с. 437; ЖОХ, 1946, т. 16, с. 1121; ЖАХ, 1949, т. 4, с. 237; 1950, т. 5, с. 94.

ваются 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 $\pm 0,5\%$ путем измерения двух показателей преломления n_F и n_C и одного (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 60—70-х гг. метод относительной дисперсии подвергся дальнейшему усовершенствованию с некоторым изменением расчетных формул. Вместо величины ω_{FC} было предложено использовать дисперсионметрический коэффициент $D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4$ отличающийся большим постоянством у дезароматизированных нефтяных фракций [187], лучше следующий правилу аддитивности [190, 193] и меньше зависящий от температуры кипения ароматических углеводородов [191, 193]. Благодаря этим преимуществам расчет содержания ароматических углеводородов по простому линейному соотношению

$$P = \frac{D_{FC} - 194,4}{D_{FC_{аром}} - 194,4} \cdot 100 \quad (11.10)$$

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 [188, 189, 192, 194].

Специально для дисперсионметрического анализа жидкого топлива предназначен полуавтоматический рефрактометр, входящий в комплект аналитических установок «Нафта», успешно работающих на крупных нефтеперерабатывающих заводах. В производственных условиях экспрессный дисперсионметрический анализ дает значительную экономию реактивов, рабочей силы и позволяет оперативно контролировать ход технологических процессов [195].

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 [193, 194]. Существенным преимуществом этих методов является возможность их автоматизации, необходимой для непрерывного контроля процессов нефтепереработки. В высших (масляных) фракциях нефти подобный анализ на суммарное содержание трех указанных групп трудно осуществить 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 наftenовых 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 наftenовых колец). Однако этот прямой путь весьма трудоемок и неудобен для массовых определений. Элементный анализ и гидрирование в «кольцевом анализе» обычно заменяются определением 3—4 физических свойств (показателя преломления, плотности, молекулярной массы, анилиновой точки и т. п.) и использованием эмпирических соотношений, непосредственно связывающих распределение углерода по кольцевым структурам с показателем преломления, плотностью молекулярной массой или другими физическими свойствами.

8. ПРИМЕНЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Простота и точность измерений показателя преломления давно уже привлекали внимание как возможный способ контроля самых различных стадий технологических процессов на предприятиях химической, пищевой и нефтяной промышленности. В производственных лабораториях заводов, вырабатывающих глицерин и сахар, рефрактометрический анализ начали применять еще столет назад. При этом измерения выполнялись столь быстро, что задержки в получении весьма важной для контроля производства информации возникали на стадиях отбора проб и доставки их в лаборатории, требовавших больше времени и рабочих рук, чем сами аналитические определения. Периодичность лабораторного контроля обычно составляет несколько часов и не может быть существенно сокращена. Между тем за такие промежутки времени возможны отклонения параметров процессов, приводящие к получению низкосортных и некондиционных продуктов, перерасходу реагентов, растворителей, пара, топлива и электроэнергии. В этих условиях оказалась вполне рентабельной разработка специальных технических рефрактометров, устанавливаемых непосредственно на местах производственного контроля. Уже в начале нашего века фирмой Цейсс были выпущены рефрактометры-сахариметры, монтируемые прямо на котлах сахарных заводов. Эти приборы позволяли осуществлять периодический контроль концентрации сока и сиропа самым рабочим-аппаратчиком путем простого поворота пробоотборного крана и отсчета по шкале.

Экономическая выгода дальнейшего повышения оперативности аналитического контроля и целесообразность перехода к не-

прерывному контролю производства стимулировала создание многочисленных систем автоматических проточных рефрактометров, принципы и особенности конструкции которых рассматриваются в гл. XIII.

Автоматизация химической промышленности вызвала повышение интереса к рефрактометрии не только как методу контроля, но и как средству *автоматического управления* производственными процессами. Действительно, сигналы непрерывно работающих автоматических рефрактометров могут быть использованы для приведения в действие исполнительных механизмов, регулирующих температуру, давление, подачу реагентов, растворителей и катализаторов, состав рабочих смесей, продуктов и отходов производства. Эти операции образуют элементы технологии многих производств, так что сфера возможных применений рефрактометрических средств контроля и управления оказывается весьма обширной.

Даже при сравнительно малых цифрах (проценты и доли процента) сокращения потерь и повышения выходов целевых продуктов, снижения расхода материалов, пара и энергии, продления срока службы катализаторов, экономический эффект непрерывного контроля и автоматического управления многотоннажных производств оказывается весьма значительным. Так, например, при использовании рефрактометров в системах автоматического управления производством высокооктановых бензинов годовая экономия оценивалась в 400—450 тыс. руб. на одну установку [230].

Весьма эффективно использование автоматических рефрактометров при контроле и регулировке операций смешения и разбавления веществ в заданных пропорциях. Фирмы, изготавливающие смесительные и разливные установки самого разнообразного назначения (вплоть до производства фруктовых соков, кока-колы и других безалкогольных напитков), приобретают большие партии автоматических рефрактометров, встраиваемых в эти установки. Не менее эффективным оказывается применение автоматической рефрактометрии на ликерно-водочных и пивоваренных заводах, где она используется для наиболее экономной дозировки компонентов, контроля концентрации сусла и пива в процессе их фильтрации и варки [231]. В традиционной области технологических приложений рефрактометрии — сахарном производстве — она применяется на всех участках. Рефрактометрами контролируется содержание сухих веществ в диффузионном и сатурационном соках, сиропе (до и после клеровки), оттеках центрифуг, мелассе и при промывке фильтров. На основе автоматических рефрактометров разработаны схемы стабилизации процесса диффузии, автоматизации выпарных установок, регулирования хода клеровки [232, 233]. Типичным примером успешного использования автоматического рефрактометрического контроля химических производств может служить получение стирола из этилбензола, где автоматическая регулировка работы ректификационных колонн по показателю преломления дистиллата вдвое снижает колебания концентрации

стирола при сокращении обслуживающего персонала. Возможность немедленной коррекции технологических процессов дает значительную экономию в производстве химических волокон, где автоматическая рефрактометрия применяется для контроля регенерации растворителей, контроля реакторов, выпарных установок, промывочных и осадительных ванн, а также контроля сточных вод [234].

Специфические проблемы, возникающие при использовании рефрактометрии для автоматического контроля и управления, связаны как с особенностями условий эксплуатации промышленных рефрактометров, так и с интерпретацией их показаний для продуктов сложного состава. Монтаж рефрактометров на установках, работающих под открытым небом или в помещениях с повышенной пожаро- и взрывоопасностью, требует применения пыле-, брызго- и пожарозащитного исполнения. Измерительные элементы часто располагаются в труднодоступных местах (реакторах, трубопроводах), исключающих их частый ремонт, чистку и замену. Это предъявляет особые требования к надежности работы и делает необходимым применение специальных приспособлений для чистки поверхности призм и кювет. В некоторых случаях приходится устанавливать дополнительные устройства для удаления (перед поступлением в измерительный узел) механических примесей, капель воды или пузырьков газа. Следует, однако, отметить, что рефрактометры гораздо менее чувствительны к таким помехам, чем, например, плотномеры.

Простота, удобство и экономическая выгода рефрактометрического производственного контроля вызывают многочисленные попытки дальнейшего расширения сферы его применения и распространения на такие объекты, анализ которых по одному показателю преломления оказывается мало обоснованным или слишком грубым. Так, отмечалась [235] недостаточная надежность прямого определения ароматики в полупродуктах и продуктах производства ароматических углеводородов из нефти на обычных рефрактометрах. В то же время эти объекты можно успешно контролировать с помощью дисперсионных рефрактометров, позволяющих точно определять групповой состав сырья и продуктов каталитического риформинга путем измерения *двух* показателей преломления для различных длин волн [195].

С другой стороны, надо учитывать, что химический контроль качества и кондиционности продукции совсем не обязательно должен сводиться к установлению концентрации определенных компонентов. Любопытный пример из области сельскохозяйственного производства — определение свежести (времени хранения) куриных яиц, которое может производиться сравнением показателей преломления желтка и белка гораздо надежнее и проще, чем другими методами [236].

Глава третья. **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. (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. 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.

Аносовым, Пушиным и его сотрудниками был собран и обработан большой фактический материал по рефрактометрии двойных жидких систем и создана классификация типов диаграмм показатель преломления — состав в зависимости от поведения компонентов в растворах. Предложенная классификация была чисто эмпирической и вполне аналогичной классификациям диаграмм ряда других свойств (вязкости, электрической проводимости 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.

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 аддитивно-

сти, 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 массовых 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 50-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,* что кривизну изотерм n при выражении состава в молярных N или массовых 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.32) и (I.45). 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 аддитивности удельной рефракции Гладстона — Даяля (I.11) 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 — Даялю; Δr — отклонения r — от аддитивности при выражении состава в долях массы.

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 процес-

* Иоффе Б. В. — ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 713; т. 87, с. 763; т. 93, с. 851; 1954, т. 97, с. 855; ЖОХ, 1953, т. 23, с. 190; ЖФХ, 1955, т. 29, с. 877.

сами 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 от аддитивности 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, наличие 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*;

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

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 второму классу принадлежат системы с сильно выраженным химическим взаимодействием и образованием частично диссоциированных соединений компонентов. Заключение о наличии химического взаимодействия компонентов можно делать только в том случае, если кривая $n(V)$ принадлежит ко II или III классу.

* Численное значение критерия $\Delta n(V)_{\max} \leq 0,005$ является, разумеется, приближенным и в известной мере условным.

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 идеальным. Заключение такого рода является 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 надо признать ее малоперспективной для изучения взаимодействий, не сопровождающихся глубоким изменением структуры и поляризуемости большого числа молекул. 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].

В некоторых случаях возникновение органических комплексов в двойных системах можно выявить, сопоставляя отклонения от аддитивности $r(P)$ и $d(V)$ [1] или молекулярную поляризацию и экстраполированную на $\lambda = \infty$ молекулярную рефракцию [2].

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 и исследование смесей простейших карбоновых кислот с сильными неорганическими кислотами, где карбоновые кислоты функционируют как основания. Примеры физико-химического анализа двойных органических систем с использованием рефрактометрии (наряду с другими методами) можно найти в работах [3—6].

Пересмотр литературных данных с позиций более обоснованной и осторожной интерпретации формы изотерм показателей преломления приводит к заключению о бездоказательности ут-

верждений об открытии многих десятков комплексных соединений. Ошибочность трактовки формы кривых $n(N)$ и $n(P)$ в старых работах теперь может считаться общепризнанной, и работы такого рода почти не появляются. Исследователи, ранее основывавшие свои заключения на форме изотерм $n(N)$ или $n(P)$ перешли к изучению кривых $n(V)$, признав необходимость ревизии прежних выводов и ограниченность возможностей рефрактометрии в данной области [7]. Однако некоторые авторы (например, [8, 9]) подменяют изложенные выше 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.

Слабо обоснованы и многие работы по изучению взаимодействия компонентов в тройных органических системах, в частности работы Джилса и других авторов по рефрактометрическому исследованию образования водородных связей, начатые еще в 1955 г. и затем продолжавшиеся в последующие годы [10—13]. Авторы этих работ утверждали, что даже в довольно разбавленных (0,05—0,3 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 о возможности обнаружения водородных связей во всех трех взятых для проверки системах: водных растворах ацетамида с гидрохиноном и беизохиноном и толуольных растворах азобензола и диэтиламида. Настоятельные предостережения от некритического применения рефрактометрии для обнаружения водородных связей были сделаны и другими авторами [14].

Попытки получить более определенные результаты путем применения интерферометра для повышения точности измерений малых разностей показателей преломления в разбавленных раство-

рах [13], по-видимому, мало перспективны. Произведенная в лаборатории автора проверка не подтвердила данных [13] об обнаружении комплексов кофеина с органическими кислотами с помощью интерферометра.

Отсутствие явных признаков взаимодействия в системах с сильными водородными связями пытались также объяснить одновременным образованием нескольких комплексов различной конфигурации [17].

Если все же принять, что единственной причиной любых малых отклонений n или $f(n)$ от аддитивности является химическое взаимодействие растворенных веществ с образованием только одного комплекса по схеме $X + Y \rightleftharpoons XY$, то сопоставление численных значений максимальных отклонений от аддитивности $\Delta f(n)_{\max}$ в двух изомольярных сериях разной конфигурации открывает возможность оценки константы равновесия $K = [XY]/[X][Y]$, на что впервые было указано в работе [15]. Далее можно попытаться сделать и следующий шаг — оценить значения энтальпии и энтропии реакции по величинам $\Delta f(n)$ при двух различных температурах для изомольярных серий разной концентрации [16]. Результаты таких расчетов показывают лишь очень приблизительное соответствие с данными других методов (собственно, речь идет о совпадении порядка величин), а главное — ничего не дают для подтверждения исходных предположений о природе взаимодействия компонентов.

Иной подход к использованию рефрактометрии для определения констант устойчивости молекулярных комплексов был предложен в работе [18]. Основываясь на выведенных ранее формулах, связывающих малые разности показателей преломления воды и разбавленных водных растворов электролитов с константой их диссоциации, Колтер и Грунвалд [19] произвели тщательные измерения интерферометром смесей водных растворов динитробензоата калия (π -акцептор) и 1-нафтола (π -донор). Они оценили константу устойчивости их донорно-акцепторного комплекса 1:1 величиной 15 л/моль ($\pm 20\%$), что соответствовало результатам независимых потенциометрических определений. При этом, однако, было сделано допущение, что образование КПЗ *не сопровождается изменением молекулярной рефракции*. Таким образом, рефрактометрия в данной работе использовалась отнюдь не как критерий изменения поляризуемости частиц при взаимодействии, а просто как удобный метод регистрации малых изменений объема (ср. III.1 при $\Delta r = 0$, а также п. 5 гл. V). Следует отметить, что по данным этой работы образование КПЗ приводит к довольно значительному увеличению объема, хотя другие авторы наблюдали в аналогичных случаях сжатие. Впрочем, обсуждение вопроса о возможности и точности определения констант равновесий по изменению объема выходит за рамки данной книги.

Работы [15 и 18] послужили основой ряда исследований индийских ученых [20, 21], которые также исходят из допущения строгой аддитивности формулы Лорентц — Лоренца.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИЙ 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.

Большое число работ 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 30-х гг.

Фаянс с сотрудниками очень тщательно исследовали рефракцию десятков солей и пытались использовать полученные данные для доказательства неполной диссоциации сильных электролитов. Доводы Фаянса были, однако, опровергнуты акад. Бродским, так что эти многочисленные работы представляют теперь главным образом исторический интерес.* В 1968 г. было, впрочем, отмечено [19], что рефрактометрия может оказаться полезной для определения очень больших констант диссоциации (порядка единицы), когда применение других методов становится затруднительным.

Вопросу исследования комплексообразования в растворах электролитов с помощью рефрактометрии также было посвящено множество статей, публиковавшихся в 30—60-х гг. и существенно различающихся по методологии и отправным посылкам, нередко несовместимым и даже прямо противоречащим друг другу. Подавляющее большинство этих работ было основано на ложных правилах аддитивности, ошибочных попытках учета эффектов сольватации, неверной интерпретации «сингулярных» точек или просто плохих экспериментальных данных. Проверка этих работ, принимавшаяся разными авторами (см., например, [23, 24]), приводила к отрицательным результатам.

Значительно более осторожный и обоснованный подход к истолкованию экспериментальных данных с учетом ограниченных возможностей рефрактометрии имеет место в работах [25—36]. Из них следует выделить систематические исследования [25—27], приведшие к установлению типов рефрактограмм в растворах электролитов и количественного критерия комплексообразования [$\ln(V) > 5 \div 7 \cdot 10^{-4}$ в молярных растворах]. В этих работах особо

* Библиографию вопроса см. в предыдущем издании книги. Основные рефрактометрические работы А. И. Бродского были переизданы посмертно (Избранные труды. Киев, Наукова думка, 1974. Т. 1, с. 145—228).

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 [28—33].

Рефрактометрия применялась также для исследования взаимодействия полиэлектролитов с низкомолекулярными электролитами, имеющими неидентичные противоионы [34]. Путем точного измерения инкрементов показателя преломления на дифференциальных рефрактометрах были определены коэффициенты селективной сорбции добавляемых электролитов поли-[1 (2-гидроксиэтил)-пиридиний]арилсульфонатметилакрилатами и констатировано возрастание специфической сорбции макроионами противоионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Изменение инкрементов показателей преломления протеинов при диализе использовалось для характеристики специфического взаимодействия их с ионами металлов-комплексобразователей [35].

3. РЕФРАКТОМЕТРИЯ В ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

При нагревании или охлаждении какого-либо вещества его показатель преломления (как и другие свойства) непрерывно изменяется вплоть до 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). При переходе же к состоянию пересыщения (без образования новой фазы) каких-либо изменений хода кривых $n(t)$ не происходит [37].

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 30-х гг. предлагалось применить рефрактометрию 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.

Концентрация насыщенного раствора (растворимость) может быть установлена графической экстраполяцией на точку насы-

щения кривых показателей преломления растворов, близких к насыщенному (в координатах n — концентрация [38] или в логарифмических координатах [39]). Такой метод определения растворимости не требует больших количеств исследуемых веществ и применим не только к нелетучим, но и к летучим соединениям.

Одновременное определение показателей преломления (и состава) сосуществующих фаз в специальной аппаратуре применяется также при исследовании равновесий жидкость — газ в широких диапазонах температур и давлений [40—42].

Особой областью приложений рефрактометрии при исследовании фазовых превращений может быть изучение конвекционных токов и концентрационных градиентов вблизи поверхности твердой фазы в процессе кристаллизации. Эта техника применялась, например, для исследования процесса замерзания морской воды [44].

Если медленно изменять температуру расслаивающейся жидкости, помещенной между призмами рефрактометра Аббе (см. гл. IX), то в момент расслаивания появляется вторая граница полного внутреннего отражения, соответствующая новой фазе. Аналогичная картина наблюдается при нагревании в рефрактометре Аббе веществ, образующих жидкие кристаллы: возникающая в момент плавления холестерическая жидкость дает в поле зрения рефрактометра две границы полного внутреннего отражения, соответствующие обыкновенному и необыкновенному лучам. Дальнейшее нагревание расплава приводит к постепенному уменьшению разности их показателей преломления и исчезновению второй границы, когда жидкость становится изотропной. Это явление предлагалось использовать в качестве простого метода определения температурной области существования холестерических жидких кристаллов [45].

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).

Ряд работ был посвящен рефрактометрическому изучению фазовых переходов второго рода в полимерах [46—48] и влияния мягчителей [49—50].

Менее ясен вопрос об аномалиях температурной зависимости показателей преломления некоторых органических жидкостей. Опубликованные в начале 30-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 [52]. Причины этих аномалий остаются не вполне ясными. В работах 40-х гг. они трактовались в свете предположений о «молекулярном полиморфизме».

Более глубокому теоретическому рассмотрению подвергался лишь вопрос об изменениях показателей преломления, вызываемых структурными фазовыми переходами в кристаллах [53].

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. В таких случаях наблюдаемые эффекты близки к пределам возможностей аппаратуры, между данными разных авторов возникают противоречия и результаты измерений становятся неопределенными и малоубедительными (см., например, [54]).

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 показателя 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 dn/dt пропорциональна скорости реакции dc/dt :

$$\frac{dn}{dt} = a \frac{dc}{dt} \quad (\text{III.2})$$

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

Поскольку основное соотношение (III.2) справедливо при малых изменениях показателя преломления, обычно работают на малых пробегах реакций, применяя интерферометры и дифференциальные рефрактометры, обеспечивающие точное измерение малых разностей показателей преломления [53].

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 исследования кинетики растворения [56], изучения скорости таутомерных превращений,

* Запись на фотопластинку применялась уже в первой работе по рефрактометрическому изучению скорости реакций (кинетика инверсии тростникового сахара): Duane W. — Amer. J. Sci., [4], 1901, v. 11, p. 349.

перегруппировок [57, 58], гидролиза эфиров и ангидридов кислот, некоторых газовых реакций и реакций поликонденсации [59] и полимеризации [60]. 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.

Глава четвертая. 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 вв. 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 «спектрохимии».*

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. В этих работах обычно использовались 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.42), 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 — Даля или Эйкмана (см. гл. I).

1. АДДИТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В 1856 г., вскоре после установления понятия о гомологии, Бертло** указал, что между молекулярными рефракциями сосед-

* *Eisenlohr F. Spektrochemie organischer Verbindungen. Stuttgart, 1912, 222 S.*
Теперь термин «спектрохимия» употребляется в ином значении.

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

них 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 продемонстрировано на примере нескольких предельных спиртов, кислот и сложных эфиров для формулы Ньютона — Лапласа (I.10). Данные Бертло 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 Бертло 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*:

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

где $R_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{X}_q}$ — 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 — Дая (I.11). В 1864 г. по этой формуле были произведены первые вычисления атомных рефракций,* причем схема расчетов была следующей. Сначала вычислялась атомная рефракция кислорода 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 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:

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

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

** 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 соответствующих классов предельных кислородных соединений, с учетом атомных рефракций углерода и водорода и т. д.

Аналогичным способом были вычислены атомные рефракции ряда других элементов. Такая простейшая аддитивная схема в общем соответствовала значительной части имевшихся тогда сравнительно 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.* Прибавляя инкремент двойной связи к сумме атомных рефракций, получают хорошее соответствие с экспериментальными значениями молекулярной рефракции этиленовых соединений. Для ацетиленовых соединений был введен 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 и в других азотистых соединениях.

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, а затем и четырехчленного углеродных колец.

В сложных функциональных группах с многовалентными элементами ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}_3$, $-\text{SO}_3$ и т. д.) невозможно совершенно строго определить атомные рефракции по аддитивной схеме без условных допущений. Поэтому наряду с атомными рефракциями и инкрементами стали применяться *групповые рефракции* радикалов.

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 20-х гг. было выяснено, что значения молекулярной

* Brühl J. W. — Lieb. Ann., 1879, Bd. 200, S. 139.

рефракции определяются главным образом числом и свойствами 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 межатомных связей. В связи с этим Штайгер (1921 г.), 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:

$$R_{\text{C=C}} = R_{\text{C}} + |\equiv \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{или} \quad R_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1 \frac{1}{2} R_{\text{C}} + |\equiv \quad (\text{IV.7})$$

где $|\equiv$ и $|\equiv$ — 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

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

** 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, 1918, № 1, с. 11).

атомных рефракций. Впервые такие прямые расчеты рефракций связей проделал Денбиг.* Сопоставленные им таблицы дополнялись данными для элементоорганических соединений и применяются до сих пор.

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 не дает ничего принципиально нового в отношении границ приложимости аддитивной схемы и 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. Встречающиеся в литературе высказывания о сокращении числа расчетных констант при переходе от атомных рефракций к связевым основаны на недоразумении.

Если в системе атомных рефракций существует произвол в выборе 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 и др.), правильнее говорить не о рефракциях связей, а об октетных рефракциях. Например, рефракцию по 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 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.

* Denbigh K. G. — Trans. Far. Soc., 1940, v. 36, p. 936.

2. ОТКЛОНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ АДДИТИВНОЙ СХЕМЫ

Еще при установлении особых инкрементов двойной и тройной связями 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.

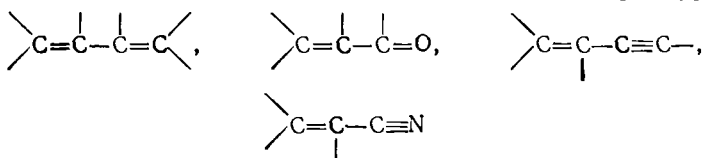
Разницу между экспериментальными и вычисленными по аддитивной схеме значениями R называют *экзальтацией молекулярной рефракции** и обозначают символом EM^{**} :

$$EM = R_{\text{эксп}} - R_{\text{адд}} \quad (IV.8)$$

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 положительны, 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:



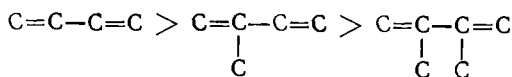
Значительные экзальтации наблюдаются также, если кратные связи находятся в сопряженном положении к бензольным кольцам, например, в стироле, фенилацетилене и их производных. Экзальтации молекулярной рефракции обнаруживают и ароматические соединения с несколькими непосредственно соединенными или конденсированными 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 скелета у центральных атомов сопряженной системы вызывает снижение экзальтаций по сравнению с изомерами нормаль-

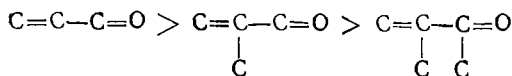
* Термин введен Брюлем (Brühl J. W. — Ber., 1907, Bd. 40, S. 878, 1153; J. Chem. Soc., 1907, v. 91, p. 115).

** Встречающийся в старых работах символ ES обозначает *удельные экзальтации* — величины EM , пересчитанные на молекулярную массу 100 в предположении пропорциональности экзальтаций EM молекулярной массе в пределах данного гомологического ряда (см. предыдущие издания этой книги). В настоящее время величины ES практически не употребляются.

ного строения. Таким образом, значения экзальтаций уменьшаются в рядах:

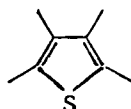
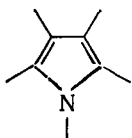
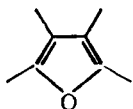


и



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 тиофеновая



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 однотипными сопряженными системами и аналогичным строением скелета ненасыщенной части молекулы. Как правило, экзальтации растут с увеличением молекулярной массы. При этом установление количественных закономерностей затрудняется возрастанiem роли погрешностей самих аддитивных констант при расчетах экзальтации для соединений большой молекулярной массы. Поэтому предлагалось употреблять для выявления и исследования экзальтаций специально выведенные значения атомных и групповых рефракций, а также инкрементов двойной и тройной связи [4]. Такие «свободные от неаддитивных вкладов» атомные рефракции и инкременты были использованы для количественной оценки эффективности сопряжения на основе экзальтаций, установления зависимости экзальтаций от числа сопряженных связей [5] и определения конфигурации [6].

У непредельных соединений, не содержащих сопряженных систем кратных связей или ароматических колец, экзальтации иногда также наблюдаются, хотя и значительно меньше. Обычно они имеют место в таких соединениях, где углерод при кратной связи соединен с азотом, серой, кислородом или галогенами, и возникает перекрывание *p*-орбиталей неподеленных электронных пар гетероатомов с π -электронами кратных связей (*p*— π -сопряжение в

амидах и галогенангидридах карбоновых кислот, ароматических аминах, тиофенолах и эфирах фенолов). Впрочем, экзальтации наблюдаются у подобных соединений не всегда. Не показывают экзальтаций галогенпроизводные бензола и этиленовых углеводов с галогеном при двойной связи, эфиры предельных карбоновых кислот.

Отсутствие или снижение экзальтаций некоторых сопряженных систем можно объяснить пространственными соотношениями и нарушением сопряжения вследствие вывода конъюгированных групп из копланарности (2,6-дизамещенные ароматические амины, нитропроизводные и др.). 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 С—С-связи в структурах типа метиленилциклопентана и метиленилциклогексана приводят 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 были обнаружены значительные колебания молекулярной рефракции в зависимости от структуры алкильных радикалов.** Затем было показано, что аналогичные колебания молекулярной рефракции имеют место у многих других металлорганических соединений.

Тщательные исследования сильноразветвленных парафиновых углеводов, выполненные в послевоенные годы, с несомненностью доказали влияние структуры углеродного скелета на рефракцию этих простейших органических соединений. Разница мо-

* *Auwers K.* — *Lieb. Ann.*, 1919, Bd. 420, S. 85. Приложимость правила, по современным данным, ограничивается конденсированными кольцевыми системами α 1,2-дизамещенными цикланами с не очень длинными боковыми цепями [7—9].

** *Grüttner, Krause.* — *Lieb. Ann.*, 1918, Bd. 415, S. 356.

лекулярных рефракций изомерных парафинов может достигать почти до 2 мл/моль [10] и с разветвлением скелета изменяется вполне закономерно.

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 предлагала весьма ограниченное число типов связей. 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 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. 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 ее следует относить к особому типу, так как 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 4-й атом углерода находится в ином валентном состоянии, чем 5-й и 6-й.

На примере ряда разнообразных свойств углеводородов было показано, 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.

* Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд. МГУ, 1953.

ТАБЛИЦА IV.1. Постоянные для расчета молекулярной рефракции R_D^{20} углеводородов по схеме Татевского

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

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 С—С в парафинах можно установить 10 подтипов, в зависимости от того, являются ли связанные углеродные атомы первичными, вторичными, третичными или четвертичными. Для связи С—Н в парафинах следует различать четыре подтипа: C^1 —Н, C^2 —Н, C^3 —Н (индексы соответствуют первичным, вторичным и третичным углеродным атомам) и C^0 —Н (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 С—Н каждого подтипа полностью определяется набором подтипов связей С—С (углеродным скелетом), 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 $R_{C^1-C^2} + 3R_{C^1-H} + R_{C^2-H}$, константа A_{22} равна $R_{C^2-C^2} + 2R_{C^2-H}$ и лишь константа A_{44} представляет собой просто

^{*} Термин «подтипы связей» введен Татевским, 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 (Huggins M. L. — J. Am. Chem. Soc., 1941, 1941, v. 63, p. 116, 916).

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 $C^1=C^2-C^p$

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

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

б) для несимметричных диалкилэтиленов $C^1=C^3$ 

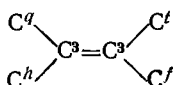
$$R_D = \sum A_{ij} + E_{q^3} + E_{h^3}$$

в) для симметричных диалкилэтиленов $C^p-C^2=C^2-C^1$

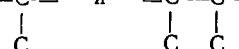
$$R_D = \sum A_{ij} + D_{p^2} + D_{1^2} + F$$

г) для триалкилэтиленов $C^p-C^2=C^3$ 

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

д) для тетраалкилэтиленов 

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

Сопряженные диены содержат особый тип связи $C-C=C$ в виде трех подтипов: $=C^2-C^2=$, $=C^2-C^3=$ и $=C^3-C^3=$ . В свя-

зи с этим для расчета молекулярной рефракции сопряженных диенов вводятся 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 сделало необходимым практическое использование расчетных схем, учитывающих влияние непосредственно не связанных атомов (см., например, [10, 11]). Однако это влияние не ограничивается ближайшими соседними атомами и, по-видимому, не всегда может быть учтено дополнительными константами для различных подтипов связей. Например, у ацетиленовых углеводородов отмечены

* Расшифровку других расчетных констант табл. IV.1 как сумм рефракций связей и подробности расчета см. в цитированной монографии Татевского.

значительные колебания инкремента тройной связи в зависимости от разветвлений цепи, удаленных от тройной связи.

Пока еще сделаны только первые попытки учета взаимодействий удаленных атомов в простейшем случае парафиновых углеводородов. 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 большого числа расчетных констант.

Для теоретического истолкования закономерностей молекулярной рефракции чрезвычайно важно изучение электронных спектров. Действительно, из (I.43) и (I.25) следует выражение для молекулярной рефракции R_L при частоте ν (в с^{-1}):

$$R = \frac{N_A e^2}{3\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} = 1,62 \cdot 10^{31} \sum_k \frac{f_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} \quad (\text{IV.9})$$

Зная положение максимумов поглощения в спектре ν_{0k} и вычислив по коэффициентам поглощения множители f_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.9) составляют слагаемые, связанные с полосами поглощения в далекой, труднодоступной и до сих пор малоисследованной области УФ-спектра ($\lambda < 180$ нм). В хорошо изученной близкой и средней областях УФ-спектра ($\lambda > 180$ нм) располагаются полосы поглощения π -электронов кратных связей, особенно интересные в связи с происхождением инкрементов и экзальтаций молекулярной рефракции сопряженных систем. Сопоставление формы дисперсионных кривых, положения полос поглощения и экзальтаций молекулярной рефракции привели к заключению, что одной только доступной близкой УФ-областью ограничиваться нельзя. Количественной или универсальной качественной закономерности и соответствия между величиной молекулярной рефракции для видимых лучей и ближайшими электронными полосами поглощения не удалось установить. Однако на ряде других примеров было все же показано, что при условии экстраполяции молекулярной рефракции и экзальтаций на $\lambda = \infty$ удастся вычислить EM_∞ по положению и контуру полос в близкой области УФ-спектра 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 рефракций связей), вычисленной исходя из предполагаемой химической формулы.*

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

Более новые таблицы Фогеля^{3*} основаны на результатах собственных многолетних исследований и содержат преимущественно значения групповых рефракций. Положенные в основу этих таблиц экспериментальные данные точнее и однороднее, чем исходные 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.

Из таблиц рефракций связей наиболее подробными являются таблицы Фогеля и сотрудников,^{4*} основанные на тех же исходных экспериментальных данных, что и таблицы атомных рефракций тех же авторов. Упомянутые основные таблицы расчетных констант приводятся в справочниках по химии, а многочисленные дополнения к ним, опубликованные до 1973 г., собраны в предыдущем издании этой книги. Накопленный за многие годы обширный материал нуждается в трудоемкой переработке в соответствии с новыми тенденциями и требованиями структурного анализа. Воспроизведение этих данных без критического пересмотра и унификации представляется нецелесообразным.

Общая методика структурного анализа по рефрактометрическим данным излагается в руководстве [4], которое содержит также подробно разобранные примеры и задачи для самостоятель-

* При определении экспериментального значения R следует помнить, что плотность и показатель преломления должны быть измерены при одинаковой температуре. В формулу (1.42) надо вставлять точное значение молекулярной массы согласно предполагаемой химической формуле, а не приближенную опытную величину.

** Eisenlohr F. — Z. phys. Chem., 1911, Bd. 75, S. 585; 1912, Bd. 79, S. 129.

^{3*} Vogel A. I. — J. Chem. Soc., 1948, p. 1833.

^{4*} Vogel A. I., Cresswell W. T., Jeffery G., Leitchster J. — J. Chem. Soc., 1952, p. 514.

ных упражнений. Здесь мы ограничимся некоторыми комментариями и замечаниями.

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

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 других методов структурного анализа. 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 как ценный классификационный признак.

Прежде значение аддитивной схемы переоценивалось и часто делались попытки использовать рефрактометрию для прямых заключений о строении самых разнообразных соединений, когда иные 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 системы π -электронов высокой симметрии, которые характеризуются сравнительно слабым поглощением в ближней области

УФ-спектра и не встречаются у ациклических непредельных углеводородов.

Однако в некоторых случаях на основе сопоставления величин молекулярных рефракций возможны и непосредственные заключения о природе межуатомных связей. Например, низкие значения рефракций связей сера — кислород в сульфоксидах и сульфонах 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 $P=O$.

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. XIV) и трудности точного определения плотности малых количеств порошков.

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 возможностей аддитивной схемы расчета.

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.32):

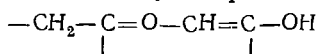
$$r_1 = \frac{r - r_2}{P_1} + r_2 \quad (\text{IV.10})$$

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

Ввиду приближенного характера правила аддитивности (I.32) 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 аддитивности 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.

Другой особый случай применения молекулярной рефракции в органической химии — исследование таутомерных систем. В про-

стейшем 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 таутомерной смеси можно оценить по молекулярной рефракции, пользуясь правилом аддитивности:

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

где 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 — π - и π — π -сопряжения. Ауверс* рекомендовал определять нормальные значения экзальтации 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. Он утверждал, что таким путем можно достигнуть точности определения состава до нескольких процентов и считал рефрактометрический метод полезным для исследования влияния катализаторов и температуры на соотношение таутомеров. Молекулярная рефракция как критерий положения таутомерного равновесия использовалась в работах по бензтиазолам и β-аминовинилкетонам и некоторым видам кольчато-цепной таутомерии (см., например, [12]).

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 примером 2,3,5,6,6-пентаметил-3,5-диэтилоктана $C_{17}H_{36}$, имеющего $n_D^{20} = 1,4691$, $d_4^{20} = 0,8464$ и $R_D = 79,15$ [10].

Расчет по атомным рефракциям Эйзенлора (см. [4]) для $C_{17}H_{36}$ дает:

$$17R_{CH_2} + 2R_H = 17 \cdot 4,618 + 2 \cdot 1,100 = 80,71$$

* *Auwers K.* — *Lieb. Ann.*, 1921, Bd. 426, S. 161.

Таким образом, имеет место весьма значительная депрессия молекулярной рефракции — 1,6 мл/моль, которая могла бы вызывать сомнения в правильности определения состава (для $C_{17}H_{34}$ экспериментальное значение R_D было бы равно 78,49, а вычисленное по Эйзенлору — 78,51). Расчет по схеме Татевского с учетом подтипов связей (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 до 11 дополнительных констант у каждого вида производных.

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

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

где R_D^n и R_D^i — 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 и играет существенную роль в расчетных схемах [13]. Хотя формула (IV.12) содержит всего три дополнительных расчетных коэффициента, она дает столь же хорошее соответствие с экспериментом, как и система подтипов связей.

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). 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 [14], использования теории графов [15, 16] и применения электронных счетных машин [17].

Формула (IV.12) позволяет вычислять разность молекулярных рефракций нормального и разветвленного изомеров. Линейное со-

отношение между разностью показателей преломления изомерных парафинов Δn_D^{20} и разностью числа возможных *гош*-конформаций Δr_g их молекул [18]

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

выявило неточность ряда ранее опубликованных экспериментальных данных.

Возможен и другой подход к проблеме учета разветвленности скелета — сравнение свойств углеводородов и их производных с разными функциональными группами, но одинаковым углеродным скелетом. Разности молекулярных рефракций соединений АХ с данной функциональной группой (или заместителем) Х и родственных им углеводородов АСН₃ с тем же скелетом постоянны [20]:

$$R_{AX} - R_{ACH_3} = \text{const} \quad (\text{IV.14})$$

Этот способ оценки R_{AX} по данным для разветвленных углеводородов, являясь частным случаем сравнительного расчета свойств в рядах сходных соединений (см. [1] к гл. V), позволяет распространить разработанные для углеводородов способы учета разветвленности углеродного скелета на их производные.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Согласно определению (I.54) 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.*

Сопоставление аддитивных и экспериментальных молекулярных дисперсий производится совершенно так же, как для молекулярных рефракций (см. п. 3). Однако измерение дисперсии — не простое повторение определений молекулярной рефракции. Соотношение между структурными влияниями на дисперсию и рефракцию различное, и такие факторы, как число и расположение кратных углерод-углеродных связей, отражается 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

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

пар линий $F-C$ и $G'-C$ и рекомендуются для идентификации сопряженных систем наряду с экзальтациями рефракции.

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 молекулярной массы и можно пользоваться удельной или относительной дисперсией (1.50)—(1.53). Подробные классификационные таблицы на основе дисперсии разработаны пока только для углеводов [4].

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Уже в ранний период изучения молекулярной рефракции (1870—1880 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: $R_{NaCl}-R_{KCl}=R_{NaBr}-R_{KBr}$ 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 привлек внимание в 20-х гг. в связи с развитием электростатической теории химической связи. Действительно, молекулярная рефракция, непосредственно связанная с поляризуемостью частиц (1.43), 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 элек-

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

тронных 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.

В основе расчета ионных рефракций, по Фаянсу,** лежат экспериментальные данные для рефракции солей в водных растворах и рефракции благородных газов (неона и аргона). Разложение рефракции 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 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 IV.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 величины R_{Na^+} были вычислены рефракции других ионов, приведенные в табл. IV.2.

Теоретические расчеты рефракции и поляризуемости простейших ионов из спектральных данных дали величины, согласующие-

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

** Fajans K., Joos G. — Z. Phys., 1924, Bd. 23, S. 1.

**ТАБЛИЦА 1V.2. 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

ся с ионными рефракциями Фаянса.* В хорошем соответствии с системой ионных рефракций Фаянса находится также система ионных рефракций, основанная на совершенно ином принципе — определении соотношения между рефракциями некоторых сложных анионов: SO₄²⁻ и S₂O₈²⁻, Fe(CN)₆³⁻ и Fe(CN)₆⁴⁻. Более подробную характеристику различных систем ионных рефракций см. [07].

Ионные рефракции, установленные на основе экспериментальных данных для разбавлен-

ных растворов, характеризуют поляризуемость «газообразных» ионов, удаленных от соседних 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 этим путем 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 электрическом 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, CH₄ и CCl₄, 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.

* По теоретическим расчетам поляризуемости ионов, атомов и молекул имеется обширная литература (см., например, [22—27]).

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 относящихся 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 [07]. 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 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 [07]. 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 решение вопроса о состоянии воды в силикатах (в виде кристаллогидратов или основных солей).

В области химии комплексных соединений рефрактометрия почти не использовалась вплоть до середины XX в. 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 в рефрактометрии комплексных соединений оказалось плодотворным введенное в 1944 г. Якиным* понятие о *координатных рефракциях*.

Согласно Якину, молекулярную (или ионную) рефракцию комплекса $\left[\begin{smallmatrix} X & \\ & \text{Me} \\ Y & \end{smallmatrix} \right]$ следует рассматривать как сумму рефракций двух координат $X\text{—Me—Y}$:

$$R\left[\begin{smallmatrix} X & \\ & \text{Me} \\ Y & \end{smallmatrix} \right] = 2R_{X\text{—Me—Y}}$$

Рефракция же изомерного комплекса $\left[\begin{smallmatrix} X & \\ & \text{Me} \\ Y & \end{smallmatrix} \right]$ должна быть равна сумме рефракций координат $X\text{—Me—X}$ и $Y\text{—Me—Y}$:

$$R\left[\begin{smallmatrix} X & \\ & \text{Me} \\ Y & \end{smallmatrix} \right] = R_{X\text{—Me—X}} + R_{Y\text{—Me—Y}}$$

* Якин М. М. — Изв. сектора платины, 1948, т. 21, с. 146.

Координатные рефракции R_{X-Me-X} и R_{Y-Me-Y} можно вычислить из рефракции комплексов $[XMeX]$ и $[YMeY]$:

$$R_{X-Me-X} = \frac{1}{2} R_{[XMeX]} \quad \blacksquare \quad R_{Y-Me-Y} = \frac{1}{2} R_{[YMeY]}$$

Весьма существенно, что координатные рефракции R_{X-Me-Y} не представляют собой суммы рефракций связей R_{X-Me} и R_{Y-Me} , а включают эффект взаимного влияния аддендов X и Y — так называемого *транс-влияния*. 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 расчете молекулярных рефракций комплексов по координатным рефракциям, можно использовать экспериментальный факт различия показателей преломления изомерных комплексных соединений для определения их строения. Сущность рефрактометрического метода определения конфигурации комплексных соединений, разработанного Бокием и Бацановым [07], 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 анизотропных веществ вычисляют средний показатель преломления:

$$n_{ср} = \sqrt[3]{n_{\alpha} n_{\beta} n_{\gamma}} \quad \text{или} \quad n_{ср} = \sqrt[3]{n^2_{\omega} n_g}$$

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 таблицами координатных и ионных рефракций, составленными 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.

Приложимость такого способа определения конфигурации комплексных соединений ограничивается веществами, существующими в виде только двух изомеров. Метод разработан для комплексных соединений платины, палладия и кобальта, содержащих связи $Me-Cl$, $Me-NO_2$ или $Me-NH_3$, а также фтороиндатов. 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 он становится ненадежным. Авторы метода 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 [07].

Глава пятая. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМИ КОНСТАНТАМИ И ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Рефрактометрические константы вещества тесно связаны с поляризуемостью, термическими и другими свойствами (диэлектрической проницаемостью, моментом электрического диполя, 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 легкодоступным 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 [1], где имеется много примеров корреляции рефрактометрических данных.

1. РЕФРАКТОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЕЙ

Формула Клаузиуса — Мосотти (I.21) устанавливает зависимость диэлектрической проницаемости от поляризуемости молекул для неполярных диэлектриков, молекулы которых не имеют постоянных моментов диполя. Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков зависит не только от поляризуемости молекул, но также и от величины их постоянных моментов диполя μ и от их ориентации в электрическом поле. Зависимость эта для

простейшего случая газообразных полярных диэлектриков выражается уравнением Дебая:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha + 4\pi N_A \frac{\mu^2}{9kT} \quad (V.1)$$

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 $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ растворенного вещества вычисляют из экспериментальных данных для растворов по правилу аддитивности, аналогичному (I.45). Член $\frac{4\pi}{3} N_A \alpha$, называемый *деформационной поляризацией*, характеризует суммарный эффект смещения электронов и атомных ядер в постоянном 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.43), 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 электрических моментов диполей состоит в измерении диэлектри-

ческой проницаемости разбавленных растворов исследуемого вещества в неполярном растворителе и определении молекулярной рефракции исследуемого вещества. Расчет момента диполя производится по несложной формуле, вытекающей из уравнений (V.1) и (V.3):

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{\left[\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} \right) - R_D \right] T} \quad (\text{V.4})$$

Для чистых жидких полярных веществ уравнение Дебая неприменимо, так как лежащее в его основе выражение Лорентца для внутреннего поля (I.17) 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 приводит к следующему соотношению между дипольным моментом, диэлектрической проницаемостью и показателем преломления:

$$\mu^2 = \frac{9MkT}{4\pi N_A d} \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon - n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \quad (\text{V.5})$$

Это соотношение, в отличие от (V.4), позволяет определять моменты диполей полярных соединений, не прибегая к трудоемкому исследованию растворов или газов, необходимому для использования уравнения Дебая.

Для малополярных жидкостей при комнатной температуре:

$$\sqrt{\frac{9kTM(2\epsilon - n^2)}{4\pi N_A d(n^2 + 2)^2 \epsilon}} \approx 1 \cdot 10^{-18}$$

В таком случае уравнение (V.5) значительно упрощается:

$$\mu \approx 10^{-18} \sqrt{\epsilon - n_D^2} \quad (\text{V.6})$$

Предлагался также ряд других формул, связывающих величины момента диполя, диэлектрической проницаемости и показателя преломления жидкостей (см., например, [3]).

2. РЕФРАКТОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Одним из важных абсолютных методов определения молекулярной массы 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 молекулярной массой растворенного вещества M имеет место соотношение:

$$\left(H \frac{c}{I} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \quad (\text{V.7})$$

где $\left(\frac{H^c}{T}\right)_{c \rightarrow 0}$ — экстраполированная на нулевую концентрацию функция мутности раствора и величины H , определяемой формулой

$$H = \frac{4\pi^2}{N_A} \frac{n_0^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \quad (V.8)$$

где n_0 — показатель преломления растворителя, а $\partial n / \partial c$ — производная от показателя раствора по концентрации — инкремент показателя преломления k (1,78).

Длина цепочки полимеров обычно превышает десятки нанометров; тем не менее формула (V.7) применима ко многим высокомолекулярным веществам, так как в растворах их нитевидные молекулы свернуты в клубки значительно меньших 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 масс 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 $2 \cdot 10^{-5}$ при тщательной работе. Наилучшие результаты даст 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, упомянутых в гл. XV, 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 [5, 6]. При этом, однако, необходимо учитывать возможность сдвигов «нулевых» интерференционных полос вследствие различия дисперсии раствора, растворителя и материала компенсатора (см. гл. XI), которые в системах полимер — органический растворитель могут иметь место уже при весьма низких концентрациях [5].

3. УЧЕТ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ И ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Формулы для расчетов 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 :

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \int e(v) \theta(v) dv \quad (V.9)$$

и

$$B = 23000 / N h \nu \quad (V.10)$$

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.17) 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 $n(v)$. 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 [7, 8]

$$\Delta\nu = C \frac{2n_D^2 + 1}{n_D^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} + \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} P \right) \quad (V.13)$$

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 растворителях 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 вращения $[M]$ различных соединений их надо приводить к «вакууму» $[M']$, умножая на поправочный фактор $E/E_i = 3/(n^2 + 2)$:

$$[M']_\lambda = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} [M] = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} \frac{M}{100} 2[\alpha]_\lambda \quad (V.14)$$

Существенное значение, в частности, имеет внесение поправок на показатель преломления растворителя при определении конформации полипептидов и нуклеиновых кислот по кривым дисперсии оптического вращения [9, 11]. Расчеты по уравнению Моффита требуют знания n_λ :

$$[\alpha]_\lambda \frac{MRW}{100} \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (V.15)$$

где MRW — средняя масса пептидного остатка, а коэффициент b_0 служит мерой содержания спиральных форм полипептидов.

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 [12].

4. ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ, ИОНОВ И АТОМОВ

Как уже отмечалось в гл. I, теория диэлектриков Клаузиуса — Мосотти, исходившая из примитивных представлений о молекулах как жестких сферах с проводящей поверхностью, приводит к заключению, что поляризуемость равна кубу радиуса молекулы a :

$$\alpha = a^3 \quad (V.16)$$

Так как объем сферы радиуса a равен $4\pi a^3/3$, то молекулярная рефракция Лорентц — Лоренца (для $\lambda = \infty$) должна быть, согласно (I.43), 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 Вазашерна,* были основаны на допущении пропорциональности радиусов ионов ионным рефракциям. Некоторые из данных Вазашерна 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. Формула Лорентц — Лоренца устанавливает зависимость между размером 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.34) — (I.36) 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 экспериментальным 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 и индивидуальных парафиновых углеводородов. 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 0,355 до 0,443 нм. 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 [13, 14].

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 зависи-

* Wasastjerna J. — Soc. Sci. Fennica Commentationes phys.-math., 1923, v. 1, № 37.

мостей 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 [15, 16]. Употребляемые для этой цели жидкости должны сильно отличаться 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, уже давно 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 [25—28]. Формулы эти могут применяться для взаимных пересчетов d и n членов гомологических рядов, но большое 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 $\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$ предлагалось, например, вычислять по температурным коэффициентам показателей преломления, пользуясь лег-

ко выводимым из формулы Лорентц — Лоренца соотношением [29]:

$$\alpha = \frac{6n}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \frac{dn}{dt} \quad (V.22)$$

Объемные изменения в нефтяных парафинах, важиые для их практических применений, удобнее изучать рефрактометрически [30], так как прямые определения в dilatометрах требуют много времени и затруднительны из-за необходимости полного удаления газов в твердых образцах.

6. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС, 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 свойств n -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:

$$X = X_1 + (n - 1) X_{CH_2} \quad (V.23)$$

Исключая из (V.23) и (IV.2) величину $n-1$, получим

$$X = X_1 + \frac{R - R_1}{R_{CH_2}} X_{CH_2} \quad (V.24)$$

или, вводя новые постоянные $a_X = \frac{X_{CH_2}}{R_{CH_2}}$ и $b_X = X_1 - \frac{X_{CH_2}}{R_{CH_2}} R_1$:

$$X = a_X R + b_X \quad (V.25)$$

Следовательно, в пределах каждого гомологического ряда между любым аддитивным свойством (парахором $X = \frac{M^{1/4}}{d} \sigma$, 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):

$$x = a_X r + \frac{c_X}{M} \quad (V.26)$$

где M — молекулярная масса.

Формулы вида (V.25) и (V.26), начиная с 1937 г.* неоднократно предлагались для вычисления по рефрактометрическим

* Самыгин М. М. — ЖФХ, 1937, т. 9, с. 929; т. 10, с. 455; 1938, т. 11, с. 228, 325.

данным теплоты сгорания органических соединений, теплоемкости, поверхностного натяжения [31], температуры кипения и критических температур [32, 33], скорости звука [34, 35] и вязкости [36]. 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%.

Аддитивным свойством X в уравнении (V.24) может быть молекулярная масса: $X=M$, $X_1=M_1$, $X_{CH_2}=14,03$. В этом случае (V.24) легко преобразуется в

$$M = \frac{c}{1 - k r_D} \quad (V.27)$$

где константа $k = \frac{14,03}{R_{CH_2}} = 3,03$, а $c = M_1 + \frac{14,03}{R_{CH_2}} R_1$.

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.

Формула (V.27) может быть использована* для определения молекулярных масс 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 полимергомологическим рядам (разумеется, с иными значениями констант k и c) и может служить для определения молекулярных масс полимеров. Экспериментальная проверка показала, что такой способ определения молекулярной массы дает вполне удовлетворительную точность (до нескольких процентов) для полисилоксанов, полиэтиленгликолей и других полимергомологов [37] не очень высокой степени полимеризации.

Значительно чаще используется в последнее время для определения молекулярной массы 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 [38—43].

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 должна находиться в простой связи с критической температурой T_c и критическим давлением P_c :

$$R = 1,8 T_c P_c \quad (V.29)$$

* Самыгин М. М. — ЖФХ, 1936, т. 8, с. 845.

Соотношение (V.29), правило Трутона и теория соответственных состояний позволяют установить зависимость между молекулярной рефракцией, молекулярной теплотой испарения Ml_k и критическим давлением:

$$Ml_k = 9P_c R \quad (V.30)$$

Эти и подобные им соотношения могут быть использованы для приближенной оценки величины критических констант.

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 [44—50]. Для более или менее ограниченных групп веществ предлагались эмпирические линейные соотношения между показателем преломления и другими физическими свойствами (см. например, [51—58]). Наконец, имеются эмпирические зависимости между рефрактометрическими константами и другими свойствами, связанные с Периодическим законом [59].

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 молекулярной массе, 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 любые другие физические свойства, например, n и d , n и $t_{кип}$. 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 гомологическому 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.

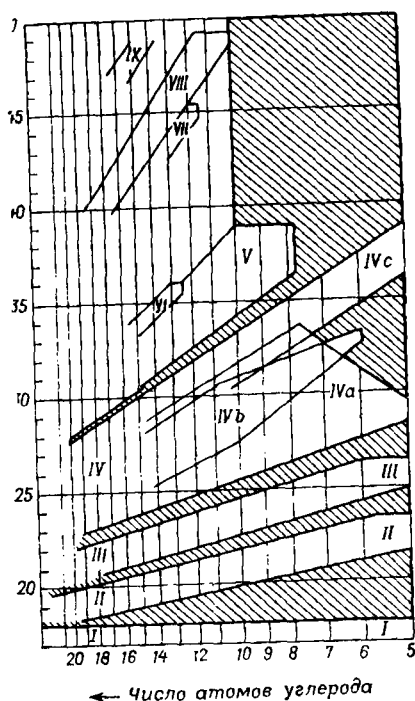


Рис. V.1. Диаграмма относительная дисперсия — число атомов углерода для классификации углеводородов по степени неопределенности:

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, циклооктатриен; *VI* — дифенилметан и его гомологи; *VII* — дифенил и его гомологи; *VIII* — нафталин и его гомологи, аценафтен; *IX* — углеводороды ряда флюорена.

Для иллюстрации возможности классификации и качественного анализа методом диаграмм свойство — свойство на рис. V.1 приводится построенная автором для углеводородов диаграмма относительная дисперсия — обратная молекулярная масса. Вместо последней 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 взаим-

ным 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.* Для качественного анализа углеводородов и кислородных производных в литературе имеются довольно подробно разработанные классификационные диаграммы показатель преломления — плотность.

Систематической разработкой количественного анализа сложных систем (главным образом, органических) методом диаграмм свойство — свойство занималась с 30-х гг. школа Ватермана (Голландия), результаты многочисленных работ которой обобщены в специальной монографии [60]. Упомянутые в гл. II способы «кольцевого» анализа нефтяных фракций в сущности представляют собой детально и количественно разработанные частные случаи применения диаграмм свойство — свойство. Этот метод может применяться для исследования стекол, силиконов, превращений жирных масел и для характеристики катализаторов.

* Самыгин М. М. — ЖФХ, 1936, т. 8, с. 839; ЖПХ, 1939, т. 12, с. 539.

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, представляющий собой произведение Mn_D^{20} .^{*} Эта величина, в отличие от молекулярной рефракции, весьма чувствительна к особенностям структуры скелета парафиновых и циклопарафиновых соединений. Аддитивность молекулярного показателя преломления можно также использовать для приблизительного расчета n_D^{20} неизвестных и малоизученных соединений [62].

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 непосредственное 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 [63, 64]. 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 реакции 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. Причиной ограниченной приложимости непосредственных корреляций экзальтаций и констант скоростей могут быть не учитываемые

^{*} Eisenlohr F. — Ber., 1921, Bd. 53, S. 1746, 2053; Bd. 54, S. 299; 1924, Bd. 57, S. 1808.

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 [64], однако круг укладывающихся в эту корреляцию мономеров был ограничен лишь некоторыми пара- и мета-производными с узким диапазоном молекулярных масс.

В исследованиях влияния растворителей на скорости реакций между ионами и полярными молекулами приходится учитывать поляризуемость молекул среды и включать в расчетные формулы функции показателя преломления [65], 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 [66].

Часть вторая

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

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 (рис. VI.1), — преломляется сначала на входной грани, а затем 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:

$$n = \sqrt{\sin^2 i + \frac{(\sin \beta + \cos \alpha \sin i)^2}{\sin^2 \alpha}} \quad (\text{VI.4})$$

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 практике 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,

* В оптике *призмой* именуют прозрачное тело, имеющее две плоские грани, угол между которыми называется *преломляющим углом*. Главное сечение призмы — плоскость, перпендикулярная обоим ее граням.

измерения производятся здесь при таком положении призмы, когда угол отклонения имеет минимальную величину δ_0 .

Рассматривая преломление лучей призмой при условии минимального отклонения (рис. VI.2), можно показать, 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 [1], а также при высоких температурах [2].

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 входной 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 этом методе 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.

Примером использования метода автоколлимации в особых условиях может служить работа [3], содержащая описание рефрак-

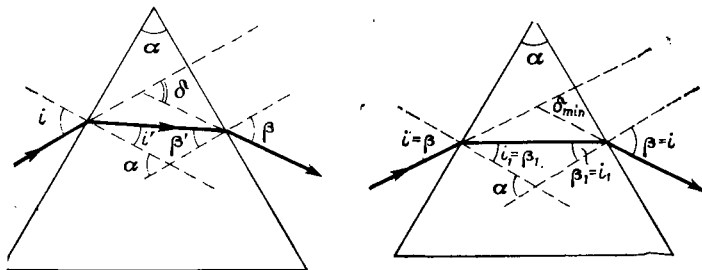


Рис. VI.1. Преломление лучей в призме.

Рис. VI.2. Ход лучей в призме при условии минимального отклонения.

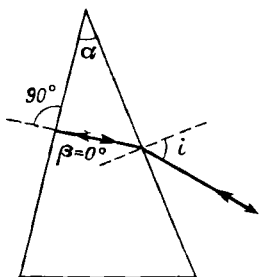


Рис. VI.3. Ход лучей в призме при работе методом автоколлимации.

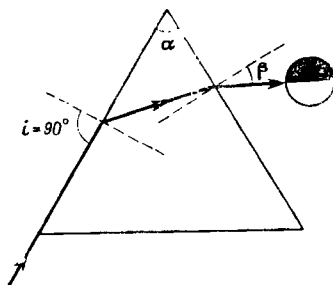


Рис. VI.4. Способ скользящего вхождения лучей.

тометра для измерения n газов и жидкостей под давлением до 100 атм 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 использовался в рефрактометре Эйкмана, на котором выполнялись систематические исследования зависимости удельной рефракции от температуры, сохраняющие значение до нашего времени.* Этот же метод использовался для точного измерения показателей преломления эталонных препаратов углеводородов при температурах до 100°C [4].

Заканчивая краткую характеристику различных вариантов метода призмы, следует упомянуть о так называемом *способе скользящего вхождения лучей* Кольрауша, при котором углу падения придется 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 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.

* Eijkman J. E. — Rec. trav. chim., 1894, v. 13, p. 16; 1895, v. 14, p. 185.
Leiss C. — Z. Instrumentenkunde, 1899, Bd. 19, S. 65.

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 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 или 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 предшествует тщательная выверка прибора, визирные оси труб которого должны быть строго перпендикулярны оси вращения (а щель коллиматора — параллельна

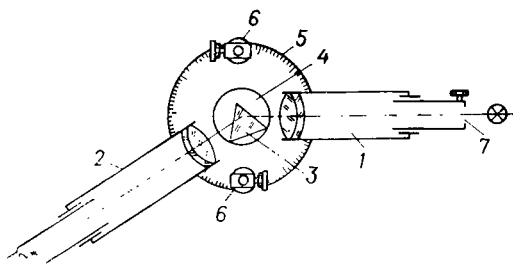


Рис. VI.5. Универсальный гониометр:

1 — коллиматор; 2 — зрительная труба; 3 — призма; 4 — поворотный столик; 5 — лимб; 6 — отсчетные микрометры; 7 — щель коллиматора.

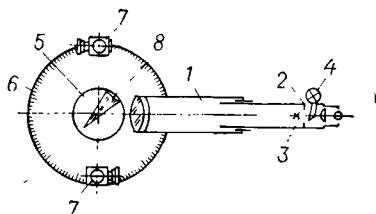


Рис. VI.6. Автоколлимационный гониометр:

1 — автоколлимационная зрительная труба; 2 — щель; 3 — визирная марка; 4 — источник света; 5 — столик; 6 — лимб; 7 — отсчетные микрометры; 8 — призма.

ТАБЛИЦА VI.1. Условия достижения точности $1 \cdot 10^{-5}$ при измерении показателей преломления методом наименьшего отклонения на 60-градусной призме [10, 13]

Источник ошибок	Измеряемый показатель преломления			
	1,3	1,5	1,7	1,9
Ошибка измерения преломляющего угла призмы, с	5,7	3,3	2,2	1,6
Ошибка измерения угла наименьшего отклонения, с	5,6	6,2	8,0	15,0
Качество преломляющих поверхностей*	2,7λ	1,4λ	0,8λ	0,4λ
Колебания температуры воздуха, °C	8	7	6	6
Колебания атмосферного давления, мм рт. ст.	22	19	16	15
Колебания температуры, °C, измеряемого образца				
стекла			1—2	
органических жидкостей			0,02	

* Максимальное отклонение от плоскостности.

ей), и установка образца. Процедура этих подготовительных операций и самих измерений излагается в практических руководствах по физике, прилагаемых к приборам описаниях и официальных инструкциях [5, 6].

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 [7—12], допуски на измерение 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). Рекомендуемые государственным стандартом [6] размеры призм для измерений показателей преломления оптического стекла с точностью до $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ приводятся в табл. VI.2.

Показатели преломления призм, поверхности которых отполированы или отшлифованы с меньшей тщательностью (до пяти колец), могут быть точно измерены автоколлимационным методом с

* Отечественная промышленность выпускает гониометры ГС-1М (односекундный), ГС-5 (пятисекундный) и ГС-10 (с точностью измерений 10'') [17].

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 гравей, мм			Преломляющий угол ($\pm 2^\circ$), °		
	$n < 1,7$	$n = 1,7 \pm 1,5$	$n > 1,8$	$n < 1,65$	$n = 1,65 \pm 1,75$	$n > 1,7$
Метод наименьшего отклонения	25	30	35	60	50	40
Метод автоколлимации	25	30	35	30	25	20

помощью накладных стекол [20]. К рабочим поверхностям призмы притираются посредством иммерсионных жидкостей хорошие плоскопараллельные (до $1''$) стеклянные пластинки, отполированные до 0,1 полосы. Возможная вследствие клиновидности слоя жидкости дополнительная ошибка при разности показателей преломления материала призмы и жидкости менее 0,1 не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ (и $1 \cdot 10^{-5}$ — для дисперсии). Таким образом может быть достигнута экономия времени и средств на изготовление образцов и открывается возможность гониометрических определений показателей преломления оптических материалов, не поддающихся точной обработке.

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 точность была получена лишь при измерении показателей преломления воды в остающейся до сих пор непревзойденной работе Тилтона и Тейлора [11]. Для измерения показателей преломления жидкостей их наливают в полые призмы с плоскопараллельными окнами различной конструкции [11, 14—16]. В таком случае 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 [13].

Для термостатирования полых призм с жидкостями их помещают в рубашки, подключаемые к циркуляционным термостатам [11, 12, 14, 15]. Гониометрические измерения с полыми призмами производились в интервале температур от -70 до $+90^\circ\text{C}$, правда, со значительным снижением точности — до нескольких единиц 10^{-4} [14, 15].

Кроме случаев точных абсолютных измерений, метод призм нередко применяется для более грубых определений показателей сильнопреломляющих иммерсионных сред (см. гл. XIV), 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.

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:

$$\sin \beta = \sin \alpha (N \cos \alpha - \sqrt{n^2 - N^2 \sin^2 \alpha}) \quad (\text{VI.8})$$

Особое значение имеет случай, когда разность показателей преломления призм $N - n = \Delta n$ мала. Тогда формула (VI.8) преобразуется в простое соотношение:

$$\sin \beta = \operatorname{tg} \alpha \Delta n \quad (\text{VI.9})$$

Так как при малых значениях угла отклонения $\beta \sin \beta \approx \beta$, 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 отделении которой

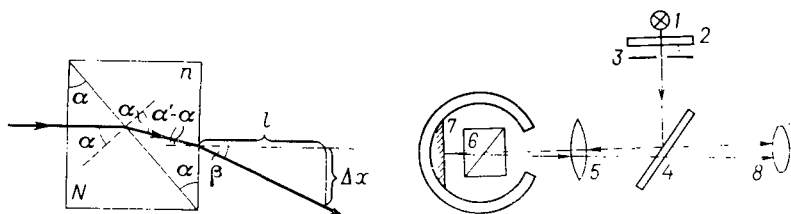
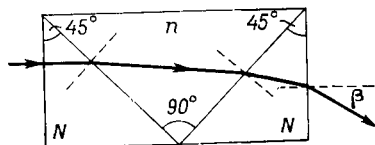


Рис. VI.7. Отклонение лучей простейшей системой из двух смежных призм.

Рис. VI.8. Схема дифференциального рефрактометра [37]:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — щель; 4 — полуносеребрянная стеклянная пластинка; 5 — объектив; 6 — дифференциальная кювета; 7 — зеркало; 8 — окуляр с визирной отметкой, перемещаемый микрометром в направлении, перпендикулярном оптической оси.

Рис. VI.9. Отклонение лучей системой трех призм.



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 призмённых дифференциальных рефрактометров (см., например, [35—42]) 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, позволяющую путем двукратного прохождения лучей через кювету достигнуть точности измерения Δn до 10^{-7} (рис. VI.8).

Увеличение преломляющего угла смежных призм α , как это видно из (VI.10), может привести к повышению чувствительности и 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 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 [39, 40], а также в специальных рефрактометрах для оптических стекол (см. п. 4).

В описанных выше методах дифференциальных измерений световой луч последовательно проходит через призмы из сравнивае-

мых 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 [24]. Недавно, однако, была предложена оригинальная конструкция дифференциального рефрактометра для газов и жидкостей с полыми призмами малого объема, расположенными в параллельных пучках гелий-неонового лазера [41]. 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 измерения методом призмы, когда требуется максимальная точность и затрата большого количества времени не имеет решающего 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 и длительная полировка граней призм. 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).*

Основной деталью прибора является V-образный призмный блок из двух тщательно отполированных и посаженных на оптический 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, пока-

* *Huges J. V. — J. Sci. Instr., 1941, v. 18, p. 234.*

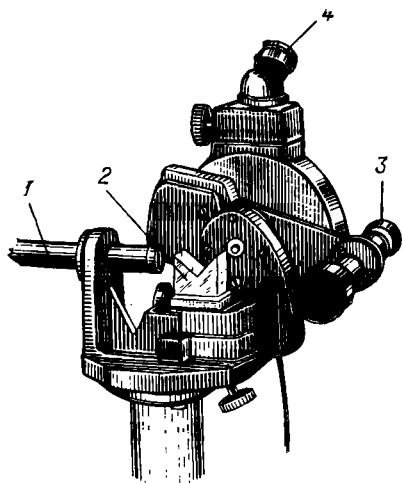


Рис. VI.10. Рефрактометр Хильгер — Ченс (вид сзади):

1 — коллиматор; 2 — блок измерительных призм; 3 — зрительная труба; 4 — окуляр отсчетного устройства.

затель 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 образцы 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 точность 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 $\pm 30-40^\circ$ 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 призмного блока из стекла с $n_D = 1,511$ и пределы измерения от 1,4 до 1,9 для блока с $n_D = 1,651$.

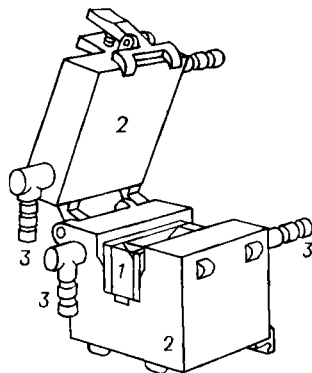


Рис. VI.11. Кювета для работы с жидкостями к рефрактометру Хильгер — Ченс:

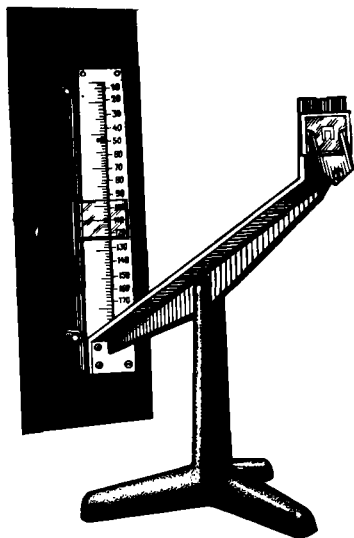
1 — кювета; 2 — полная термостатирующая рубашка; 3 — патрубки для соединения с термостатом.

* Подробное исследование погрешностей имеется в работе [18].

Рис. VI.12. Микрорефрактометр Джелли.

Аналогичный прибор используется для контроля оптического стекла в США [19].

На рефрактометре Хильгер — Ченс можно измерять и показатели преломления жидкостей, для чего имеется специальная кювета, представляющая собой описанный выше блок, снабженный боковыми стенками и вмонтированный в полую металлическую рубашку, присоединяемую к циркуляционному термостату (рис. VI.11). Конструкцию термостатирующей рубашки, которая не примыкает 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 сильнопреломляющими жидкостями, показатели преломления которых выходят за пределы шкал более распространенных рефрактометров предельного угла.



В современных рефрактометрах Пульфриха (см. гл. VIII) имеются V-образные призмённые блоки и сменные коллиматоры, установка которых позволяет использовать все достоинства рефрактометров Хильгер — Ченс.

Разработанный в СССР универсальный прецизионный рефрактометр ИРФ-452 имеет комплект из семи V-образных блоков: четыре для твердых тел с диапазонами измерений $1,2 \div 1,7$; $1,5 \div 2$; $1,9 \div 2,4$; $2,3 \div 2,8$ и три кюветы для жидкостей, соответствующих первым трем указанным диапазонам. Прибор дает возможность производить измерения с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ не только в видимой, но и в ближней инфракрасной области спектра (при помощи фотоэлектрической насадки).

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—

* *Jelley E. E.* — *J. Roy. Microscopical Soc.*, 1934, v. 54, p. 234; *Sci. Publ. Kodak Res. Laboratories*, 1937, v. 17, p. 18.

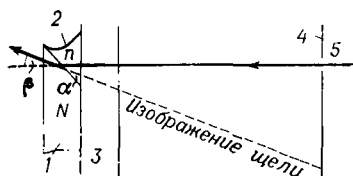


Рис. VI.13. Схема микрорефрактометра Джелли:
1 — покровное стекло со скошенным краем; 2 — микрокапля жидкости; 3 — стеклянная пластинка; 4 — экран со шкалой; 5 — щель.

$-2) \cdot 10^{-3}$ и может быть изготовлен в любой лаборатории [21]. Первоначально эта конструкция предназначалась для измерения показателей преломления иммерсионных жидкостей в одном из вариантов иммерсионного метода, однако простота и доступность прибора обеспечили ему довольно широкое применение для микроанализа органических веществ, а также в производственных и фармацевтических лабораториях, где достаточно точности измерения n порядка 10^{-3} .

Микрокапля жидкости помещается в миниатюрную кювету, образуемую прижатом 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 около 30 см) помещается вертикальная шкала с прорезанной в ней горизонтальной ярко освещаемой сзади щелью. При рассматривании через микрокювету с жидкостью изображение щели кажется смещенным по шкале в зависимости от соотношения показателя преломления исследуемой жидкости n и покровного стекла N . 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.

На рефрактометре Джелли работают обычно с белым светом: изображение щели расплывается в спектр, но взяв отсчет для желтого цвета, легко оценить n_D с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$. Возможно также применение светофильтров.

Выпускаемая фирмой Лейтц модель имеет две сменные призмы и, соответственно, две шкалы, охватывающие интервал $n_D = 1,33 \div 1,92$ и $1,61 \div 2,35$.

Снабженный специальным электрическим нагревательным приспособлением, рефрактометр Джелли может быть использован для одновременного микроопределения температуры плавления и показателя преломления, что весьма удобно при идентификации органических веществ.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ 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 [22] и трубок для трансформации изображения [23]. 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 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, а чаще всего — автоколлимационный метод.

В связи со значительным повышением интереса к изучению оптических свойств веществ в ИК-области спектра, вызванным потребностями быстро развивающейся инфракрасной техники, появился ряд специальных обзоров [24—28], разработана аппаратура, предназначенная для измерений показателей преломления бескислородных халькогенидных стекол, полупроводников и других материалов, прозрачных в широком диапазоне длин волн до 12—15 и даже до 50 мкм [29—32]. Рефрактометры для инфракрасной области спектра строятся обычно с использованием узлов серийных инфракрасных спектрофотометров, а призмы из исследуемого материала устанавливаются или в сами монохроматоры (рефрактометр ИГ-63 [30]), или на поворотном гониометрическом столе перед выходной щелью монохроматора (рефрактометр ГСИ [31]). Правильность установки призм контролируется визуально

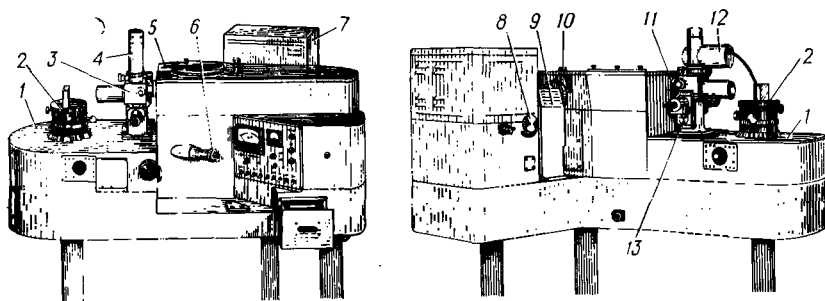


Рис. VI.14. Рефрактометр ГСИ (слева — вид спереди, справа — вид сзади):

1 — гониометр; 2 — столтик гониометра; 3 — автоколлимационная зрительная труба; 4 — ФЭУ; 5 — монохроматор; 6 — барабан длин волн монохроматора; 7 — блок осветителя; 8 — маховик смены ламп; 9 — модулятор; 10 — входная щель монохроматора; 11 — выходная щель монохроматора; 12 — болометр; 13 — рукоятка визуального наведения.

специальными автоколлимационными устройствами. В качестве источников света, кроме обычного для инфракрасных спектрометров глобара и ламп накаливания, используются спектральные лампы, дающие линейчатые спектры (для градуировки монохроматоров и измерений в видимой области). Объективная регистрация углов отклонения лучей производится с помощью оптико-акустических приемников [30], болометров и фотоумножителей (в видимой и ближней ИК-областях) [31]. Для измерений в длинноволновой области необходимо применение селективной модуляции света с целью увеличения отношения сигнал/шум.

При использовании монохроматоров возникает дополнительный источник ошибок, связанный с погрешностью установки длин волн, и одной из наиболее ответственных операций становится точная градуировка барабана длин волн монохроматора.

Первой промышленной моделью инфракрасного рефрактометра является выпущенный в СССР гониометрический рефрактометр ГСИ [31], созданный на базе прибора ИФ-24 [29]. Рефрактометр ГСИ (рис. VI.14) имеет монохроматор с тремя сменными призмами (из стекла ТФ-1, фтористого лития и хлористого натрия), охватывающий диапазон длин волн от 0,4 до 15 мкм, и позволяет производить измерения n с точностью от $(1-2) \cdot 10^{-5}$ до $(1-2) \cdot 10^{-4}$, в зависимости от способа градуировки монохроматора.

Менее интенсивно разрабатывалась техника измерений в УФ-области, но и здесь создано несколько уникальных приборов для измерений показателей преломления не только в близкой, но и в вакуумной областях УФ-спектра [32, 33]. В наиболее современных установках такого рода предусматривается автоматическое измерение углов поворота лимба автоколлимационного гониометра с выходом на ЭВМ, диапазон измерений ограничивается только интенсивностью источника, чувствительностью детектора и прозрачностью призмы, а точность достигает $1 \cdot 10^{-5}$ при температурах до 100°C [34].

Глава седьмая. 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 большим показателем преломления на границу раздела с менее преломляющей прозрачной средой под углом $i_2 > \varphi$, не преломляется, а пол-

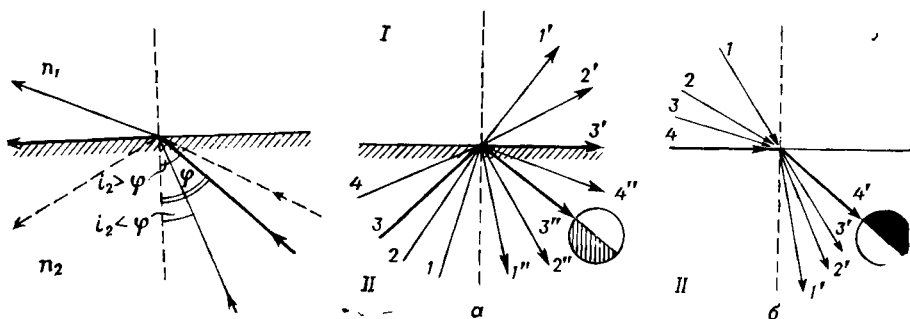


Рис. VII.1. Полное внутреннее отражение.

Лучи, падающие на границу раздела из более преломляющей среды ($n_1 < n_2$) под углом, превышающим φ (предельный угол), полностью отражаются от границы раздела.

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.

ностью 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 большим 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 малопрозрачна, но дает небольшую разницу освещенностей светлой и затемненной частей поля зрения, так что граница наблюдается труднее.

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 так называемой контактной жидкости с высоким показателем преломления. Показатель преломления контактной жидкости должен быть больше, чем у твердого тела, в противном случае наблюдаемый предельный угол будет соответ-

ствовать полному внутреннему отражению на границе жидкости и твердого тела, а не на границе двух твердых тел.

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 [1, 2]. Он может быть полезен при измерении показателей преломления сильнопреломляющих твердых тел, когда трудно подыскать 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 визирование нерезкой границы светотени становится невозможным [3—5].

Коэффициент отражения от поглощающей среды I оказывается меньшим единицы, т. е. внутреннее отражение становится неполным, ослабляется, что используется в рефрактометрии НПВО — «нарушенного полного внутреннего отражения» (см. гл. XII).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПРЕДЕЛЬНОГО УГЛА [6, 7]

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 :

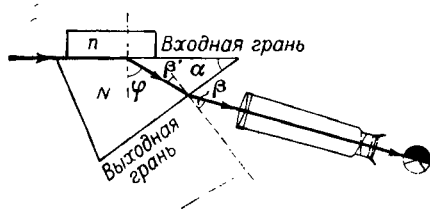
$$n_1 = n_2 \sin \varphi \quad (\text{VII.2})$$

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.

* Wollaston W. H. — Phil. Trans., 1802, v. 92, p. 365.

Рис. VII.3. Принципиальная схема рефрактометра, основанного на измерении предельного угла.



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.

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 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 $\beta' = \pm (\varphi - \alpha)$ или $\varphi = \alpha \pm \beta'$ (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), (VII.4) и (VII.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 :

$$\Delta n = \frac{N \sin \alpha}{\sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}} \Delta N \quad (\text{VII.7})$$

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 :

$$\Delta n = \frac{\cos \beta \sqrt{N^2 - n^2}}{\sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}} \Delta \beta \quad (\text{VII.9})$$

Для объективной регистрации положения границы света и тени при измерении предельного угла предложено специальное фотоэлектрическое устройство [8, 9], позволяющее осуществлять измерения показателей преломления с погрешностью $1 \cdot 10^{-5}$ не только в видимой, но и в ближней инфракрасной области спектра. При точной фотоэлектрической регистрации необходимо учитывать кривизну границы полного внутреннего отражения [10].

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 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 изменять положение исследуемого тела относительно падающих на него лучей путем вращения полусферы вокруг вертикальной оси AB .

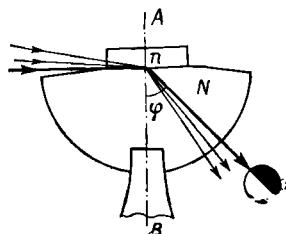


Рис. VII.4. Ход лучей при измерении предельного угла на грани полусферы.

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 и выпускавшихся отечественной промышленностью под маркой КРМ.

Способ призмы с цилиндрической гранью

В работах [11, 12] указано на преимущества, которые может дать наблюдение полного внутреннего отражения на цилиндрической поверхности раздела. Пусть прямоугольная призма, гипотенузная грань которой имеет форму вогнутой цилиндрической поверхности радиуса r (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

$$S/r = \sin \varphi \quad (\text{VII.10})$$

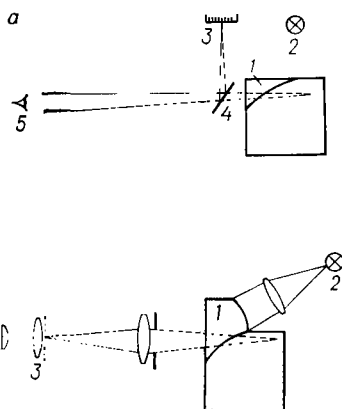
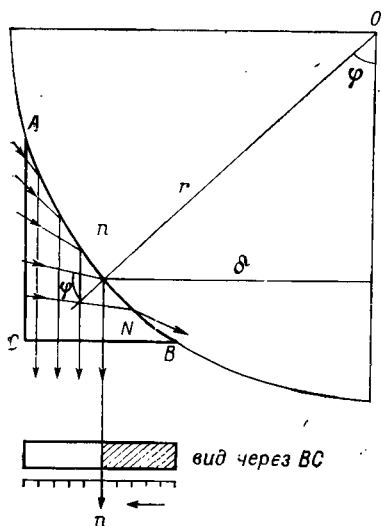


Рис. VII.5. Полное внутреннее отражение на цилиндрической поверхности.

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.

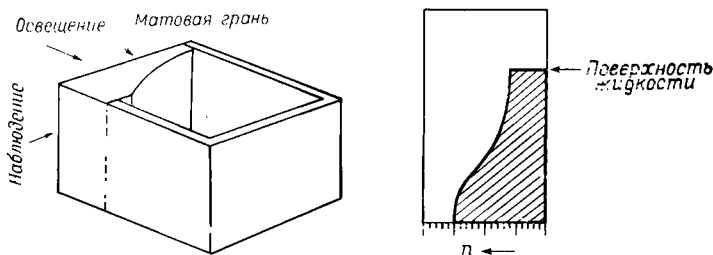


Рис. VII.7. Кювета с цилиндрической поверхностью.

Рис. VII.8. Граница полного внутреннего отражения в цилиндрической кювете при наличии градиента n вдоль вертикальной оси.

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 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 вделана в стенку трубопровода и служить датчиком проточного рефрактометра, не мешая току жидкости.

Способ плоскопараллельных пластинок

Почти одновременно с появлением первых рефрактометров Видеман* 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 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 . Пластины можно поворачивать в жидкости вокруг верти-

* Wiedemann A. K. — Pogg. Ann. Phys., [6], 1876, Bd. 8, S. 375 (способ плоскопараллельных пластинок).

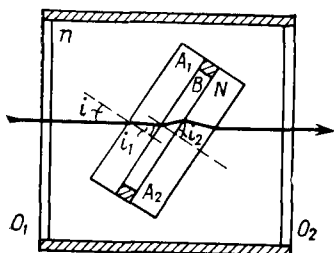


Рис. VII.9. Измерение показателей преломления способом плоскопараллельных пластинок.

кальной 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 внутреннее 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.*

* Необходимо только, чтобы соблюдалось соотношение $n < N$. В противоположном 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.

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, полезным при определении показателей преломления сжиженных газов (см., например, [13]). Он используется также в рефрактометре для текстильных волокон [14]. 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 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. 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

$$\Delta n = \frac{\sin \beta \cos \beta}{n_0} \Delta \beta \quad (\text{VII.19})$$

* *Hallwachs W.* — *Ann. Phys.*, 1893, Bd. 50, S. 577 (точное определение разности n жидкостей).

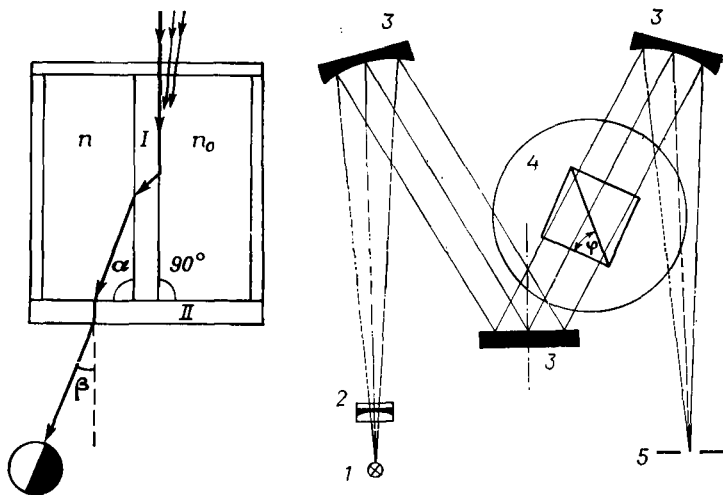


Рис. VII.10. Измерение разности показателей преломления жидкостей по Гальваксу.

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 призматическим блоком Аббе; 5 — входная щель монохроматора.

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. 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 границы 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 углеводородов на спектрографе [15] и на спектрофотометре Бекмана, причем в последнем случае достигалась точность до $2 \cdot 10^{-4}$ [16].

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 2,7 мкм) использовались стеклянные призмы [17], в более длинноволновой (до 6 мкм) — призмы из трехсернистого мышьяка [18] имеющего очень высокий показатель преломления. В последней из упомянутых работ поворотный призмальный 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 KRS-5 (рис. VII.11) позволяла проводить измерения при еще больших длинах волн с точностью порядка $1 \cdot 10^{-3}$ [19]. Для предотвращения нагрева исследуемой жидкости в призмном блоке поглощаемой ИК-радиации применялся светофильтр в виде кюветы с той же жидкостью.

Глава восьмая. РЕФРАКТОМЕТРЫ ТИПА ПУЛЬФРИХА

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ И КОНСТРУКЦИЯ

Рефрактометр Пульфриха — один из основных приборов, применяемых для исследовательских работ в области химических приложений рефрактометрии и для контроля производства оптического стекла с конца XIX в.* На рис. VIII.1 показана современная модель приборов этого типа — рефрактометр ИРФ-457, конструкция которого учитывает ряд предложений по расширению

* *Pulfrich C.* — *Z. phys. Chem.*, 1895, Bd. 18, S. 294; Труды Отд. физ. наук Об-ва любителей естествознания, 1896, т. 8, вып. 1, с. 41 (рефрактометр для химиков); *Guild J.* — *Proc. Phys. Soc.*, 1918, v. 30, p. 157 (о конструкции и точности рефрактометров Пульфриха).

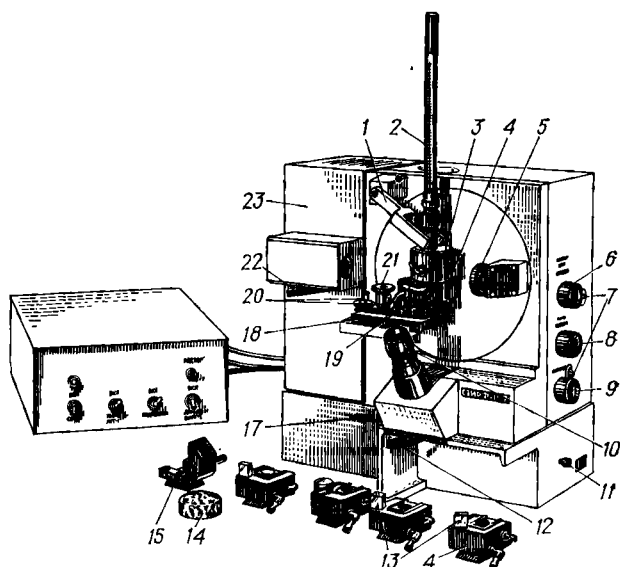


Рис. VIII.1. Рефрактометр ИРФ-457:

1 — прижим нагревателя; 2 — термометр; 3 — нагреватель для работы с жидкостями; 4 — измерительная призма; 5 — объектив зрительной трубы с диафрагмой; 6 — арретир рычага точной наводки; 7 — юстировочные винты отсчетного устройства; 8 — маховичок точной наводки трубы; 9 — маховичок отсчетного устройства; 10 — окуляр; 11 — клемма заземления; 12 — рукоятка переключения окуляра на отсчет и наведение; 13 — эталонные стеклянные кубики; 14 — стеклянный шаблон для притирки и приклейки кубов; 15 — вспомогательная ромбическая призма для измерения высоких коэффициентов преломления; 16 — блок питания; 17 — выключатель подсветки автоколлимационной призмы; 18 — юстировочный столик; 19 — зажимной винт призмы; 20 — винты юстировочного столика; 21 — рукоятки закрепления юстировочного столика; 22 — рукоятка переключения источников света; 23 — блок источников света.

диапазона и повышению точности измерений, сделанных на основе опыта работы с предыдущей моделью ИРФ-23 [1—3].*

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). Край верхней грани призмы сошлифованы по сфере, так что входная грань имеет форму круга, радиус которого несколько меньше виут-

* Описание рефрактометра ИРФ-23 и работы на нем см. в предыдущем издании книги.

Рис. VIII.2. Ход лучей в измерительной призме рефрактометра Пульфриха.

ренного 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, объектив которой наглухо соединен со стеклянным лимбом в корпусе прибора, и микроскопа с окуляр-микрометром.

В неподвижный окуляр 10 (на рис. VIII.1) системой призм и зеркал проектируется, в зависимости от положения рукоятки 12, или граница полного внутреннего отражения или деления лимба и шкалы микromетра. Центр поля зрения микроскопа (рис. VIII.4) пересекает вертикальная линия, служащая индексом при точном отсчете углов и представляющая собой проекцию участка центрировочной окружности лимба, расположенного под углом 90° относительно точки отсчета на шкале лимба. Такой выбор начала микрометрического отсчета позволяет уменьшить ошибку, вносимую эксцентриситетом лимба. Десятые доли градуса отсчитываются по горизонтальной шкале с двойными штрихами (от 0 до 10), а для отчета сотых и тысячных долей служит круговая шкала со 100 делениями, каждое из которых соответствует $0,001^\circ$. Маховичком 9 вращают шкалу до тех пор, пока градусный штрих лимба не расположится симметрично между двойными штрихами горизонтальной шкалы микрометра. Номер этого градусного штриха дает число целых градусов (120°). Десятые доли определяются числом целых делений шкалы микрометра, пройденных градусным

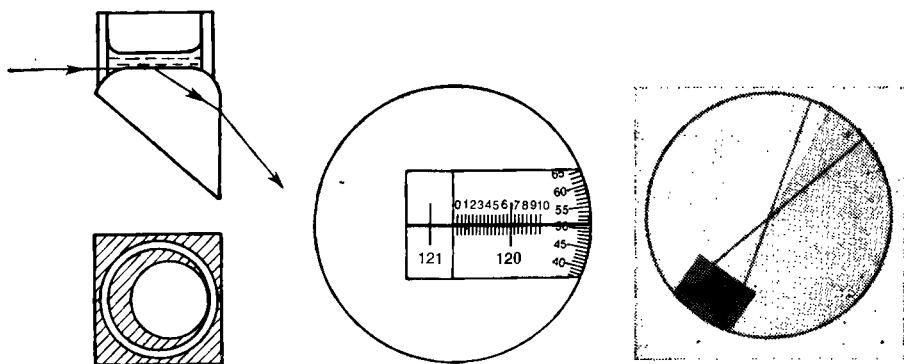
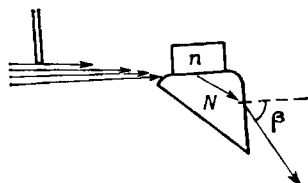


Рис. VIII.3. Кювета для работы с жидкостями.

Рис. VIII.4. Поле зрения отсчетного микроскопа.

Рис. VIII.5. Установка креста на граничную линию.

штрихом лимба ($0,7^\circ$), а сотые и тысячные доли отсчитывают против горизонтального индекса по кольцевой шкале. На рис. VIII.4 отсчетное устройство показывает $120,751^\circ$. В рефрактометре ИРФ-457 отсчет ведется от положения нормали к *входной* горизонтальной грани измерительной призмы, так что в данном примере угол $\beta = 120,751 - 90 = 30,751^\circ$.

Когда рукоятка 12 находится в положении «наведение» в фокальной плоскости окуляра располагается визирный крест, наводимый при измерениях на границу внутреннего отражения. При рассматривании границы полного внутреннего отражения в трубу наблюдается ряд спектральных полос, ширина которых определяется положением диафрагмы конденсора, ограничивающей сверху пучок падающих на призму лучей.

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.

Чтобы измерить угол β , надо навести крест на *резкую* границу* спектральной полосы (в приборе ИРФ-457 — нижнюю, как на рис. VIII.5) и произвести отсчет по лимбу и микрометру. К рефрактометру Пульфриха прилагается несколько призм, каждая из которых предназначена для измерений в определенных пределах n . Полный комплект к прибору ИРФ-457 состоит из четырех призм. Призма № 1 изготавливается из баритового крона БК-10 ($N_D = 1,569$) и предназначена для работы с жидкими и твердыми образцами, имеющими $n = 1,25 \div 1,55$. Призма № 2 сделана из тяжелого флинта ТФ-4 ($N_D = 1,740$) и позволяет измерять $n = 1,46 \div 1,72$. Призма № 3 делается из стекла ТФ-10 с более высоким показателем преломления ($N_D = 1,806$) и служит для измерения n сильно преломляющих стекол и неорганических жидкостей с $n = 1,54 \div 1,78$. Призма № 4 предназначена для некоторых иммерсионных жидкостей и специальных сортов стекол с очень высокими показателями преломления (до 2,15), не укладывающимися в рабочий диапазон призмы № 3. Эта дополнительная призма изготавливается из химически стойкого теллуритного стекла СТФ-3 [3] и имеет несколько иные размеры. Угол между выходной и гипотенузной гранями уменьшен до 25° , а выходная грань соответственно увеличена, что вызвано необходимостью охватить диапазон n от 1,78 (верхний предел измерений на призме № 3) до 1,94 (нижний предел измерений на прямоугольной призме из стекла СТФ-3 в обычном варианте метода предельного угла). Благодаря такому изменению геометрии призмы открывается возможность наблюдать предельные лучи после отражения от гипотенузной грани призмы, как показано на рис. VIII.6. Угол отклонения β в этом случае от-

* Распространенной ошибкой является установка креста 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 показателя преломления.

рицателен, и для расчета показателя преломления образца вместо основной формулы (VIII.1) следует пользоваться формулой:

$$n = \cos 2\theta \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta} + \sin 2\theta \sin \beta \quad (\text{VIII.2})$$

Значения N и θ указываются в паспорте рефрактометра.

При измерениях призма № 4 устанавливается вместе с вспомогательной призмой-ромбом, приподнимающей пучок лучей осветителя на уровень входной грани (рис. VIII.6). Таким образом, призма № 4 используется для работы в диапазоне n от 1,70 до 2,15: значения $n=1,70 \div 1,96$ измеряются при отрицательных β , а $n=1,94 \div 2,15$ — при положительных с расчетом по (VIII.1).

Весь комплект призм ИРФ-457 охватывает, следовательно, диапазон n от 1,25 до 2,15 и полностью удовлетворяет современным потребностям химиков, минералогов и специалистов по производству оптических материалов.

2. ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

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 ме-

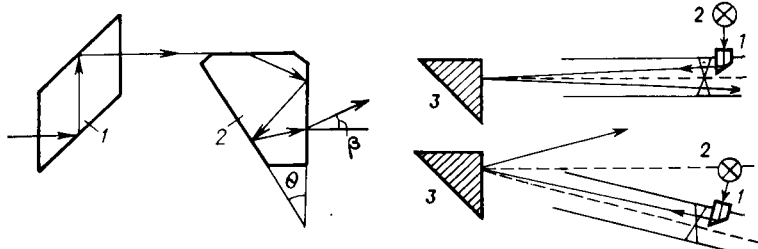


Рис. VIII.6. Ход лучей при работе в диапазоне показателей преломления от 1,7 до 1,94 на призме № 4:

1 — вспомогательная ромбическая призма; 2 — измерительная призма

Рис. VIII.7. Схема автоколлимационного устройства:

1 — автоколлимационная призма; 2 — вспомогательный источник света; 3 — измерительная призма.

дицинских). 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 стандартной (20°C). 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 или амилацетате. Для большинства органических жидкостей пригодны растительные клеи или смесь жидкого стекла с тальком. С успехом можно пользоваться универсальным клеем БФ-2. Рекомендовано также применение зубного цемента и пицеина. 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 из-под шлифа, а на шлифе не должно оставаться пузырьков воздуха.

Для отклейки кювету длительное время отмачивают вместе с призмой в подходящем растворителе (ацетон — для целлулоида и т. п.). Зубной цемент отклеивают, смачивая шлиф соляной кислотой (1:1).

Установка призм. Выбрав из комплекта призму с нужным показателем преломления, устанавливают ее на юстировочный столик и *обязательно* закрепляют стопорным винтом 19 (рис. VIII.1). Для работы с жидкостями рубашку призмы с помощью патрубков присоединяют шлангами к циркуляционному термостату и нагревателю 3. Нижний патрубок соединяют с подводящим шлангом от термостата.

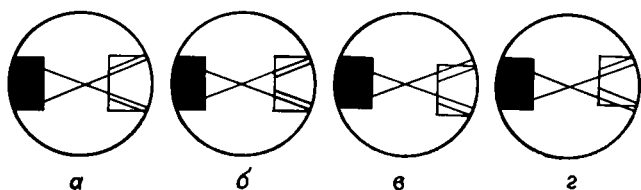


Рис. VIII.8. Определение нулевой точки:

а или *б* — труба установлена перпендикулярно к призме; *в* или *г* — труба наклонена по отношению к призме.

Точная установка призм осуществляется с помощью специального *автоколлимационного приспособления*, схематически изображенного на рис. VIII.7. В зрительную трубу вделана маленькая автоколлимационная призма 1, отбрасывающая лучи от вспомогательного источника света 2 вдоль оси зрительной трубы на 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.8). Если труба установлена строго перпендикулярно призме, изображение креста должно точно совпасть с крестом или же расположиться симметрично относительно креста, как показано на рис. VIII.8, а и б.* В противном случае будет наблюдаться несимметричное смещение изображения (рис. VIII.8, в и г). Чтобы установить грань призмы перпендикулярно оптической оси трубы, включают подсветку лимба, устанавливают рукоятку 12 (рис. VIII.1) в положение «отсчет», освобождают арретир и рукой поворачивают объектив в верхнее положение (перпендикулярно входной грани призмы). Устанавливают окуляр на резкость и выставляют все шкалы на ноль. Затем включают тумблером 17 подсветку автоколлимационной призмы, поворачивают рукоятку переключения поля зрения, снимают диафрагму с объектива трубы и освобождают юстировочный столик поворотом рукоятки 21. Опирая юстировочными винтами 20 и наблюдая в окуляр, добиваются симметричного расположения креста и его изображения, как на рис. VIII.8, а или б. После этого, поворачивая объектив вниз, наводят микрометр на деление $90,000^\circ$ и, вновь наблюдая в окуляр, с помощью винтов юстировочного столика и рукоятки с эксцентриком выставляют выходную грань измерительной призмы перпендикулярно оптической оси трубы. Добившись правильного положения призмы, закрепляют юстировочный столик рукояткой 21.

Источники света. На рефрактометрах типа Пульфриха, так же как и на спектрометрах, применяются источники света, дающие линейчатый спектр: газовые разрядные трубки и спектральные лампы [17, 18].

Осветитель ИРФ-457 допускает установку одновременно двух источников света: гейслеровой трубки ТВС-15 с водородом и натриевой лампы ДНас-18 или гелиевой и ртутно-кадмиевой спектральных ламп.

При работе с окрашенными веществами яркость обычных водородных трубок может оказаться недостаточной. В литературе описаны конструкции более мощных водородных трубок с охлаждением и постоянной сменой водорода [19, 20].

* 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 имеются специальные приспособления для его устранения.

Современные рефрактометры Пульфриха комплектуются блоком питания, имеющим повышающий трансформатор с регулируемым напряжением до 3000 В для разрядных (гейслеровых) трубок, низковольтный трансформатор для подсветки шкал и дроссель для зажигания спектральных ламп. Разрядные трубки следует включать только на время измерения. Продолжительное непрерывное употребление разрядных трубок приводит к снижению яркости спектральных линий и выходу из строя. Поэтому разрядную трубку надо выключать сразу же после установки креста.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ. ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ

Ввиду большого температурного коэффициента у показателя преломления жидкостей, при работе с ними весьма важно поддержание постоянной температуры. Рефрактометр ИРФ-457 снабжен усовершенствованным нагревателем с *ребристой* поверхностью, вплотную подводимой к входной грани измерительной призмы, и с полой рубашкой, окружающей кювету [1]. Конец опускаемого в жидкость полого отростка нагревателя имеет продольные пазы треугольного сечения глубиной около 1,3 мм и с расстоянием между острыми ребрами 1,5 мм. Внутри нагревателя вставлена тефлоновая прокладка, служащая 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 наблюдаются резкие границы спектральных полос, соответствующие предельным лучам. Тепловое равновесие в такой конструкции устанавливается гораздо быстрее, причем границы спектральных полос сохраняют резкость до температур 50—60 °С.

Во время смены образцов и чистки кюветы нагреватель находится на специальном латунном стаканчике, имеющем размеры кюветы и устанавливаемом около рефрактометра [1]. Этот стаканчик служит также для промывки и сушки нагревателя. Отверстие на дне стаканчика сообщается через кран и патрубков 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.

Перед наполнением кюветы жидкостью рубашка призмы и нагревательное приспособление должны быть нагреты до желаемой температуры током воды от циркуляционного термостата. Температуру следует определять *термометром на рефрактометре*, так как за то время, пока вода проходит от термостата, она может охла-

даться 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. 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. Такая конструкция позволяет избежать повышенного давления в нагревателе рефрактометра, сжимающего шарик термометра и заметно искажающего его показание.

Допустимые колебания температуры зависят от требуемой точности измерений и температурного коэффициента dn/dt вещества. При измерении n жидкостей с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ достаточна точность термостатирования $\pm 0,05$ — $0,1^\circ$. Во время измерения дисперсий жидкостей и других дифференциальных измерений колебания температуры не должны превышать $0,02$ — $0,05^\circ$.

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. Поместив жидкость в кювету, надо выждать некоторое время (3—5 мин), пока она не примет температуру нагревателя. Для стабильных веществ лучшим критерием установления теплового равновесия служит постоянство предельного угла во времени. Чтобы проверить это, устанавливают крест точно на граничную линию 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 $0,002^\circ$.

Показатель преломления вычисляют по прилагаемым к прибору таблицам или по формуле (VIII.1).

В обычных кюветах (рис. VIII.3) нельзя работать с очень летучими смесями, гигроскопичными и изменяющимися на воздухе жидкостями. Уплотнения тефлоновой прокладкой в этих случаях может оказаться недостаточно. 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]. Удобная закрытая кювета с наружным нормальным шлифом и усовершенствованным нагревателем [5] показана в разрезе на рис. VIII.9. Летучая (или гигроскопичная) смесь вводится в эту кювету с помощью маленького медицинского шприца через отверстие в крышке нагревателя.

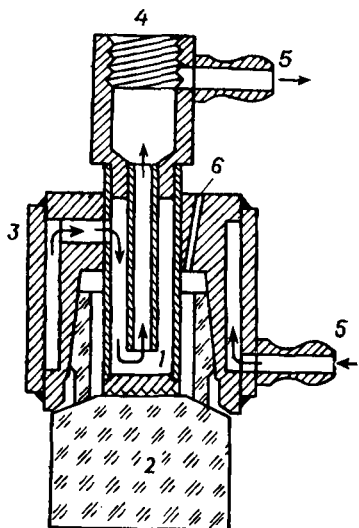


Рис. VIII.9. Герметизированная кювета с наружным нормальным шлифом и усовершенствованным нагревателем:

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.

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.

Для промывки в кювету наливают летучий растворитель (спирт, эфир, нефтяной эфир) и окунают в него отросток нагревателя, который затем вытирают фильтровальной бумагой. Растворитель отсасывают тонкой резиновой трубочкой, соединенной с работающим водоструйным насосом. Промывку растворителем повторяют несколько раз, после чего кювету высушивают током воздуха, опустив в нее резиновую трубочку от водоструйного насоса. На измерение показателя преломления одного образца и чистку призмы требуется при палаточной установке до 15 мин.

Рефрактометры Пульфриха рассчитаны на работу при атмосферном давлении. Приспособление их для измерений при повышенных давлениях (до нескольких атмосфер) требует существенной переделки оправы измерительной призмы, кюветы и термостатирующего устройства [9].

4. ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОПРАВКИ

С описанным нагревательным приспособлением можно производить прецизионные измерения показателей преломления органических жидкостей с точностью $\pm (4-5) \cdot 10^{-5}$ до температур порядка 30°C без термостатирования помещения. Точность измерений до $1 \cdot 10^{-4}$ обеспечивается до температур около 50°C . Более совершенное термостатирование при температурах до 85°C может быть достигнуто устройством дополнительного обогреваемого кожуха, закрывающего призму, образец и объектив трубы [10]. Рекомендовалось также непосредственное измерение температуры жидкости у поверхности призмы термпарой [8].

При высоких температурах необходимо особо заботиться об устойчивости клея кювет к воздействию измеряемой жидкости. В упомянутой работе при 85°C употреблялись специальные кюветы со шлифом, уплотненным золотой фольгой.

Если рабочая температура более чем на 5—10° отличается от стандартной (20°C), 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 нескольких оптических стекол, применяемых или рекомендованных к применению [2, 3] в рефрактометрах Пульфриха [12]. Для упрощения расчетов по (VIII.4) удобно пользоваться готовыми таблицами $N \Delta N$ (табл. VIII.2).

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; $dN/dt = \text{const}$.

Однако установлено, что полимеры показателей преломления оптических стекол имеют сложный вид, проходя через минимумы при разных температурах у стекол различных марок. Для многих

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 , °C							
		0	10	15	25	30	40	50	60
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
СТФ3*	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

* По старой маркировке СТФ-2.

ТАБЛИЦА VIII.2. Произведения $N\Delta N \cdot 10^5$ для некоторых оптических стекол

Марка стекла	Линии спектра	Температура t , °C							
		0	10	15	25	30	40	50	60
БК6	<i>C</i>	— 0,15	— 0,15	— 0,15	0,15	0,3	0,9	1,7	2,5
	<i>D</i>	— 0,8	— 0,5	— 0,2	0,3	0,6	1,4	2,5	3,7
	<i>F</i>	— 1,8	— 1,1	— 0,5	0,6	1,2	2,6	4,3	6,2
Ф2	<i>C</i>	— 9,5	— 5,0	— 2,6	2,6	5,3	10,9	17,0	23,2
	<i>D</i>	— 10,9	— 5,6	— 2,9	2,9	5,9	12,4	18,9	26,2
	<i>F</i>	— 14,6	— 7,5	— 3,7	3,9	7,8	16,1	24,9	33,9
ТФ4	<i>C</i>	— 19,1	— 9,7	— 4,8	5,0	10,2	20,6	31,7	42,6
	<i>D</i>	— 22,3	— 11,3	— 5,7	5,9	11,8	23,3	36,4	49,3
	<i>F</i>	— 31,1	— 15,8	— 7,9	8,1	16,2	33,1	50,2	67,7
ТФ10	<i>C</i>	— 26,4	— 13,5	— 6,8	6,8	14,0	28,4	43,3	58,8
	<i>D</i>	— 30,5	— 15,5	— 7,8	7,9	16,1	32,7	49,6	67,4
	<i>F</i>	— 41,0	— 20,8	— 10,4	10,6	21,4	43,5	66,5	89,8
СТФ3	<i>C</i>	— 7,3	3,0	1,3	— 1,5	— 1,9	— 3,0	— 2,8	— 1,3
	<i>D</i>	— 3,5	— 2,2	— 1,3	1,3	3,5	8,2	14,0	21,4
	<i>F</i>	— 23,9	— 15,9	— 8,2	8,2	17,4	36,5	57,3	79,5

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°C) 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°C, т. е. отвечают средней температуре —20°C 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 обогревается 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 (VIII.5) употребляется *абсолютный* температурный коэффициент показателя преломления стекла призмы, т. е. величина dN/dt :

$$\partial N/\partial t = \partial N/\partial t + \partial n_a/\partial t; \quad N = \partial N/\partial t - 0,92 \cdot 10^{-6} N \quad (\text{VIII.7})$$

где $\partial N/\partial t$ — температурный коэффициент относительного показателя преломления призмы N ; $\partial n_a/\partial t$ — 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 тем-

пературе t , надо в расчетных формулах (VIII.4) и (VIII.5) употреблять относительные температурные коэффициенты dN/dt , связанные с абсолютными коэффициентами dN/dt выражением (VIII.7).

Внесение температурных поправок очень существенно при точных измерениях дисперсии, поскольку температурные приращения $\Delta N'$ сильно зависят от длины волны λ .

5. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

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 фасок, завалов и выколов [11].

Оптический контакт между образцами и призмой обеспечивается тонким слоем жидкости, *имеющей больший показатель преломления, чем у образца*. Наиболее употребительные сильнопреломляющие жидкости и их свойства указаны в табл. IX приложения. 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.

Измерение показателей преломления порошков. Если в кювету с жидкостью всыпать немного порошка так, чтобы он покрыл входную грань призмы тонким слоем, то граничная 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.* 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 ртутнодистокалиевой соли K^+HgI_3^- , а для неорганических соединений — углеводороды и галогенпроизводные.

В кювету наливают 1—2 мл слабопреломляющей жидкости и всыпают несколько миллиграммов исследуемого порошка. Затем медленно, по каплям, каждый раз помешивая, прибавляют сильнопреломляющую жидкость. Когда показатель преломления жидкости приблизится к показателю преломления порошка, в трубу можно будет наблюдать размытую светлую полосу. При дальнейшем осторожном прибавлении второй жидкости граничная 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.10). Наводкой креста на границу темной и светлой полосок получают достаточно точ-

* LeBlanc M. — Z. phys. Chem., 1892, Bd. 10, S. 433.

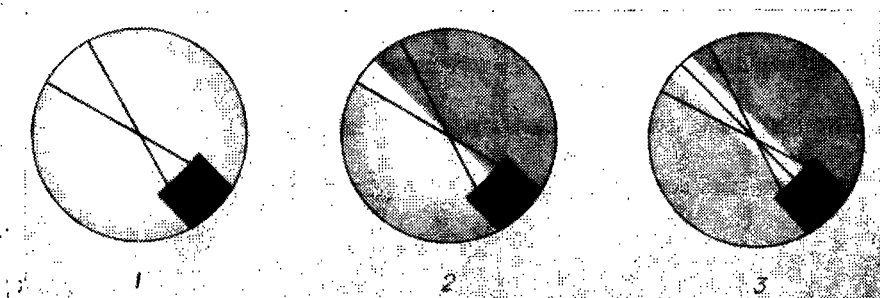


Рис. VIII.10. Определение показателей преломления порошков по Леблану:

1 — $n_{\text{жидк}} \neq n_{\text{тверд}}$;

2 — $n_{\text{жидк}} = n_{\text{тверд}}$;

3 — $n_{\text{жидк}}$ немного больше $n_{\text{тверд}}$.

ное значение угла β , соответствующее показателю преломления порошка.

По методу Леблана можно также определять показатель преломления обыкновенного луча в порошках одноосных кристаллических веществ.

6. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ. ИЗМЕРЕНИЕ ДИСПЕРСИИ

Согласно техническим условиям прибор ИРФ-457 дает точность абсолютных измерений показателей преломления $\pm 5 \cdot 10^{-5}$, 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 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 более высокая точность — до $(1-2) \cdot 10^{-5}$, если соблюдать ряд предосторожностей.

Ошибки 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 $0,02^\circ$, 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).

Прилагаемый к рефрактометру паспорт содержит данные для спектральных линий водорода, ртути, кадмия, натрия и гелия. Если нужно измерить дисперсию для других линий, то интерполируют данные для показателей преломления призм N_λ на нужные длины волн по дисперсионной формуле Гартмана (I.62) или иным способом. 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).

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.

7. 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.

Проверка рефрактометров производится измерением эталонных образцов с точно известными показателями преломления. Такими эталонами служат обычно оптические стекла или стабильные жидкости, показатели преломления которых тщательно измерены на гоноиметрах.

Среди принадлежностей к рефрактометру имеются эталонные стеклянные кубики 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 [2]. В качестве эталонов используют также очень чистые препараты веществ, хорошо изученных и описанных в литературе. Одним из эталонных веществ может служить дистиллированная вода, точные значения показателей преломления которой приведены в табл. II и III приложения.

Каждую призму следует проверять для всех длин волн, с которыми предполагается работать.

Если при соблюдении описанных выше правил работы полученные значения n_λ эталонов расходятся с истинными более чем на $5 \cdot 10^{-5}$, то, по-видимому, неточны указанные показатели преломления N стекла призм. Ошибку ΔN можно вычислить по формуле (VIII.4) из экспериментальной ошибки Δn при измерении эталона:

$$N\Delta N = n\Delta n \quad (\text{VIII.8})$$

Определив $N\Delta N$, нетрудно вносить во все последующие измерения соответствующие поправки Δn , пользуясь формулой (VIII.4):

$$\Delta n = \frac{N}{n} \Delta N$$

Разумеется, поправки Δn надо определять для каждой длины 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). Было замечено также, что с годами преломляющий угол может слегка изменяться, так как разбухающая замазка деформирует призмы.

Как уже отмечалось выше, весьма совершенное отсчетное устройство рефрактометра ИРФ-457 позволяет значительно расширить пределы точных дифференциальных измерений и приближает этот прибор к типу прецизионных рефрактометров. При аккуратной работе можно повысить точность абсолютных измерений 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 лучше всего выражать в виде графиков поправок к показателям преломления как функции вычисленных значений n .

3. РЕФРАКТОМЕТР ПУЛЬФРИХА ФИРМЫ ЦЕЙСС

Модель рефрактометра Пульфриха, выпускаемая фирмой Цейсс в Иене (рис. VIII.11), 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.12). 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) · 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 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 призмленным блоком (рис. VIII.13).

Одна из призм предназначается для измерений показателя преломления стекол в диапазоне $n_c = 1,45 \div 1,73$, а две другие для ра-

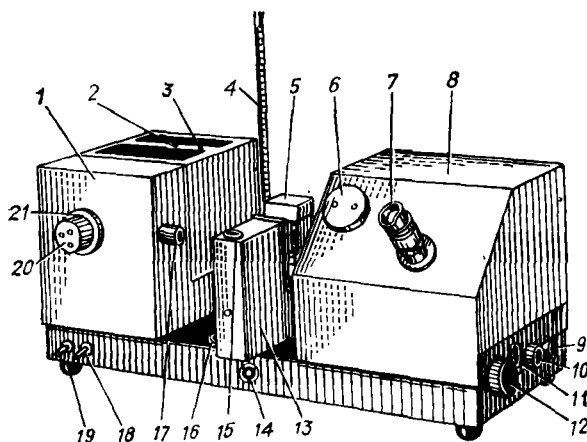
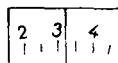
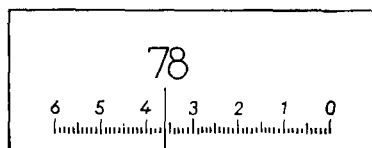


Рис. VIII.11. Рефрактометр Пульфриха PR-2:

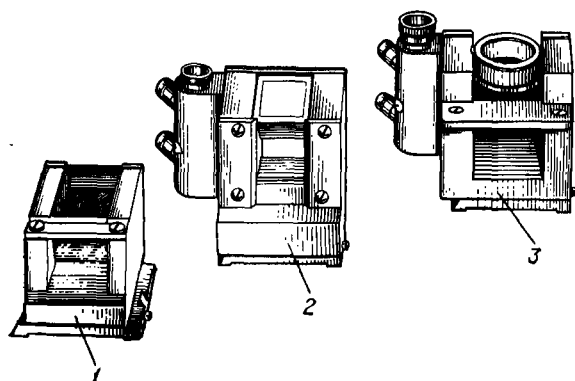
1 — осветитель; 2, 3 — юстировочные винты для H₂ и He-ламп; 4 — термометр; 5 — измерительная призма; 6 — крышка; 7 — окуляр; 8 — корпус измерительного устройства; 9 — выключатель для автоколлимации; 10 — рукоятка шкалы для точной установки; 11 — переключатель для отсчета в зрительной трубе и по лимбу; 12 — маховичок наводки зрительной трубы; 13 — коллиматор; 14, 15 — юстировочные винты для измерительной призм 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.

* С 1977 г. приборы комплектуются дополнительным кадмиевым осветителем, в корпусе которого может устанавливаться также натриевая лампа.

Рис. VIII.12. Отсчетные шкалы рефрактометра PR-2 (отсчет составляет $78^{\circ}36,3'$).



боты 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). Имеется также призма Z для дифференциальных измерений с кюветой, разделенной продольной перегородкой на две части и обеспечивающей точность измерения разностей показателей преломления до $3 \cdot 10^{-6}$. Для измерений жидкостей и стекол в более широких пределах ($n_c = 1,29 \div 1,81$) предназначен термостатированный V-образный призмный блок. Он позволяет работать с твердыми образцами, имеющими две перпендикулярные матированные плоскости шириной до 20 мм.* Второй V-образный блок служит для измерения твердых тел с особо высокими показателями преломления (n_c до 2,0). Он не термостатируется и не имеет боковых стенок, так что ширина образцов может превышать 18 мм. Возможно измерение еще больших показателей преломления, для чего образец должен быть выполнен в виде призмы и установлен вместо измерительной призмы рефрактометра [15]. Поправок 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 призмным блоком) также имеет юстировочное приспособление. Автоколлимационное устройство, вводимое вытягиванием специальной кнопки (рис. VIII.11), позволяет быстро проверять положение призм во время серийных измерений.



Визирные метки в поле зрения трубы (рис. VIII.14) позволяют производить точную установку на границу полного внутреннего отражения (крест) или на середину изображения щели (штрихи).

Рис. VIII.13. Измерительные призмы рефрактометра PR-2:

1 — призма G для измерений твердых тел (не термостатируемая); 2 — V-образная призма; 3 — призма A.

* См. гл. VI. Внесение температурных поправок рассмотрено в статье [14].

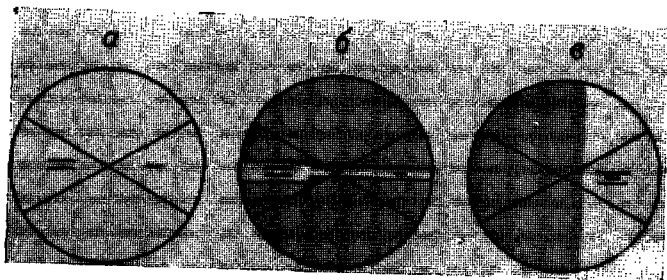


Рис. VIII.14. Поле зрения при различных установках:

а — измерительные метки; б — установка на изображение щели; в — автоколлимационная установка.

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. ЛАБОРАТОРНЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-455

Современное развитие инфракрасной техники требует точной характеристики преломляющей способности оптических материалов не только в видимой, но и в близкой инфракрасной области спектра. Созданный для нужд предприятий оптико-механической промышленности и исследовательских институтов первый рефрактометр типа Пульфриха с объективным автоматическим измерением углов преломления в широком спектральном диапазоне от 0,365 до 2,5 мкм (рис. VIII.15) имеет оптическую систему, построенную на основе зеркальной оптики, и снабжен набором из пяти высокочастотных безэлектродных спектральных ламп ВСБ-2 (кадмиевой, ртутной, натриевой, цезиевой и рубидиевой) и лампой накаливания с интерференционными светофильтрами.

Прибор укомплектован четырьмя прямоугольными призмами Пульфриха для измерений n в интервалах 1,20—1,51, 1,46—1,73, 1,70—1,94 и 1,94—2,15. Кроме того, имеется три V-образных призмённых блока, рассчитанных на измерение показателей преломления изотропных твердых тел в интервалах 1,20—1,95, 1,31—2,08 и 1,72—2,52. В этом случае круглая диафрагма осветителя поворотом рукоятки 7 (рис. VIII.15) заменяется щелью и конденсор преобразуется в коллиматор.

Регистрация положения границы спектральных полос осуществляется фотоэлектрическим устройством, в котором сравнива-

ются световые пучки, формируемые двухщелевой диафрагмой, описанной в гл. XIII, п. 2. Для охвата всей рабочей спектральной области имеется два сменных приемника излучения: фотоумножитель, работающий в области $0,365\text{--}1,0\text{ мкм}$ и сернистосвинцовое фотосопротивление (для области $1,0\text{--}2,5\text{ мкм}$).

Автоматическое наведение на полосу осуществляется путем углового сканирования приемной части с помощью электродвигателя и редуктора [16]. При вхождении полосы в поле зрения двухщелевой диафрагмы по сигналу фотоэлектрического устройства скорость сканирования уменьшается в 10 раз, и на малой скорости ($2,6\text{ град/мин}$) производится точное автоматическое выведение приемной части на границу. В приборе имеются также возможности грубого и точного поворота трубы от руки для визуального контроля правильности установки призм.

Измерение углов осуществляется с помощью фотоэлектрического масштабного преобразователя «Оптосин», установленного на общей оси с приемной частью. Результаты измерения угла преобразуются электронным устройством в десятичный код и индицируются на цифровом табло в виде пятиразрядного числа с ценой младшего разряда $0,001^\circ$. Погрешность измерения углов не превышает $2\text{--}3''$. Расчет показателей преломления производится обычным образом по формулам (VIII.1) и (VII.11) с помощью микрокалькулятора.

Автоматизация измерений, эффективное термостатирующее устройство (см. п. 3), юстируемый столик для точного выставления измерительных призм при их смене, закрытое исполнение прибора, исключающее влияние конвекционных потоков воздуха, касетный источник света, обеспечивающий быструю смену ламп, поз-

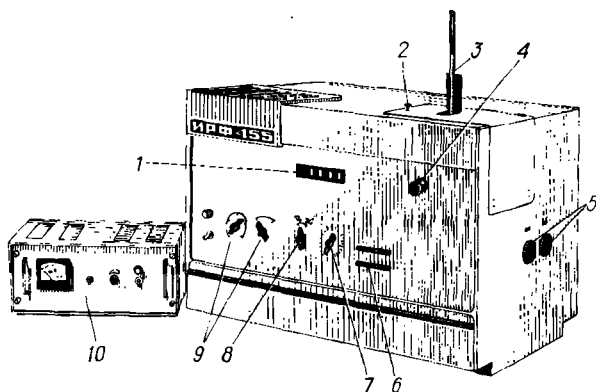


Рис. VIII.15. Лабораторный рефрактометр ИРФ-455 с автоматизированным измерением углов;

1 — цифровой индикатор; 2 — крышка кюветной части; 3 — термометр; 4 — окуляр для визуального контроля установки призм; 5 — маховики ручного наведения; 6 — кнопки включения автоматического наведения и регистрации; 7 — рукоятка смены светофильтров; 8 — рукоятка смены конденсора и коллиматора; 9 — переключатель источников излучения; 10 — блок питания.

воляют достичь точности определения n до $2 \cdot 10^{-5}$, а дисперсии — $1 \cdot 10^{-5}$ (в области $\lambda = 0,365 \div 1,0$ мкм; точность измерений в области $\lambda > 1$ мкм $\pm 5 \cdot 10^{-5}$).

Глава девятая. РЕФРАКТОМЕТРЫ ТИПА АББЕ

1. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ

Созданный более ста лет тому назад этот тип рефрактометров, благодаря остроумным конструктивным решениям, предельно упрощающим технику измерений, открыл возможность широкого применения рефрактометрии и до сих пор остается наиболее распространенным [1].

Особенности рефрактометров Аббе* заключаются в устройстве измерительной призмы, наличии дополнительной, так называемой осветительной призмы, использовании для измерений «белого» (дневного или искусственного) 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 вспомогательную призму свет поступает в жидкость, преломляется 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.^{3*}

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.

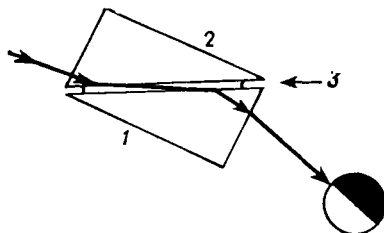
Измерительная и осветительная призмы вмонтированы в полые металлические рубашки (камеры), по которым может циркулировать термостатирующая вода. Наружные поверхности камер, соприкасающиеся при работе с измеряемой жидкостью, имеют анти-

* *Abbe E.* — *Gesammelte Abhandlungen*, Jena, 1906, Bd. 2, S. 124—163.

** С целью расширения пределов измерений и повышения устойчивости к действию химических реагентов было рекомендовано применение в призмных блоках Аббе специальных сортов сильнопреломляющих бесцветных стекол и комплектация приборов сменными блоками.

^{3*} О величине возникающих из-за этого «эффекта экранирования» ошибок см. [2, 3].

Рис. IX.1. Схема призм рефрактометра Аббе:
1 — измерительная призма; 2 — осветительная призма; 3 — слой исследуемой жидкости.



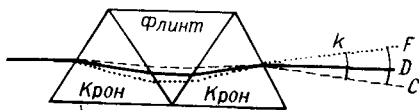
коррозионное покрытие (никелевое, золотое или палладиевое). Камеры соединены шарниром и образуют вместе призмный блок — важнейшую деталь рефрактометров Аббе. Призмный блок Аббе представляет собой остроумную конструкцию, обеспечивающую точные изменения и надежное термостатирование при весьма малых количествах 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.

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.

Рис. IX.2. Призма Амичи.



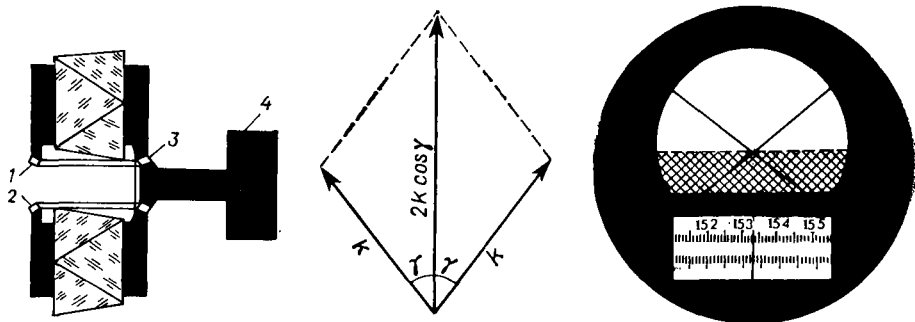


Рис. IX.3. Схема устройства компенсатора дисперсии:

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.

Рис. IX.5. Поле зрения окуляра рефрактометра ИРФ-454А.

Компенсатор дисперсии универсальных рефрактометров Аббе состоит из двух 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. 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 призм 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 призм компенсатора его угловая дисперсия $\Delta\beta$ дважды пройдет через одно 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 рефрактометра Аббе градуируется непосредственно в значениях показателя преломления n_D . Необходимость каких-либо вычислений поэтому отпадает, и вся процедура измерений занимает несколько минут. В современных моделях шкала проектируется в поле зрения трубы и видна одновременно с граничной линией полного внутреннего отражения (рис. IX.5).

Примером наиболее совершенной конструкции приборов такого типа может служить рефрактометр ИРФ-454 (рис. IX.6) [4]. Оптическая схема этого рефрактометра (рис. IX.7) характеризуется жестко фиксированным положением измерительной призмы и зри-

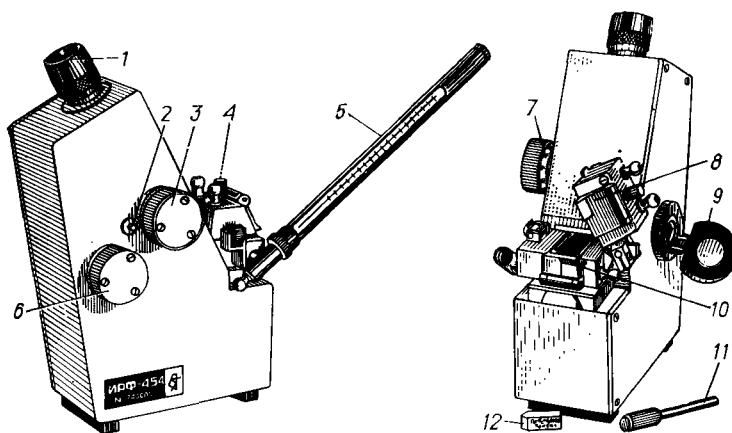


Рис. IX.6. Рефрактометр ИРФ-454:

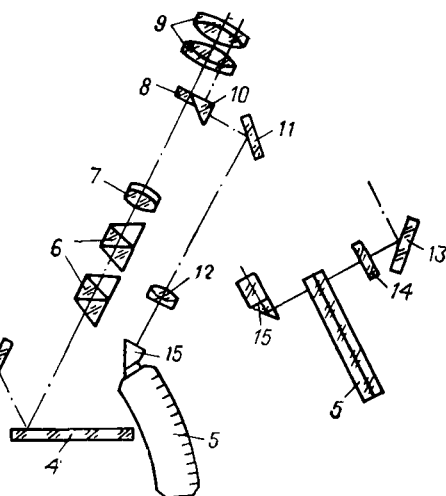
1 — окуляр; 2 — заглушка юстировочного приспособления; 3 — маховичок компенсатора; 4 — рукоятка камеры осветительной призмы; 5 — термометр; 6 — маховичок поворота шкалы; 7 — шкала компенсатора; 8 — заслонка окна осветительной призмы; 9 — зеркало подсветки; 10 — заслонка-зеркало измерительной призмы; 11 — юстировочный ключ; 12 — юстировочная пластина.

тельной трубы, так что наводка визирного креста на граничную линию и измерение угла выхода лучей осуществляется поворотом вспомогательного зеркала 4 и связанной с ним шкалы 5 с помощью маховичка 2 (рис. IX.6). Такая схема расположения основных узлов очень удобна для работы и с жидкими и с твердыми образцами.

Рефрактометр ИРФ-454 выпускается в двух вариантах. Модель А имеет два сменных призмных блока, охватывающих диа-

Рис. IX.7. Оптическая схема рефрактометра ИРФ-454:

1 — заслонка-зеркало измерительной призмы; 2 — измерительная призма; 3 — осветительная призма; 4 — поворотное зеркало; 5 — шкала показателей преломления; 6 — призмы компенсатора; 7 — объектив зрительной трубы; 8 — визирная сетка; 9 — окуляр; 10 — отражательная призма; 11 — зеркало; 12 — объектив отсчетного устройства; 13 — зеркало подсветки шкалы; 14 — светофильтр; 15 — отражательная призма.



пазоны n_D от 1,2 до 1,7 и от 1,6 до 2,0 (и соответственно — две шкалы). Замена призмённых блоков не требует специальной квалификации и производится самим экспериментатором. На этой модели оказывается возможным измерение не только слабопреломляющих фторорганических соединений, но и применяемых в иммерсионном методе жидкостей с очень высокими показателями преломления (см. гл. XIV), а также почти всех оптических материалов. Модель Б имеет только один призмённый блок и шкалу n_D от 1,2 до 1,7. Более старые модификации рефрактометра Аббе имели диапазон шкалы от 1,3 до 1,7. Удобство работы на рефрактометрах этого типа, большой диапазон измеряемых показателей преломления, малый расход исследуемых жидкостей и быстрота измерений при достаточно высокой точности — до $(1-2) \cdot 10^{-4}$ — обеспечили рефрактометрам Аббе очень широкое распространение.

Из недостатков этого типа рефрактометров можно отметить невысокую точность измерений дисперсии (см. далее п. 6), неудобство работы с очень летучими жидкостями и необходимость всесторонней проверки компенсатора и шкалы для обеспечения указанной выше точности измерений.

2. ТЕХНИКА РАБОТЫ С ЖИДКОСТЯМИ

Рефрактометр устанавливают перед окном или 40—60-ваттной электрической лампой так, чтобы свет падал на входную грань осветительной призмы.*

Работа с жидкостями, как правило, требует 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.

Рукояткой 4 (рис. IX.6) открывают призмённый блок и на горизонтальную грань измерительной призмы наносят 1—2 капли исследуемой жидкости с помощью пипетки, *не касаясь* кончиком ее полированной поверхности стекла. Закрывают блок и, вращая маховичок 6, наводят трубу на границу света и тени.** Поворотом зеркала 9 добиваются наилучшей освещенности шкалы и устанавливают окуляр на отчетливую видимость визирного креста и шкалы. Затем, вращая маховичок компенсатора 3, добиваются уничтожения окраски граничной линии. Маховичком точно устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей и производят отсчет по шкале n_D . Цена наименьшего деления шкалы n_D составляет 0,001.^{3*} Четвертый знак (десятичные доли) оцениваются на глаз по положению визирного штриха, причем опыт-

* Некоторые модели имеют автономное освещение, и с ним можно работать в затемненном помещении.

** Если поле зрения остается темным при всех положениях шкалы, то это указывает на плохое заполнение пространства между призмами измеряемой жидкостью и последнюю надо ввести вновь.

^{3*} У некоторых современных моделей — 0,0005.

ный 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 измерять показатели преломления полупрозрачных и темноокрашенных образцов, работая в отраженном свете. Для этого свет направляют не в осветительную призму, а в окно измерительной призмы, отклонив заслонку 10 (рис. IX.6). При работе в отраженном свете контраст между светлой и темной частью поля зрения гораздо меньше и видимость границы хуже. Значительного улучшения контраста можно достигнуть, применяя поляризованный свет (см. п. 5).

Исследование легкоокисляющихся 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 [5].

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 призмного блока пробковыми пластинами и установка рефрактометра по эталонам с известными n_D' (гексадекан, *цис*-декалин). Термостатирование в этом случае осуществляется пропусканием через рубашки призм водяного пара [7].

Если необходимо работать при температурах, которые значительно ниже комнатной, то следует принять меры против запотевания входного и особенно выходного окон призмного блока (в старых моделях). Для этого окна прикрываются покровными стек-

* Некоторые модели допускают нагревание призм до 200°C (при одновременном охлаждении корпуса). Имеется сообщение о специальном приборе, работающем до 380°C [6].

лами (от микроскопа), укрепляемыми вазелином на стенках камер. Под стекла кладут крупинки хлористого кальция, а снаружи стекла смачивают спиртом.

При температурах до -60°C удобнее всего работать с циркуляционными термостатами, имеющими внешние «аккумуляторы холода». При еще более низких температурах (до -120°C) в рубашки призм, снабженные дополнительной толстой термоизоляцией, подается сухой сжатый воздух, охлажденный жидким воздухом [8].

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 , то к отсчету 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 $15-25^{\circ}\text{C}$, пренебрегая температурными поправками в шкале n_D . При температурах $5-15^{\circ}\text{C}$ отсчет по шкале надо уменьшить на $1 \cdot 10^{-4}$, а при температурах $25-35^{\circ}\text{C}$ — 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.

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 температурную поправку, приводя ненаправленные значения n_D^t . Во всяком случае, следует указать, вносилась ли температурная поправка и каким именно способом.

4. РАБОТА С МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ ЖИДКОСТЕЙ

Объем жидкости, необходимый для измерений на обычном рефрактометре Аббе (около 0,05 мл), 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 мм^3) можно достиг-

* 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 $0,87 \approx \sin \alpha$.

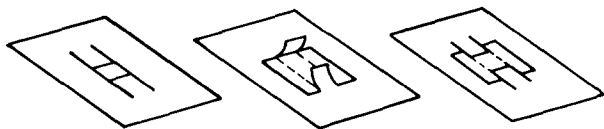


Рис. IX.8. Изготовление вкладыша для работы с малыми количествами жидкостей.

нуть применением специального вкладыша из металлической фольги с окном из папиросной бумаги. На рис. IX.8 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 прореза длиной 5 мм на расстоянии 2 мм. Вырезают прямоугольник длиной 3 мм, а остающиеся концы отгибают, затем вставляют кусочек папиросной бумаги 3×4 мм и закрепляют его, прижимая концы фольги вниз. Затем полученный вкладыш спрессовывают до абсолютной гладкости.

Для измерений на середину нижней (осветительной) призмы наносят микрокаплю образца, покрывают ее вкладышем и закрывают блок. Освещенность поля зрения при работе с вкладышем уменьшается, но все же ее достаточно для измерений. После измерений вкладыш вынимают и промывают эфиром.

Предлагалось также для сокращения расхода жидкости уменьшать зазор между призмами путем переполировки [9].

5. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ПЛАСТИКОВ

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 10×20 мм, а толщина не менее 1 мм*. Вторая (меньшая) грань образца, перпендикулярная к первой, может быть и неполированной. При помощи капли бромнафталина (или другой сильнопреломляющей жидкости) укрепляют 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. Ахроматизация границы, установка на нее креста и отсчеты производятся совершенно так же, как при работе с жидкостями. Измерения ведут при комнатной температуре, без термостатирования.

* Возможна работа и с неполированными образцами, но тогда надо подбирать контактную жидкость с показателем преломления, близким к образцу [10].

Для работы в отраженном свете твердый образец может иметь только одну плоскую грань. Свет направляют тогда через специальное окно измерительной призмы. К работе в отраженном свете 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 плоско-параллельной 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 бромфталина или другой контактной жидкости) и производят измерения в отраженном свете.

Для многих смол с $n_D < 1,51 \div 1,52$ в качестве вспомогательных пластинок можно использовать обычные покровные стекла от микроскопов. Чтобы устранить возможную ошибку из-за нестрогой параллельности пластинки, надо сделать два отсчета n_D , повернув после первого отсчета пластинку на 180° .

Полужидкие и легко размягчающиеся материалы можно нанести непосредственно на измерительную призму. Мягкие образцы каучука приводят в оптический контакт с призмой, просто прижимая их рукой; более твердые каучуки предварительно вальцуют. Во время работы 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.

Измерения с установленным над окуляром рефрактометра поляроидным анализатором могут служить источником ценной информации о степени кристалличности и анизотропии тонких полимерных пленок, которые помещают между призмами, обеспечив контакт с ними каплями иммерсионной жидкости, смачивающей полимер. Техника этих исследований подробно описана в работе [167] (в гл. II).

* Т. е. с плоскостью, перпендикулярной к преломляющему ребру.

** Удобен анализатор от поляризационного микроскопа.

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 [11].

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 (VIII.3) — (VIII.5):

$$\Delta\beta = \frac{\Delta n \cos \beta' - \Delta N \sin \alpha}{\cos \beta \cos \varphi} \quad (\text{IX.4})$$

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.4) относительно Δn , получим:

$$\Delta n = \frac{\cos \beta \cos \varphi}{\cos \beta'} \Delta\beta + \frac{\sin \alpha}{\cos \beta'} \Delta N \quad (\text{IX.5})$$

Вводя обозначения

$$\frac{\cos \alpha}{\cos \beta'} \Delta N = A \text{ и } \frac{\cos \beta \cos \varphi}{\cos \beta'} = B' \quad (\text{IX.6})$$

можно написать:

$$\Delta n = A + B' \Delta\beta \quad (\text{IX.7})$$

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) — (VII.5). Прделав 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:

$$\Delta n = A + 2kB' \cos \gamma \quad (\text{IX.11})$$

* Подробный вывод имеется в статье Додда [12].

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 (7 на рис. IX.6) 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.

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 легок 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. 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.6) 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 значения 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.

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;

* В отечественных и немецких приборах с равномерной шкалой компенсатора значения σ положительны для отсчетов по шкале $Z > 30$ и отрицательны при $Z < 30$. У некоторых рефрактометров фирмы Хильгер шкала компенсатора имеет неравномерные деления, пропорциональные σ , с указанием их знака.

** При правильной установке шкалы компенсатора показания ее должны быть для обоих положений компенсации совершенно одинаковы; часто, однако, наблюдается некоторое расхождение.

2) субъективные ошибки, зависящие от особенности 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 совпадают не только друг с другом, но и 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 до нескольких десятков процентов. Впрочем, столь значительные инструментальные ошибки, по-видимому, встречаются очень 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 нескольких 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 получают 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 электрической лампы, 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 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 цветным зрением).

Наблюдатель должен определить для каких-либо образцов средние значения показаний шкалы компенсатора Z в соответствии с описанной 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 компенсатора 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 (одни и те 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, приложения).

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 про-

центов), то рефрактометр для измерений дисперсии следует специально калибровать [12]. При необходимости калибровать компенсатор для дисперсионметрического анализа углеводородных смесей лучше воспользоваться способом калибровки по эталонным углеводородным смесям [13].

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 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 в 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 [14] составил подробные таблицы этих поправок для измерения дисперсии без применения компенсатора 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 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 необходимо 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 во-

* Можно также выключить компенсатор из оптической схемы прибора, установив его на нулевую угловую дисперсию ($Z=30$).

** О погрешностях, связанных с компенсатором, см. [15].

3* Т. е. имеют форму усеченной пирамиды и отклоняют лучи в плоскости, параллельной их преломляющим ребрам.

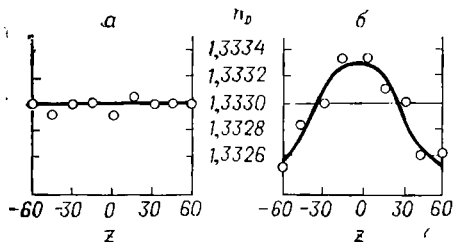


Рис. IX.9. Проверка компенсатора дисперсии в натриевом свете:

а — хороший компенсатор; *б* — плохой компенсатор.

ды при нескольких положениях компенсатора, например устанавливая шкалу компенсатора последовательно на 0, 15, 30, 45, 60, —45, —30, —15*.

Если призмы компенсатора из-

готовлены 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 будет иметь синусоидальную форму (рис. IX.9, б). Пользуясь этой кривой, можно внести поправку на отклонение желтых лучей компенсатором при работе с «белым» светом. Однако если есть возможность постоянно пользоваться 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 измерений же твердых тел, когда осветительной призмой не пользуются, наблюдается строго скользящий луч. Вследствие этого рефрактометр Аббе с упомянутым дефектом осветительной призмы будет давать несколько различающиеся 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 надо все операции производить при тщательном термостатировании и стандартной температуре.

Чтобы юстировать 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 отверточки). Для этого вставляют ключ в гнездо на корпусе зрительной трубы и осторожно вращают его до совмещения перекрестья с граничной линией.

* Показания одной половины шкалы компенсатора условно считают положительными, а другой — отрицательными.

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 табличку (или график) поправок.

Если рефрактометр имеет плохой компенсатор, то надо также учитывать упомянутую выше поправку на отклонение желтых лучей компенсатором.

В. НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ВАРИАНТЫ РЕФРАКТОМЕТРА АББЕ

Рефрактометры Аббе выпускаются многими предприятиями в различных странах с теми или иными конструктивными вариациями.

Рефрактометр завода Цейсс в Иене, изображенный на рис. IX.10 (модель G), имеет стеклянную шкалу с делениями в показателях преломления и процентах сухого вещества, расположенную в защитном кожухе и жестко связанную с призмным блоком, вращающимся около горизонтальной оси. Шкала рассматривается через отсчетную трубу, расположенную на одном уровне со зрительной трубой, так что наблюдение можно вести обоими глазами одновременно через обе трубы. Призмный блок съемный; снимать и устанавливать его может сам экспериментатор, что упрощает ре-

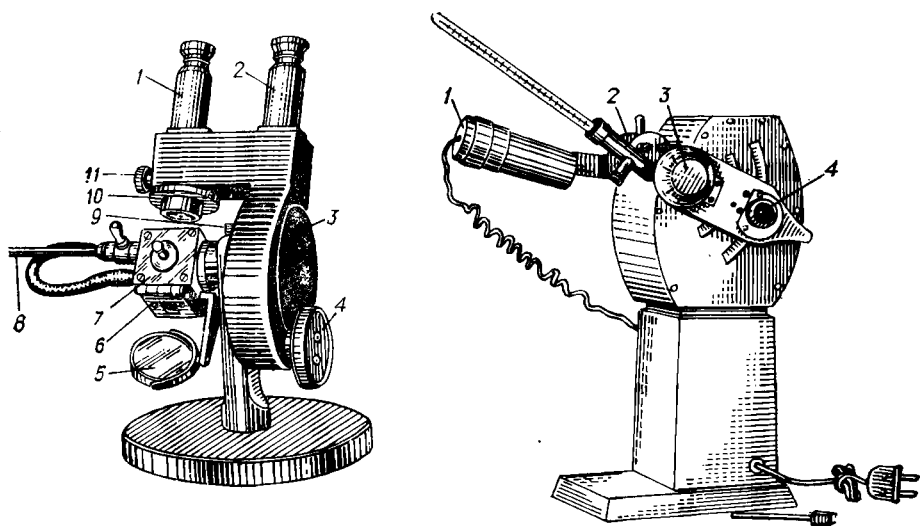


Рис. IX.10. Рефрактометр Аббе народного предприятия Цейсс в Иене (модель G):

1 — зрительная труба; 2 — отсчетная труба; 3 — кожух шкалы; 4 — винт поворота призмного блока и шкалы; 5 — зеркало; 6 — призмный блок; 7 — крышка окна для работы в отраженном свете; 8 — термометр; 9 — зеркальце подсветки шкалы; 10 — барабан компенсатора; 11 — винт компенсатора.

Рис. IX.11. Рефрактометр УРЛ:

1 — осветитель; 2 — призмный блок; 3 — барабан и шкала компенсатора; 4 — окуляр.

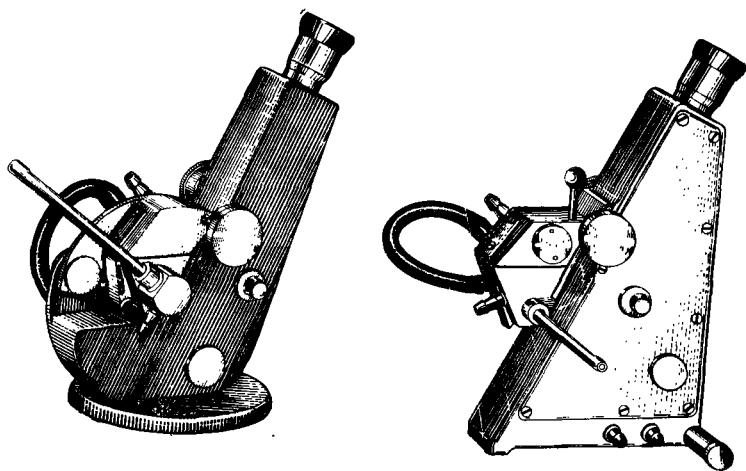


Рис. IX.12. Модели рефрактометра Аббе фирмы Оптон.

монтаж и замену призм, пришедших в негодность. Вместо обычного призмennого 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.

Рефрактометр, аналогичный модели G (но без сменных и проточных призмennых блоков), выпускался под маркой РДУ. Последняя модель этого завода — универсальный лабораторный рефрактометр УРЛ (рис. IX.11) — выпускается в трех модификациях. Первая из них соответствует по диапазонам и точности измерений рефрактометру ИРФ-454Б, но имеет автономное освещение и дополнительную шкалу концентрации сухих веществ по сахарозе (до 95%). Вторая модификация предназначена для измерения сильнопреломляющих веществ (интервал шкалы n_D от 1,65 до 2,1), а третья представляет собой специализированный рефрактометр для анализа молочных продуктов со шкалами процентного содержания белка и сухого обезжиренного молока (до 33 и 38%).

Одной из лучших современных модификаций рефрактометра Аббе является модель фирмы Оптон (рис. IX.12). Прибор выпускается в двух вариантах: модель А — для лабораторных исследований при температурах до 80 °С, модель В — для производственных условий в холодных или жарких помещениях с повышенной влажностью. Призмennый блок последней модели можно нагревать до 140 °С, а с веществами, не действующими на цемент, — приблизительно до 200 °С. Эта модель имеет автономное освещение, позволяющее работать при затемнении. Кроме шкалы показателей преломления имеется шкала содержания сахарозы в водных раство-

рах (от 0 до 95%). Стандартные измерительные призмы для интервала $n_D=1,3\div 1,71$ сменные, и рефрактометры могут быть доукомплектованы дополнительными призмами для слабопреломляющих ($n_D=1,2\div 1,56$) 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.

В последнее время наблюдается тенденция к выпуску рефрактометров Аббе с цифровыми индикаторами на светодиодах, освобождающими от необходимости визуальной интерполяции по шкале и применения ртутных термометров (рис. IX.13).

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, молочной, жировой 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 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 более 50 лет выпускалась 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). 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, однако, 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 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

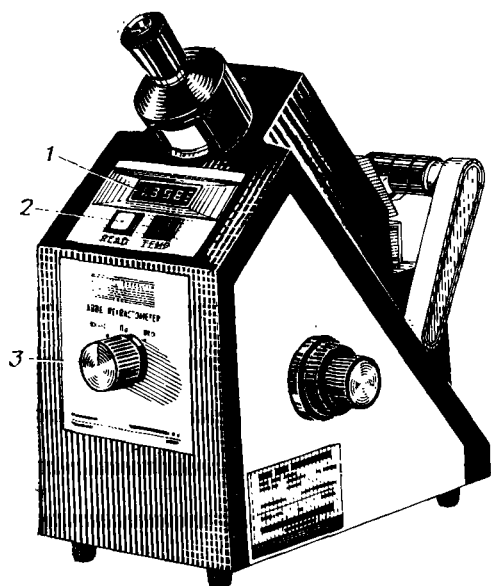


Рис. 1X.13. Рефрактометр Аббе с цифровой индикацией показаний шкал (American Optical Corporation):

1 — экран цифрового индикатора; 2 — кнопка отсчета по шкале; 3 — переключатель шкал (n_D , градусы Брикса и градусы Брикса с поправкой на температуру).

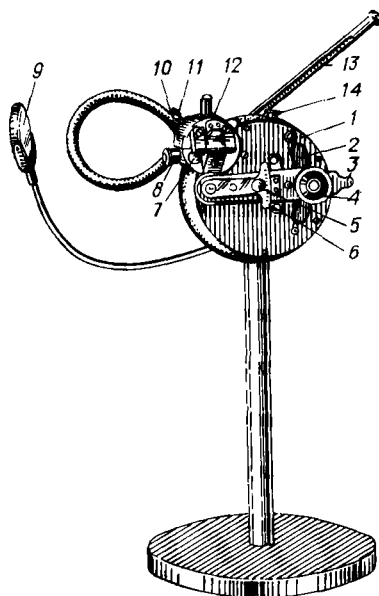


Рис. 1X.14. Рефрактометр для пищевых продуктов:

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; 12 — камера осветительной призмы; 13 — термометр; 14 — пробка отверстия для юстировки.

образцов с не очень высокой дисперсией (относительная дисперсия ω_{FCD} не более 30—32). Таким образом, хотя показатели преломления некоторых веществ (например, бензола) 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 продольной прорези в передней крышке корпуса. В прорези укреплена стеклянная шкала показателей преломления n_D . Цена деления этой шкалы равна 0,001, десятипятые доли могут быть отсчитаны на глаз. Справа от шкалы n_D располагается дополнительная шкала — «процент сухих веществ» — с делениями от 0 до 95% и ценой наименьшего деления 0,2% при содержании сухих веществ до 50% и 0,1% — свыше 50%. Показания этой шкалы 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 «процент сухих веществ»), указываемых визирными штрихами.

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 отпиливающейся 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 часто имели плохо сделанные компенсаторы, что могло 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 описанной выше проверкой компенсатора в желтом свете и составлением графика поправок.

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.

Для использования в аптечных, медицинских и сельскохозяйственных лабораториях выпускается портативный рефрактометр ИРФ-456 — самый легкий и малогабаритный прибор этого типа (рис. IX.16). Диапазон шкалы (1,3—1,5) достаточен для исследования водных растворов различных веществ, фармацевтических и медицинских препаратов и пищевых продуктов. Предназначенный для работы в полевых условиях и небольших лабораториях, он устанавливается на крышке футляра, служащего основанием прибора. Термостатирование при-

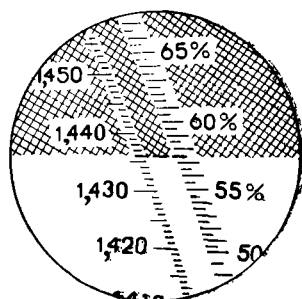


Рис. IX.15. Поле зрения окуляра пищевого рефрактометра.

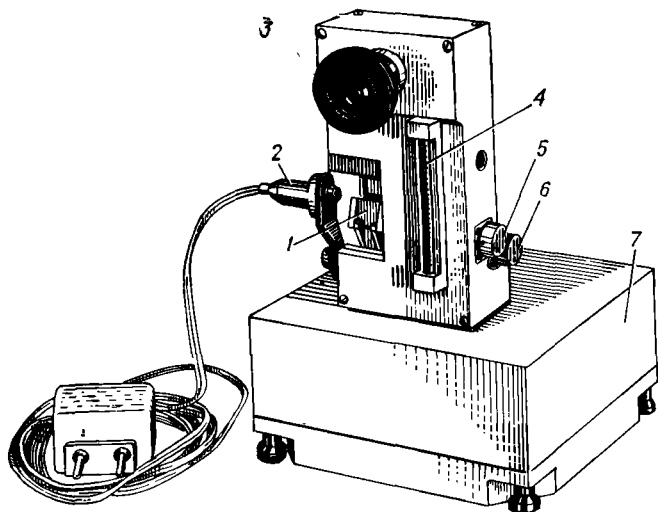


Рис. IX.16. Портативный рефрактометр ИРФ-456:

1 — призмный блок; 2 — съемный осветитель; 3 — окуляр; 4 — термометр; 5 — барабан компенсатора; 6 — наводка шкалы; 7 — футляр-подставка.

зменного блока не предусмотрено, но имеется термометр для внесения поправок на отклонение температуры от стандартной. Компенсатор состоит из одной призмы Амичи, а погрешности измерения показателя преломления не превышают $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ [17].

К числу специализированных рефрактометров типа Аббе относится и рефрактометрический анализатор молока АМ-2, созданный на базе РПЛ-3. Он имеет кроме шкалы $n_D = 1,32 \div 1,37$ механически связанную с угломерным устройством двойную кольцевую шкалу, показывающую процент сухих обезжиренных веществ (суммы 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 [16].

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.

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. Не-

равномерность 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 измерение ведется 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 показателя преломления 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 точнее 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.

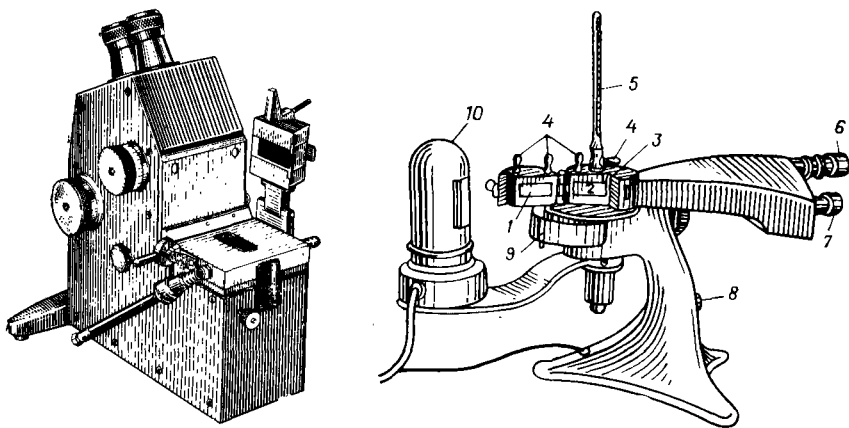


Рис. IX.17. Рефрактометр Аббе-60 фирмы Биллингем — Стенли.

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 — дула 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 получили вскоре широкое признание. В настоящее время рефрактометры предельного угла, не имеющие механических угломерных устройств — наиболее распространенный тип рефрактометров, применяемых в промышленных, сельскохозяйственных и медицинских 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) — 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.**

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 соблюдать условие наблюдения предельного луча, и граница светотени получается более резкой, что способствует повышению точности измерений.

Измерительная призма укрепляется непосредственно на нижнем конце зрительной трубы. Положение предельного луча опре-

* *Abbe E.* — *Jenaische Z. Naturwiss.*, 1874, Bd. 8, S. 96.

** *Hansen G.* — *Zeiss-Nachrichten*, 1944, 5. Folge S. 1—30 (погружной рефрактометр Цейсса, его устройство и история развития).

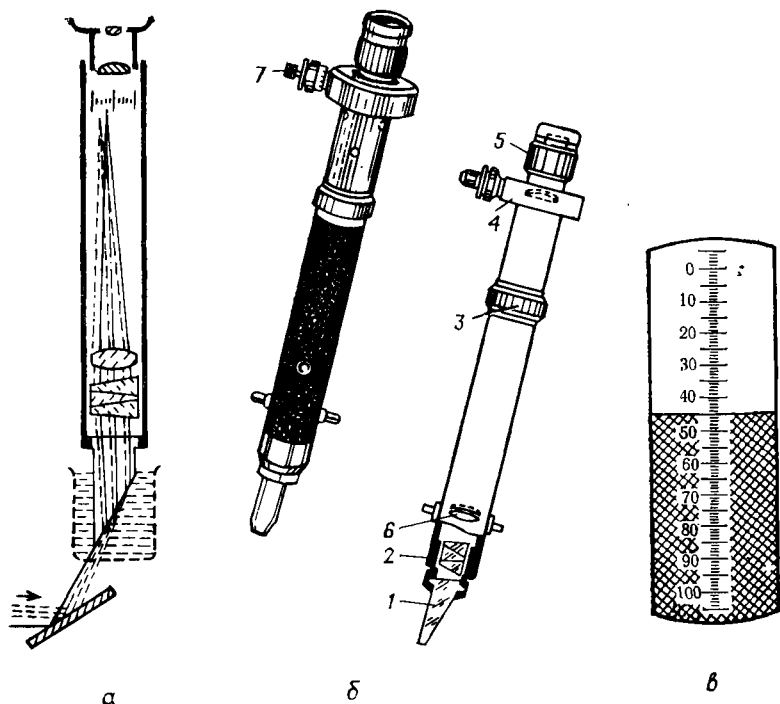


Рис. X.1. Погружной рефрактометр:

а — схема действия; *б* — внешний вид и основные детали (1 — призма; 2 — компенсатор; 3 — кольцо компенсатора; 4 — шкала; 5 — окуляр; 6 — объектив; 7 — барабан микрометрического винта); *в* — поле зрения трубы.

деляется при помощи стеклянной шкалы, расположенной в фокальной поверхности объектива трубы и наблюдаемой в окуляр одновременно с граничной линией (рис. X.1,в). Шкала равномерная и имеет 110 делений. Для приведения к правильным показаниям и точной оценки десятых долей деления шкала может перемещаться на небольшие расстояния специальным микрометрическим винтом (рис. X.2). Винт снабжен отсчетным барабанчиком с десятью делениями, каждое из которых соответствует 0,1 деления шкалы.

Измерения ведутся в белом свете. Для устранения цветной каймки у граничной линии имеется компенсатор, состоящий из одной призмы Амиши с угловой дисперсией $45'$. Расположенным на корпусе трубы кольцом 3 (рис. X.1,б) 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 ограниченными интервалами 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

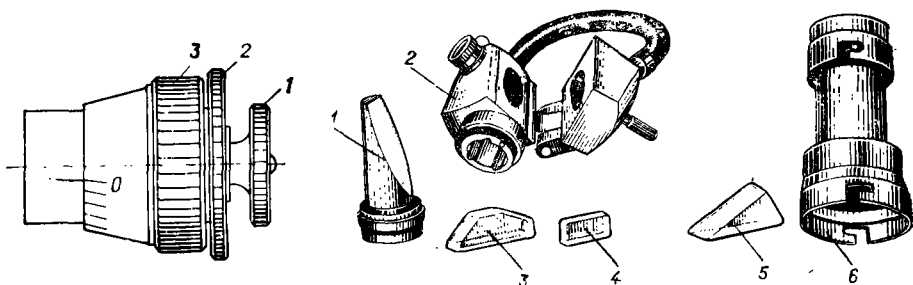


Рис. X.2. Микрометрический винт шкалы погружного рефрактометра:
1 — зажимной винт; 2 — установочная шайба; 3 — отсчетный барабан.

Рис. X.3. Призмы к погружному рефрактометру:

1 — сменная погружная призма; 2 — сменный призмный блок с термостатирующими рубашками; 3 — юстировочная призма; 4 — юстировочная пластинка; 5, 6 — вспомогательная призма и насадка для работы с малыми количествами жидкостей.

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 удается. В таких случаях приходится прибегать к освещению натриевой лампой.

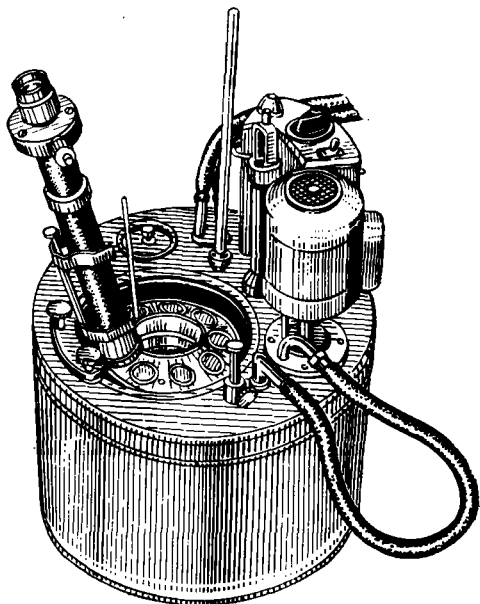
Для работы с несколькими каплями жидкостей прилагаются насадки, надеваемые на измерительную призму (рис. X.3).

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. 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 рабочая температура для погружных рефрактометров принята равной 17,5°C. Если рабочая температура сильно отличается от комнатной, то в открытых стаканчиках возможны градиенты температуры

Рис. X.4. Установка погружного рефрактометра на термостате.

направлении к поверхности испарения, приводящие к снижению четкости границы и точности измерений.

Более надежное термостатирование достигается установкой погружных рефрактометров и стаканчиков с пробями непосредственно на термостатах (рис. X.4). Современные погружные рефрактометры комплектуются десятью дополнительными призмами, соответствующими по интервалам измеряемых показателей преломления погружным призмам, но вмонтированными в сменные термостатируемые блоки



вместе с осветительными призмами (рис. X.3). Такие призмённые блоки вполне аналогичны блокам рефрактометра Аббе и позволяют работать с малыми количествами летучих жидкостей в более широких диапазонах температур (до 50 °C). Они устанавливаются вместо погружных призм (рис. X.5) или присоединяются к зрительной трубе рефрактометра через адаптор (рис. X.6). Последняя установка обеспечивает горизонтальное положение входной грани при удобном для измерений наклоне трубы. Призмённые блоки с рубашками подключаются к циркуляционным термостатам, как рефрактометры Аббе.

Проверка правильности установки прибора. Первые призмы погружных рефрактометров проверяют по дистиллированной воде. Опустив рефрактометр в стаканчик с дистиллированной водой, находящийся в термостате, регулируют положение зеркала до получения контрастной границы в поле зрения. Радужную окраску границы устраняют, вращая кольцо компенсатора. Отсчетный барабан 3 (рис. X.2) уста-

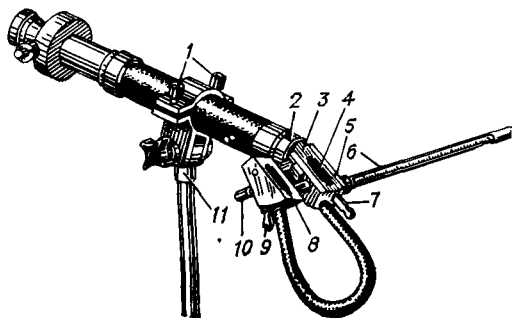


Рис. X.5. Рефрактометр с термостатируемым призмённым блоком на штативе:

1 — зажимные 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.

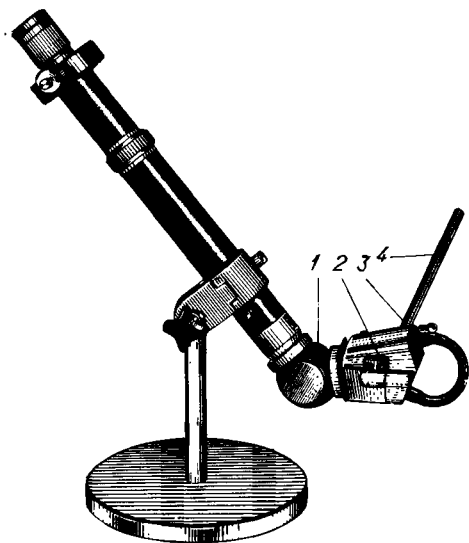


Рис. X.6. Рефрактометр фирмы Оптон с присоединенным через адаптор призмным блоком:

1 — адаптор; 2 — камера измерительной призмы; 3 — камера осветительной призмы; 4 — термометр.

навливают на нуль. Затем выжидают 10—15 мин, пока вода не примет температуру бани, и наблюдают положение границы. В правильно установленном приборе граница должна точно совпасть с 15-м делением шкалы при температуре 17,5°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. На-

конец, 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.

Если при измерениях граничная линия располагается между делениями шкалы, то ее совмещают с ближайшим меньшим делением, вращая отсчетный барабан 7 (рис. X.1). Показания шкалы 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.7 модель проточной кюветы требует для полной замены пробы 10 мл измеряемой жидкости [1].

* Интервалы шкал для второй и третьей призм выходят за пределы показателей преломления стеклянных юстировочных пластинок, поэтому для их установки применяются специальные юстировочные призмы.

Рис. X.7. Погружной рефрактометр Цейсса с проточной кюветой:

1 — проточная кювета; 2 — ввод исследуемой жидкости; 3 — окно кюветы; 4 — патрубки для термостатирующей воды; 5 — термометр.

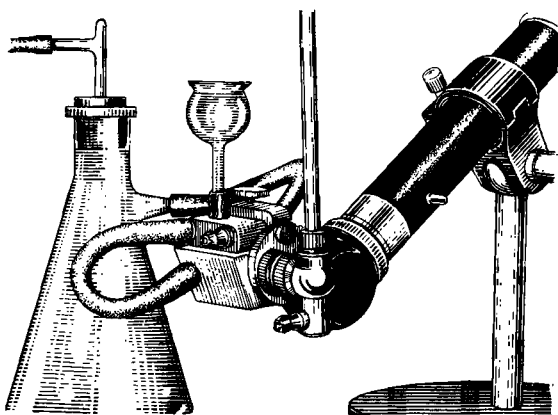
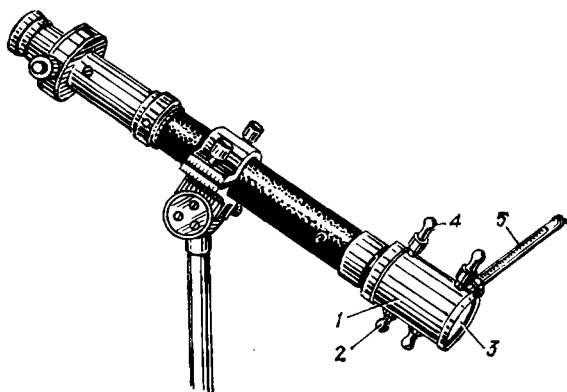


Рис. X.8. Проточная кювета к рефрактометру фирмы Оптон.

Значительно меньший объем (1 мл) имеют проточные кюветы, устанавливаемые вместо осветительных призм термостатируемых призмных блоков (рис. X.8). 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, [С5]).

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 рефрактометров с одним несменяемым призмённым блоком. Внешне такие приборы мало отличаются от установленных на штативе погружных рефрактометров с термостатируемыми призмёнными блоками (ср. рис. X. 5 и X.6). Для освещения служит дневной свет или электролампа. Компенсатор дисперсии состоит из одной призмы Амичи, поворачиваемой с помощью кольца, установленного на корпусе зрительной трубы.

Положение предельного луча определяется равномерной стеклянной шкалой и микрометрическим винтом такой же конструкции, как и в погружном рефрактометре. Иногда вместо механического окуляр-микрометра между объективом и окуляром зрительной трубы установлена наклонная плоскопараллельная пластинка, вращаемая круговым лимбом с десятью делениями, соответствующими 0,1 деления шкалы.

Повышение точности измерений до нескольких единиц пятого десятичного знака достигается в этих приборах применением зрительных труб с большим увеличением, неподвижным соединением измерительной призмы с трубой, а также увеличением геометрических размеров призмы.

Дополнительные возможности повышения точности определения концентрации растворов могут быть реализованы переходом к дифференциальной схеме измерений, для чего входную грань измерительной призмы разделяют продольной канавкой на две равные части.* Поместив на одну половину входной грани растворитель, а на другую — анализируемый раствор, 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 измерений без термостатирования.

Благодаря близости температурных коэффициентов растворов и растворителей можно сравнивать их показатели преломления с точностью до нескольких единиц пятого знака при любых температурах в интервале 10—35 °С, не внося никаких температурных поправок. Упразднение термостатирования существенно упрощает эксплуатацию таких приборов и позволяет использовать их в небольших сельскохозяйственных лабораториях и непосредственно на заготовительных пунктах.

3. УПРОЩЕННЫЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Широкое применение рефрактометрических методов анализа для контроля технологических процессов сахарной, масложировой, спирто-водочной и пищевой промышленности, а также в сельском хозяйстве для контроля качества и зрелости плодов, овощей

* Shook G. A. — Ind. Eng. Chem., 1918, v. 10, p. 553.

ТАБЛИЦА X.1. Простейшие ручные рефрактометры

Название	Измеряемый интервал	
	показателя преломления	содержания сухих веществ, %
Полевой рефрактометр РП	1,333—1,381	0—30
Ручной сахарный рефрактометр Оптона:		
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**
Ручные рефрактометры Бауша и Ломба		
для низких показателей	1,333—1,442	0—60
для высоких показателей	1,400—1,503	40—85
удешевленные модели* ³²	1,333—1,385	0—32
62	1,378—1,446	28—62
82	1,410—1,495	45—82
92	1,437—1,523	58—92
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*
модель 10401 (TS Meter)	1,333—1,373	2,5—13*

* Может быть также использован для анализа фруктовых желе и мармелада.

** Вторая шкала в градусах Эхсле (1° Эхсле=0,2353% сухих веществ).

³² Объемное содержание этиленгликоля в смесях с водой, %.

⁴² Пониженной точности (деления шкалы через 2% сухих веществ, без термометра).

⁵² Содержание сухих веществ в плазме крови, %. Вторая шкала — плотность мочи.

⁶² Концентрация протеинов, г/100 мл. Вторая шкала — n_D .

и семян масличных растений привело к созданию многочисленных образцов упрощенных рефрактометров, вообще не имеющих подвижных деталей [2]. 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 («молочножировой» рефрактометр), для фруктовых и овощных пюре («томатный» рефрактометр), для проверки дугогасящей жидкости мощных электрических выключателей [3] и т. п. В табл. X.1 указаны некоторые модели таких приборов и охватываемые ими интервалы показателей преломления.

Каждый из перечисленных в табл. X.1 рефрактометров представляет собой измерительный блок Аббе, неподвижно соединенный со зрительной трубой, имеющей в фокальной плоскости окуля-

ра равномерную стеклянную шкалу. Визирной линией служит сама граница полного внутреннего отражения, наблюдаемая на фоне шкалы. Шкала градуируется в процентах сухих веществ по сахарозе, протсеинам или же в условных делениях, переводимых с помощью прилагаемых к прибору таблиц в значения показателей преломления. Подвижных компенсаторов дисперсии простейшие 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 призмы. Для учета влияния температуры некоторые модели имеют специальные термометры со шкалой температурных поправок применительно к продуктам, для которых предназначается данный рефрактометр.

Рассчитанные на применение в стационарных условиях, масляные рефрактометры вытеснены 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.

Интересна выпущенная Американской оптической компанией в начале 60-х гг. 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—38 °С. 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 [4]. Совершенная температурная самокомпенсация позволила

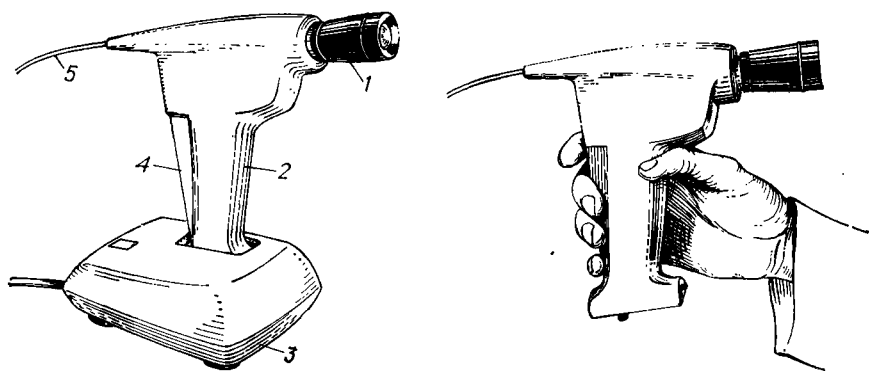


Рис. X.9. Ручной рефрактометр Американской оптической компании с пробоотборным устройством фирмы Гамильтон для анализа мочи:

1 — окуляр; 2 — рукоятка; 3 — подставка с подзарядным устройством осветителя; 4 — рычаг дозатора; 5 — трубка для отбора и слива пробы.

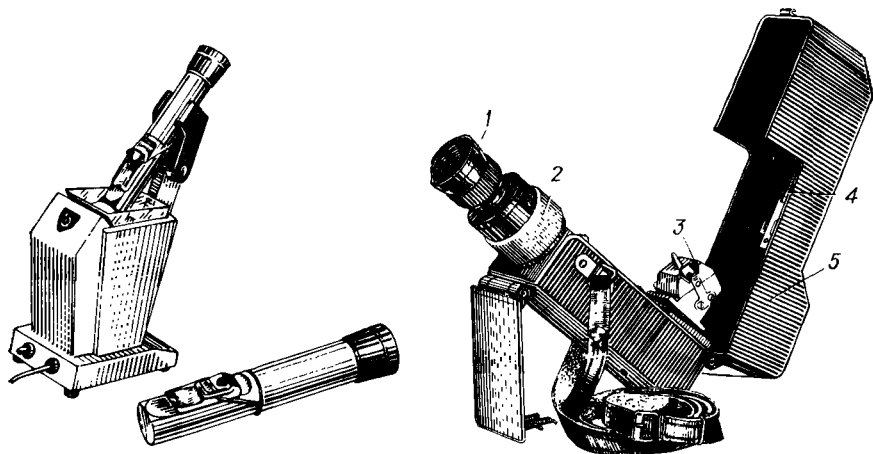


Рис. X.10. Рефрактометр Голдберга (модель 10402).

Рис. X.11. Шахтный рефрактометр ИРФ-460:

1 — окуляр; 2 — кольцо компенсатора; 3 — призмный блок; 4 — термометр; 5 — футляр.

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 протсина, плотности мочи и процента сухих веществ в сыворотке крови (модели 10400 и 10401).

Для серийных анализов такого рода особенно удобно соединение ручных рефрактометров с пробоотборным устройством, позволяющим простым нажатием рукоятки засасывать требуемое количество (несколько миллилитров) мочи, одновременно производить отсчет по шкале и сливать пробу для дальнейших испытаний (рис. X.9). Осветитель этого рефрактометра питается аккумулятором, подзаряжаемым от устройства, вмонтированного в подставку, на которой рефрактометр находится в нерабочее время. Модель 10402 (рефрактометр Голдберга) с двойной шкалой показателей преломления и разности $(n - n_{H_2O}) \cdot 10^4$ может служить 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 погружной, а специальный штатив с осветителем делает работу с этим прибором очень удобной в обычных лабораторных условиях (рис. X.10).

Ручные рефрактометры, предназначенные для оценки качества и зрелости плодов и овощей в полевых условиях, комплектуются вспомогательным инструментом: щупом для взятия проб мякоти плодов и прессиком для отжатия сока. Они имеют точность отсче-

та по шкале до 0,1% сухих веществ и могут применяться также для определения концентрации сахарных растворов, фруктовых или овощных пюре и соков непосредственно у рабочего места или у места их продажи.

Одним из новых приложений рефрактометрии является контроль концентрации водных эмульсий, применяемых в качестве гидравлических жидкостей в горном деле. Содержание масла в эмульсиях является линейной функцией их показателя преломления, и для выполнения анализов в подземных условиях был разработан специальный ручной шахтный рефрактометр ИРФ-460 (рис. X.11) [5]. Прибор имеет двойную шкалу (показатель преломления от 1,33 до 1,35 и концентрация эмульсии с ценой деления 0,25%) и уменьшенный зазор между призмами (менее 0,05 мм), обеспечивающий удовлетворительную резкость границы светотени при работе с мутными жидкостями. Для освещения в подземных условиях используется шахтный головной аккумуляторный светильник.

Глава одиннадцатая. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

1. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РЕФРАКТОМЕТРИИ

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 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

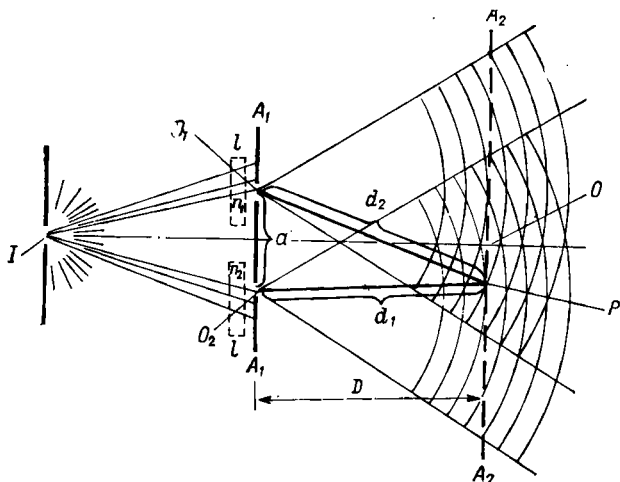


Рис. XI.1. Дифракция и интерференция света, проходящего через два малых отверстия в экране:

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 — полюсная точка плоскости A_2 . Пунктиром изображены два прозрачных тела толщины l , имеющие показатели преломления n_1 и n_2 .

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

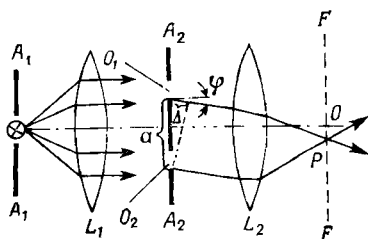


Рис. XI.2. Дифракция Фраунгофера на двух щелях:

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.

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 этой формуле, точность (и чувствительность интерференционных определений разности показателей 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 лучи 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

* Обреимов И. В. — Труды Гос. оптич. ин-та, 1919, т. 1, вып. 1.

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, полученной в условиях френелевой дифракции, большой яркостью полос. Расстояние между соседними полосами b (как и в случае дифракции Френеля) обратно пропорционально расстоянию a между щелями и прямо пропорционально длине волны.

$$b = f \lambda / a \quad (\text{XI.4})$$

где f — фокусное расстояние объектива L_2 .

Интерференционные полосы, возникающие при белом источнике света, вследствие отмеченной выше зависимости их ширины от 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, 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_2'' . 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

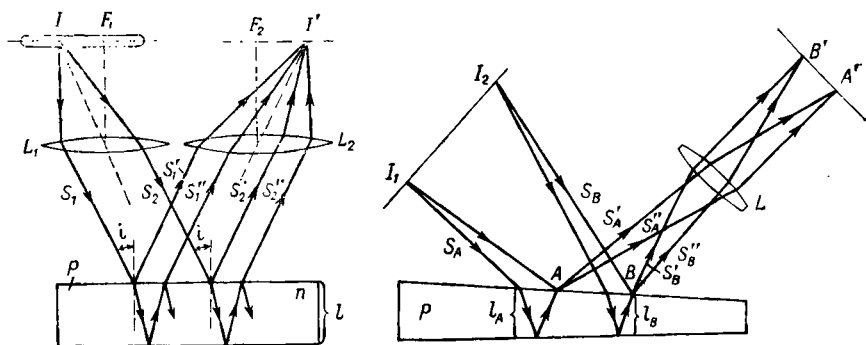


Рис. XI.3. Образование полос равного наклона:

I — протяженный источник, расположенный в фокальной плоскости E_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 E_2 которой образуются полосы равного наклона; I' — изображение точки I (точка на полосе равного наклона).

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.

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. 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 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' и 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 соответствующих лучей меняется главным образом в зависимости от толщины l . Таким образом, на поверхности пластины или в плоскости ее изображения можно наблюдать интерференционные полосы, каждая из которых соответ-

вует 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.* В этих интерферометрах, предназначенных для точных измерений малых разностей показателей преломления жидкостей и газов, используется рассмотренное выше явление дифракции Фраунгофера; их принципиальная схема показана на рис. XI.5. Характерной особенностью интерферометра типа Рэлея является возможность осуществления второй системы интерференционных полос, используемой в качестве репера для измерения сдвига основных интерференционных полос.

Прямая нить лампочки накаливания 1 (рис. XI.5) проектируется конденсором 2 на щель 3 коллиматора. Двухщелевая диафрагма

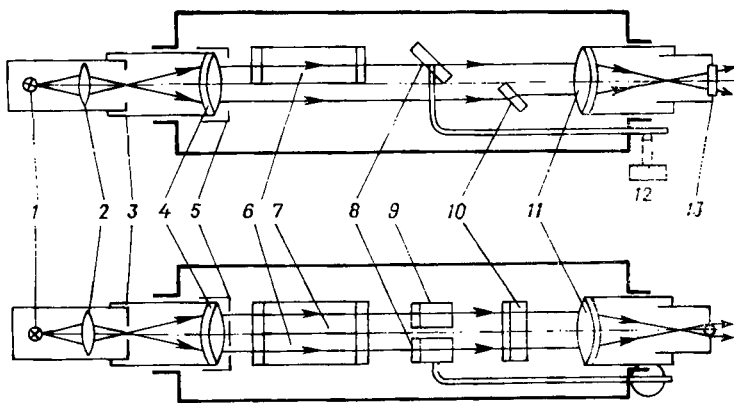


Рис. XI.5. Схема лабораторного интерферометра типа Рэлея в конструктивном оформлении Лёве (вид сбоку и план):

1 — лампа накаливания; 2 — конденсор; 3 — входная щель; 4 — объектив коллиматора; 5 — двухщелевая диафрагма; 6, 7 — камеры кюветы; 8, 9 — пластины компенсатора; 10 — объектив зрительной трубы; 11 — пластина, смещающая лучи вверх; 12 — микрометрический винт; 13 — цилиндрический окуляр.

* Rayleigh — Proc. Roy. Soc., 1896, v. 59, p. 198. В этой работе новый интерферометр был применен для измерения показателей преломления аргона и гелия.

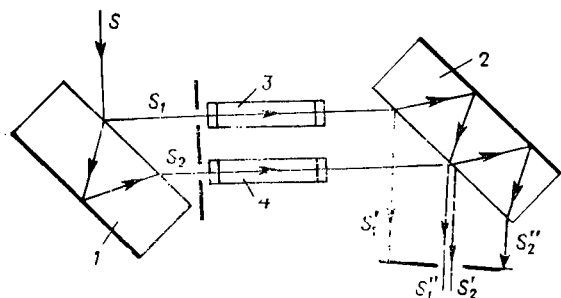


Рис. XI.6. Схема интерферометра Жамена:

1, 2 — плоскопараллельные пластины, изготовленные из высокооднородного оптического стекла; 3, 4 — камеры кюветы для сравниваемых веществ.

ма 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) 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. Дифракционная картина рассматривается через окуляр 13, 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. Следовательно, нижняя и верхняя половины каждой интерференционной полосы образуются лучами, проходящими соответственно через нижнюю и верхнюю половины отверстия объектива. В горизонтальном направлении окуляр дает 150—200-кратное увеличение, благодаря чему интерференционные полосы видны во всех необходимых деталях. Для настройки резкости изображения по глазу окуляр снабжен подвижной глазной линзой.

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 когда кювета со стандартным веществом по условиям экспери-

мента не может располагаться рядом с исследуемым веществом. В таких случаях применяется интерферометр типа Жамена,* характеризующийся 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.6), 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_1' 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. Большое разведение интерферирующих световых пучков достигается в интерферометрах Маха — Цендера, схема которых аналогична схеме интерферометра Жамена, но каждая из толстых плоскопараллельных пластин заменена комбинацией полупрозрачной пластинки и плоского зеркала. В тех случаях, когда требуется весьма значительное удаление интерферирующих пучков, например, для исследования однородности больших стеклянных пластинок, нагретых или сильно охлажденных тел, для наблюдения конвекционных потоков воздуха, кювет со сравниваемыми веществами и т. д., удобен интерферометр Майкельсона** (рис. XI.7). Падающий луч S_1 разделяется полупосеребренной пластинкой 1 на два когерентных луча, один из которых направ-

* Jamin J. C. — С. г., 1856, v. 42, p. 482; Ann. chim. phys., 1858, [3], v. 52, p. 163. Интерферометр предназначался для измерения n воды при разных давлениях.

** Условием их видимости является такая ориентация пластин 1 и 2, при которой линия пересечения плоскостей рабочих граней параллельна плоскости рисунка.

*** Michelson A. — Am. J. Sci., 1881, v. 22, p. 120.

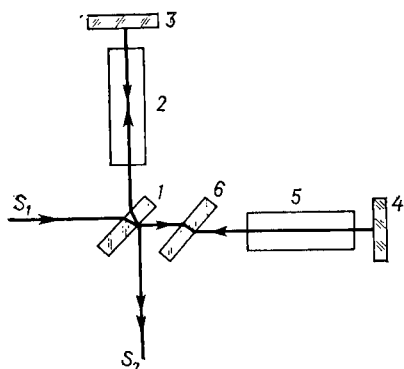


Рис. XI.7. Схема интерферометра Майкельсона: 1 — полупросеребренная плоскопараллельная пластинка; 2, 5 — кюветы; 3, 4 — зеркала; 6 — компенсирующая пластинка.

ляется к зеркалу 3, а второй к зеркалу 4. Лучи отражаются зеркалами по первоначальному 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 пластинки 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.

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 [3].

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 могут быть достигнуты введенным специальным компенсатором 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 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, который может быть использован для аттестации образцовых мер показателя преломления из оптических стекол с погрешностью до $1 \cdot 10^{-6}$ (при абсолютных измерениях) [4]**. 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) пучков когерентных лучей.

Обреимов^{3*} 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 для контроля оптического стекла. Принцип действия приборов этого типа поясняет рис. XI.8. 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 ZZ распределение освещенности, переда-

* *Fabry C., Perot A.* — *Ann. chim. phys.*, 1899, v. 16, p. 115.

** О применении интерферометра Фабри-Перо для измерения показателей преломления и толщины прозрачных пластинок и пленок см. также [5].

^{3*} *Обреимов И. В.* О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений. Изд. АН СССР, 1945.

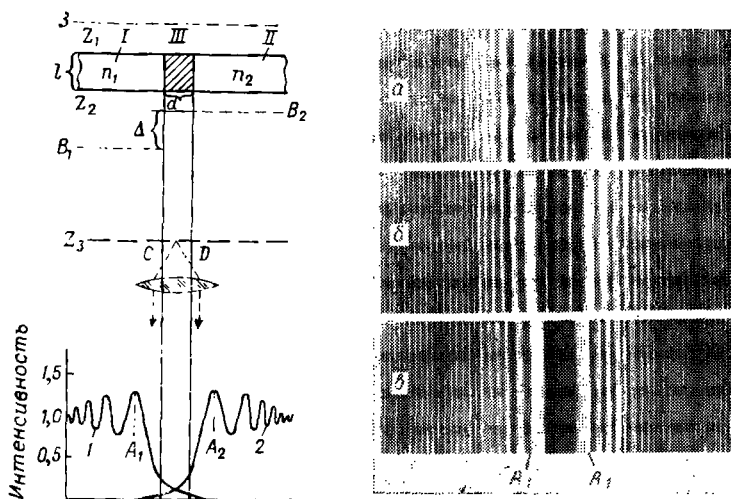


Рис. XI.8. Прохождение плоской световой волны через соприкасающиеся плоскопараллельные тела I и II:

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 — внешние дифракционные максимумы.

Рис. XI.9. Дифракционная картина в плоскости Z_3 (на рис. XI.8) при $n_1 = n_2$ в зависимости от толщины d слоя III:

a — 0,22 мм; $б$ — 0,11 мм; $в$ — 0,01 мм; A_1 и A_2 — внешние максимумы.

ваемое кривыми 1 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 (рис. XI.9). Случай бесконечно тонкого слоя, отвечающий самой высокой чувствительности метода, рассматривается в п. 5. При толщине слоя порядка 0,01 мм диапазон между главными внешними максимумами A_1 и A_2 заполняется одной интерференционной полосой. В зависимости от разности хода лучей в телах I и II освещенность внутритеневой зоны претерпевает периодические изменения, по которым в соответствии с формулой (XI.3) может быть определена разность показателей преломления. Распределение освещенности на внешних участках плоскости Z слабо зависит от разности хода лучей в среде I и II, и внешние максимумы A_1 и A_2 могут служить реперами для оценки симметричности положения центральной полосы.

Для общей характеристики описываемого метода важно отметить, что рабочая (внутритеневая) часть дифракционной картины определяется условиями прохождения света в областях, непосредственно примыкающих к границе раздела сравниваемых сред. Это и придаст методу отмеченную выше малую чувствительность к качеству обработки образцов и кювет.

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ЦЕЙССА. ИНТЕРФЕРОМЕТРЫ ЛИР-1 И ЛИР-2

Отечественные интерферометры ЛИР-1 и ЛИР-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.10 дан общий вид лабораторного интерферометра Цейсса LI-3 [4]. Некоторые детали прибора (кюветы и термокамера) показаны на рис. XI.11 и XI.12, а на рис. XI.13 дано схематическое изображение поля зрения.

Сходную конструкцию и аналогичные параметры имеет интерферометр ЛИР-1, отличающийся более удобным расположением зрительной трубы (рис. XI.14).

Весьма существенной деталью рассматриваемых интерферометров является компенсатор разности хода лучей. Выпускавшиеся ранее модели (в том числе ИТР-1 и ИТР-2) имели компенсатор, состоящий из пары одинаковых стеклянных плоскопараллельных пластин 8 и 9 (рис. XI.5), 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) может поворачиваться при помощи рычага, соединенного с микрометрическим винтом 12. С изменением наклона этой пластины изменяется разность хода лучей в компенсаторе.

Новая модель LI-3 имеет компенсатор, ось вращения которого не горизонтальна (как в предыдущих приборах), а вертикальна и параллельна щели коллиматора [6]. Это усовершенствование позволяет сохранить контрастность интерференционной картины и возможность точных отсчетов на всем диапазоне шкалы компенсатора вплоть до предельных углов наклона его пластины. В старой конструкции интерференционные полосы начиная с середины шкалы становились расплывчатыми, а к концу ее — непригодными для точных измерений. Микрометрический винт компенсатора 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; та-

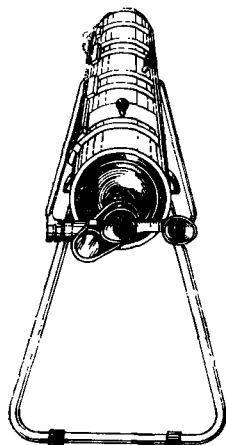


Рис. XI.10. Интерферометр LI-3.

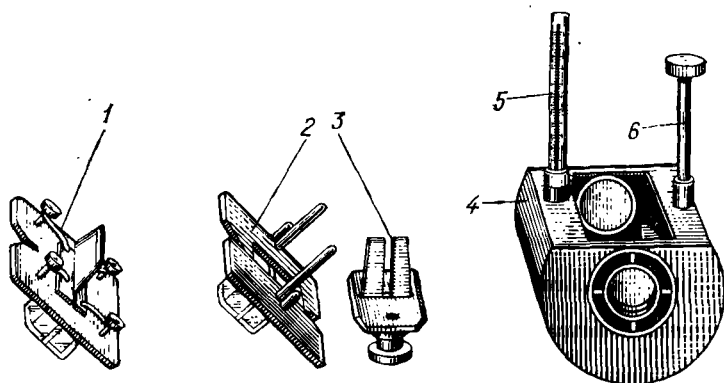


Рис. XI.11. Кюветы для жидкостей и термокамера к интерферометрам Цейсса:

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.

ким образом, цена делений барабана приблизительно равна $1/30$ полосы.

Интерферометры ЛИР-1 и ЛИР-2 имеют компенсаторы иного типа, состоящие из двух клиньев — подвижного и неподвижного, — образующих плоскопараллельную пластинку переменной толщины.

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 наполнены одним и тем же

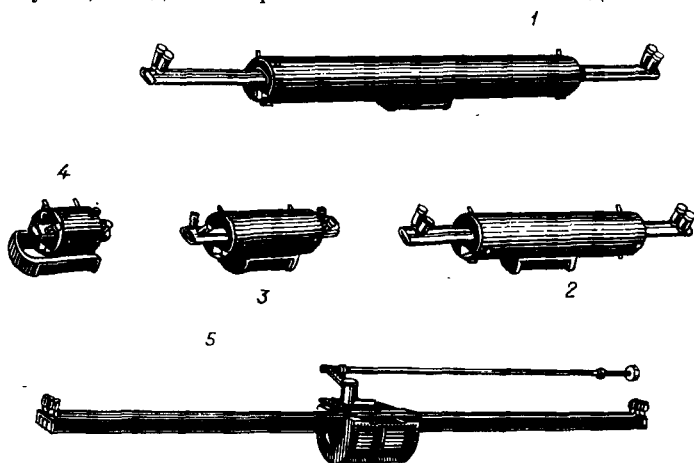


Рис. XI.12. Газовые камеры к интерферометрам Цейсса:

1—4 — стеклянные кюветы длиной 100, 50, 25 и 10 см (соответственно); 5 — металлическая кювета длиной 100 см.

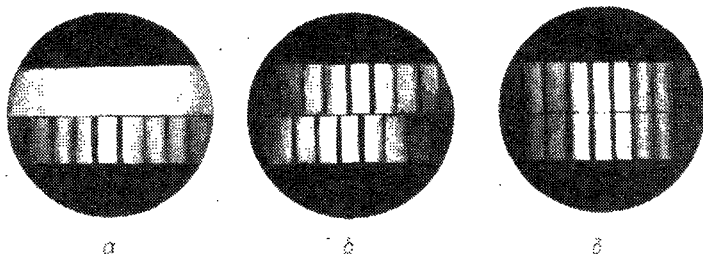


Рис. XI.13. Поле зрения интерферометров типа Рэлея.
Н неподвижная (нижний ряд) и подвижная системы полос.

веществом, а пластины компенсатора установлены одинаково, суммарная разность хода лучей равна нулю и верхняя система полос с ахроматичной полосой в центре располагается точно под нижней (рис. XI.13, а). Если же камеры кюветы наполнить веществами с разными показателями преломления, то верхняя система полос смещается, как показано на рис. XI.13, б и в. Изменяя с помощью микрометрического винта положение одной из пластин или клина 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, а). 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' . Установление зависимости между N' и отсчетом по шкале T требует детальной градуировки, описываемой ниже. 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.

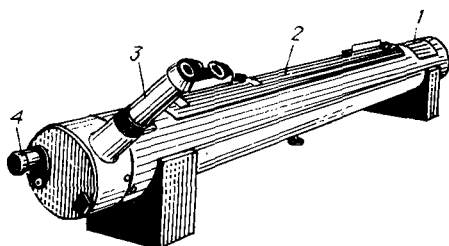


Рис. XI.14. Лабораторный интерферометр ЛИР-1:

1 — осветитель-коллиматор с двойной щелью; 2 — крышка кюветного отделения; 3 — зрительная труба; 4 — барабан компенсатора.

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:

$$n_2 - n_1 = \frac{N' \pm k}{l} \lambda \quad (\text{XI.9})$$

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 [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.15.

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 называют точкой сброса. Начиная с этого значения N' следует увеличивать 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 тре-

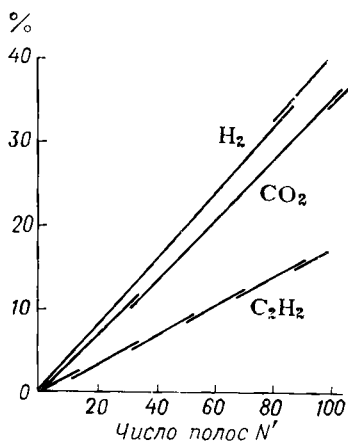


Рис. XI.15. Градуировочные кривые для смесей водорода, углекислого газа и ацетилена с воздухом.

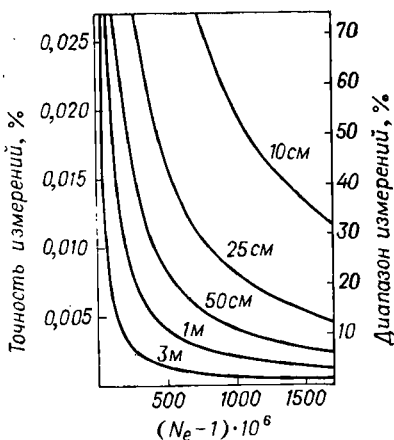


Рис. XI.16. Диаграмма для определения диапазонов и точности измерений объемной доли газов в кюветах различной длины.

бует большой затраты времени. Эта задача облегчается тем, что интервалы между сбросами (начиная с $k=1$) приблизительно одинаковы.

Получив значения точек сбросов N_{k1} , N_{k2} , ..., 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. формулу (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.16. Необходимые для этого значения показателей преломления газов имеются в табл. V приложения.

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 [8]. Во многих случаях необходимо термостатирование с точностью до десятых долей градуса. Заводские кюветы не рассчитаны на работу

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]	$7 \cdot 10^{-9}$	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, чтобы при наклонной установке кювет имело место трехкратное прохождение лучей (*Штрассбургер Ю.* — Иенское обозрение, 1969, т. 14, с. 182).

в широком интервале температур и с очень летучими веществами. В литературе описаны особенности техники измерения в этих случаях [9—12].

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 лампочку накаливания и устанавливают перед входной щелью источник монохроматического света (ртутная лампа со светофильтром, пропускающим линию $\lambda = 546,1$ мкм). 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.

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 совпадению ахроматичных 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 жидкости 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' , 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 S 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 показате-

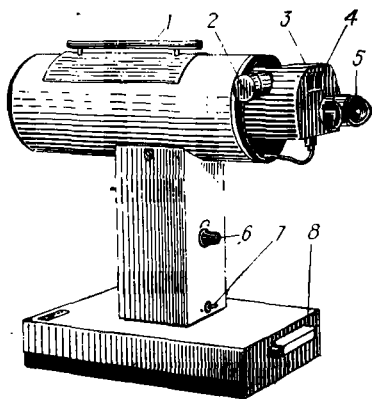


Рис. XI.17. Интерферометр ЛИР-2:

1 — крышка кюветного отделения; 2 — барабан компенсатора; 3 — окно подсветки шкалы компенсатора; 4 — лупа шкалы компенсатора; 5 — окуляр; 6 и 7 — регулировка яркости и выключатель лампы; 8 — ящик с кюветами и принадлежностями.

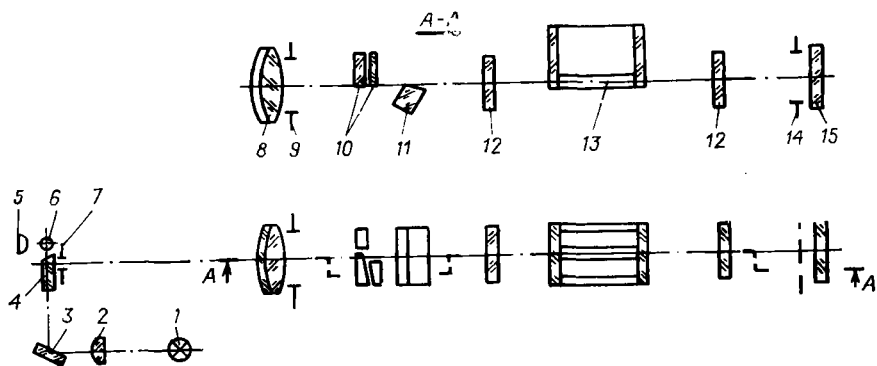


Рис. XI.18. Оптическая схема интерферометра ЛИР-2:

1 — лампа накаливания; 2 — конденсор; 3 — зеркало; 4 — призма полного внутреннего отражения; 5 — глазная линза; 6 — цилиндрическая линза; 7 — первичная щель; 8 — объектив; 9 — диафрагма; 10 — клинья компенсатора; 11 — плоскопараллельные пластины; 12 — окна термокамеры; 13 — кювета; 14 — двойная щелевая диафрагма; 15 — зеркало.

телей преломления выполняется при этом по формуле (XI.9), а концентрация находится по эмпирической зависимости от показателя преломления.

Интерферометр ЛИР-2 (рис. XI.17) и аналогичный переносный интерферометр Цейсса отличаются от описанного выше лабораторного интерферометра портативностью, достигаемой применением автоколлимационной схемы (рис. XI.18).

Благодаря двукратному прохождению лучей через кювету и компенсатор в приборе ЛИР-2 эффективная длина кювет удваивается, диапазон компенсатора увеличивается до 200 полос, а цена его деления становится равной 1/15 полосы. Сочетание этих параметров таково, что табл. XI.1 остается в силе, но расчетная формула (XI.9) приобретает вид:

$$n_2 - n_1 = \frac{N' \pm k}{2l} \lambda \quad (\text{XI.10})$$

В комплекте интерферометра ЛИР-2 имеется 5 кювет для жидкостей (длиной 80, 40, 20, 10 и 5 мм).

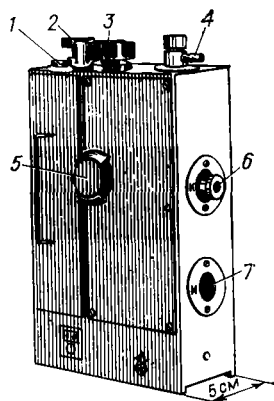
4. ПЕРЕНОСНЫЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРЫ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

Для определения взрывоопасных или вредных примесей в воздухе промышленных и горнодобывающих предприятий выпускаются компактные газовые интерферометры, позволяющие производить анализ непосредственно на месте отбора пробы [13].

Советские шахтные интерферометры ШИ-10 и ШИ-11 (рис. XI.19) предназначены для определения метана и углекислого газа в рудничном воздухе и различаются лишь некоторыми второстепенными деталями. Они рассчитаны на определение до

Рис. XI.19. Шахтный интерферометр ШИ-11:

1 — штуцер для засасывания рудничного воздуха; 2 — распределительный кран газовой линии; 3 — окуляр; 4 — штуцер, на который надевается трубка резиновой груши; 5 — юстировочный винт; 6 — кнопка перемещения газовой воздушной камеры в положение для контроля шкалы; 7 — кнопка включения лампы для измерения.



6% (по объему) метана и углекислого газа с точностью отсчета $\pm 0,1\%$ (в условиях шахты) и имеют равномерную шкалу от 0 до 6% с ценой деления 0,2%. По оптической схеме (рис. XI.20) газоопределители этих серий относятся к интерферометрам типа Жамена. Пучок света от лампочки накаливания падает на плоскопараллельную пластину 4 и разлагается на два луча. Первый луч, отраженный верхней гранью пластины, проходит через полость 3, отражается призмой 6, вновь проходит полость 3 в обратном направлении, а затем, после отражения призмами 5 и 6, дважды проходит полость 1 и, отражаясь от нижней поверхности пластины 4 и зеркала 7, попадает в объектив 8. Второй луч, отраженный нижней поверхностью пластины 4, проходит полость 2 четыре раза, отражаясь призмами 5 и 6, а затем верхней поверхностью пластины 4, также направляется на зеркало 7 и в объектив 8. В газовой воздушной камере — кювете помещается чистый сухой воздух, служащий эталоном (полости 1 и 3), и образец исследуемого воздуха, засасываемый в полость 2 с помощью резиновой груши через специальные патроны с осушителем (силикагелем) и поглотителем углекислого газа (патронной известью). Возникающая в результате наличия примесей разность хода лучей приводит к смещению центральной (бесцветной) полосы интерференционной картины в поле зрения окуляра от нулевого штриха. Это смещение измеряется по шкале, непосредственно указывающей концентрацию определяемого газа.

Повторные определения содержания метана не требуют предварительной подготовки прибора, так как при трехкратном прокачивании грушей газовой линии предыдущая проба полностью удаляется и заменяется новой.

Для определения углекислого газа поворотом крана 2 (рис. XI.19) отключают поглотитель с патронной известью и засасывают анализируемый воздух в камеру только через осушитель. Отсчет по шкале дает в таком случае сумму объемной доли (в %) метана и углекислого газа, из которой вычитают найденное перед этим содержание метана.

Для проверки и корректировки положения нуля шкалы в условиях шахты, когда заполнение камеры чистым воздухом невозможно, ее перемещают с помощью кнопки 6 (рис. XI.19) в положение, показанное на схеме XI.20 справа. При этом интерферирующие лучи проходят через полости 1 и 2 таким образом, что оптическая длина пути их одинакова, независимо от состава воздуха

в полостях 1 и 2, и интерференционная картина оказывается не-смещенной. Положение нуля шкалы может быть откорректировано винтом 5 (рис. XI. 19).

В шахтном цейссовском интерферометре GASI также используется схема Жамена [14]. По своим данным он аналогичен советским ШИ, но 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 [15].

Интерференционные газоанализаторы несколько усложненной конструкции, позволяющие определять более широкий ассортимент газов и паров органических растворителей с использованием селективных поглотителей, дополнительных шкал и приспособлений для измерения десятых долей делений, находят применение не только для анализов в условиях рудников, цехов и газовых сетей, но и в производственных лабораториях. К числу таких приборов относятся интерференционный газоанализатор ИГА (рис. XI.21) и лабораторный интерферометр ЛИ-4М (рис. XI.22). Оба интерферометра — типа Жамена. Анализатор ИГА применяется на горно-рудных предприятиях для определения в воздухе шахт метана и углекислого газа (до 6% по объему), а также — кислорода (от 5 до 20,9%). Метан и углекислый газ определяются (как на интерферометрах типа ШИ) с помощью поглотителей с натронной из-

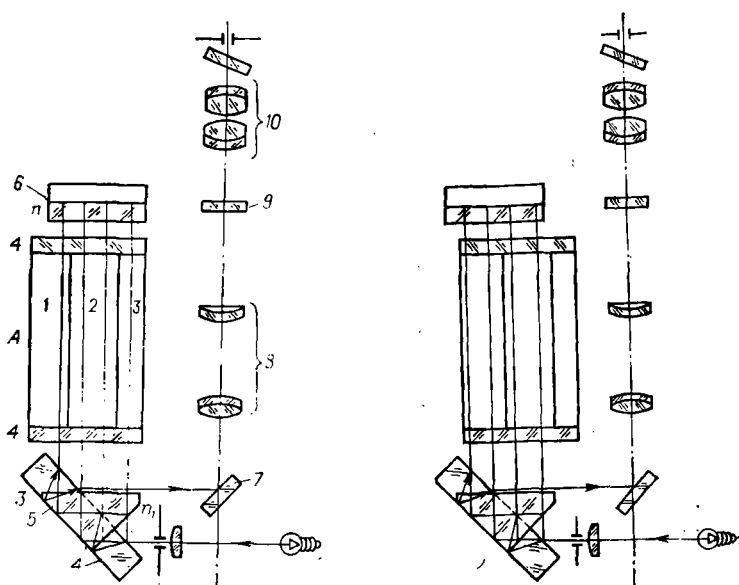


Рис. XI.20. Оптическая схема интерферометра ШИ-11:

1, 2 и 3 — полости газовойдушной камеры; 4 — плоскопараллельная стеклянная пластина с зеркальным покрытием нижней поверхности; 5 и 6 — отражательные призмы; 7 — зеркало; 8 — объектив; 9 — отсчетная шкала; 10 — окуляр.

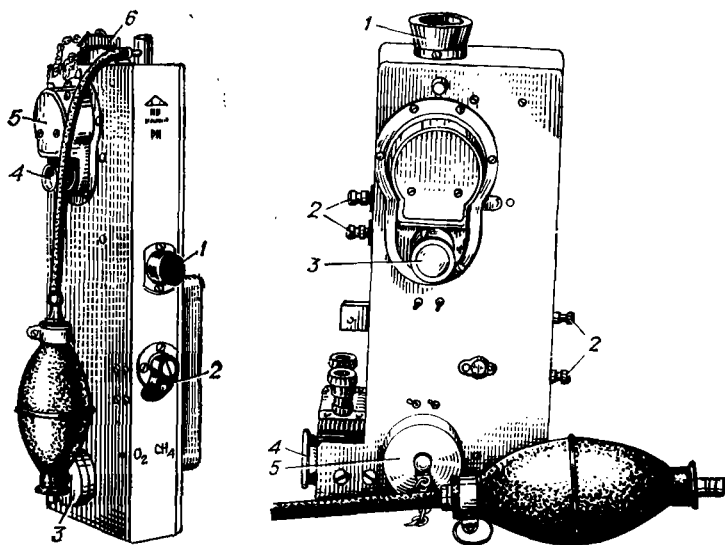


Рис. XI.21. Интерференционный газоанализатор ИГА:

1 — кнопка включения лампы; 2 — переключатель положения подвижной газовой камеры (для определения кислорода); 3 — колпачок юстировочного приспособления; 4 — маховик верньера; 5 — механизм верньера для отсчета десятых долей % O_2 ; 6 — колпачок окуляра.

Рис. XI.22. Лабораторный интерферометр ЛИ-4М:

1 — окуляр; 2 — штуцеры для ввода проб в полости камеры; 3 — маховик верньера; 4 — крышка с патроном электролампы; 5 — крышка юстировочного приспособления.

вестью и силикагелем. Для определения кислорода имеется вторая трехполостная газовойоздушная камера, устанавливаемая последовательно с первой поворотом специального переключателя 2 (рис. XI.21), а воздух засасывается через дополнительный патрон с активным углем. Отсчет содержания кислорода производится по второй шкале с делениями через 1%; десятые доли процента отсчитываются по шкале верньера. Погрешность измерения $\pm 0,3\%$.

Лабораторный интерферометр ЛИ-4М предназначен для определения метана и водорода (до 12%) в пробах воздуха из шахт с допустимой суммарной погрешностью $\pm (0,1-0,3)\%$. Средняя и крайние полости газовойоздушной камеры интерферометра соединяются через штуцеры 2 (рис. XI.22) с системой поглотительных трубок газоанализатора ООГ-2.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ ОБРЕИМОВА

Основанный на явлении френелевой дифракции иммерсионный метод Обреимова получил широкое распространение в СССР для контроля оптического стекла [16]. Важным достоинством этого метода является возможность проведения измерений на образцах

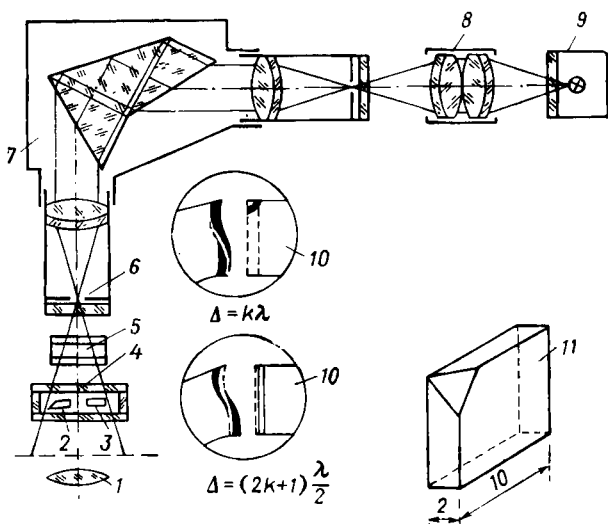


Рис. XI.23. Схема установки для измерения разностей показателей преломления по Обреимову:

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.

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. XIV). Измерение состоит из двух этапов: 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.23). Эталон, представляющий собой плоскопараллельную пластинку со скошенным углом (фаской), устанавливается так, чтобы его малая грань с фаской располагалась параллельно щели монохроматора. Критерием правильности установки служит максимальная четкость дифракционной картины (см. рис. XI.9, в), наблюдаемой при помощи лупы. В данном случае телам I и II (рис. XI.8) 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, 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_2 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:

$$n_{\lambda_0} = n_2 \pm N\lambda_0/l \quad (\text{XI.11})$$

где n_2 — показатель преломления эталона для длины волны λ_0 ; l — толщина эталона; знак + берется при $\lambda_2 > \lambda_0$, а знак — при $\lambda_2 < \lambda_0$.

Изменяя состав иммерсионной жидкости, можно измерить показатели преломлений для ряда длин волн и построить кривую дисперсии образца. 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:

$$n = n_2 \pm N\lambda_0/l \quad (\text{XI.12})$$

где n и n_2 — 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 тщательное перемешивание иммерсионной жидкости.

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

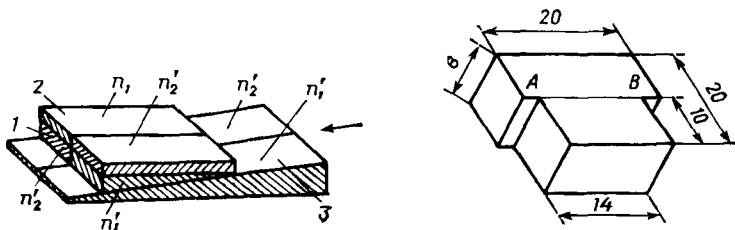


Рис. XI.24. Схема компенсатора:

1 — неподвижный клин; 2 — плоскопараллельная пластинка, соединенная с клином 1 посредством оптического контакта; 3 — подвижный клин.

Рис. XI.25. Образец из исследуемого и стандартного стекла для измерения разностей показателей преломления компенсационным методом.

Большие грани полируются, погрешности плоскостей — 2 полосы при отсутствии изломов на линии АВ.

и потребовало бы очень точного термостатирования. В течение ряда лет наряду с методом Обреимова, применялся метод Захарьевского, основанный на непосредственном сравнении показателей преломления твердых тел.*.

В принятом в настоящее время стандартном методе измерения малых разностей показателей преломления стекол [17] сохраняется 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 [18].

Компенсатор (рис. XI.24) 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.** Клинью образуют вместе плоскопараллельную пластинку, толщина которой может 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:

$$\Delta_k = Cs \quad (\text{XI.13})$$

* Захарьевский А. Н. — Труды ГОИ, 1929, т. 5, № 47.

** 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.

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. 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 внутритеневой максимум. В белом свете этот максимум ахроматичен.

Вращая винт компенсатора, можно наблюдать периодические изменения освещенности между внутетеневыми 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 окрашенностью.

Образец для измерения разности показателей преломления пары стекол с одинаковыми дисперсиями показан на рис. XI.25. Равенство геометрических путей световых лучей, проходящих по обе стороны от плоскости склейки, достигается в нем путем совместной полировки больших граней.

Оптическая схема основанного на компенсационном принципе рефрактометра Рыскина дана на рис. XI.26, а внешний вид современной модели прибора — на рис. XI.27. Диапазон компенсатора

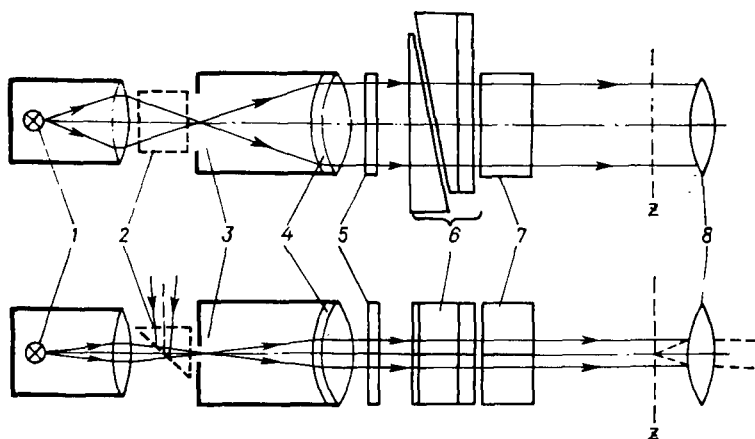


Рис. XI.26. Принципиальная схема компенсационного рефрактометра Рыскина:

1 — осветитель (лампа с прямой нитью и конденсор); 2 — откидная призма для освещения монохроматическим светом при калибровке компенсатора; 3 — щель; 4 — объектив коллиматора; 5 — стеклянный сменный светофильтр; 6 — компенсатор; 7 — двойной образец; 8 — окуляр, сфокусированный на плоскость z.

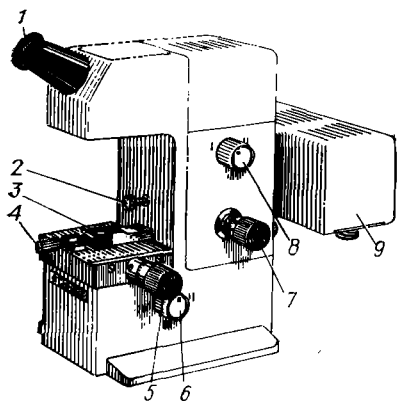


Рис. XI.27. Рефрактометр ИРФ-458:

1 — окуляр; 2 — рукоятка установки высоты щели; 3 — образец; 4 — зажимной винт; 5 — барабан микрометрического винта; 6 — рукоятка переключения светофильтров; 7 — барабан регулировки щели; 8 — рукоятка переключения источников света; 9 — осветитель с ртутной лампой.

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 просцируется на щель кол-

лиматора. 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 внутренневой 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 смещены неточно, то корректировку установки образца можно произвести при помощи винта 4 (рис. XI.27).

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, им/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:

$$C = \frac{N_1 \lambda}{m_1 - m_0} \quad (\text{XI.15})$$

Точность измерений разности показателей преломления компенсационным методом при тщательном изготовлении двойного об-

разца 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. 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 $\approx 0,01\lambda$. 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 А. А. 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 средах.* 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.

Интерференционно-поляризационной рефрактометрией с успехом пользуются для прецизионных макроизмерений.

* Лебедев А. А. — Труды ГОИ, 1931, т. 5 вып. 53, с. 1

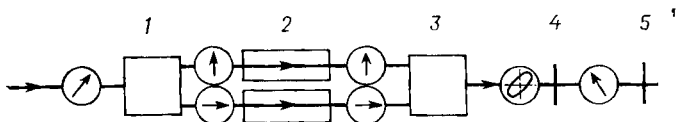


Рис. XI.28. Принципиальная схема интерференционно-поляризационного рефрактометра:
 1, 3 — поляризационные элементы; 2 — кюветы со сравниваемыми веществами; 4 — пластинка «в четверть волны»; 5 — анализатор.

На рис. XI.28 показана принципиальная схема интерференционно-поляризационного рефрактометра. Плоскополяризованный пучок света разделяется с помощью поляризационного элемента 1 (кристалл кварца или исландского шпата, призма Волластона и др.) на два когерентных пучка равной интенсивности, поляризованных во взаимно ортогональных 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 и механической стабилизации поляризационных элементов и может быть либо скомпенсирована [19], 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 :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n l \quad (\text{XI.17})$$

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, преобразует 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 ($\psi = 180^\circ$), также будет более чем в 10 раз шире.

Высокая чувствительность интерференционно-поляризационного метода нашла практическое применение при изучении диффузионных процессов (см. гл. XV) и разработке специальных рефрактометров [20, 21].

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 , и луч, дважды отраженный от стенок кюветы (рис. XI.29), 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* обеспечивает точность порядка 10^{-4} до предела прозрачности слоя жидкости. Такую же точность дает в УФ-области и метод Обреимова, но устанавливаемые в этом случае перед входной щелью спектрографа кварцевые кюветы** требуют значительно большего количества образца.

Для измерения в ИК-области использовались в принципе аналогичные способы, основанные на интерференции в плоскопараллель-

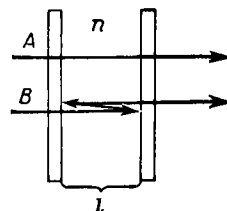


Рис. XI.29. Возникновение разности хода лучей A и B при отражении луча B от стенок кюветы.

* Lowry T. M., Allsopp C. B. — Proc. Roy. Soc., 1930, v. A126, p. 165; 1931, v. A133, p. 26.

** Обреимов И. В., Шкурина Т. Н. — Изв. АН СССР. ОХН, 1955, с. 890; Горбань И. С., Шишиловский А. А. — ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1297.

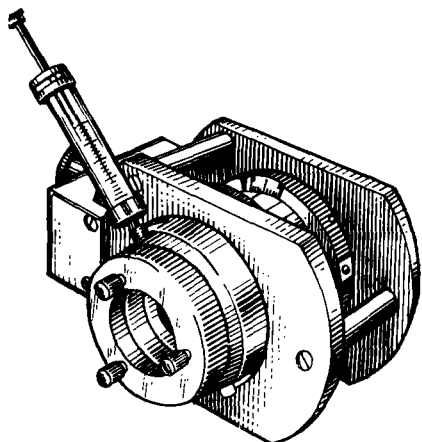


Рис. XI.30. Кювета переменной толщины, используемая в качестве интерферометра Фабри — Перо для измерения показателей преломления в ИК-области спектра.

ных солевых кюветах с полупрозрачным металлическим покрытием или в кюветах из сильноотражающего прозрачного материала, устанавливаемых перед входной щелью обычных инфракрасных спектрофотометров [22—25]. 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 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 материала KRS-5, германия или кремния (рис. XI.30) [26]. 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.

$$n_{\lambda} = \frac{\Delta m \lambda}{2 \Delta l} \quad (\text{XI.20})$$

где Δm — разность порядков наблюдаемых максимумов; Δl — соответствующее изменение толщины слоя.

При разностях толщин в 100 мкм ошибка определения n этим методом составляла $1 \cdot 10^{-3}$.

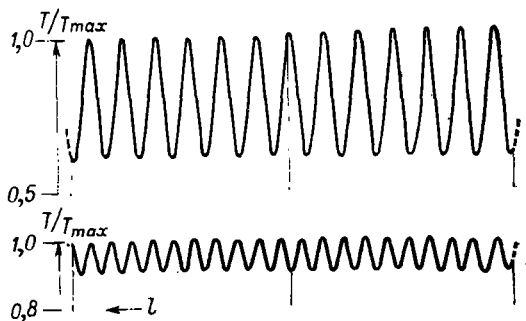


Рис. XI.31. Интерферограммы, полученные на кювете переменной толщины при $\lambda=3$ мкм.

Вверху — воздух, внизу — сероуглерод. Отметки толщины слоя сделаны через 10 мкм, начальная толщина 50 мкм.

Глава двенадцатая. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ИССЛЕДОВАНИИ ОТРАЖЕННОГО СВЕТА

В отличие от методов, описанных в предыдущих главах, исследование интенсивности и поляризации света, отраженного от границы раздела сред, открывает возможность измерения показателей преломления неоднородных, анизотропных и сильнопоглощающих сред, тонких пленок и поверхностных слоев (ПС). При этом, как правило, не требуется специальной подготовки образца, размеры его ограничиваются только конструкцией приборов, а локальность измерений (на участках не более 10×10 мкм) позволяет изучать топографию исследуемой поверхности. Со специальными камерами и кюветами можно проводить бесконтактные измерения лабильных и легко изменяющихся поверхностей в инертных средах или вакууме.

1. СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТРАЖЕННОГО СВЕТА С ПОКАЗАТЕЛЯМИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ [1—7]

При *фотометрическом методе* исследования измеряют энергетические характеристики — коэффициенты отражения R , представляющие собой отношение интенсивностей отраженного света к интенсивности падающего, различные для света, поляризованного параллельно плоскости падения R_p , перпендикулярно плоскости падения R_s , а также для естественного света R_n .

К поляризационным характеристикам относятся скачки фаз δ_p и δ_s , их разность $\Delta = \delta_p - \delta_s$, а также отношение амплитуд r_p и r_s отраженного света для p - и s -поляризации: $\psi = \arctg(r_p/r_s)$.

Исследование изменения состояния поляризации отраженного от поверхности света составляет основу *эллипсометрических методов* названных так потому, что обычно измеряют две характеристики Δ и ψ эллиптически поляризованного света.

Энергетические и поляризационные характеристики отраженного света зависят от состояния поляризации падающей световой волны, от угла падения света i и, наконец, от относительного показателя преломления контактирующих сред $n_{21} = n_2/n_1$. Необходимо различать два случая: внешнее отражение, когда $n_{21} > 1$ и внутреннее отражение при $n_{21} < 1$. В первом случае освещение исследуемого объекта осуществляется чаще всего из воздуха ($n_1 = 1$); в методике внутреннего отражения исследуемая среда приводится в контакт с более высокопреломляющей (образцовой) средой с известным n_1 , со стороны которой дается освещение.

Отражение света от прозрачных сред для этих двух случаев описывается формулами Френеля [1]:

$$R_p = |r_p|^2 = (n_2 \cos i - n_1 \cos i')^2 / (n_2 \cos i + n_1 \cos i')^2 = \\ = \text{tg}^2(i - i') / \text{tg}^2(i + i') \quad (\text{XII.1})$$

$$R_s = |r_s|^2 = (n_1 \cos i - n_2 \cos i')^2 / (n_1 \cos i + n_2 \cos i')^2 = \sin^2(i - i') / \sin^2(i + i') \\ R_n = (R_p + R_s) / 2$$

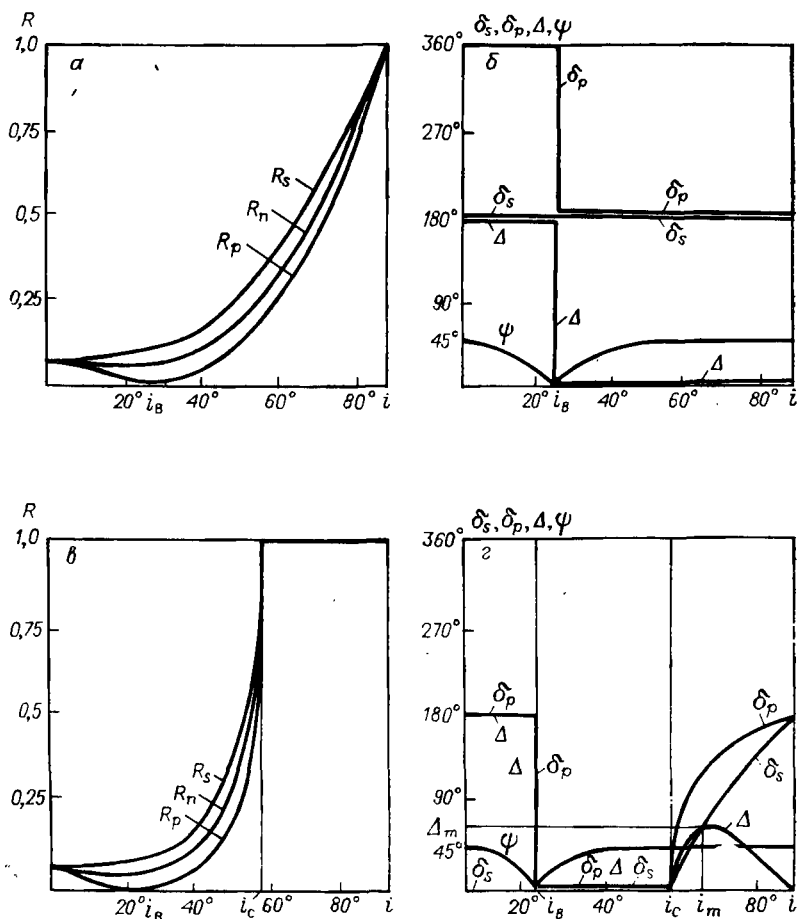


Рис. XII.1. Зависимость энергетических и поляризационных характеристик отраженного света от угла падения при $k=0$:

$a, б$ — внешнее отражение ($n_{21} > 1$); $в, з$ — внутреннее отражение ($n_{21} < 1$).

Углы падения i и преломления i' связаны уравнением (I, 1).

На графиках зависимостей $R(i)$ (рис. XII.1) можно отметить два особые значения угла падения: угол полной поляризации (или угол Брюстера) i_B , при котором $R_p=0$, и предельный (или критический) угол внутреннего отражения i_c , при котором $R_p=R_s=1$.

Значения углов i_c и i_B связаны с показателями преломления соотношениями:

$$i_c = \arcsin n_{21} \quad (\text{XII.2})$$

и

$$i_B = \arctg n_{21} \quad (\text{XII.3})$$

Сопоставляя ход зависимости $R(i)$ для внешнего и внутреннего отражения следует отметить, что в последнем случае крутизна $R(i)$

значительно выше, в особенности вблизи i_c , что является предпосылкой для точных измерений. Внешнее отражение следует использовать только в случае невозможности применения методики внутреннего отражения, например при исследовании высокопреломляющих сред ($n \approx 3 \div 4$), но точность таких измерений значительно ниже.

Поляризационные характеристики при полном внутреннем отражении ($i \geq i_c$) даются следующими выражениями:

$$\delta_p = 2 \operatorname{arctg} (\sqrt{\sin^2 i - n_{21}^2} / n_{21} \cos i) \quad (\text{XII.4})$$

$$\delta_s = 2 \operatorname{arctg} (\sqrt{\sin^2 i - n_{21}^2} / \cos i) \quad (\text{XII.5})$$

$$\Delta = 2 \operatorname{arctg} (\cos i \sqrt{\sin^2 i - n_{21}^2} / \sin i) \quad (\text{XII.6})$$

Величина Δ равна нулю при углах падения 90° и i_c ; между этими значениями лежит угол i_m , который соответствует экстремальной разности фаз Δ_m , причем

$$i_m = \operatorname{arctg} \sqrt{2n_{21}^2 / (1 + n_{21})} \quad (\text{XII.7})$$

и

$$\Delta_m = 4 \operatorname{arctg} n_{21} \quad (\text{XII.8})$$

При $i < i_c$ и при внешнем отражении δ_s вообще является постоянной величиной и не зависит от i , а δ_p и Δ лишь испытывают скачок фазы на 180° при $i = i_B$.

Величина

$$\psi = \operatorname{arctg} \sqrt{R_p / R_s} \quad (\text{XII.9})$$

претерпевает не скачкообразное, а монотонное уменьшение при увеличении i , и становится равной нулю при $i = i_B$, после чего вновь возрастает и принимает исходное значение $\psi = 45^\circ$ при $i = 90^\circ$ (внешнее отражение) или при $i = i_c$ (внутреннее отражение).

Из выражений (XII.1) — (XII.9) следует, что, зная показатель преломления одной из находящихся в контакте сред и экспериментально определив один из параметров, входящих в эти выражения, можно определить показатель преломления второй среды.

У поглощающих сред коэффициент поглощения k существенно отличается от нуля, и в формулах (XII.1) показатель преломления становится комплексным [см. формулу (1.7)]. В видимой области спектра величина k колеблется у диэлектриков и полупроводников в пределах $10^{-4} \div 1$, а у металлов — $1 \div 10$. Выражения для коэффициентов отражения сильно усложняются и принимают вид:

$$R_p = \frac{[(a - \cos i)^2 + b^2][(a - \sin i \operatorname{tg} i)^2 + b^2]}{[(a + \cos i)^2 + b^2][(a + \sin i \operatorname{tg} i)^2 + b^2]}$$

$$R_s = [(a - \cos i)^2 + b^2] / [(a + \cos i)^2 + b^2] \quad (\text{XII.10})$$

$$R_n = (R_p + R_s) / 2$$

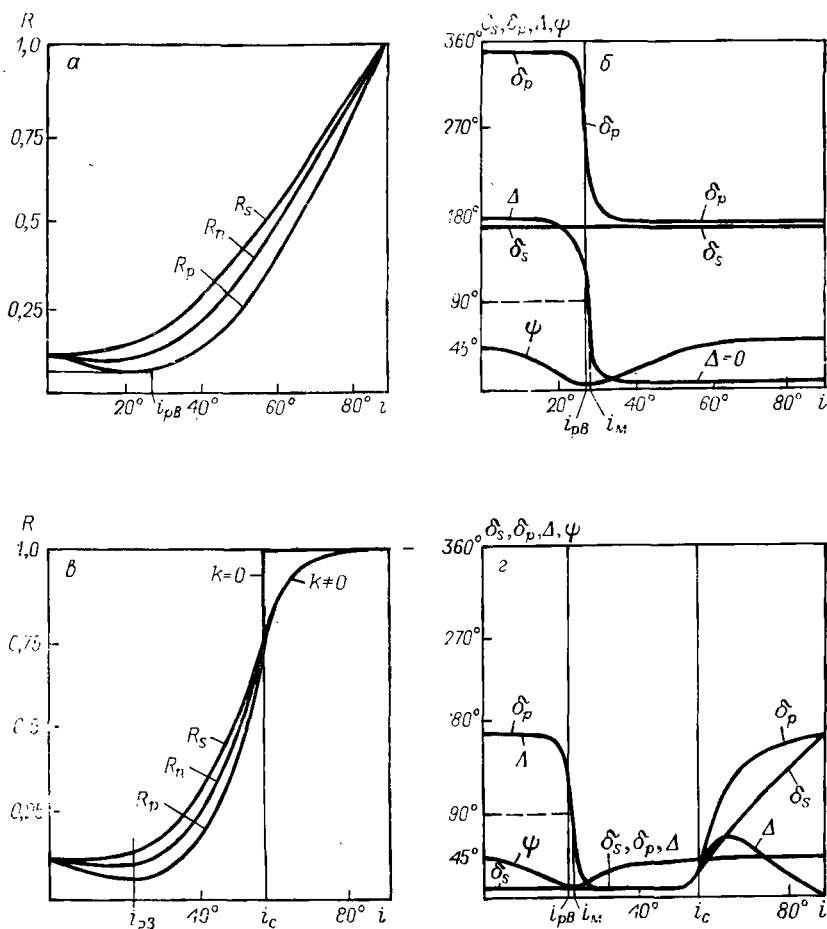


Рис. XII.2. Зависимость энергетических и поляризационных характеристик отраженного света от угла падения при $k \neq 0$:

$a, б$ — внешнее отражение ($n_{21} > 1$); $в, г$ — внутреннее отражение ($n_{21} < 1$).

где a и b связаны с n_{21} и k_{21} следующими зависимостями:

$$n_{21}^2 = \{(a^2 - b^2 \div \sin^2 i) \div [(a^2 - b^2 \div \sin^2 i)^2 + 4a^2b^2]^{1/2}\} / 2$$

$$k_{21}^2 = \{-(a^2 - b^2 + \sin^2 i) \div [(a^2 - b^2 \div \sin^2 i)^2 + 4a^2b^2]^{1/2}\} / 2$$

Анализ формул (XII.10) и сопоставление графиков зависимостей $R(i)$ для данного случая (рис. XII.2, $a, б$) с аналогичными графиками (рис. XII.1) показывает сильное изменение характера отражения по сравнению с прозрачной средой. Значение $R_p(i)$ ни при каком угле падения не равно нулю; оно лишь имеет минимум при угле i_{pb} , называемом *псевдобрюстеровским*. Минимум тем менее глубокий, чем больше k , и при достаточно больших k он практически отсутствует (при отражении от металлов). Отражение происходит и при $n_2 = n_1$. Особенно сильно кривые различаются в

области критического угла. В области i_c $R \neq 1$ и наблюдается лишь постепенное его увеличение до 1, что имеет место только при $i = 90^\circ$ (т. е. аналогично внешнему отражению от прозрачных сред). Поскольку при отражении от поглощающих сред, в отличие от прозрачных, коэффициент отражения меньше единицы даже при углах падения, превышающих критический, то говорят о так называемом явлении *нарушенного полного внутреннего отражения* (НПВО)* [8].

Углы i_{pv} и i_c при отражении от поглощающих сред выражены неотчетливо и их трудно использовать для точного измерения показателя преломления. Тем не менее осуществляются попытки с помощью модуляционных методов повысить точность регистрации и соответственно — измерения показателя преломления [9, 10].

Поляризационные характеристики при отражении от поглощающих сред также претерпевают существенные изменения (рис. XII.2, б, г). Значения δ_p , δ_s и Δ здесь отличаются от 0 или 180° (и чем больше k , тем сильнее), а в области i_{pv} происходит не скачок фазы, а лишь постепенное ее изменение. В этом случае Δ при так называемом *главном* угле падения i_M принимает значение 90° , т. е. отраженный свет становится циркулярно поляризованным и легко может быть зарегистрирован по неизменности светового потока после пропускания его через поляризатор.

Угол i_M связан со значениями n_{21} и k_{21} выражением:

$$(\sin i_M \operatorname{tg} i_M)^4 = (n_{21}^2 + k_{21}^2)^2 - 2(n_{21}^2 - k_{21}^2) \sin^2 i_M + \sin^4 i_M \quad (\text{XII.11})$$

В эллипсометрии важной величиной является отношение комплексных френелевских коэффициентов отражения для p - и s -поляризации:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_p / \hat{\rho}_s = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} \quad (\text{XIII.12})$$

Используя формулы (XII.1) и (XII.12), можно выразить отношение $\hat{n}_2/n_1$ только через $\hat{\rho}$ и угол падения i_1 :

$$\frac{\hat{n}_2}{n_1} = \operatorname{tg} i_1 \left[1 - \frac{4\hat{\rho}}{(1 + \hat{\rho})^2} \sin^2 i_1 \right]^{1/2} \quad (\text{XII.13})$$

Отсюда видно, что комплексный показатель преломления среды $\hat{n}_2$ можно определить, если известны показатель преломления n_1 и эллипсометрическое отношение $\hat{\rho}$, измеренное при одном угле падения i_1 . Выражения для показателей преломления n_2 и коэффициента поглощения k_2 , полученные из комбинации (XII.12) и (XII.13), имеют вид [2]:

$$\begin{aligned} n_2^2 - k_2^2 &= n_1^2 \sin^2 i_1 \left[1 + \frac{\operatorname{tg}^2 i_1 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \\ 2n_2 k_2 &= \frac{\sin^2 i_1 \operatorname{tg}^2 i_1 \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \end{aligned} \quad (\text{XII.14})$$

* В иностранной литературе — ATR (attenuated total reflection).

Более полные сводки формул для расчета n_2 и k_2 приведены в работе [1].

Отражение света от анизотропных сред, которые характеризуются двумя или тремя показателями преломления, зависящими от ориентации оптической оси относительно плоскости падения света, рассматривается в работах [1—3, 11]. На практике обычно имеют дело с несколькими определенными ориентациями анизотропной среды, когда оптическая ось перпендикулярна ($\perp$) поверхности, лежит в плоскости поверхности и плоскости падения ($\parallel$) или же лежит в плоскости поверхности перпендикулярно плоскости падения ($\perp$). В этих ситуациях показатели преломления среды могут быть измерены проще и точнее.

Для определения оптических постоянных одноосного кристалла наиболее благоприятные условия возникают при ориентировании оптической оси параллельно плоскости шлифа. При этом для определения комплексных показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн достаточно измерить поляризационные углы ψ и Δ для двух ориентаций оптической оси, когда она параллельна и перпендикулярна плоскости падения [12]:

$$\hat{n}_o^2 = \frac{p^2}{2} + p \sqrt{\frac{p^2}{4} - \sin^2 i_2} \quad (\text{XII.15})$$

$$\hat{n}_e = \frac{(1 + \tau_{\parallel}) \sqrt{\hat{n}_o^2 - \sin^2 i_1}}{\hat{n}_1 (1 - \tau_{\parallel}) \cos i_1}$$

где

$$p = (1 + \tau_{\perp}) / (1 - \tau_{\perp}) \cos i_1$$

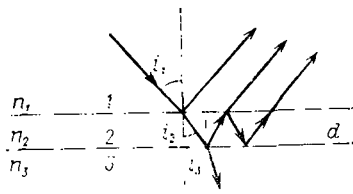
$$\tau_{\parallel} = \frac{\cos i_1 - \sqrt{\hat{n}_o^2 - \sin^2 i_1}}{\cos i_1 + \sqrt{\hat{n}_e^2 - \sin^2 i_1}} \operatorname{tg} \psi_{\parallel} e^{i\Delta_{\parallel}}$$

$$\tau_{\perp} = \frac{\cos i_1 - \sqrt{\hat{n}_e^2 - \sin^2 i_1}}{\cos i_1 + \sqrt{\hat{n}_o^2 - \sin^2 i_1}} \operatorname{tg} \psi_{\perp} e^{i\Delta_{\perp}}$$

$\psi_{\parallel}$, $\Delta_{\parallel}$, $\psi_{\perp}$, $\Delta_{\perp}$ — экспериментально определяемые поляризационные углы, когда оптическая ось параллельна и перпендикулярна плоскости падения.

Для прозрачных кристаллов, когда уравнения (XII.15) будут действительными, искомые показатели преломления n_o и n_e находятся по номограмме. Исходными данными для расчета служат углы $\psi_{\parallel}$, $\Delta_{\parallel}$, $\psi_{\perp}$, $\Delta_{\perp}$ и i_1 с учетом ошибок их определений. При измерении Δ , ψ и i с погрешностью $\pm 0,01^\circ$ и отсутствии дефектов полировки, окисных и адсорбционных пленок на границе раздела ошибки в определении n и k имеют величину порядка 10^{-3} , что достаточно для решения многих практических задач.

Описание деталей эллипсометрического определения и расчета $\hat{n}_o$ и $\hat{n}_e$ одноосных кристаллов имеются в работе [2].



Отражение света от однородных пленок на поверхности описывается формулами (XII.1) лишь приблизительно, причем отступления от них особенно заметны вблизи угла Брюстера i_B . Во-первых, составляющая r_p не исчезает полностью, а проходит через минимум при $i_1 = i_B$ и, во-вторых, разность фаз Δ между составляющими r_p и r_s вблизи i_B меняется не скачком, но довольно быстро с появлением эллиптической поляризации. Причиной этих явлений, как было установлено еще в конце прошлого века, является существование на отражающей поверхности тонкого переходного слоя со свойствами, отличными от свойств основной массы отражающей среды.

При учете поверхностного слоя или пленки (рис. XII.3) вводят-ся обобщенные френелевские амплитудные коэффициенты $\hat{r}$, учитывающие многократность отражения от всех границ отражающей системы [3]:

$$\hat{r} = (r_{12} + r_{23}e^{-i2x}) / (1 + r_{12}r_{23}e^{-i2x}) \quad (\text{XII.16})$$

Формулы (XII.16) одинаковы для p - и s -поляризации. Фазовая толщина пленки x связана с геометрической толщиной d соотношением:

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cos i_2 d \quad (\text{XII.17})$$

Согласно (XII.12) параметры эллипса поляризации отраженного света связаны с оптическими константами сред и толщиной пленки через обобщенные френелевские коэффициенты (XII.16) основным уравнением эллипсометрии:

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \text{tg } \psi e^{i\Delta} = \frac{r_{12p} + r_{23p}e^{-i2x}}{1 + r_{12p}r_{23p}e^{-i2x}} \frac{1 + r_{12s}r_{23s}e^{-i2x}}{r_{12s} + r_{23s}e^{-i2x}} \quad (\text{XII.18})$$

Соотношение (XII.18) связывает измеряемые углы ψ и Δ с оптическими свойствами пленки и контактирующих с ней сред (n_1 , n_2 , n_3 и d) для заданных значений длины световой волны в вакууме (λ) и угла падения i_1 на границу раздела среда — пленка.

На первый взгляд функция $\hat{r}$ является простой; на самом же деле она трансцендентна и проанализировать ее можно только с помощью вычислительной машины. При решении уравнения (XII.18) для некоторой конкретной модели отражающей системы обычно рассматривают две задачи: прямую — нахождение параметров ψ и Δ по известным свойствам отражающей системы и обратную — вычисление оптических констант и толщины пленки реальной структуры по измеренным на ней значениям углов ψ и Δ .

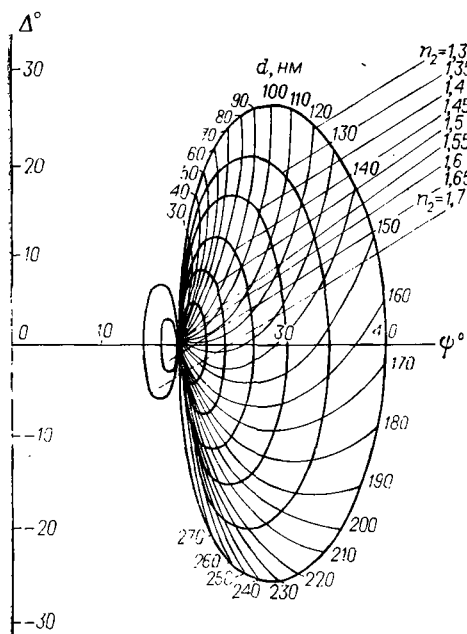


Рис. XII.4. ψ - Δ -Номограмма для расчета n_2^* и d прозрачной пленки на стекле ($n_3=1,61$, $i=60^\circ$).

Прямая задача решается расчетом на ЭВМ теоретических углов ψ и Δ для всех возможных наборов величин n_2 и d пленки. При этом строят номограммы Δ , ψ (рис. XII.4). Замкнутые кривые на рисунке соответствуют определенным показателям преломления, а спиралевидные — определенной толщине пленки. Сопоставив экспериментальные значения Δ и ψ теоретическим, из номограммы находят показатели преломления пленки n_2 и толщину d . Обратная задача заключается в определении по измерен-

ными значениям ψ и Δ реальных величин n_2 и d с помощью предварительно построенных номограмм или непосредственным расчетом методом итерации на ЭВМ.

Так как структура уравнения (XII.18) не позволяет аналитически выразить параметры слоя n_2 и d через Δ и ψ , то используются нелинейные методы, хорошо развитые в вычислительной математике. Для прозрачных пленок предложен простой способ нахождения величин n_2 и d , который занимает несколько минут на мини-ЭВМ типа «Электроника» ДЗ-28 [13].

Для расчета показателя преломления и толщины тонкой прозрачной пленки ($d < 100$ нм) на любой подложке можно воспользоваться приближенными линейными уравнениями Друде, которые получаются из точного уравнения (XII.18), если ограничиться разложением экспоненты в ряд по степеням d/λ и имеют вид [4]:

$$n_2 = \frac{1}{\cos i_1} \left[1 + \frac{2(\bar{\psi} - \psi) \cos^2 i_1 - a}{a_1 \sin 2\bar{\varphi} (\bar{\Lambda} - \Lambda)} \right]^{1/2} \quad (\text{XII.19})$$

$$d = \frac{(\bar{\Lambda} - \Lambda) \lambda}{4\pi} \frac{(\cos^2 i_1 - a)^2 + a_1^2}{4 \cos i_1 \sin^2 i_1 (1 - 1/n_2^2)}$$

Здесь $\bar{\psi}$ и $\bar{\Lambda}$ — эллипсометрические параметры для чистой среды без пленки:

$$a = \frac{n_3^2 - k_3^2}{n_3^2 + k_3^2}; \quad a_1 = \frac{2n_3 k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}.$$

Соотношения (XII.19) неприменимы для поглощающих пленок на прозрачной подложке и при расчетах нужно пользоваться точным уравнением (XII.18). В качестве примера на рис. XII.5 при-

ведены зависимости параметра Δ от толщины пленки железа на стеклянной подложке ($n_3=1,516$) [14], рассчитанного по уравнению (XII.18). Линейное приближение (XII.19) в этом случае справедливо только для очень тонких пленок (толщиной до 3 нм).

Отражение от неоднородных ПС и пленок можно рассматривать как взаимодействие света с пакетом большого числа плоскопараллельных слоев, и для расчета показателей преломления и толщины слоев пользуются рекуррентными соотношениями между обобщенными коэффициентами Френеля для границ раздела сред с поверхностными слоями и коэффициентами Френеля для плоской границы раздела [3].

Другой подход к изучению неоднородных ПС и пленок заключается в задании профиля показателя преломления. В случае экспоненциального профиля выражение для коэффициента отражения имеет вид [5, 14]:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right) \left[1 - n_2 n_1 \left(\frac{4\pi d}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (\text{XII.20})$$

Выражение (XII.20) позволяет по измеренному коэффициенту отражения при нормальном падении света проверить правильность выбора закона изменения показателя преломления ПС из условия независимости толщины ПС от длины волны.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Измерение прозрачных сред

Фотометрические методы основаны на зависимости коэффициента отражения света от показателя преломления среды (Об). Обычно используется внутреннее отражение ($n_{21} < 1$), позволяющее получить более высокую чувствительность, чем при внешнем отражении. Из графического представления соотношения (XII.1) в виде зависимости $R(n_{21})$ для ряда фиксированных углов паде-

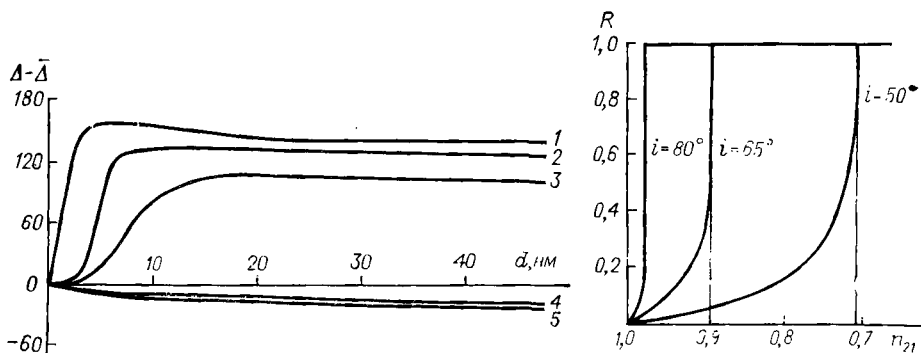


Рис. XII.5. Зависимость $\Delta - \lambda$ от толщины железной пленки:

1: 1 — 65°; 2 — 70°; 3 — 75°; 4 — 50°; 5 — 55°.

Рис. XII.6. Зависимость коэффициента отражения на границе двух сред от относительного показателя преломления (падающий свет — естественно поляризованный).

ния i (рис. XII.6) видно, что наибольшая ее крутизна dR/dn (или наибольшая чувствительность) наблюдается для данного n_{21} вблизи критического угла i_c . Здесь легко обеспечивается чувствительность измерения показателя преломления 10^{-4} — 10^{-5} (при фотометрировании световых потоков с погрешностью 0,5%). Для очень узких диапазонов измерения показателя преломления (до 10^{-5}) и угле падения, достаточно близком к критическому, удастся достичь чувствительности 10^{-7} — 10^{-8} . Что касается погрешности измерения оптических постоянных, то указанные значения практически недостижимы; обычно они составляют не менее 10^{-4} .

Часто с целью еще большего повышения чувствительности используется многократное отражение света; чувствительность в этом случае возрастает пропорционально числу отражений.

При измерении показателя преломления следует стремиться работать при $n_{21} \rightarrow 1$; в этом случае, как видно из рис. XII.6, диапазон линейности в области высокой чувствительности шире. Правда, при этом приходится использовать углы падения, достаточно близкие к 90° , что сложно реализовать.

Фотометрирование в режиме внутреннего отражения предусматривает использование того или иного измерительного элемента из высокопреломляющего прозрачного материала с точно известным показателем преломления, который приводится в оптический контакт с исследуемой средой. Этот элемент должен обладать достаточной твердостью и химической стойкостью, исключающей воздействие на него агрессивных жидкостей и взвешенных твердых частиц. В качестве такого материала при измерениях в видимой и ближней ИК-области спектра чаще всего используются оптические стекла, например кварцевое стекло ($n=1,46$), которое пригодно для сравнительно низкопреломляющих жидкостей. При измерении сред с более высоким показателем преломления могут быть ис-

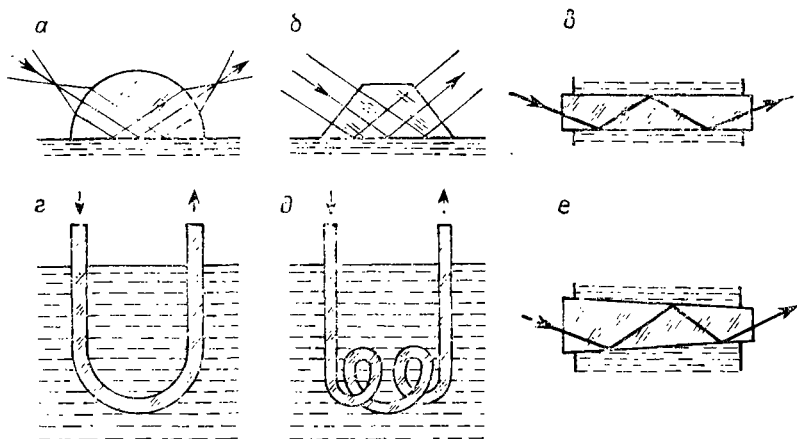


Рис. XII.7. Различные типы измерительных элементов фотометрических рефрактометров: а — полусферический (полуцилиндрический); б — призматический; в — прямой цилиндрический стержень; г, д — изогнутый цилиндрический стержень; е — конический стержень.

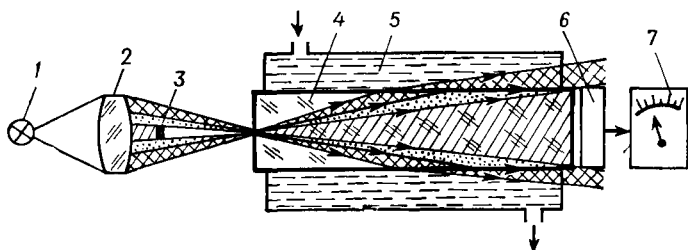


Рис. XII.8. Принципиальная схема стержневого рефрактометра:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — диафрагма; 4 — измерительный элемент (стержень); 5 — кювета с исследуемой жидкостью; 6 — фотоприемник; 7 — индикатор.

пользованы сильнопреломляющие стекла СТФ98 ($n=1,94$), ТБФ1306 ($n=1,95$) и СТФ3 ($n=2,16$), фианит ($n=2,1\div 2,2$) и др.

Необходимый для получения правильных результатов совершенный оптический контакт между измерительным элементом и исследуемой средой при исследовании жидкостей достигается естественным образом. Пластичные среды (например, каучуки) плотно прижимают к измерительному элементу. Однако измерение твердых сред данным методом представляет существенную трудность. Иммерсионная методика здесь не может быть использована из-за интерференционных эффектов в тонких слоях, приводящих к существенным ошибкам, учесть которые практически невозможно [2, с. 325]. Для исследования твердых сред предложена инвертированная методика, в которой измерительный элемент — жидкость [15]. Хотя это и решает задачу в принципе, методика недостаточно удовлетворительна из-за нестабильности жидкостного элемента. В этом смысле весьма перспективно применение элемента из халькогенидного стекла [16], обладающего высоким показателем преломления ($n\approx 2,5$) и пластичностью при сравнительно низкой температуре ($\approx 30^\circ\text{C}$), что позволяет легко осуществлять его оптический контакт с исследуемой твердой средой.

Измерительные элементы однократного отражения (рис. XII.7) имеют полусферическую (получилиндрическую) или призматическую форму. Элементы многократного отражения выполняются в виде прямых или изогнутых цилиндрических стержней, плоских пластин или конических стержней. Последние позволяют повысить чувствительность и расширить диапазон измерения. Достоинством изогнутых элементов является возможность измерения погружным способом. Их недостаток — необходимость эмпирической калибровки, так как теоретический расчет в изогнутом световоде затруднен.

Применение стержней из пластмассы и стекла ($n=1,45\div 1,80$) не позволяет производить измерение низкопреломляющих жидкостей ($n<1,35$), поскольку невозможно обеспечить значение n_{21} , достаточно близкое к 1. Устранение этого ограничения достигается использованием вместо сплошного стержня полый трубки, напол-

нейшей эталонной жидкостью с показателем преломления, близким к исследуемой среде.

Стержневой элемент работает следующим образом (рис. XII.8). Конденсор направляет конический пучок лучей на входной торец стержня. Этот пучок можно условно разделить на три части. Лучи, не касающиеся поверхности стержня, не несут информации о показателе преломления, и их полезно диафрагмировать (заштрихованная часть). Вторая (рабочая) часть пучка, отмеченная точками, образована лучами, претерпевшими полное внутреннее отражение на поверхности стержня. При изменении n меняется значение i_c и поэтому изменяется интенсивность светового потока, достигающего фотоприемника, по сигналу которого можно судить об изменениях показателя преломления среды. В третью часть пучка (двойная штриховка) входят лучи, преломленные на поверхности стержня. Интенсивность этих лучей мала по сравнению с интенсивностью лучей, испытавших полное внутреннее отражение, и ею можно пренебречь.

На практике чаще применяется более рациональная дифференциальная схема измерения с двумя стержнями (или призмами), контактирующими соответственно с образцовой и исследуемой средами (схемы построения автоматических фотометрических рефрактометров для прозрачных и слабопоглощающих сред см. в гл. XIII).

Погрешности фотометрического измерения показателя преломления зависят как от погрешности определения коэффициента отражения δR , так и от погрешности в значении показателя преломления измерительного элемента δn_1 и погрешности δi установки угла падения. Анализ зависимостей (XII.1) показывает, что при значениях погрешностей $\delta R = 0,5\%$, $\delta n_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ и $\delta i = 1'$ погрешность составляет $\delta n_2 \leq 1 \cdot 10^{-4}$.

Измерение поглощающих сред

Если поглощающую среду измерять фотометрическим методом также, как и прозрачную (без учета ее коэффициента поглощения), и рассчитывать n_2 по формуле (XII.1), то возникает погрешность Δn измерения n_2 , обусловленная различием хода зависимости $R(i)$ при $k=0$ и $k \neq 0$. Эта погрешность имеет наибольшее значение вблизи i_c , т. е. в области наивысшей чувствительности.

Показано [О6], что погрешность Δn составляет величину того же порядка, что и показатель поглощения. Следовательно, точное (до 10^{-4} — 10^{-5}) фотометрическое измерение n_2 возможно лишь при значениях k_2 , не превышающих эту величину; в противном случае необходим учет поглощения в среде. Этот факт, однако, до сих пор практически не учитывался, и для ряда фотометрических рефрактометров в рекламных описаниях и даже в ГОСТе [17] отмечается возможность получения высокой точности без ограничения поглощения.

Оптические постоянные n_2 и k_2 поглощающей среды определяются обращением системы уравнений (XII.10) относительно

$\hat{n}_2 = n_2 + ik_2$. Для нахождения n_2 и k_2 необходимо определение как минимум двух независимых параметров отраженного света. В частности, можно использовать следующие сочетания: 1) R_n или R_p или R_s при двух i ; 2) R_s/R_p при двух i ; 3) R_s или R_p при произвольном i и угле Брюстера; 4) R_s и R_p при одном i и т. д.

Для решения системы уравнений относительно n_2 и k_2 в зависимости от выбора тех или иных экспериментальных данных существуют различные математические методы, включающие как аналитические, так и более универсальные графические и численные. Аналитические решения получены только для трех случаев: R_s для двух i ; R_p и R_s для одного i и R_s/R_p для двух i ; в остальных случаях возможно лишь численное решение [18].

Наименьшая погрешность (10^{-4} — 10^{-5}) достигается при использовании методики измерения R для двух углов падения; причем условия измерения (значения i и n_1) должны быть оптимальными [19].

Минимизация Δn и Δk достигается при n_{21} , достаточно близком к 1, и при выборе углов i_1 и i_2 , близких к i_c , причем один из углов должен быть несколько больше i_c , другой — меньше i_c , а их разность $\Delta i = i_1 - i_2$ должна быть выбрана исходя из величины поглощения среды (от $0,7$ — 1° при $k_2 = 10^{-3}$ до 6 — 7° при $k_2 = 10^{-1}$). Высокой должна быть и коллимация (параллельность) пучка света; отступление от параллельности допускается не более нескольких угловых минут. В этих условиях погрешность Δn в основном зависит от погрешности фотометрирования δR и составляет величину $(1-2) \cdot 10^{-4}$.

Нахождение n_2 и k_2 по измеренным значениям R_1 и R_2 с использованием уравнений (XII.10) требует применения универсальной ЭВМ. С целью упрощения вычислительных операций и использования для расчетов микро-ЭВМ (в том числе, управляющих ЭВМ, что требуется в автоматических рефрактомегах) предложено представление уравнений (XII.10) в виде дробно-рациональных функций. Коэффициенты, входящие в эти функции, заранее рассчитываются для выбранного диапазона измерения n_2 и k_2 на универсальной ЭВМ и используются в программе для микро-ЭВМ [20].

Применение зависимостей (XII.10) не требует знания R в широкой области спектра, достаточно измерения R_1 и R_2 при одной длине волны. В случае снятия спектральной зависимости $R(\lambda)$, что осуществляется при спектрофотометрическом исследовании, значения n_2 и k_2 могут быть найдены либо с помощью соотношений Крамерса — Кронига, либо из дисперсионного анализа [Об].

При измерении поглощающих сред обычно используют полцилиндрические или призматические элементы, аналогичные применяемым при анализе прозрачных сред (см. рис. XII.7).

Достоинства цилиндрического и призматического элементов сочетаются в новой конструкции [21] (рис. XII.9). Этот элемент представляет собой полусферу, на входе и выходе которой с минимальным зазором установлены две плосковогнутые линзы того

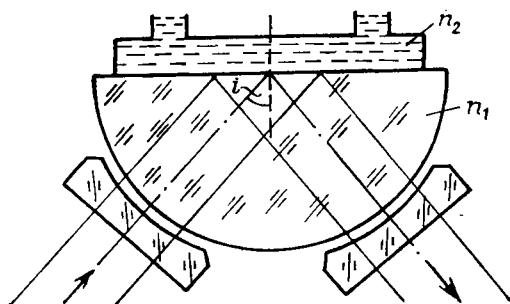


Рис. XII.9. Перестраиваемый по углу измерительный элемент для высококоллимированных пучков света.

же радиуса кривизны и показателя преломления, что и полусфера. Линзы перемещаются относительно полусферы, образуя призматический элемент с переменным углом падения.

Наличие малого зазора между линзами и полусферой практически не вызывает ухудшения коллимации пучка и искажения его поляризационных характеристик.

Измерение R при внутреннем отражении позволяет достичь наибольшей чувствительности $\partial R/\partial n$. Схемы для фотометрических измерений чрезвычайно разнообразны, и на их основе построены многочисленные конструкции автоматических рефрактометров (см. гл. XIII). Типичный пример такого рефрактометра [22], предназначенного для промышленного контроля прозрачных и слабопоглощающих сред ($k_2 < 10^{-4}$), показан на рис. XII.10. На поверхность раздела «измерительный элемент — анализируемая среда» попеременно падают световые потоки, выделенные диафрагмой 3 и модулированные в противофазе обтюратором 4. Один из потоков падает на измерительный элемент под углом, большим критического, а другой — под углом, меньшим критического, но близким к нему. Первый световой поток отражается полностью; интенсивность второго потока после отражения уменьшается в зависимости от значения показателя преломления анализируемой среды. Поэтому отношение интенсивностей этих потоков определяет коэффициент отражения света, а следовательно, показатель преломления анализируемой среды. Достоинством данной схемы является возможность получения эталонного пучка света без использования дополнительных конструктивных элементов. Вместе с

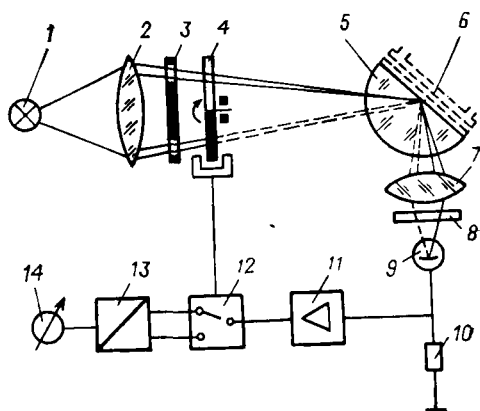


Рис. XII.10. Автоматический фотометрический рефрактометр:

1 — источник света; 2, 7 — линзы; 3 — диафрагма; 4 — обтюратор; 5 — измерительный элемент; 6 — анализируемая среда; 8 — рассеиватель; 9 — фотоприемник; 10 — сопротивление нагрузки; 11 — усилитель; 12 — электронный ключ; 13 — устройство измерения отношения сигналов; 14 — индикатор.

тем, недостаточная коллимация пучков и низкая светосила не позволяют получить погрешность измерения меньше 10^{-4} .

Лабораторные рефрактометрические устройства внутреннего отражения служат в основном для исследования поглощающих сред в условиях нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Они выполняются в основном в виде приставок (называемых «приставками НПВО») к различным серийным спектрометрам и спектрофотометрам, где приставки устанавливаются в кюветное отделение между осветителем и монохроматором.

Приставки выпускаются в двух вариантах: с однократным отражением или с многократным отражением (приставки МНПВО). Первые предназначены для получения спектров однократного отражения с возможностью плавного изменения угла падения и используются в основном в исследовательских целях для определения оптических постоянных сред. Приставки МНПВО позволяют получать спектры при большом числе отражений и ограниченном числе фиксированных углов падения; они служат в основном для решения аналитических задач.

Приставки НПВО (рис. XII.11) выпускаются по двум типовым схемам. Схема *а* наиболее проста, так как в ней использованы только плоские зеркала и простой призматический элемент НПВО. Изменение угла падения осуществляется поворотом элемента НПВО, а также поворотом и линейными перемещениями зеркал (с помощью параллелограммного механизма). Элемент НПВО в этой приставке освещается сходящимся (апертура $\approx 5^\circ$) пучком света, а следовательно, он далек от параллельности; точная установка угла падения также затрудняется из-за различного преломления пучка на плоских поверхностях элемента при изменении угла падения. Схема *б* с полуцилиндрическим элементом НПВО более совершенна, поскольку в ней обеспечивается близкий к параллельному пучок света внутри элемента, но несколько более сложна по конструкции. В ней зеркала 1 и 2 неподвижны, а изменение угла падения осуществляется поворотом элемента НПВО 3 вокруг своей оси и соответствующего поворота на удвоенный угол зеркала 4 и поворота на небольшой угол зеркала 5. Взаимо-

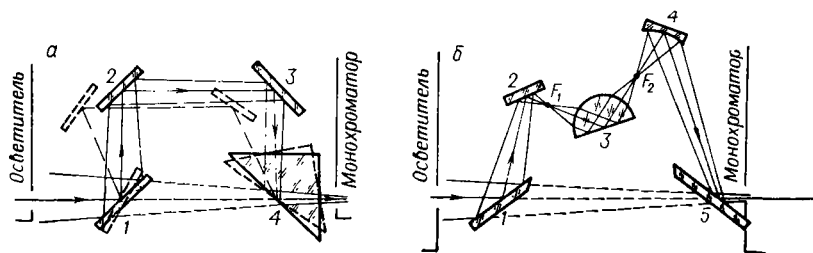


Рис. XII.11. Приставки НПВО:

а — призматическая; 1—3 — плоские зеркала; 4 — элемент НПВО; *б* — полуцилиндрическая; 1, 5 — плоские зеркала; 2, 4 — торовидные зеркала; 3 — элемент НПВО.

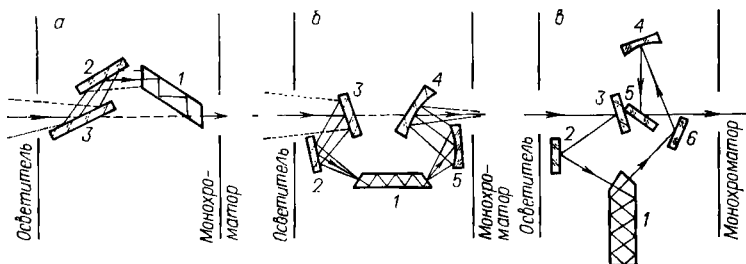


Рис. XII.12. Приставки МНПВО:

1 — элемент ППВО; 2—6 — плоские и сферические зеркала.

действие этих вращений производится с помощью специальных кулачков.

Приставки НПВО выпускаются в СССР (модель НПВО-1, построенная по схеме б), а также рядом зарубежных фирм [23].

Во всех известных приставках НПВО погрешность установки угла падения составляет $10-30'$, а отступление от параллельности пучка внутри элемента даже в лучших приставках с полуцилиндрическим элементом и при специальной юстировке — не менее $30'$. По этой причине погрешность определения оптических постоянных n_2 и k_2 этими приставками не менее $(5 \div 10) \cdot 10^{-3}$.

Приставки МНПВО чаще всего строятся по типовым схемам, показанным на рис. XII.12. Наиболее проста схема а; она используется для малого ($5-10$) числа отражений, поскольку в ней используются элементы сравнительно небольшой длины. Значительно большее число отражений получают в схеме б. Здесь элемент НПВО имеет длину, близкую к максимально возможной при данном расстоянии от осветителя до монохроматора. Поэтому для введения в элемент и вывода из него света требуется более сложная, чем в схеме а, оптика. Достоинством приставок, построенных по схеме в, является удобство исследования жидкостей, так как число отражений легко изменять за счет глубины погружения в жидкость. Другим преимуществом является полученное за счет автоколлимационного хода пучка света удвоение числа отражений при той же длине, что и у пластин с однократным (схема б) ходом пучка, однако они менее универсальны и более чувствительны к юстировке и качеству полировки рабочих поверхностей элемента (впрочем, это относится ко всем элементам с большим числом отражений).

Как видно из рис. XII.6, чувствительность $\partial R / \partial n$ возможно увеличивать, подбирая как n_2 , так и угол падения i . Угол в приставках МНПВО изменять трудно; он выполняется либо постоянной величины, либо имеет 2—3 фиксированных значения. Поэтому в приставках МНПВО для достижения наилучшей чувствительности используется предельно большой ассортимент материалов для элементов, что дает возможность подбирать оптимальные условия для измерений. Здесь, кроме обычно используемых в приставках

НПВО материалов, КРС-5 ($n=2,38$), Ge ($n=4$), Si ($n=3,5$), применяются также оптическая керамика на основе ZnSe ($n=2,4$), Al_2O_3 ($n=1,7$) и т. д.

Приставки НПВО предназначены в основном для аналитических целей, и поэтому сам элемент НПВО и ряд принадлежностей к приставке выполняются с учетом решаемой задачи. Так, для проведения исследований в области электрохимии и биологии на рабочую поверхность элемента наносятся тонкие полупрозрачные слои золота и платины. Приставки, приспособленные для жидкостной хроматографии, имеют проточные термостатированные кюветы. В состав приставок, предназначенных для исследования пленок, включается компактный пиролизатор для распыления в вакууме вещества, образующего пленку на поверхности элемента НПВО, и т. д.

Приставки НПВО выпускаются еще более широко, чем приставки НПВО. За рубежом такие приставки (около 30 моделей) выпускает более десятка фирм. В СССР также выпускается приставка НПВО-1 (ЛОМО), построенная по схеме б. Она обеспечивает работу при фиксированном угле $i=45^\circ$ и 21 отражений.

Чувствительность приставок НПВО значительно выше, чем у приставок НПВО. В приставках НПВО точная установка угла падения невозможна, а требования к качеству поверхностей элемента повышенные. По этой причине приставки НПВО используются в основном для аналитических целей, где первостепенное значение имеет именно чувствительность измерения.

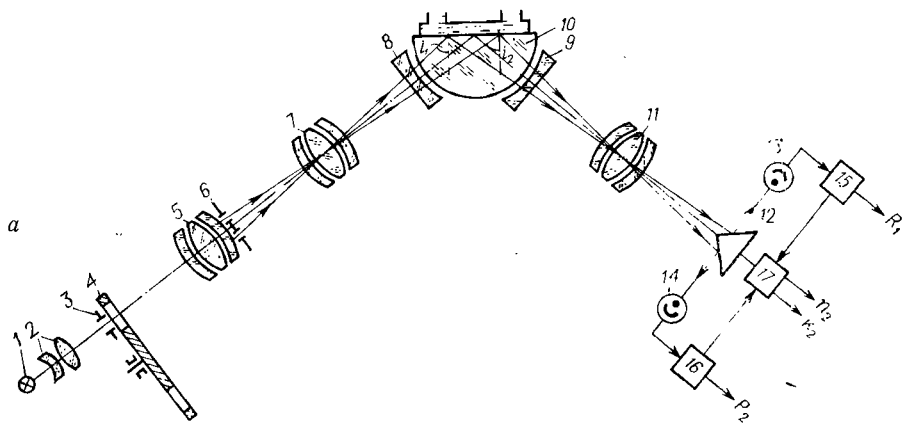


Рис. XII.13. Рефрактометр НПВО:

а — принципиальная схема: 1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — диафрагма; 4 — объектив; 5 — объектив; 6 — диафрагма; 7 — объектив коллиматора; 8, 9 — отрицательные линзы; 10 — высокопреломляющий элемент НПВО; 11 — объектив фотоприсъемного устройства; 12 — разделитель; 13, 14 — специализированное вычислительное устройство; 15, 16 — измерители отношения сигналов; 17 — специализированное вычислительное устройство;

б — временная диаграмма светового сигнала для одного из углов падения.

Для точных (до 10^{-4}) измерений оптических постоянных n_2 и k_2 поглощающих сред необходимо, чтобы угол падения мог плавно изменяться в пределах $50-70^\circ$ (с целью выбора оптимального значения для конкретного n_{21}) и устанавливаться с погрешностью не более $10-20''$; при этом коллимация световых пучков должна быть не хуже $1'$ [36]. Такие условия реализуются при использовании описанного выше сферо-линзового измерительного элемента, на основе которого разработан специализированный рефрактометр НПВО (рис. XII.13) [24, 25]. Он предназначен для измерения n_2 и k_2 проточных жидкостей в динамике; поэтому для получения правильных показаний в реальном масштабе времени измерительный элемент освещается одновременно двумя пучками под различными углами i_1 и i_2 , что позволяет в любой момент времени иметь два значения R_1 и R_2 и рассчитать по ним n_2 и k_2 .

Для получения двух углов падения в фокальной плоскости коллимационного объектива 7 имеется диафрагма 6 с двумя щелями, расстояние между которыми задает необходимое $\Delta i = i_1 - i_2$, изменяемое с учетом k_2 среды. На плоской поверхности полусферы 10 измерительного элемента имеется две зоны, оптически сопряженные с зонами осветительной части. Одна из зон полусферы (рабочая) контактирует с исследуемой средой, другая (эталонная) — с воздухом; освещаются обе зоны под двумя углами i_1 и i_2 . В эталонной зоне при всех углах падения $i > 43^\circ$ (в том числе при i_1 и i_2) свет полностью отражается, т. е. интенсивность отраженного света равна интенсивности падающего. Поэтому отношение амплитуд световых сигналов, отраженных рабочей и эталонной зонами, дает R для данного угла падения (рис. XII.13, б).

Измерение отношений сигналов производится с помощью электронных блоков 15 и 16. Информация о R_1 и R_2 подается в двоично-десятичном коде в вычислительное устройство 17, которое по специальному алгоритму вычисляет и индицирует на световом табло оптические постоянные n_2 и k_2 . Параллельно с индикацией информация может поступать далее в систему регулирования и управления составом исследуемой среды.

Погрешность δR измерения коэффициента отражения на рефрактометре не превосходит 0,5% при стабильности показаний не хуже (0,1—0,2)% в час, погрешность δi установки угла падения света не превышает $10-15''$; это позволяет достичь погрешности измерения n_2 поглощающих сред ($k_2 \leq 10^{-2}$) не более $1 \cdot 10^{-4}$.

Описанная выше схема также положена в основу автоматического промышленного рефрактометра ИРФ-461 [26].

Измерение R при внешнем отражении осуществляется наиболее просто, поскольку не требует измерительных элементов, а достаточно иметь лишь плоскую поверхность у исследуемого образца, который освещается из воздуха. Промышленностью (ЛОМО) изготавливаются специальные приставки для таких измерений (рис. XII.14) [27, 28].

Для работы в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра (0,19—2,5 мкм) выпускаются приставки ПЗО-1 и ПЗО-2. Они мо-

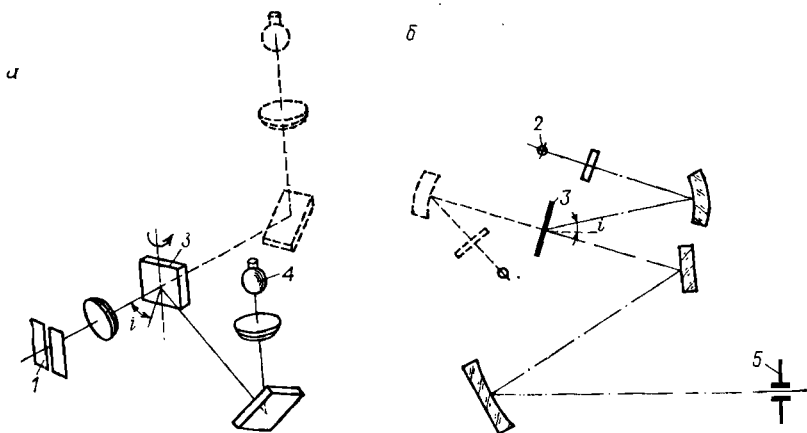


Рис. XII.14. Приставки внешнего отражения:

a — ПЗО-1; **б** — ИПО-12; **1** — выходная щель спектрофотометра; **2** — источник света; **3** — образец; **4** — фотозлемент; **5** — входная щель спектрометра.

гут использоваться со спектрометрами и спектрофотометрами СФ-4, СФ-5, СФД-2, СФ-18, СФ-26. Для длинноволновой ИК-области (2,5—25 мкм) выпускались приставки ИПО-12, ИПО-22 для работы с ИК-спектрофотометрами и спектрофотометрами ИКС-11, ИКС-12, ИКС-21, ИКС-22, ИКС-29, ИКС-31, ИКС-24. Углы падения в приставках изменяются в пределах 12—85° (ПЗО-1), 10—80° (ИПО-12), 0—16,5° (ИПО-22); приставка ПЗО-2 работает при фиксированном угле падения 5°. Сходимость пучков, падающих на образец, — соответственно 6° (ПЗО) и 13° (ИПО). Образец в приставках устанавливается вертикально. При необходимости исследования жидких и сыпучих сред вводится дополнительное зеркало, ломающее оптическую ось и позволяющее располагать поверхность жидкости или порошка горизонтально. Приставки устанавливаются в юветное отделение приборов аналогично описанным выше приставкам НПВО.

Измерение R производится путем сравнения монохроматических световых потоков — отраженного от образца и падающего на него. Для измерения падающего потока образец выводится из хода лучей и фотоприемная часть устанавливается по оптической оси осветителя.

Из-за низкой чувствительности $\partial R / \partial n$ при внешнем отражении, а также существенном отступлении от параллельности падающего на образец пучка погрешность измерения показателя преломления в приставках внешнего отражения достигает величины $\approx 0,1$.

3. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Экспериментальное определение эллипсометрических параметров Δ и ψ производят с помощью специального оптического устройства — эллипсометра (рис. XII.15). Ориентация поляризатора β ,

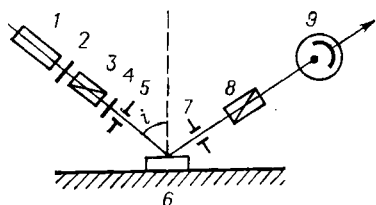


Рис. XII.15. Оптическая схема эллипсометра:
1 — газовый лазер; 2, 4 — компенсаторы; 3 — поляризатор; 5, 7 — диафрагмы; 6 — образец; 8 — анализатор; 9 — ФЭУ.

компенсатора 4 и анализатора 8 задается их азимутом, т. е. углом между плоскостью падения и характерным направлением данного элемента, отсчитываемым наблюдателем, смотрящим навстречу лучу против часовой стрелки. Для 3 и 8 такими направлениями служат плоскости пропускания, для 4 — ось наибольшей скорости. Все поляризующие элементы крепятся в градуированных оправах для измерения углов. Компенсатор может быть установлен как до образца, так и после него.

В схемах с ручным управлением параметры эллипса поляризации измеряют вращением двух из трех поляризующих элементов при фиксированном третьем (вращение 3 и 8 при фиксированном 4, вращение 4 и 3 или 8 при фиксированном 8 или 3 соответственно).

Перед измерениями эллипсометр должен подвергнуться юстировке, чтобы нулевые отсчеты плоскости пропускания на лимбах поляризатора, анализатора и оси наибольшей скорости компенсатора лежали в плоскости падения (методы юстировки см. [4]).

Затем приступают к измерениям параметров Δ и ψ . Вначале устанавливают ось наибольшей скорости компенсатора к плоскости падения под углом $\pm 45^\circ$ и вращением поляризатора и анализатора вокруг оптической оси добиваются минимальной интенсивности света на фотоприемнике. Для любой конкретно исследуемой поверхности существует несколько положений 3, 8 и 4, при которых анализатор гасит отраженный от поверхности свет. Для вышеприведенной схемы существует 32 возможных комбинации азимутов 2, 4 и 8, при которых можно добиться погасания. Эти отсчеты разбиваются на четыре зоны; две с «быстрой» осью компенсатора, установленной под углом $+45^\circ$, а две с осью, установленной под углом -45° к плоскости падения. В каждой зоне имеется один независимый набор отсчетов углов поворота анализатора и поляризатора, дающих по зонам четыре независимых набора отсчетов 8 и 3.

При исследовании совершенно незнакомой поверхности, измерения надо проводить во всех 4 зонах, беря 32 независимых отсчета 3 и 8, и рассчитывать значения параметров Δ и ψ по точным формулам, приведенным в [3].

Основные типы эллипсометров и погрешности измерений на них

Лазерные фотоэлектрические эллипсометры ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3 выполнены либо в настольном варианте — ЛЭФ-3 (рис. XII.16), либо со своим столиком — ЛЭФ-2. В конструкции эллипсометров

впервые применен механизм, обеспечивающий синхронный поворот (подъем или опускание) плеч поляризатора и анализатора с постоянным отсчетом угла падения света на образец. Отсчет углов поворота поляризатора, анализатора и угла падения осуществляется с погрешностью $1'$ и выведен на экраны, что обеспечивает удобство отсчета. Источником света служит гелий-неоновый лазер. Гашение света регистрируется с помощью ФЭУ и лампового вольтметра. Прибор снабжен универсальным предметным столиком, позволяющим производить перемещения исследуемого образца в горизонтальной плоскости в пределах 25×25 мм. Предусмотрен также поворот столика на 360° вокруг вертикальной оси с погрешностью $3'$, а также качание этой поверхности, что дает возможность исключить влияние клиновидности исследуемого образца на результаты измерений. Непрерывное наблюдение на экране за значением угла падения света в сочетании с синхронным поворотом плеч поляризатора и анализатора обеспечивает быстроту и точность установки угла падения и юстировки прибора в целом. Угол падения можно плавно менять в пределах $50-90^\circ$. Эллипсометры ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3 позволяют производить локальные измерения на участках поверхности размером 10×10 мкм².

Прибор снабжен микрообъективами; зеркальной диафрагмой и экраном, позволяющим визуально наблюдать в поляризованном свете увеличенную в 150 раз поверхность исследуемого образца.

В схему прибора ЛЭФ-3 введена система плоских поворотных зеркал для измерений без дополнительной юстировки с использованием внешнего источника света. Применение монохроматора или перестраиваемого лазера с ахроматическим компенсатором (типа ромба Френеля) и сменными фотоэлектронными умножителями дает возможность работать в диапазоне $\lambda = 0,2 \div 2$ мкм.

Лазерные эллипсометрические микроскопы ЛЭМ-2 и ЛЭМ-3М (рис. XII.17), по точности уступают приборам типа ЛЭФ: углы на

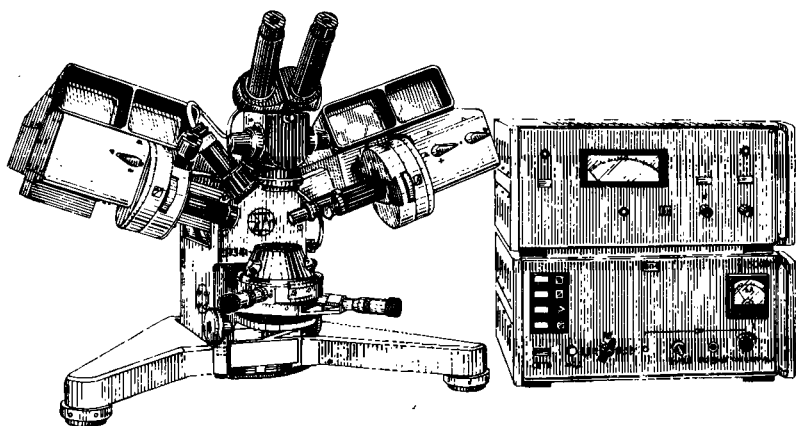


Рис. XII.16. Общий вид эллипсометра ЛЭФ-3.

них измеряются с погрешностью до $2'$, отсутствует синхронный поворот плеч анализатора и поляризатора. Прибор сделан по оптической схеме с компенсатором, стоящим перед образцом. Имеется микрообъектив, позволяющий наблюдать рельеф исследуемой поверхности на экране электроннолучевой трубки. Источник света гелий-неоновый лазер, регистрация визуальная, либо (с помощью фотопасадки) на фотопленке, а также фотоэлектрическая. Удобен для технологического контроля показателей преломления и толщины окисных пленок.

Для технологических целей удобен также эллипсометр L117 (рис. XII.18) фирмы Гертнер (США). Погрешность измерения углов поляризатора и анализатора составляет $0,1^\circ$. Источник света — гелий-неоновый лазер. Прибор компактен и прост в обращении, снабжен номограммами для быстрого нахождения показателя преломления и толщины окисных пленок на кремниевой подложке.

Основные погрешности измерения в эллипсометрах связаны с неточностью изготовления и юстировки оптических элементов. С одной стороны, наиболее несовершенным элементом является компенсатор из-за технологических трудностей его изготовления. С другой стороны, точность определения положения гашения определяется зависимостью интенсивности света на выходе эллипсометра от угла поворота соответствующих элементов. Если это кривая с узким и глубоким минимумом, то основные погрешности в измерении Δ и ψ складываются из погрешности юстировки прибора. Если кривая имеет пологий минимум, то неточности $\delta\Delta$ и $\delta\psi$ оказывают меньшее влияние вблизи угла Брюстера или главного угла i_m для поглощающих сред, ошибки $\delta\Delta$ и $\delta\psi$ особенно сильно сказываются в случае тонких ($d < 100\text{\AA}$) пленок, а влияние оши-

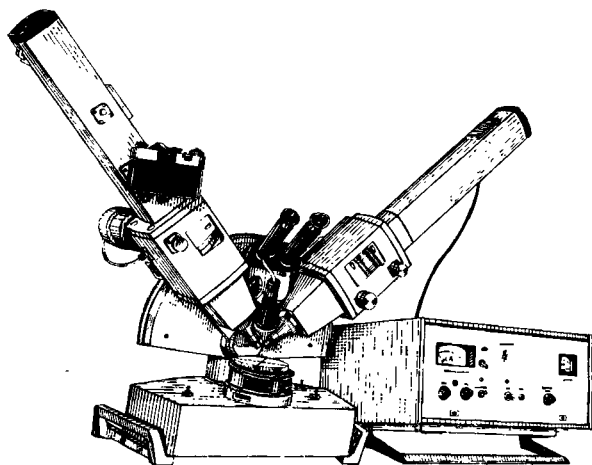


Рис. XII.17. Общий вид эллипсометра ЛЭМ-3.

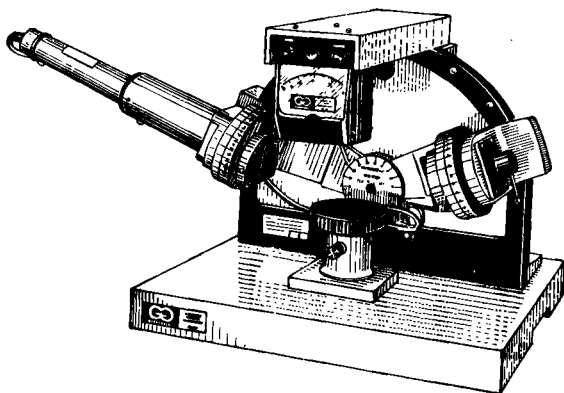


Рис. XII.18. Общий вид эллипсометра L117.

бок $\delta\Delta$ и $\delta\psi$ тем меньше, чем больше разница в оптических константах между пленкой и подложкой.

Особо следует рассмотреть случай очень тонких (менее 20—30 Å) пленок; тогда интерес представляют константы только подложки. Используя линейные приближения Друде (XII.19), можно сформировать систему нелинейных уравнений для n_2 и k_2 , в которую входят углы падения i и параметры Δ и ψ , а параметры пленки исключены [13, 29].

Анализ влияния ошибок экспериментальных величин Δ и ψ на вычисляемые n_2 , k_2 и d может быть проведен из производных типа $\partial d/\partial\Delta$, $\partial d/\partial\psi$ и т. д. при фиксировании остальных параметров. Но эти формулы, как правило, громоздки (например, см. [3]). Для различных конкретных ситуаций такие частные производные могут меняться в очень больших пределах. Для иллюстрации приведем табл. XII.1, в которой проанализированы два случая: а) $i=50^\circ$, $n_1=1$, $n_2=1,33$ и $n_3=1,52$ (вода на поверхности стекла) при трех толщинах слоя: 1, 10, 1000 нм; б) $i=70^\circ$, $n_1=1$, $n_2=1,46$, $n_3=3,9$, $k_3=0,02$ (окись кремния на поверхности кремния) при тех же трех толщинах.

Для каждого случая вычислялись значения Δ и ψ , затем в значение Δ вводилась погрешность в $1'$ и решалась задача для отыскания n_2 и d по методу Холмса [13]. Поскольку точные значения n_2 и d известны, нетрудно вычислить влияние ошибки в $1'$ в величине Δ на показатель преломления $\delta n/\delta\Delta$ и на толщину слоя $\delta d/\delta\Delta$. Аналогично вычислялись величины $\delta n/\delta\psi$ и $\delta d/\delta\psi$.

Как видно из табл. XII.1, влияние ошибки $\delta\psi$ на определяемые величины показателя преломления n_2 и толщину прозрачных пленок больше, чем влияние $\delta\Delta$. Для пленок $d \approx 1$ нм ошибки настолько большие, что вообще нереально измерять такие тонкие пленки.

Точность определения показателя преломления пленки n_2 эллипсометрическим методом зависит от диапазона толщин измеряемого слоя. Наименьшая точность в определении n_2 наблюдается

ТАБЛИЦА XII.1. Погрешности вычисления n и d

	d , нм	$\delta n/\delta \Delta$, %	$\delta d/\delta \Delta$, %	$\delta n/\delta \psi$, %	$\delta d/\delta \psi$, %
Случай а	1	0,13	—3,0	—15,0	—1370,0
	10	0,11	—0,30	— 2,5	—10,2
	100	—0,0007	—0,014	— 0,016	—0,015
Случай б	1	—1,7	2,0	26,8	823,0
	10	—0,18	0,20	— 2,7	4,0
	100	—0,015	0,02	0,003	0,03

при толщинах пленки, соответствующих началу и концу периода эллипсометрической зависимости параметров Δ и ψ от n_2 и d , а наивысшая — при толщинах, соответствующих его середине (рис. XII.4). Кроме того, точность определения n_2 обусловлена также возможной точностью отсчета параметров Δ и ψ на приборе и степенью их изменения с изменением показателя преломления пленки. В середине периода точность отсчета n_2 определяется параметром ψ . Так, например, при толщине поверхностной пленки, равной 144 нм на кремнии при $i=70^\circ$ изменения n_2 от 1,45 до 1,46 соответствуют изменению ψ на $1,9^\circ$ или в среднем на $0,19^\circ$ на каждое $\Delta n_2=0,001$. Так как погрешности измерения ψ при этом не хуже $8'$ или $0,13^\circ$, то, следовательно, показатель преломления n_2 может быть измерен с погрешностью не более 0,001.

Физико-химические приложения эллипсометрии

Эллипсометрическое определение показателя преломления и толщины поверхностных слоев и пленок широко применяется особенно в той спектральной области, в которой исследуемые материалы имеют высокий коэффициент поглощения [8].

Приведем примеры, демонстрирующие возможности эллипсометрии как метода определения оптических свойств материалов.

На рис. XII.19 даны кривые зависимости показателя преломления n и коэффициента поглощения k химически очищенной (травленной) поверхности германия от длины волны в видимой области спектра при $T=300^\circ\text{K}$ [30]. Образец устанавливался в измерительной ячейке с открытыми окнами, через которые для обеспечения чистоты поверхности образца продувался чистый сухой азот, благодаря чему исключались ошибки, связанные с двулучепреломлением.

Эллипсометрию можно использовать и для определения показателей преломления высокопреломляющих материалов ($n>1,9$), когда почти невозможно подобрать иммерсионную среду для рефрактометрических измерений.

Исследование физико-химических и электрохимических процессов на поверхности твердых тел — это классическое приложение эллипсометрии. В оптической и полупроводниковой промышленно-

сти уделяется большое внимание качеству обработки поверхности используемых материалов и исследованию возникающих при механической или химической обработке поверхностных слоев.

На показатель преломления ПС влияют два противоположных фактора [33]: а) сильные локальные давления, возникающие при полировке, б) удаление из поверхностного слоя ионов металла (под действием воды или других заполнителей). Первый приводит к увеличению поверхностного показателя преломления n_1 по сравнению с объемным n_2 , второй — к уменьшению. Этим объясняется, почему у химически устойчивых стекол $n_1 > n_2$, а у химически неустойчивых $n_1 < n_2$. Однако этот процесс намного сложнее, как видно из следующего примера.

На рис. XII.20 приведены результаты исследования процессов полирования кварцевого стекла ($n_2 = 1,457$ для $\lambda = 632,8$ нм) [34] алмазным абразивом ($n_2 = 2,4$) по стандартной технологии; варьировалось только время полировки образцов. Спектроскопическими и эллисометрическими методами показано, что на начальном этапе полирования определяющим фактором в формировании оптических свойств полированной поверхности в видимой области спектра является микрошероховатость ($n_1 < n_2$), тогда как на завершающем этапе различие свойств объема и ПС определяются физико-химическими свойствами полированного слоя. Этими исследованиями установлено, что на первой стадии полировки ПС отмечается разрыв связей Si—O—Si. Характер участка III кривой n связан с завершением процесса удаления микронеровностей при сильно

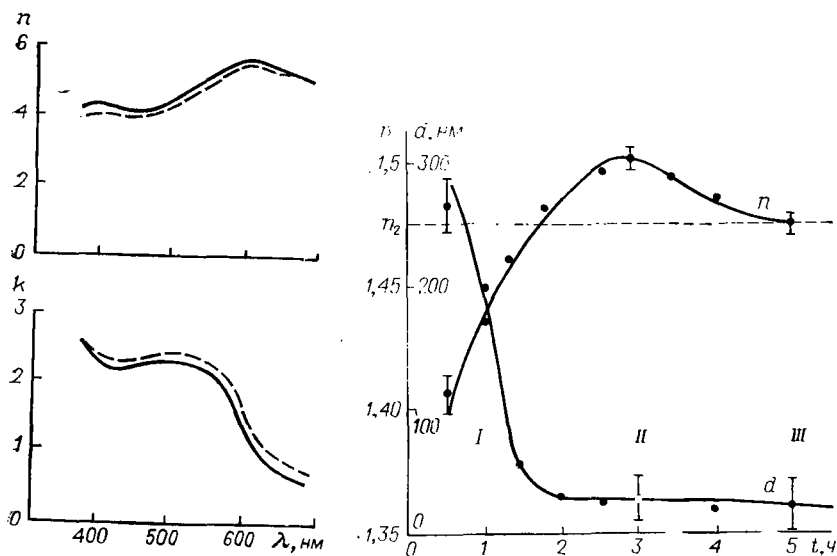
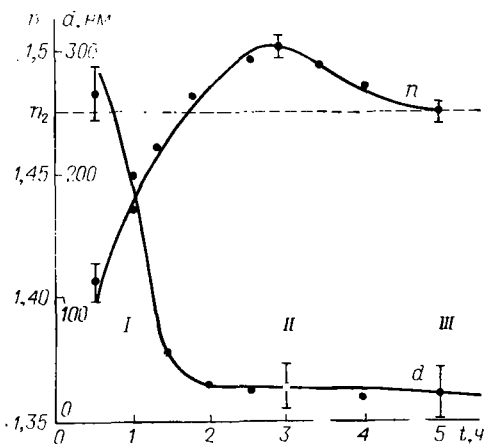


Рис. XII.19. Зависимость n и k от длины волны для германия:

— — — без учета ПС, — с учетом ПС толщиной $d = 1$ нм и $n_2 = 1,9$.

Рис. XII.20. Зависимость показателя преломления и толщины ПС от времени полировки для кварцевого стекла КУ-1.



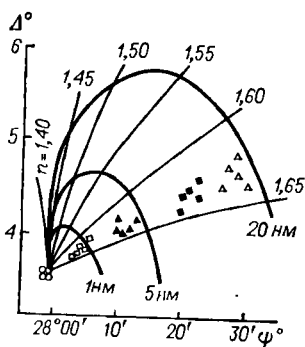


Рис. XII.21. Изменение параметров Δ и ψ при адсорбции α -нафтола на поверхности PbSO_4 из растворов разной концентрации:

○ — без ПАВ; □ — 0,05 $C_{\text{нас}}$; ▲ — 0,1 $C_{\text{нас}}$; ■ — 0,3 $C_{\text{нас}}$; △ — 0,5 $C_{\text{нас}}$.

выраженной нестехиометрии состава. Таким образом, физико-химическая природа полированной поверхности кварцевого стекла на всех этапах полирования определяется стехиометрической формулой $\text{SiO}_2(\text{OH})_z$, где $1,5 < z < 2$ и наименьшее значение параметра z реализуется в ПС. Этот вывод открывает путь для разработки экспрессного метода определения показателя преломления и толщины ПС на основе измерения либо коэффициента отражения, либо эллипсометрических параметров Δ и ψ .

Поверхностные слои могут возникать и на границе раздела фаз вследствие контактной разности потенциалов, в частности — окисных пленках на поверхностях металлов и полупроводников [8].

Применению эллипсометрии для изучения электрохимических процессов посвящено много работ как у нас, так и за рубежом (см. библиографию в кн. [3]). В основном это исследования образования и роста пленок на зеркальных электродах, погруженных в водный раствор электролита, непосредственно в процессе электрохимической реакции. Например, на рис. XII.21 приведены результаты изучения адсорбции α -нафтола на поверхности свинцовосульфатного электрода [32]. Адсорбция носит многослойный характер. Толщина адсорбционного слоя молекул $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ на сульфате свинца закономерно возрастает с увеличением содержания добавки в растворе, достигая при $C = 0,3 \div 0,5 C_{\text{нас}}$ приблизительно 20 нм, что соответствует примерно 40 слоям молекул α -нафтола. Показатель преломления адсорбционного слоя $n = 1,62 \div 1,64$. Это значение удовлетворительно совпадает со справочными данными для α -нафтола ($n = 1,6208$).

Надо думать, что эллипсометрия, как одна из разновидностей рефрактометрического метода, найдет широкое применение в биологии и медицине, так как большинство биологических реакций в живой клетке происходит на мембранах.

Глава тринадцатая. ПРОТОЧНЫЕ АВТОМАТИЧЕСКИЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ

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]. 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 и режимам работы аппаратуры на производстве и в лаборатории, 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 патентов и рекламных материалов свидетельствуют об ускоренном развитии этой области рефрактометрии. Процесс ее становления далек от завершения и до сих пор не имеется обстоятельных итоговых работ по теории и технике автоматической рефрактометрии, а существующие обзоры сводятся, в основном, к некритическому изложению фирменных проспектов и патентов (см., например, [7, 8]).

1. ОСОБЕННОСТИ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ

Для характеристик 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]:

$$R_v = 1/\Delta v \quad (\text{XIII.1})$$

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:

$$\Delta n = \partial n / \partial v \Delta v \quad (\text{XIII.2})$$

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 :

$$\Delta n_\tau = \Delta n_0 (1 - e^{-\tau/T}) \quad (\text{XIII.3})$$

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 :

$$T = \Delta v / Q \quad (\text{XIII.4})$$

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 :

$$T_3 = mc / SD \quad (\text{XIII.5})$$

2. МЕТОДЫ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Для непрерывной автоматической регистрации показателей преломления чаще всего используются дифференциальный гониометрический метод, методы полного внутреннего отражения и фотометрический и реже — интерференционный метод.

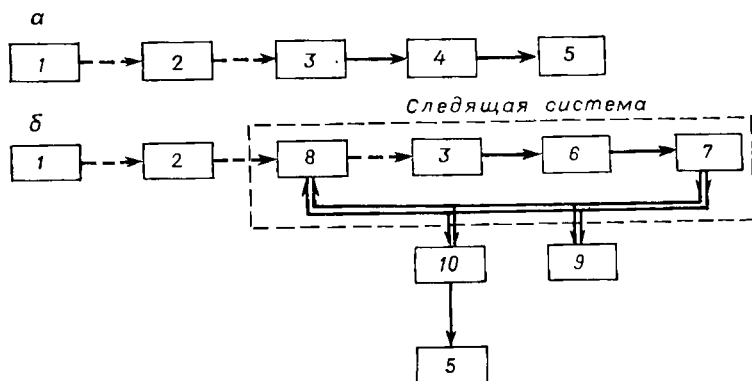


Рис. XIII.1. Блок-схема автоматических рефрактометров:

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; — — — оптические связи, ————— электрические, = — механические.

По принципу осуществления автоматических измерений регистрирующие проточные рефрактометры подразделяются на приборы прямого отсчета и компенсационные (рис. XIII.1). В первых изменение состояния светового потока после прохождения рефрактометрической кюветы (изменение его направления, интенсивности или разности хода) посредством фотоприемного устройства трансформируется в электрический сигнал, амплитуда или фаза которого характеризуют величину показателя преломления. После соответствующего преобразования (усиление, определение фазы) сигнал регистрируется электроизмерительным устройством, подается на самописец или цифронпечать. Особенностью рефрактометров прямого отсчета является необходимость обеспечения стабильности работы источника света и приемно-усилительной схемы. По этой причине они чаще применяются в лабораториях, где легче удовлетворить указанным требованиям.

В производственных условиях более удобны рефрактометры компенсационного типа. В них электрический сигнал фотоприемного устройства автоматически обрабатывается до нулевого значения с помощью электромеханической следящей системы и компенсатора, величина перемещения которого пропорциональна измеряемому n . Компенсация осуществляется обычно в оптическом канале, однако иногда она производится в электрической схеме.

Автоматические дифференциальные рефрактометры имеют систему полых призм, заполненных сравниваемыми жидкостями (см. гл. VI, п. 3). Различные модели таких рефрактометров отличаются конструкцией кювет, способами регистрации отклонения лучей или осуществления компенсации, а также способами изменения диапазона измерения.

Источником света обычно служит вольфрамовая лампа накаливания со светофильтром, поскольку сравниваемые среды имеют близкие дисперсии. Предлагается также использовать гелий-нео-

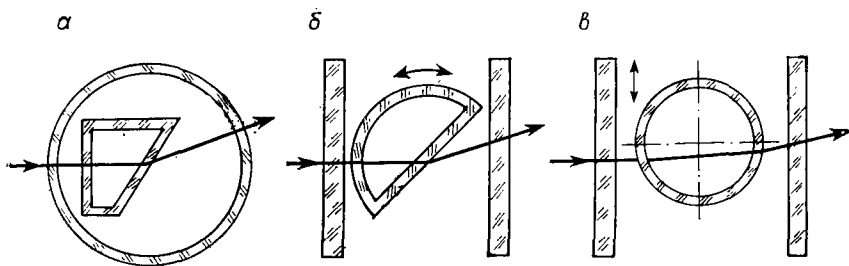


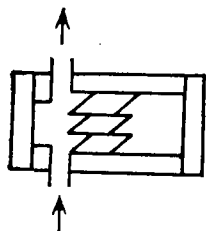
Рис. XIII.2. Некоторые разновидности дифференциальных проточных кювет: *а* — призматическая; *б* — полуцилиндрическая; *в* — цилиндрическая.

новый лазер, дающий узкий параллельный монохроматический пучок большой яркости [9], однако при этом приходится считаться с нестабильностью интенсивности и направления лазерного пучка во времени.

Кроме описанных в гл. VI простейших *дифференциальных кювет*, используются кюветы более сложной конструкции (рис. XIII.2), имеющие преимущества при работе в потоке. Кювета *а* при установке гипотенузной грани полной призмы по диаметру цилиндрической части, а катетной — нормально к падающему лучу не требует дополнительных фокусирующих элементов и исключает погрешность, вызываемую радиальным градиентом температуры. Кюветы *б* и *в* позволяют плавно регулировать чувствительность и диапазон измерения перемещением полуцилиндрического и цилиндрического отсеков в указанных на рис. XIII.2 направлениях.

Уменьшение объема проточной кюветы, требующееся, например, в жидкостной хроматографии, без уменьшения поперечного сечения, связанного с этим уменьшения светового потока и снижения чувствительности, может быть достигнуто применением микрокюветы френелевского типа [10]. Она состоит из камер, разделенных прозрачной ступенчатой перегородкой (пластинка Френеля); зазор между пластинкой Френеля и окнами составляет десятые доли миллиметра, а объем может быть сокращен до 25—40 мкл (рис. XIII.3).

Чувствительность целесообразно повышать за счет многократного прохождения луча через кювету, например при нанесении на ее входную и выходную грани зеркальных покрытий [11].



Фотоэлектрическая регистрация углового отклонения лучей может осуществляться с помощью координатора, т. е. элемента, относительно которого определяется направление пучка лучей, и одного или двух фотоэлектрических приемников. В качестве координаторов используются диафрагмы со щелями

Рис. XIII.3. Микрокювета френелевского типа.

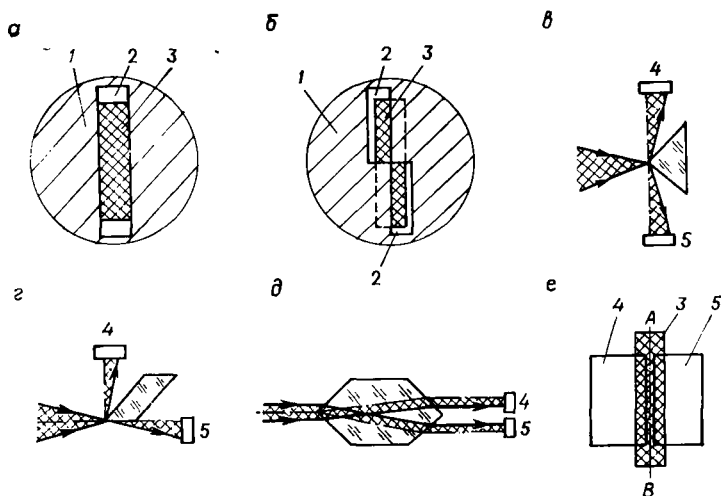


Рис. XIII.4. Различные типы координаторов:

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 — фотоприемник; АВ — линии раздела половин дифференциального фотоприемника.

различного вида, призмы и т. д. (рис. XIII.4). Простейшим координатором является однощелевая диафрагма а. Ее ширина равна ширине изображения входной щели коллиматора. Момент наведения координатора на изображение щели определяется по максимуму сигнала фотоприемника. Значительно более высокой чувствительностью (хотя и вдвое меньшей светосилой) обладает координатор б, в котором имеются две щели одинаковой ширины, сдвинутые по высоте. Здесь регистрация наведения осуществляется по равенству световых потоков, проходящих через щели, устанавливаемому только при симметричном положении изображения щели коллиматора относительно щелей координатора. Равенство световых потоков фиксируется посредством двух расположенных за каждой из щелей фотоприемников, включенных встречно, либо одним фотоприемником при механической модуляции световых потоков от щелей в противофазе. Действие призмы в и зеркала г подобны действию диафрагмы б. При смещении изображения щели коллиматора 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 лучей, исключается при использовании гексагональной призмы д. Наиболее удобным и чаще других используемым координатором является линия раздела двух фотоприемников е (дифференциальные фотосопротивление или фотодиод). Здесь координатор и фотоприемники органически соединены в один узел.

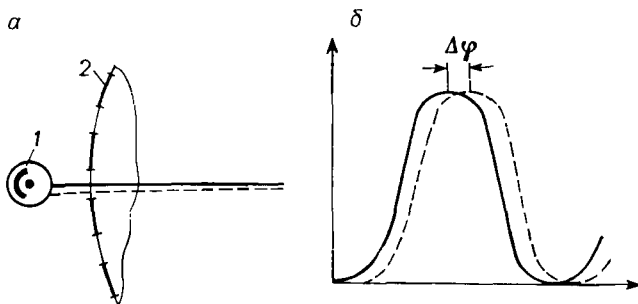


Рис. XIII.5. Фазометрический способ регистрации отклонения пучка лучей:

a — прохождение пучка лучей через обтюратор; 1 — фотоприемник; 2 — обтюратор; *б* — изменение фазы сигнала $\Delta\varphi$ при отклонении пучка лучей; — — отклоненный луч и соответствующий ему сигнал.

Предпринимались попытки использовать в качестве координатора позиционно-чувствительный полупроводниковый фотоэлемент, в котором вырабатывается э. д. с. в зависимости от координаты светового пятна [12]. Однако такой способ не получил распространения из-за существенной нестабильности фотоприемника.

Описанные выше способы регистрации отклонения пучка лучей являются энергетическими, т. е. отклонение преобразуется в изменение амплитуды сигнала. Возможно также преобразование отклонения пучка в фазовую или временную характеристику сигнала (рис. XIII.5). Для этого после прохождения кюветы пучок направляется на вращающийся обтюратор с прорезями, за которым расположен фотоприемник. При изменении направления пучка фаза электрического сигнала I сдвигается на величину $\Delta\varphi$ относительно опорного сигнала. Более высокую точность можно получить, если измерять не сдвиг фазы рабочего пучка относительно опорного, а их временной сдвиг. В последнем случае может быть успешно использована цифровая индикация с преобразованием измеряемой величины в определенное число дискретных импульсов и последующим измерением ее счетчиком.

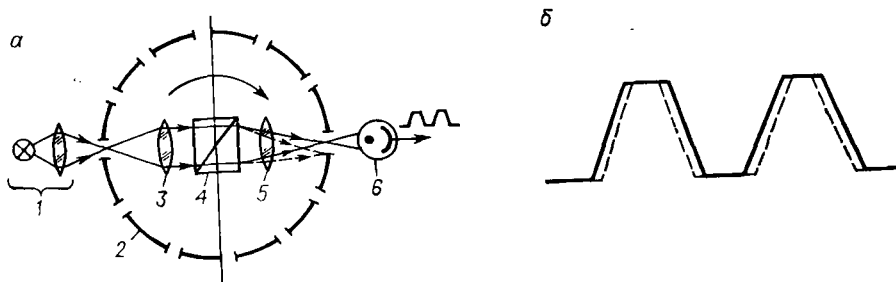


Рис. XIII.6. Время-импульсный способ измерения отклонения пучка лучей:

a — принципиальная схема: 1 — осветитель; 2 — обтюратор; 3, 5 — объективы; 4 — дифференциальная кювета; 6 — фотоприемник; *б* — диаграмма электрического сигнала; — — отклоненный луч и соответствующий ему сигнал.

Получение цифровой информации может быть осуществлено с помощью матричного фотоприемника, состоящего из линейки независимо работающих приемников, растра (оптической решетки) при сканировании пучка относительно него [13], кодовой маски (набор нескольких растров с различной периодичностью штрихов, подчиняющихся определенному коду) без сканирования пучка [14], либо путем использования сканистора [15] — полупроводникового аналога приемной телевизионной трубки. В последнем случае наряду со значением n по координате пучка можно по амплитуде сигнала определить и светопропускание среды. Однако во всех этих способах трудно получить достаточную разрешающую способность, лимитируемую минимальным размером фотоприемника в матрице или штриха растра.

Значительно бо́льшая разрешающая способность достигается при получении дискретных счетных импульсов от внешнего стабильного высокочастотного генератора. Сигнал генератора подается на счетчик, запуск и остановка которого производятся нулевым и рабочим сигналами рефрактометра [16].

Модификацией временного способа является определение длительности самого импульса. В одном из вариантов выполнения этого способа [17] кювета располагается внутри вращающегося цилиндрического обтюратора (рис. XIII.6). Поскольку выходная прорезь обтюратора и изображение входной прорези на ней движутся в противоположных направлениях, то свет выходит в виде импульсов определенной длительности. При изменении n происходит смещение изображения входной прорези, что приводит к изменению длительности импульса, которая регистрируется цифровым счетчиком.

Электрический сигнал фотоприемного устройства усиливается перед дальнейшей его обработкой. В большинстве случаев используются усилители переменного тока, в которых почти отсутствует дрейф нуля. Для работы на переменном токе сигнал прерывается

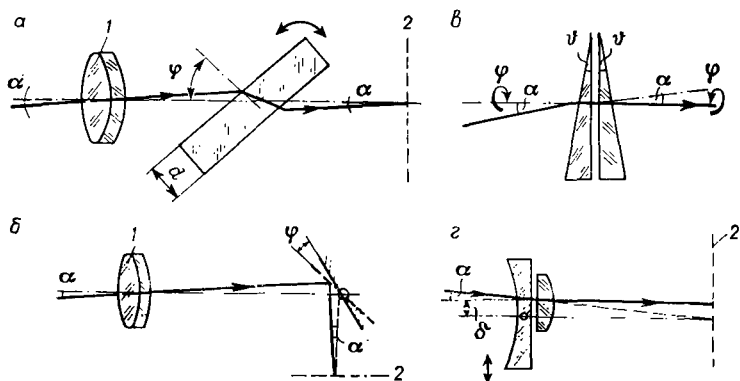


Рис. XIII.7. Различные типы компенсаторов:

а — плоскопараллельная пластина; б — наклонное зеркало; в — клиновой компенсатор; г — цилиндрический компенсатор; 1 — объектив; 2 — плоскость координатора.

(модулируется) с некоторой частотой либо в оптическом канале, либо в электрическом. Определение знака Δn производится с помощью синхронного детектора, в котором осуществляется сравнение фазы выпрямленного рабочего сигнала с фазой опорного сигнала той же частоты, генерируемого обычно с помощью модулятора.

Выходной сигнал в рефрактометрах прямого отсчета непосредственно регистрируется или записывается. В компенсационных рефрактометрах этот сигнал дополнительно усиливается по мощности и с помощью двигателя управляет работой компенсатора.

Для компенсации чаще всего используются зеркало или плоскопараллельная пластина, наклоняемые по отношению к пучку, реже — линзовый или клиновой компенсаторы (рис. XIII.7).

Величины угла наклона компенсационного элемента φ и компенсируемого угла α связаны формулами:

а) для наклонного зеркала

$$\alpha = 2L/f \cdot \varphi \quad (\text{XIII.6})$$

где L — расстояние от зеркала до координатора; f — фокусное расстояние объектива;

б) для плоскопараллельной пластинки

$$\alpha = \frac{d}{f} \left(1 - \frac{\cos \varphi}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}} \right) \sin \varphi \quad (\text{XIII.7})$$

где d и n — толщина и показатель преломления пластины;

в) для компенсатора из двух клиньев, вращаемых вокруг оптической оси в противоположных направлениях на одинаковый угол φ

$$\alpha = 2(n-1) \nu \cos \varphi \quad (\text{XIII.8})$$

где ν и n — преломляющий угол и показатель преломления клина;

г) для линзового компенсатора, состоящего из рядом расположенных положительной и отрицательной линз с одинаковыми фокусными расстояниями, при линейном перемещении одной из линз на величину δ в направлении стрелки

$$\alpha = \delta/f \quad (\text{XIII.9})$$

Простейший из способов изменения диапазона измерения — смена кювет с различными преломляющими углами. Его недостаток состоит в длительном отключении рефрактометра от схемы регулирования при смене кюветы. Более удобно изменение диапазона путем регулировки чувствительности механического привода компенсатора, использования упомянутых выше кювет с регулируемой чувствительностью или регулировки выходного сигнала прибора.

Одна из главных характеристик автоматического дифференциального рефрактометра — его пороговая чувствительность Δn_{min} , поскольку она определяет погрешность измерения. Величина

$\Delta n_{\min}$ определяется основными функциональными элементами рефрактометра следующим образом:

$$\Delta n_{\min} = \Delta U_{\min} \left/ \frac{\partial \Delta \beta}{\partial \Delta n} \frac{\partial \Delta U}{\partial \Delta \beta} \right. \quad (\text{XIII.10})$$

где $\partial \Delta \beta / \partial \Delta n$ — коэффициент преобразования разности показателей преломления Δn в угловое отклонение $\Delta \beta$ кюветы; $\partial \Delta U / \partial \Delta \beta$ — коэффициент преобразования углового отклонения $\Delta \beta$ в электрический сигнал ΔU фотоприемного устройства и $\Delta U_{\min}$ — пороговое значение электрического сигнала электроизмерительного устройства.

Для уменьшения $\Delta n_{\min}$ необходимо увеличивать $\partial \Delta \beta / \partial \Delta n$ и $\partial \Delta U / \partial \Delta \beta$ и уменьшать $\Delta U_{\min}$. Увеличение $\partial \Delta \beta / \partial \Delta n$ достигается многократным прохождением света через кювету [11], отражением света, прошедшего кювету, от криволинейной поверхности [18] и т. д. Для увеличения $\partial \Delta U / \partial \Delta \beta$ используются растровые системы, например [19]. В этом случае чувствительность возрастает пропорционально числу щелей в растре. Наиболее сложным и реже всего используемым путем является минимизация $\Delta U_{\min}$, для чего требуется электроизмерительная система с чрезвычайно малыми собственными шумами. Такой системой является, например, фотозлектроннооптический усилитель, использованный в рефрактометре [20].

Автоматические рефрактометры полного внутреннего отражения и фотометрического типов особенно удобны для контроля поглощающих и мутных сред (см. гл. XII). Их измерительные элементы образуют стенку проточной кюветы или же устанавливаются непосредственно в трубопроводе или емкости так, что рабочая грань призмы омывается протекающей исследуемой жидкостью.

Освещается измерительный элемент обязательно монохроматическим светом ввиду значительной разницы дисперсий элемента и жидкости.

Существенное различие температурных коэффициентов показателей преломления элемента и жидкости приводит к появлению температурной погрешности при отступлении температуры от номинального значения. Для уменьшения погрешности предусматриваются различные термокомпенсационные устройства. В простейшем случае — это термистор, устанавливаемый в проточной жидкости. Его сигнал, пропорциональный изменению температуры, корректирует показания электрической схемы прибора или перемещает компенсатор. Более надежной, но конструктивно более сложной мерой является построение прибора по двухканальной схеме, часто используемой в рефрактометрах фотометрического типа.

Фотоэлектрическая регистрация предельного угла в автоматических рефрактометрах полного внутреннего отражения производится чаще всего, как и в визуальных приборах, по границе светотени и — реже — фотометрическим или поляризационными способами, причем в приборах со следящей си-

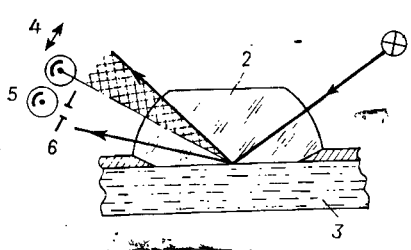


Рис. XIII.8. Схема регистрации границы светотени:

1 — источник света; 2 — измерительная призма; 3 — исследуемая жидкость; 4, 5 — фотоприемники; 6 — диафрагма.

стемой используется какой-либо из описанных выше компенсаторов, применяемых в автоматических дифференциальных рефрактометрах.

Граница светотени регистрируется с помощью двух фотоприемников следующим образом (рис. XIII.8). Один из фотоприемников (4) располагается в области границы, а другой (5) — в светлой зоне, причем его светочувствительный слой частично диафрагмирован для уравнивания световых потоков. Смещение границы приводит к изменению сигнала фотоприемника 4 при неизменном сигнале фотоприемника 5. Равенство сигналов восстанавливается путем перемещения в поле зрения фотоприемника 4 или с помощью одного из компенсаторов.

При автоматической регистрации границы светотени сравнительно узких спектральных полос, образующихся, например, в рефрактометре Пульфриха (см. гл. VIII), удобно использовать специальную диафрагму с двумя сдвинутыми по высоте щелями различной ширины, параллельными границе (рис. XIII.9) [21]. При перемещении границы относительно диафрагмы световые потоки от щелей Φ_1 и Φ_2 изменяются и становятся равными только при наведении на границу. Точное определение момента равенства Φ_1 и Φ_2 может производиться с помощью одного фотоприемника при модуляции световых потоков от щелей в противофазе. В этом случае при наведении на границы суммарный световой поток на входе фотоприемника не содержит переменной составляющей. При смещении границы из этого положения в сигнале появляется переменная составляющая, амплитуда которой определяет величину смещения границы, а фаза — направление. Варьируя расположением щелей в диафрагме возможно исключить влияние кривизны регистрируемой границы [22, 23], а также фоновой засветки в темной зоне; в последнем случае в диафрагме выполняется третья щель [24].

При фотометрическом способе регистрации предельного угла измерительный элемент освещается параллельным пучком света и определяется момент, при котором коэффициенты отражения для естественного или поляризованного света становятся равными единице (см. гл. XII, п. 1) [25]. Аналогичный результат дает определение светопропускания в проходящем пучке; в момент достижения предельного угла оно равно нулю (см. [18] к гл. VII).

Вариантом фотометрического нахождения предельного угла является так называемый способ «боковой волны», в котором используется распространение энергии вдоль границы раздела сред при падении света под предельным углом [26, 27].

оптически активной (эффект Фарадея); азимут линейно поляризованного света, проходящего через эту пластинку, испытывает периодические качания на небольшой угол относительно начального положения. Для электрооптической модуляции используются кристаллы дигидрофосфатов аммония, калия, дейтерированного дигидрофосфата калия и др. При помещении этих кристаллов в поперечное или продольное переменное электрическое поле в кристаллах за счет эффекта Поккельса появляется переменное двупреломление; поэтому проходящий через кристалл свет имеет переменную эллиптичность. В обоих случаях свет, прошедший систему «поляризатор — интерферометр — модулятор — компенсатор Сенармона — анализатор», содержит постоянную и переменные составляющие, модулированные по четным и нечетным гармоникам частоты ω модулирующего напряжения. При развороте анализатора на угол $\psi = \delta/2$ в сигнале пропадают нечетные гармоники. Индикация этого момента производится с помощью резонансного усилителя, настроенного на частоту ω , и синхронного детектора. При этом Δn определяется по формуле (XI.18). Модуляционный способ позволяет зарегистрировать ψ с погрешностью не более $10''$, что соответствует погрешности $\Delta n = 1 \cdot 10^{-8}$ при использовании кюветы длиной всего 1 мм.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ

Автоматические рефрактометры этой группы характеризуются сочетанием малой вместимости 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. Особым достоинством рефрактометрических детекторов является отсутствие каких-либо ограничений, связанных с химической природой и

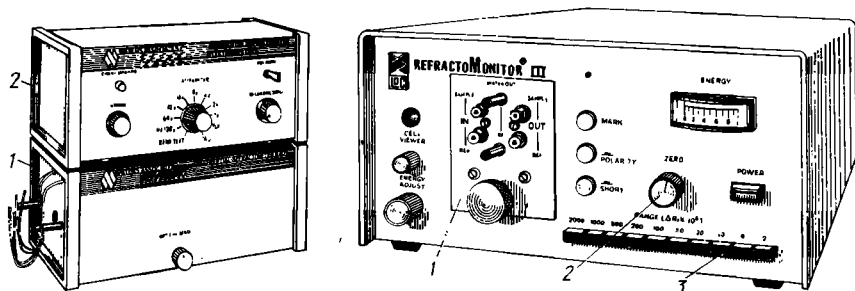


Рис. XIII.10. Дифференциальный лабораторный автоматический рефрактометр фирмы Waters Associates R-401:

1 — оптический блок; 2 — электронный блок.

Рис. XIII.11. Рефрактометрический детектор отражательного типа Refractomonitor III:

1 — кюветное отделение; 2 — установка нуля; 3 — кнопочный переключатель диапазонов.

ТАБЛИЦА XIII.1. Характеристики рефрактометрических детекторов для жидкостной хроматографии

Марка прибора	Вместимость кюветы, мкл	Диапазон шкалы*		Уровень шумов* (чувствительность)	Дрейф за час**
		минимальный	максимальный		
Рефрактометры, основанные на отклонении лучей:					
R401, R403 (Waters Associates, США)	10	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
R404 (то же)	70	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$		
XЖ1304 (Ленинград)	8	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ДР-70 »	20	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Нет
P-101 (Тбилиси)	20	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	
РИ-01 (Ленинград)	3 и 36	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
РИ-02 »	3 и 36	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
РИ-03 »	3 и 36	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Отражательные рефрактометры:					
Refractomonitor III (Laboratory Data Control, Англия)	10	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Интерференционно-поляризационные рефрактометры:					
Multiref 902 (Optilab AB, Швеция)	15**	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-9}$	Нет
ЛР-1 (Ленинград)	1,1—0,1	$2 \cdot 10^{-6}$ **	10^{-4} *	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$

* В единицах показателя преломления.

** С кюветой длиной 10 мм.

*** С кюветой длиной 3 мм.

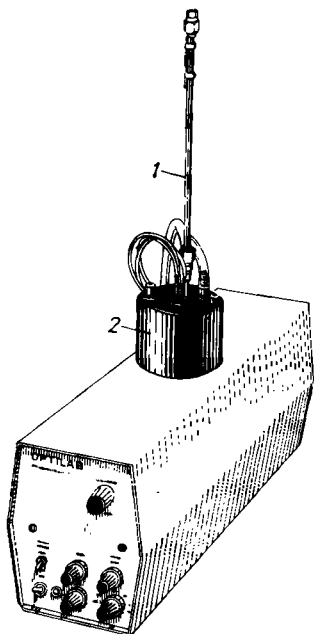
спектральными характеристиками детектируемых веществ и растворителей.

У лучших современных моделей вместимость кювет составляет всего десятки доли микролитра (мм^3), а чувствительность достигает 10^{-7} — 10^{-8} , что позволяет уверенно обнаруживать и определять наногаммовые количества растворенных веществ в концентрациях порядка 10^{-3} г/л [8]. Для обеспечения столь высокой чувствительности весьма важной становится проблема эффективного теплообмена и термостатирования, так как необходимо поддерживать постоянство температуры с точностью до $0,001^\circ$ [5]. Не менее важной оказывается и проблема снижения уровня шумов, причинами которых могут быть не только особенности самих рефрактометров (их электронных схем и источников света), но и условия работы в жидкостных хроматографах (гидродинамические свойства колонок, конструкция насосов, механические вибрации).

Основные параметры некоторых отечественных и зарубежных рефрактометрических детекторов всех трех типов (гониометрических, отражательных и интерференционных) приводятся в табл. XIII.1. Среди коммерческих образцов лабораторных авто-

Рис. XIII.12. Рефрактометрический детектор интерференционно-поляризационного типа Multigraf 902:

1 — хроматографическая колонка; 2 — кюветное отделение.



матических рефрактометров выделяются выпускаемые фирмой Уотерс модели R401, R403 и R404 (рис. XIII.10), имеющие одинаковую оптическую схему с дифференциальной призматической кюветой и приспособленные для работы в качестве хроматографических детекторов в различных условиях. Модификация R401 имеет эффективный теплообменник и может работать на довольно высоких скоростях потока (до 20 мл/мин). Модель R403 предназначена для колонн с самотеком, а R404 — для сравнительной работы с концентрированными растворами при скоростях прокачки жидкостей до 20 мл/мин.

Наибольшую чувствительность и минимальный дрейф показывают отражательные (фотометрические) и интерференционно-поляризационные рефрактометры (рис. XIII.11 и XIII.12).

Из созданных в СССР конструкций высокочувствительных рефрактометрических детекторов отметим следующие. Детектор Р-101 для жидкостных хроматографов [31] имеет цельностеклянную 60-градусную призматическую кювету и позволяет надежно определять в потоке 0,5 мл/мин концентрации порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл хлороформа, ацетона и бромбензола в толуоле. В приборе используется прямое измерение разностного сигнала двух фотоумножителей после усиления.

Рефрактометрический детектор ДР-70 [28] основан на фазометрическом принципе измерения небольших смещений светового луча, с успехом примененном также в промышленных рефрактометрах. Необходимое для лабораторных приборов повышение чувствительности достигается здесь, в частности, с помощью специальной делительной призмы и длиннофокусного объектива. Коммуникации измерительной кюветы выполнены из стального капилляра диаметром 1 мм (общая вместимость 0,76 мл). Детектор предназначен для работы в диапазоне температур от комнатной до 135 °С.

В рефрактометрах типа РИ используется преобразование разности показателей преломления в длительность импульсов с последующим измерением их длительности [17]. Три модели, различающиеся лишь диаметром обтюратора (см. рис. XIII.6), обеспечивают практически все варианты хроматографического анализа.

Лазерный рефрактометрический детектор для микроколоночной хроматографии ЛР-1 относится к приборам интерференционно-

поляризационного типа и характеризуется минимальной вместимостью кювет (до 0,1 мкл!). Применение последних возможно благодаря высокой интенсивности излучений гелий-неонового лазера мощностью около 1 мВт. Измерения могут производиться в диапазоне температур от 15 до 40 °С, поддерживаемых с помощью внешнего циркуляционного термостата. Возможный диапазон скоростей прокачки измеряемых жидкостей от 20 мкл/ч до 20 мл/ч.

4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ АВТОМАТИЧЕСКИЕ РЕФРАКТОМЕТРЫ

Предназначенные для установки непосредственно на трубопроводах, на промышленных реакторах и ректификационных колоннах автоматические рефрактометры характеризуются меньшей чувствительностью и точностью (10^{-4} — 10^{-5}) при гораздо больших кюветах, чем у лабораторных приборов. Полости для эталонных жидкостей дифференциальных промышленных рефрактометров имеют вместимость несколько миллилитров, а проточные отделения — еще больше (в некоторых конструкциях кюветой служит часть самого трубопровода или котла). Производственные условия требуют, как правило, взрыво-, пыле- и брызгозащищенного исполнения рефрактометров. 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 особые 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 давлений, для предотвращения скопления пузырьков газа, осадков и образования налетов на окнах.

В большинстве моделей промышленных рефрактометров используется дифференциальный гониометрический метод, а также методы полного внутреннего отражения и фотометрический при компенсационной схеме измерения. Табл. XIII.2 содержит основные технические данные автоматических промышленных рефрактометров.

Универсальный автоматический рефрактометр РАЖ-453 (рис. XIII.13) снабжен кюветой с преломляющим углом 120° и множительным механизмом, связанным с линзовым компенсатором [30], обеспечивающими несколько фиксированных диапазонов измерения без смены кюветы. Кювета вынесена из общего корпуса, что облегчает ее осмотр и чистку; имеются также вспомогательная оптическая система для наблюдения за состоянием окон кю-

ТАБЛИЦА XIII.2. Технические характеристики промышленных автоматических рефрактометров

Марка прибора	Диапазон измерения	Относительная погрешность, %	Вместимость кюветы, мл	Максимальные параметры измеряемой жидкости		Способ измерения	Цена наименьшего деления шкалы
				температура, °C	давление, МПа		

Рефрактометры, основанные на отклонении лучей:

РАЖ-453	0,0500	1	11 (образец); 2 (эталон)	60	0,5	Компенсационный	0,5·10 ⁻⁵
	0,0150						
	0,0050						
	0,0015						
	0,0005						
РАН-62В	0,0075	2—3	1,0	120	1,6	Прямой (фазометрический)	1·10 ⁻⁴
ДРП	0,002—0,150	2,5	—	80	3,0	Компенсационный	4·10 ⁻⁵
	0,001—0,002	4,0					
	0,0005—0,0010	6,0					

REMAT-20 (Zeiss, ГДР)	0,0015	1	Макрокюветы: 19 (образец); 1,4 (эталон); микрокюветы: 0,1 и 0,04 (соотв.)	120	0,6	То же	3·10 ⁻⁵
	0,0050						
	0,0150						
	0,0500						

Рефрактометры полного внутреннего отражения:

Модель 47 (Апакон, Англия)	0,03—0,06	1	—	200	4	Прямое измерение разностного сигнала без модуляции	1·10 ⁻⁴
А1-ЕРД (Москва)	0,02	1	—	100	2	Компенсационный	1·10 ⁻⁴
	0,05						
	0,08						
RF-5 (Варшавский э-д лабораторной и измерительной аппаратуры, ПНР)	0,04	1	—	—	—	Прямое измерение временных интервалов	1·10 ⁻⁴
Фотометрические рефрактометры:							
CFR-75 (Withoff, ФРГ)	0,010	1	—	—	—	Прямое измерение разностного сигнала с модуляцией	1·10 ⁻⁴
	0,003						

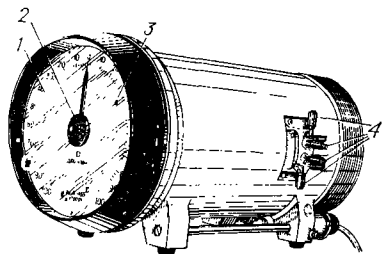


Рис. XIII.13. Рефрактометр РАЖ-453:

1 — шкала; 2 — переключатель диапазонов; 3 — отверстие для осмотра окон кюветы; 4 — штуцера кюветы.

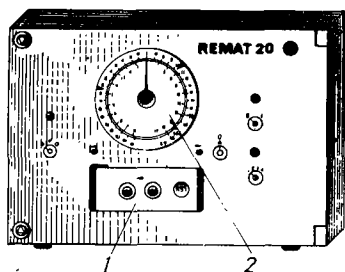


Рис. XIII.14. Рефрактометр REMAT-20 (Zeiss ГДР):

1 — кюветный узел; 2 — шкала.

веты во время работы. Кювета снабжена сильфоном для эффективного выравнивания давления и температуры в ее отсеках. Помехи от газовых включений устраняются особым расположением штуцеров и специальными обводными каналами.

Автоматические рефрактометры Д1РП-Д (брызгозащищенное исполнение) и Д2РП-Д (взрывозащищенное исполнение) [31] также построены по компенсационной схеме, но наряду с обычными призматическими кюветами в них используются кюветы цилиндрической и полуцилиндрической формы, позволяющие плавно изменять диапазон измерения и чувствительность. Особенно удобна цилиндрическая кювета, которая работает как часть трубопровода, не нарушая ламинарности потока даже при больших расходах жидкости (20—50 л/мин).

В автоматическом промышленном рефрактометре REMAT-20 (рис. XIII.14) применена компенсационная схема измерений с одним фотоприемником, для чего световой поток модулируется вращающимся оптическим клином, так что изображение щели колеблется в плоскости выходной щели [32]. При наличии разности n центр колебания щели и фаза сигнала смещаются. Напряжение, пропорциональное изменению фазы, приводит в действие серводвигатель, наклоняющий компенсационное зеркало, пока колеблющееся изображение щели не возвратится в исходное положение. Благодаря применению в REMAT-20 одного фотоприемника исключаются ошибки, связанные с неидентичностью фотоприемников и их старением, имеющие место в описанных выше рефрактометрах. Изменение диапазонов осуществляется сменой кювет с

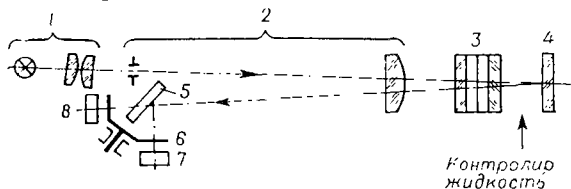


Рис. XIII.15. Принципиальная схема рефрактометра РАН-62В:

1 — источник света; 2 — коллиматор; 3 — кювета с эталонной жидкостью; 4 — автоколлимационное зеркало; 5 — полупрозрачная пластина; 6 — обтюратор; 7, 8 — фотосопротивления.

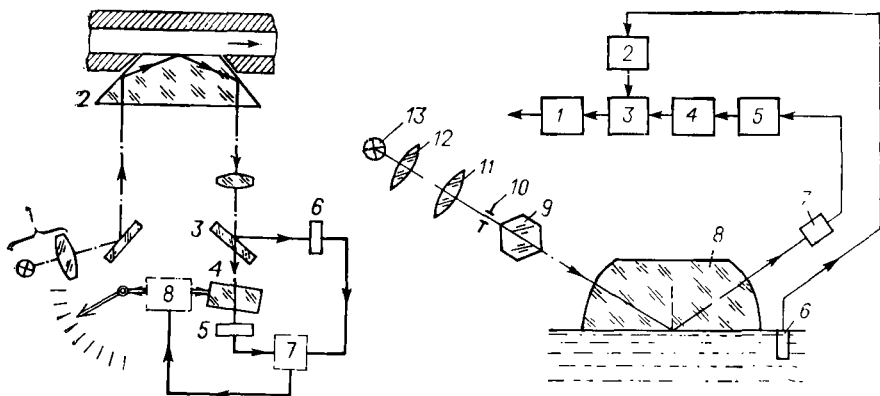


Рис. XIII.16. Принципиальная схема рефрактометра фирмы Анакон, модель 47:

1 — источник света; 2 — измерительная призма; 3 — полупрозрачная пластина; 4 — компенсационная пластина; 5, 6 — фотосопротивления; 7 — усилитель; 8 — двигатель.

Рис. XIII.17. Принципиальная схема автоматического рефрактометра RF-5:

1 — нормирующий усилитель; 2 — формирователь сигнала термокомпенсации; 3 — устройство установки «нуля»; 4 — детектор среднего значения; 5 — формирующий усилитель; 6 — термопреобразователь; 7 — фотоприемник; 8 — измерительный элемент; 9 — вращающаяся многогранная призма; 10 — диафрагма; 11, 12 — линзы; 13 — источник света.

преломляющими углами 76, 51, 22 и 7°. В комплекте прибора имеются две малогабаритные френелевские кюветы вместимостью 0,04 и 0,1 мл. Кюветный узел вынесен на переднюю панель прибора, что облегчает смену и чистку кювет.

Примером промышленного автоматического рефрактометра, основанного на фазометрическом способе регистрации отклонения лучей, является РАН-62В (рис. XIII.15) [33]. Это прибор погружного типа, монтируемый непосредственно на трубопроводе или емкости без пробоотборных устройств. Пространство между автоколлимационным зеркалом и кюветой с эталонной жидкостью выполняет функцию проточной полости кюветы.

Из автоматических рефрактометров полного внутреннего отражения отметим рефрактометры фирмы Анакон (рис. XIII.16), а также прибор А1-ЕРД. Они монтируются прямо на трубопроводе, так что измерительная призма образует часть его стенки и беспрепятственно омывается протекающей жидкостью. Регистрация границы светотени осуществляется двумя фотосопротивлениями, включенными в мостовую схему. Использование в рефрактометре Анакон сернистокадмиевых фотосопротивлений с узким спектральным диапазоном чувствительности вблизи длины волны 0,615 мкм позволяет обойтись без специального светофильтра. Сигнал с выхода мостовой схемы в этом рефрактометре подается непосредственно на индикатор, градуированный в единицах показателя преломления. Измерительный элемент, изготовленный из твердого и химически стойкого кристалла шпинели, снабжен системой автоматической струйной очистки его рабочей поверхности и

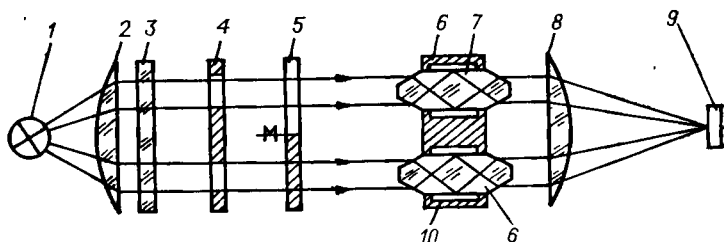


Рис. XIII.18. Принципиальная схема рефрактометра CFR-75:

1 — источник света; 2, 8 — линзы; 3 — светофильтр; 4 — диафрагма; 5 — модулятор; 6 — эталонная жидкость; 7 — измерительные элементы; 9 — фотоприемник; 10 — исследуемая жидкость.

водяным охлаждением, дающим возможность работать при высокой (до 200 °C) температуре.

В рефрактометре А1-ЕРД применена компенсационная схема, в которой сигнал управляет серводвигателем, перемещающим один из фотоприемников, причем величина этого перемещения, пропорциональная изменению показателя преломления, преобразуется в электрический сигнал и подается на измерительный прибор. На рабочую поверхность измерительного элемента наносится тонкая гидрофобная пленка, позволяющая работать с вязкими средами (томатной пастой, патокой и т. д.).

В рефрактометре RF-5 предельный угол определяется фотометрическим способом (рис. XIII.17) [34]. Вращающаяся призма 9 периодически смещает изображение щели, изменяя угол падения света на границу раздела призмы и анализируемой среды так, что на фотоприемник в течение одного периода вращения призмы 9 падает постоянный (при $i > i_c$) и изменяющийся (при $i < i_c$) световые потоки. Соотношение длительностей этих сигналов является функцией i_c .

Фотометрический метод измерения используется в рефрактометре CFR-75 (рис. XIII.18) [35]. Световой поток разделяется на два потока, модулированные в противофазе. Эти потоки попеременно направляются на границу раздела призмы — анализируемая среда и призма — эталонная среда. Отраженные световые потоки регистрируются одним фотоприемником. Разность интенсивностей является мерой измеряемой величины Δn .

Глава четырнадцатая. ИММЕРСИОННЫЙ МЕТОД

1. ПРИНЦИП МЕТОДА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

В иммерсионном методе показатель преломления исследуемого вещества находится не непосредственным измерением каких-либо величин, а сравнением с показателями преломления некоторых эталонных сред и, в конечном итоге, путем подбора среды, показав-

тель преломления которой в пределах точности метода равен показателю преломления исследуемого вещества (или путем 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 последний, вещество рассматривают последовательно в нескольких жидкостях, в каждой из которых при помощи так называемой полоски Бекке или других эффектов 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. ниже).

Иммерсионный метод широко используется при изучении минеральных образований и определении их состава. Показатели преломления в таких исследованиях играют роль одной из важнейших характеристик в общем комплексе кристаллооптических данных [С8, С10]. Искключительно важна роль иммерсионного метода при определении состава бинарных изоморфных смесей, какими являются многие минералы. Примерами могут служить карбонаты, в частности ряд $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$, в котором n_o 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 аюртита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($n_m = 1,584$). Состав трехкомпонентных членов сложной изоморфной группы гранатов можно определить, зная их показатель преломления и плотность [С8, с. 477] и т. д.

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.

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 (см. монографии [1—4], а также статьи [5—9]).

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 [О8].

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 [С6, С7, С9]. Число оптически охарактеризованных твердых химических соединений крайне невелико по сравнению с общим их числом. Другим препятствием к широкому применению иммерсионного метода в работе химиков служит недостаточное знакомство с кристаллооптической методикой, без привлечения которой нельзя установить главные показатели преломления кристаллов. Остроумный метод Кофлера, разработанный им для сравнительно легкоплавких органических веществ, позволяет обойти это препятствие.

2. 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 вместимостью 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 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 -монохлорнафталин ($n_D=1,633$), 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, [О15, 10]). О жидкостях с особо низкими показателями преломления см. работу [13], о жидкостях для работы при отрицательных температурах — [14].

Жидкости обычно 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 Рорбаха — Сушина (табл. IX приложения) [О9, с. 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. IX и [10]). Жидкость Веста (табл. IX приложения) имеет $n_D=2,06$; для получения более низких показателей она разбавляется иодистым метиленом. Жидкости 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 на базе $AsBr_3$ [О9, с. 213] с n до 2,0 и 2,02 (табл. IX приложения) разбавляются иодистым метиленом и α -бромнафталином. В СССР выпускаются наборы высокопреломляющих жидкостей (ВИЖ) аналогичного состава с $n=2,11 \div 2,15$ [15]. Эти жидкости 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 так называемые «сплавы» — смеси пиперина с иодидами мышьяка и сурьмы (n до 2,1), серы с селе-

* 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).

ном (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 точности измерения показателей преломления выше 0,01—0,02 [09, с. 214, 215 и 246—248].

В работе [16] 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 (см. гл. IX). Величины показателей преломления 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 преломления жидкостей, если температура помещения заметно отличается от 20 °С. При этом температурный коэффициент для всех жидкостей набора можно полагать равным $-0,0005$.

Рефрактометры типа Аббе дают возможность измерять показатели преломления до $n = 1,70$. Более высокие показатели (до 1,79) измеряются на рефрактометрах типа Пульфриха (см. гл. VIII). Можно изготовить приспособление, позволяющее при работе с рефрактометром Пульфриха обходиться незначительным количеством жидкости [09, с. 222—223].

Высокопреломляющие жидкости обычно измеряются 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.

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 $n < 1,45 \div 1,46$ имеют тенденцию к повышению значений n при хранении. Наиболее неустойчивы жидкости с $n = 1,64 \div 1,73$ — смеси α -хлор-

нафталина 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.

3. 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 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.

Появление полосы Бекке можно объяснить как следствие преломления света на границе двух сред в микроскопическом препарате. Рис. XIV.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, испытает 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 обзудается избыток света.

* Maschke O. — Wied. Ann., 1880, Bd. 11, S. 722.

** Becke F. — Tschermak's miner. petrogr. Mitt., 1892, Bd. 13, S. 385.

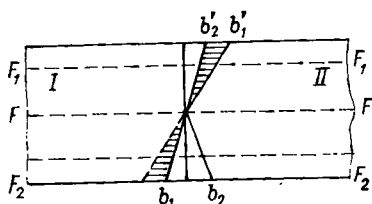
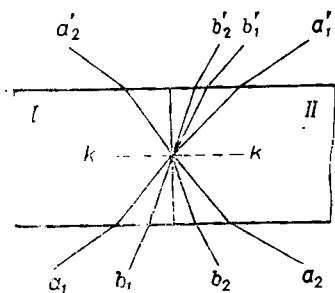


Рис. XIV.1. Преломление и отражение лучей света на вертикальной границе раздела сред ($n_I < n_{II}$).

Рис. XIV.2. Движение полоски Бекке при перемещении тубуса микроскопа ($n_I < n_{II}$).

Когда микроскоп отфокусирован на плоскость FF (рис. XIV.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 — также в случае наклонной и криволинейной границы любой конфигурации. Более полное, чем изложенное выше, объяснение природы полоски Бекке дается исходя из явлений дифракции [17].

Существуют два важнейших условия наблюдения полоски 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. XIV.1). Выходя из препарата на стороне низкопреломляющей среды, такие лучи уменьшают контрастность полоски Бекке или даже делают ее незаметной. При слишком сильно закрытой диафрагме иногда появляются дифракционные полосы, маскирующие полоску Бекке. Правильное положение диафрагмы, когда полоска видна наиболее четко, легко находится на опыте.

Граница зерна, около которой наблюдают полоску, 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 [09, с. 230]. При величине зерна меньше 0,5—0,4 мкм нельзя судить — больше или меньше его показатель преломления, чем окружающей его жидкости.

С помощью полоски Бекке можно улавливать разницу между показателями преломления сравниваемых сред порядка 0,001 и даже 0,0005 (при размере зерен не меньше 0,05—0,06 мм).

Цветные полоски

Дисперсия показателей преломления у жидкостей иммерсионного набора выше, чем у большинства твердых тел. Поэтому, если показатели преломления зерна и жидкости для света какой-либо длины волны равны между собой, то для более коротких волн показатель преломления жидкости больше, чем у зерна, а для более длинных, наоборот, показатель преломления зерна больше, чем у жидкости. Поэтому вместо белой полоски 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 преломления 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 [18]. Вблизи равенства показателей преломления опытный глаз замечает изменение поведения цветных полосок при изменении показателя жидкости или кристалла на 0,0005.

Оттенки цветных полосок рекомендовали использовать [19] для суждения о том, в какой части спектра совпадают показатели 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 величины дисперсии жидкости и зерна и от толщины и формы последнего.

Кольцевое экранирование

Среди методов, известных под названием методов фокального экранирования [O10], при измерении показателей преломления часто используется метод кольцевого экранирования. Он требует применения объектива, снабженного ирисовой диафрагмой, расположенной в его верхней фокальной плоскости. Такие объективы входят в комплект всех микроскопов ПОЛАМ и некоторых микроскопов более старых моделей.

Если освещать объект светом, параллельным оси микроскопа (далекий источник света, плоское зеркало, удаленный конденсор, прикрытая апертурная диафрагма), то около краев зерна сохра-

нут 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), то нет необходимости в дальнейшей смене жидкости — показатель n_D определяется с погрешностью, не превосходящей $\pm 0,001$ — $0,002$, путем введения небольших поправок.

Эффект хорошо заметен на достаточно толстых зернах. При толщине около $0,03$ мм цветные полоски узкие и оттенки окраски плохо различаются [20].

Косое освещение и двойное диафрагмирование

Эффект косого освещения наблюдается на достаточно крупных зернах при объективах 8 — $10\times$. 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, темнее, чем противоположный, и наоборот, если показатель преломления зерна ниже, чем жидкости, то край, обращенный к заслонке, более светлый, а тень будет на противоположном краю зерна.* В случае близости показателей преломления при наблюдении в белом свете появляется окраска. Край зерна, обращенный к заслонке, окрашивается в синий цвет, а противоположный — в красный. Этот эффект используется не столько для измерения показателей, сколько для быстрого различения кристаллов разных фаз, совместно присутствующих в порошке, погруженном в подходящую иммерсионную жидкость.

Метод двойного диафрагмирования требует особого приспособления к микроскопу, состоящего из двух заслонок с прямолинейным краем, одна из которых вводится под столик микроскопа, над конденсором, а другая находится в верхней фокальной плоскости объектива. При правильной установке заслонок зерна, погруженные в жидкость, будут иметь тень с одной стороны (подобно эффекту косого освещения).

В отличие от метода косого освещения, метод двойного диафрагмирования может применяться и при сильных объективах. В некоторых случаях он оказывается чувствительнее метода Бек-

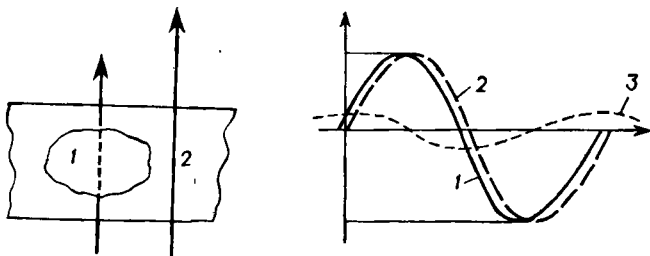


Рис. XIV.3. Отставание луча света, прошедшего через зерно, при $n_1 \text{ зерна} > n_2 \text{ жидкости}$.

Рис. XIV.4. Сдвиг синусоиды 1 (суммы синусоид 2 и 3) относительно синусоиды 2.

ке, позволяя улавливать разницу показателей преломления зерна и жидкости около 0,0002—0,0003. Описание обоих методов см. [09, с. 234—238].

Метод фазового контраста [21—24]

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. XIV.3) 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. XIV.4). 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 $\lambda/4$). Поскольку интенсивность света 1 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), и разница в освещенности объекта и среды становится заметной. В этом и заключена идея метода фазового контраста. Техническое

* Zernicke F. — Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung. — Z. techn. Phys., 1935, Bd. 16, S. 454.

осуществление метода требует применения специальных объективов и конденсоров, как будет сказано ниже.

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.

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 крупных зернах ($d = 0,05 - 0,10$ мм) легко улавливается разница показателей преломления $\pm 0,0002$, а в зернах микронного размера — разница порядка $\pm 0,01$. В очень крупных зернах может наблюдаться обращенный фазовый контраст: в то время как мелкие зерна темнее фона, большие зерна того же вещества могут казаться светлее фона [23]. 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 третья окрашенными (в белом свете).

4. ТЕХНИКА 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 работу 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 $1\text{--}2^\circ$ влечет за собой изменение ее показателя преломления на $0,0005\text{--}0,001$.

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 показателями преломления жидкостей. Опытный наблюдатель, сравнивая интенсивность полоски Беске 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 преломления смежных жидкостей в большинстве случаев составляют всего лишь $0,004\text{--}0,006$.

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 $0,05\text{--}0,25$ мм. Простейший способ приготовления препарата следующий. На предметное стекло помещают каплю иммерсионной жидкости. Обмакнув в эту каплю кончик препаровальной иглы, захватывают иголкой 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, то сначала высушивают препарат. Для этого фильтровальной бумажкой удаляют раствор и ос-

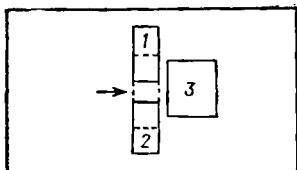


Рис. XIV.5. Предметное стекло с наклеенными кусочками покровного стекла 1, 2:

— — — границы наложенной полоски покровного стекла;
→ — направление сдвигания полоски; 3 — фильтровальная бумага.

торожно 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 вытягивается под покровное стекло. Избыток жидкости удаляют фильтровальной бумагой. 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 оставшиеся 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 органические жидкости, например бензин, спирт, эфир.

Смена жидкости упрощается, если применять усовершенствованный препарат [25] — предметное стекло с наклеенными на нем двумя кусочками покровного стекла (рис. XIV.5). 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 бумагой.

Методы термической, хроматической и двойной вариации

Повышая температуру жидкости от комнатной до 60°C , можно уменьшать ее показатель преломления примерно на 0,020. Показатели преломления твердых тел при таком нагревании остаются (в пределах точности иммерсионного метода) постоянными. Подбрав 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 Жобером* и усовершенствованного Эммонсом и др.

Жидкости, применяемые в методе термической вариации, должны представлять собой индивидуальные химические соединения, а не смеси. Список из 20 жидкостей, покрывающих интервал $n_D = 1,42 \div 1,74$, приводится в работе [О5, с. 432]. Впрочем, в работах [29, 30] предложены для этой цели и некоторые бинарные смеси.

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*. Этот метод позволяет в одной жидкости быстро и точно определить показатели преломления вещества для света различных длин волн и охарактеризовать его дисперсию [О15, с. 434; 31—34].

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.

* Gaubert P. — Bull. Soc. fr. min., 1922, t. 45, p. 89—94.

Определение 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.

Здесь мы вынуждены ограничиться лишь некоторыми замечаниями относительно нахождения главных показателей преломления кристаллов. Наиболее полно относящиеся сюда вопросы рассматриваются в [09].

Оптически одноосные кристаллы (кристаллы тетрагональной, гексагональной и тригональной сингонии) характеризуются двумя главными показателями преломления, из которых один (n_o) 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_o . В оптически положительных кристаллах $n_o < n_e$, в оптически отрицательных — $n_o > n_e$.

Двуосные кристаллы (ромбическая, моноклинная и триклинная сингонии) имеют три главных показателя преломления: n_g , n_m , n_p , которые находятся в определенным 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 получают 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 коноскопически 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. 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 [О9, с. 259].

Промышленностью выпускается прибор ППМ [26, 27], в котором нахождение главных показателей преломления по методу вращающейся иглы сопровождается использованием своеобразного микрорефрактометра. Прибор монтируется на столике поляризационного микроскопа. 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 [28].

Метод Кофлера [35—40]

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 стеклянного порошка. Набор из 24 порошков с показателями преломления в диапазоне 1,3400—1,6877, охватывает подавляющее большинство органических веществ [35].

* Веденеева Н. Е., Колотушкин А. Г. — Труды Ин-та прикл. мин., 1934, т. 61, с. 19.

** Kofler L. — Mikrochemie, 1937, Bd. 22, S. 241; Кофлер Л. — Усп. хим., 1939, т. 8, с. 748.

Подобрав порошок, 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.

Метод стеклянных порошков Кофлера нашел применение в органическом микроанализе для идентификации и для количественного анализа двойных смесей. Идентификационные таблицы Кофлера [35, 36] охватывают около 1500 органических веществ с температурой плавления 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.

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 [38]. Точность микроанализа методом стеклянных порошков зависит не только от 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%.

Наибольшее распространение количественный микроанализ методом Кофлера получил в фармации для определения состава твердых двойных лекарственных смесей.

Глава пятнадцатая. ИЗМЕРЕНИЕ ГРАДИЕНТОВ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

При определении молекулярных масс, полидисперсности, химической чистоты и физических свойств многих соединений, в особенности высокомолекулярных, необходимо пользоваться сложными физико-химическими методами анализа — такими, как седиментация в ультрацентрифуге и свободная диффузия [1, 2], свободный электрофорез или магнитная седиментация [3, 4].

При измерениях коэффициента диффузии D тем или иным способом (см. п. 8) устанавливается первоначально острая 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

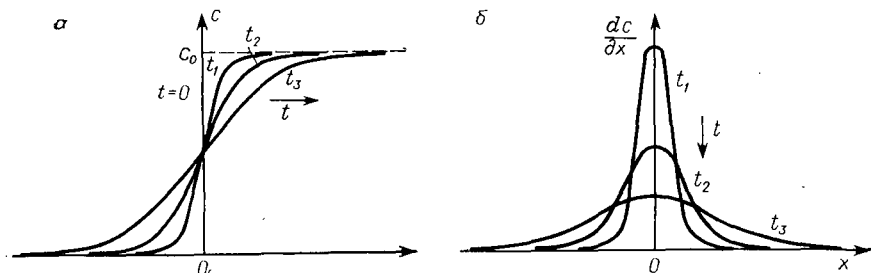


Рис. XV.1. Интегральное а и дифференциальное б распределение концентрации полимера при диффузии (диффузионные диаграммы):

$x=0$ — 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).

$\Delta c \ll c$). На рис. XV.1 линия $t=0$ изображает первоначальное распределение c в такой системе. С течением времени оно будет изменяться в согласии с законом Фика и, естественно, будет изменяться дифференциальное распределение концентрации (рис. XV.1, б), описываемое в случае идеального монодисперсного раствора гауссовой кривой со стандартным отклонением, равным $(2Dt)^{1/2}$ (t — время). Чтобы следить за процессом, не вмешиваясь в его ход (т. е. не отбирая проб), регистрацию изменений c в направлении диффузии x целесообразно производить оптическими методами. Простейшие из них основаны на том, что при малых c последние пропорциональны разности показателей преломления раствора и чистого растворителя, а именно:

$$c = (n - n_0) / (\Delta n / \Delta c) \quad (\text{XV.1})$$

где $\Delta n / \Delta c$ — инкремент показателя преломления (гл. I, п. 6).

Таким образом, задача измерения градиента концентрации $dc/dx = \nabla c = \nabla n / (\Delta n / \Delta c)$ может быть сведена к измерению градиента показателя преломления ∇n . Последний, в свою очередь, может быть измерен в абсолютных цифрах или числом интерференционных полос на единицу длины. Соответственно методы измерения 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. Некоторые из них оказываются непригодными для исследования подвижных границ в седиментации или электрофорезе; для других требуется, чтобы кривые были симметричны и унимодальны (с одним максимумом, что гарантируется только в случае диффузии) и т. д. Предложены

варианты интерференционных методов, позволяющие одновременно непосредственно определять формы кривых $\nabla n = \nabla n(x)$ и $n = n(x)$.

При седиментации в ультрацентрифуге или при электрофорезе граница между раствором и растворителем возникает под действием гравитационного 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 $\nabla n(x)$ в этой области. Положение границы определяется по положению максимума этой кривой или — если она асимметрична — по положению ее центра тяжести. В рассматриваемых случаях граница мигрирует в направлении действующей силы и распыляется с течением времени за счет той же диффузии и (или) полидисперсности.

Вид седиментационных и электрофоретических кривых существенно зависит 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, раздельно мигрирующих в гравитационном или электрическом поле. В полидисперсном веществе количество этих компонентов настолько велико, что видимого разделения их уже не происходит.

Для гомодисперсного вещества седиментационные диаграммы будут выглядеть так же, как кривые на рис. XV.1, *а, б*, но смещенные друг относительно друга в направлении x (рис. XV.2, *а, б*). Гетеродисперсное вещество седиментирует несколькими пиками (рис. XV.2, *в*), которые с помощью несложной графоаналитической процедуры могут быть разделены, и таким образом определяются концентрации отдельных компонентов. Наконец, при седиментации

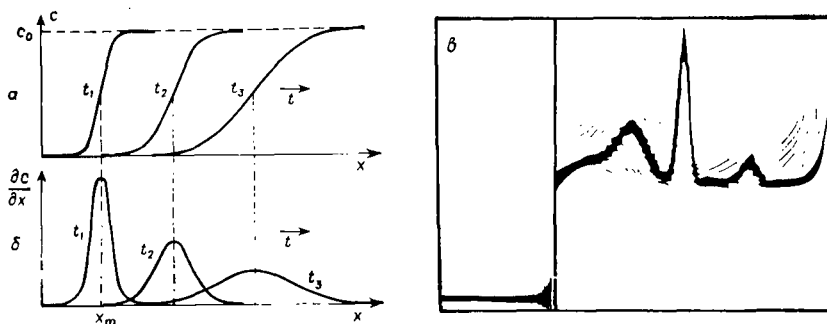


Рис. XV.2. Интегральные *а* и дифференциальные *б* седиментационные диаграммы гомодисперсного (или полидисперсного) вещества; *в* — пример седиментационной диаграммы гетеродисперсного вещества.

Смещение в направлении x обусловлено оседанием макромолекул в поле ультрацентрифуги, расширение — диффузией относительно подвижной границы (и полидисперсностью).

полидисперсных веществ с квазинепрерывным спектром молекулярных масс (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—9]. 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 $\Delta n/\Delta c$, ультрацентрифуга и диффузометры могут быть использованы в качестве очень чувствительных рефрактометров. Значения показателей преломления полимеров и $\Delta n/\Delta c$ для различных систем полимер — растворитель собраны в работах [10—13].

2. МЕТОДЫ СОВМЕЩЕННЫХ ШКАЛ И СКРЕЩЕННЫХ ДИАГРАММ ФИЛПОТА — СВЕНССОНА

Впервые предложенный Ламмом [14] и наиболее точный из рефрактометрических метод совмещенных шкал связан с кропотливой обработкой диаграмм и потому используется сейчас крайне редко. Начнем с него лишь из соображений удобства — для наиболее наглядного объяснения принципа действия, общего для всех рефрактометрических систем, отсылая читателя за более подробными сведениями к предыдущему изданию настоящей книги.

Простейший вариант оптической схемы Ламма лежит в основе диффузометров системы ЛКВ. В этой схеме параллельный пучок света от конденсора проходит через небольшую шкалу, изображение которой получается на фотопленке. Между шкалой и объек-

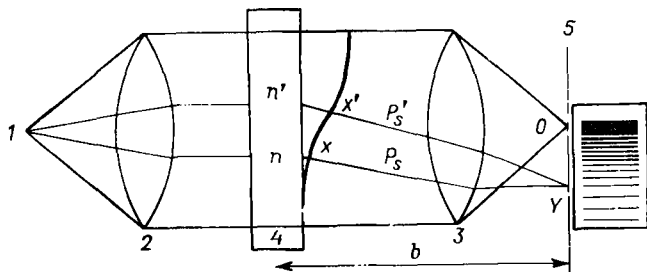


Рис. XV.3. Схема двухлинзового диффузометра Гуи и изображение интерференционных полос:

1 — горизонтальная щель; 2, 3 — объективы; 4 — кювета; 5 — фотопластинка. Расстояние полосы отсчитывается от положения центральной полосы 0.

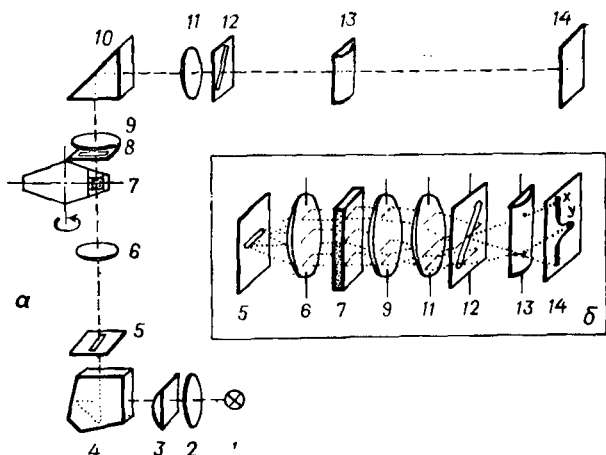


Рис. XV.4. Конструктивная а и принципиальная б схемы оптической системы Филпота — Свенссона, установленной на ультрацентрифуге:

1 — источник света; 2 — конденсорная линза; 3 — цилиндрическая линза; 4, 10 — призма 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 фотопленка. Развертка изображения ∇ показана для трех лучей, попадающих на экран в различные точки.

тивом расположен термостат с диффузионной кюветой. В отсутствие градиента концентрации в кювете изображение шкалы получается неискаженным. Представим себе теперь, что в кювете возник градиент концентрации. Соответствующий луч света отклонится от своего первоначального направления на некоторый небольшой угол ϕ , пропорциональный dn/dx . Ввиду малости размеров кюветы по сравнению с расстоянием от шкалы до объектива линейное смещение изображения штриха шкалы на фотопленке будет также пропорционально dn/dx . Эти смещения отсчитываются от положений штрихов «образцовой шкалы», получаемой в отсутствие dn/dx .

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 координаты x . При прохождении параллельного пучка света через кювету плоский сначала фронт волны искривляется, и по выходе из кюветы проекция его на перпендикулярную ему плоскость, т. е. плоскость чертежа (рис. XV.3), приобретает форму интегральной функции распределения показателя преломления в столбике жидкости.

Принцип метода скрещенных диафрагм и цилиндрической линзы Филпота — Свенссона* (рис. XV.4), в отличие от шкального,

* *Philpot J. St. L.* — Nature, 1938, v. 141, p. 283; *Svensson H.* — Koll. Z., 1939, Bd. 87, S. 181; Nature, 1948, v. 161, p. 234.

заключается в преобразовании вертикальных отклонений лучей в горизонтальные. 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 ∇c , 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 фотопленку 14. Между наклонной щелью и фотопленкой расположена цилиндрическая линза 13. Путь лучей, прошедших различные точки кюветы, показан на рис. XV.4, б. Лучи, претерпевшие максимальное вертикальное отклонение (из-за ∇n), отсекаются от камеры створками щели, и только небольшая доля их, прошедшая наклонную щель, попадает на цилиндрическую линзу, регистрирующую и фокусирующую на пленку только горизонтальные отклонения. Эти лучи оказываются максимально смещенными в горизонтальном направлении на фотопленке. Все же лучи, пришедшие из областей $\nabla n = 0$ и не получившие по этой причине вертикального смещения, образуют крылья или базовую линию.

Из теории метода следует, что отклонения лучей и точек на фотопленке пропорциональны dn/dx и что увеличение угла наклона (от вертикального положения) также приводит к увеличению отклонения точек получаемой кривой от базисной линии.

Высота пика равна в данном случае

$$H = GChb (\nabla n) c \operatorname{tg} \theta \quad (\text{XV.2})$$

где G — коэффициент фотографического увеличения; C — коэффициент 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 и от обратного, т. е. определить оптический фактор при H , равный $GChb$, по заранее известным исходной концентрации и инкременту dn/dc .

Таким образом, комбинация горизонтальной и наклонной щелей и цилиндрической линзы непосредственно дает диаграмму распределения ∇n .

Укажем некоторые модификации метода Филпота — Свенссона. Очевидно, при использовании щели кривая ∇n получается в виде светлого контура на темном фоне (рис. XV.5, а). Этот контур легко наблюдать в ходе опыта с помощью увеличительного стекла, чем определяется еще одна положительная сторона метода; в шкальном методе подобное наблюдение невозможно. Можно убрать одну створку щели, оставив наклонный «нож». В зависимости от того, какая створка удалена, будет получаться тень или сплошное светлое изображение кривой и ограничиваемой ею площади (рис. XV.5, б); разумеется, подобная регистрация изобра-

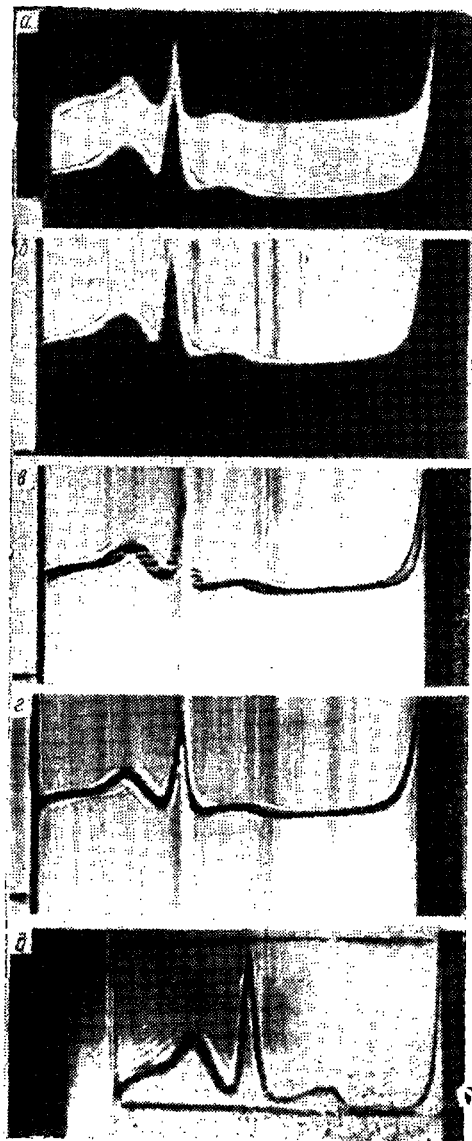


Рис. XV.5. Седиментационные диаграммы, полученные с помощью оптической системы Филлота — Свенссона.

В качестве элемента 12 (см. рис. XV.4) использованы: *а* — наклонная щель; *б* — наклонный нож снизу; *в* — тонкая струна; *г* — толстая струна (или полоска); *д* — фазоконтрастная пластинка (в бисекторальной кювете).

жения хуже, нежели с помощью щели. Если заменить щель тонкой струной (рис. XV.5, *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. XV.5, *г*).

Этих трудностей удастся избежать, применяя фазоконтрастную пластинку. На круглую плоскопараллельную пластинку напылением наносятся два тонких слоя (обычно — окисла металла) таким образом, чтобы сдвиг фаз световой волны, проходящей через два поразному 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 фотопленке получается изображение градиента в виде тонкой линии (рис. XV.5, *д*). Границу между полукругами можно «подчеркнуть», наклеив на нее волосок; дифракция при этом все равно не имеет места. Седиментограмма, полученная с помощью фазоконтрастной 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.

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 ∇n . 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 двух световых пучков, разделенных в направлении, перпендикулярном направлению ∇n (рис. XV.6 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 в кювете. В интерферометрах второго типа разделение пучков производится в направлении, параллельном ∇n (рис. XV.6, б), и тогда форма контура интерференционной полосы определяется соотношением величины разделения пучков и ширины переходной области от n_0 до n . К первому типу относятся рассматриваемые ниже интерферометры Жамена и Рэлея, а ко второму — интерферометры Лебедева, Брингдаля и Бейтельшпахера. Отметим также, что интерферометры второго типа менее чувствительны к искажающим оптическим неоднородностям, возникающим в окнах кюветы при ультрацентрифугировании, так как световые пучки разделены в них на меньшую величину.

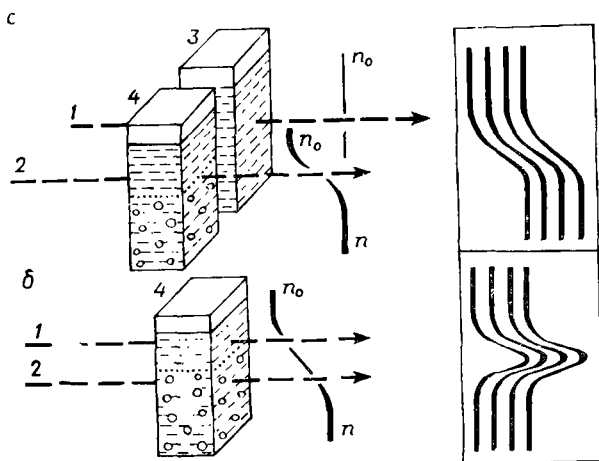


Рис. XV.6. Схема прохождения световых пучков в интерферометрах первого а и второго б типов:

1, 2 — две системы разделенных световых пучков; 3 — кювета с растворителем; 4 — кювета с раствором. Справа указаны получаемые интерференционные диаграммы.

Интерференционная приставка для ультрацентрифуг

Модифицированный интерферометр Жамена использовали* для наблюдения распределения c 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 фотопленке образуется серия параллельных полос. При изменении n во вращающейся кювете полосы искривляются. Каждая из этих полос соответствует распределению $n(x)$ в кювете. Соответственно, значение 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 $\nabla n(x)$, 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.

Диффузометр Шейблинга

В схеме диффузометра Шейблинга** 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 фотозлемент 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 диффузометре фотоэлектрическое устройство измеряет изменение во времени разности Δn в двух фиксированных точках кюветы, расположенных симметрично по отношению к пер-

* *Beams J. W. et al.* — *Rev. Sci. Instr.*, 1954, v. 25, p. 295.

** *Scheibling G.* — *J. Phys.*, 1950, v. 11, p. 55; — *J. chim. Phys.*, 1950, v. 47, p. 688; 1951, v. 48, p. 559.

в начальной границе. Эта разность выражается непосредственно в количестве интерференционных полос. Если расстояние между выбранными точками равно a , то из закона Фика следует, что

$$\Delta n = (\Delta n)_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{a/2 \sqrt{Dt}} e^{-x^2} dx \right] \quad (\text{XV.3})$$

т. е.

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{a}{2\sqrt{\pi}} (\Delta n)_0 D^{-1/2} t^{-3/2} \exp^{-a^2/4Dt} \quad (\text{XV.4})$$

где Δn — разность показателей преломления между этими точками, D — коэффициент диффузии; t — время.

Определение D производится на графике $\lg \left(\frac{d\Delta n}{dt} t^{3/2} = f(t^{-1}) \right)$. Тангенс угла наклона прямой равен $\alpha = a^2 \lg 1/4D$, откуда находят D , а затем по начальной ординате определяют $(\Delta n)_0$. Начальная ордината равна

$$\lg \left[\frac{a}{2\sqrt{\pi}} (\Delta n)_0 D^{-1/2} \right] \quad (\text{XV.5})$$

В согласии со сказанным в п. 1, этот интерференционный метод позволяет измерять D при начальной Δc , недоступной для рефрактометрических методов, и с гораздо большей точностью. Начальная $(\Delta n)_0$ 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 диффузионных гауссовых кривых метод позволяет определить несколько средних D_i и таким образом оценить полидисперсность [2]) и не дает распределения ∇n как рефрактометрические методы, или кривой $n(x)$. Чтобы получить кривую ∇n , необходимо перемещать интерферометр вдоль кюветы.

Схема интерферометра Маха — Цендера для исследования диффузии в жидких системах представлена в работе [15].

4. ДИФФУЗОМЕТР ГУИ*

Если в схеме Филпота — Свенссона на месте наклонной щели расположить фотопластинку, то на ней ниже главного фокуса образуется серия расходящихся интерференционных полос (рис. XV.3). В самом деле, прошедшие через кювету лучи по двум причинам обладают разностью хода. Во-первых, она обусловлена различием оптического пути через участки кюветы с разными n , во-вторых, — различием геометрического пути до соответствующих линий.

* Guoy G. L. — С. г., 1880, v. 90, p. 307.

Рассмотрим ход оптических лучей. Предполагается, что граница образована в центральном сечении кюветы и распределение ∇c симметрично относительно нее. Лучи, проходящие через кювету на расстоянии $\pm x$ от центрального сечения, приобретают разность хода:

$$P_h - P_h' = h(n - n') \quad (\text{XV.6})$$

где h — толщина кюветы; n и n' — показатели преломления в соответствующих сечениях.

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:

$$P_S - P_S' = -2xy/b \quad (\text{XV.7})$$

где y — расстояние рассматриваемой полосы от несмещенного изображения.

Полная разность хода равна таким образом:

$$P - P' = h(n - n') - 2xy/b \quad (\text{XV.8})$$

Разумеется, интерференционная картина не получится, если свет не будет монохроматическим.

Регистрируя расстояния интерференционных максимумов или минимумов от центрального изображения щели (см. рис. XV.3), можно по формуле (XV.8) найти распределение $n(x)$ в кювете и рассчитать D . Впрочем по аналогии с методом Шейблинга для расчета D достаточно фиксировать изменение во времени Δn 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 времени t равно:

$$y_j = [hb(n_S - n_0)/2\sqrt{\pi Dt}] \exp(-Z_j) \quad (\text{XV.9})$$

где n_0 и n_S — показатели преломления растворителя и исходного раствора, а

$$Z_j = x_j/2 \sqrt{Dt} \quad (\text{XV.10})$$

Практическое применение метода было описано Гостингом*. При многократном прохождении луча в кювете чувствительность системы увеличивается в соответствующее число раз [16].

5. ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРА РЭЛЕЯ ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ПОДВИЖНЫМИ И НЕПОДВИЖНЫМИ ГРАНИЦАМИ

Особенностью интерферометра Рэлея (см. гл. XI) является то, что сравниваются два ряда интерференционных полос, один из которых является стандартным и может играть роль образцовой шкалы, или базовой линии. Поэтому дополнительные нелинейные искажения оптической картины, в частности при седиментации, мо-

* Gosting L. et al. — Rev. Sci. Instr., 1949, v. 20, p. 209.

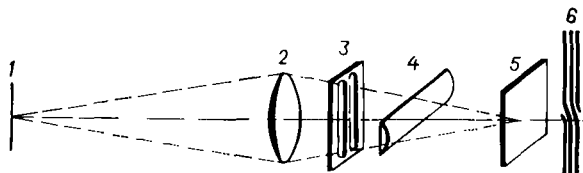


Рис. XV.7. Оптическая схема Филпота и Кука в модификации Лонгсворса:

1 — точечный источник света; 2 — линза; 3 — кювета; 4 — цилиндрическая линза; 5 — экран; 6 — изображение полос на экране.

гут быть автоматически исключены при использовании интерферометра Рэлея. Наиболее простая схема была предложена Филпотом и Куком*. Введение в обычную схему интерферометра цилиндрической линзы, дающей вертикальную фокусировку кюветы на фотопленке, позволяет получить серию интерференционных полос, форма которых соответствует распределению $n(x)$, но не его градиента в кювете.

Вариант этой схемы приведен на рис. XV.7. Источником света является точечная диафрагма 1, освещенная зеленым светом ртутной лампы. Линза 2 фокусирует этот источник на фотопленку 5, расположенную в той же плоскости, что и в диффузометре Гун. Между пленкой и линзой расположена кювета 3 электрофоретического типа (см. п. 8) 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 ∇n . Благодаря цилиндрической линзе на фотопленке получается картина типа изображенной на правой части рис. XV.7.

Радикальная модификация метода, основанная на комбинации интерференции и развертки наклонной диафрагмой (пож, струна или щель) и позволяющая тем самым одновременно получить на фотопленке функции $n(x)$ и $\nabla n(x)$, принадлежит Свенссону.** Вместо точечной диафрагмы здесь применяется растр, который в случае системы скрещенных щелей играл бы роль горизонтальной диафрагмы. В рэлеевском интерферометре, однако, этот растр даст начало многополосной системе высокой интенсивности. Подобная система регистрирует изображение типа приведенного на рис. XV.8. Форма интерференционных полос соответствует распределению $n(x)$ в кювете, а внешний контур тени — распределению $\nabla n(x)$. Расстояние между двумя последовательными полосами равно:

$$\delta = H\lambda/d \quad (\text{XV.11})$$

где H — длина оптического пути между двойной щелью и фотопленкой; d — расстояние между апертурными щелями.

* Philpot J., Cook H. — Research, 1948, v. 1, p. 234.

** Svensson H. — Acta chem. Scand., 1951, v. 5, pp. 72, 1301, 1410.

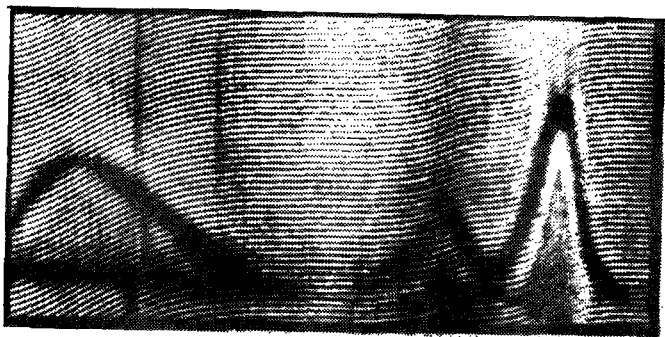


Рис. XV.8. Одновременная регистрация $n(x)$ и $\nabla n(x)$ с помощью интерферометра Рэлея в комбинации с фазоконтрастной пластинкой.

Расстояние δ определяется константой раstra e :

$$\delta = Ge$$

где G — коэффициент фотографического увеличения от раstra до фотопленки.

Аналогичный метод одновременного фиксирования кривых распределения $n(x)$ и его градиента в кювете описан в работах [17, 18]. Вместо ножа здесь используется фазоконтрастная пластинка. В работе [18] один из двух пучков света проходит кювету с ∇n , отклоняется и попадает на фазоконтрастную пластинку, которая наклонена по отношению к направлению ∇n . Второй пучок проходит через стандартную среду, и оба пучка образуют интерференционные полосы на фотопленке. Как видно из рис. XV.8, качество диаграммы весьма низкое, а точность воспроизведения функции $\nabla n(x)$ значительно ниже, чем в методе Филлота — Свенссона при использовании фазоконтрастной пластинки.

Интерферометр Рэлея можно использовать как чувствительный рефрактометр. При этом можно воспользоваться тем, что отклонение интерференционной полосы пропорционально Δn и $\Delta n \sim \Delta c$, а можно для сравнения использовать специально приготовляемые эталонные жидкости [19] 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 лазера [20—22] уменьшает интенсивность паразитного фона и значительно увеличивает контрастность и разрешение интерферограмм. Достигается это тем, что импульс света продолжительностью 2—6 мкс образуется только в тот момент времени, когда пучок света проходит через оба сектора кюветы. Преимуществом такого источника явля-

ется малое время экспозиции и возможность использовать 5 ячеек сразу, а сложность — в синхронизации частот источника света и вращения ротора. Продолжительность импульса устанавливается в зависимости от скорости вращения ротора, а качество интерферограмм в этом случае зависит прежде всего от постоянства скорости вращения ротора.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИНТЕРФЕРОМЕТРОВ

Чувствительность описанных выше методов убывает, естественно, по мере разбавления растворов, и существенные трудности возникают, когда разность Δn в различных слоях кюветы оказывается настолько мала, что вызываемая ею разность хода меньше одного порядка (предел чувствительности диффузометра Шейблинга — $\lambda/2$). 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 желательно 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 (см. гл. XI, п. 7) для исследования процесса диффузии [23] и в седиментационном анализе полимеров [24], однако оно потребовало развития теории поляризационной интерферометрии и методов обработки интерференционных диаграмм [25, 26].

Принципиальная схема поляризационного интерферометра, используемого на аналитической ультрацентрифуге, представлена на рис. XV.9. Свет ртутной лампы 1, собранный линзой 2, проходит через точечную диафрагму 3 и линзой 4 превращается в параллельный пучок, который поляризуется поляризатором 6 и разделяется шпатом 7 (или какой-либо другой двоякопреломляющей пластинкой) на две системы когерентных световых пучков, смещенных одна относительно другой на расстояние $a_{\text{ш}}$ в радиальном направлении x ротора и поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. Пластинка $\lambda/2$ служит для поворота плоскостей поляризации разделенных пучков на 90° . Второй шпат 9 сводит пучки, которые после прохождения кварцевого клина 12 и поляроида 13 образуют интерференционную картину на фотопленке 14. Система объективов 10 и 11, совмещенных фокусами, проектирует середину кюветы 8 на фотопленку 14.

Интерференционные полосы, даваемые клином на фотопленке в отсутствии оптических неоднородностей в кювете 8, параллель-

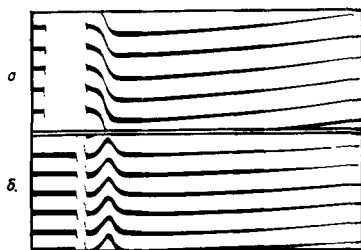
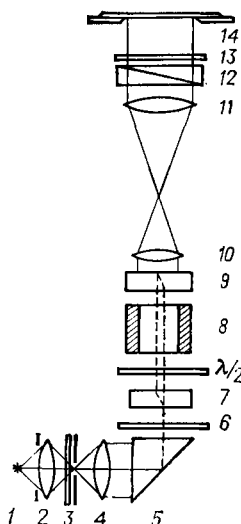


Рис. XV.9. Принципиальная схема поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова для аналитической ультрацентрифуги:

1 — источник света; 2, 4 — линзы; 3 — щель; 5 — призма полного внутреннего отражения; 6, 13 — поляроиды; 7, 9 — кристаллические двоякопреломляющие пластины, $\lambda/2$ — полуволновая пластинка; 8 — кювета; 10, 11 — телескопическая система линз, проектирующая изображение середины кюветы на фотоэмульсионную пластинку 14; 12 — клин (компенсатор Бабине).

Рис. XV.10. Интерференционные седиментограммы, полученные с помощью приставки Цветкова при использовании шпатов с величинами двойения $a_{ш}=1,03$ мм (а) и $a_{ш}=0,20$ мм (б).

ны радиальному направлению x ротора ультрацентрифуги. Наличие оптических неоднородностей ∇n в кювете приводит к тому, что интерференционные полосы 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 c раствора в направлении x , и разность хода, выраженная в длинах волн, равна:

$$\delta = \frac{h}{\lambda} \int_{x-a_{ш}/2}^{x+a_{ш}/2} \frac{\partial n}{\partial x} dx \quad (\text{XV.12})$$

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 двойения шпатов $a_{ш}$. Если видимая ширина границы (области, где $\nabla n \neq 0$) меньше величины $a_{ш}$, то контур интерференционной полосы соответствует распределению $n(x)$ в кювете. Этот случай реализуется на рис. XV.10, а ($a_{ш}=1,03$ мм, односекторная кювета), где видна правая ветвь кривой. Следовательно, в этом случае (полагая $n_{x+a_{ш}} = n_p$, где n_p — показатель преломления в области плато) формулы

$$n_x = n_p - \frac{\lambda}{h} \delta(x) \quad (\text{XV.13})$$

$$n_p = n_0 (x_0/x\rho)^2 \quad (\text{XV.14})$$

определяют распределение $n(x)$.

С другой стороны, если ширина границы много больше величины $a_{\text{ш}}$, то контур интерференционной полосы представляет собой кривую распределения ∇n в кювете (рис. XV.10, б). В общем случае при любом соотношении ширины границы и $a_{\text{ш}}$, если за начало координат принять левое изображение мениска*, то $n(x)$ в точке x кюветы связан с δ следующим образом [24]:

$$n(x) = n(x - ma_{\text{ш}}) + \frac{\lambda}{h} \sum_{i=1}^{i=m-1} \delta(x - ia_{\text{ш}}) \quad (\text{XV.15})$$

где $m=1, 2, 3, \dots$

Высоту седиментационного пика на интерферограмме можно увеличить, применив широкополосный клин, однако при этом пропорционально увеличится толщина интерференционной полосы.

Диффузомер Цветкова

В диффузомере Цветкова [23] используется оптическая схема поляризационного интерферометра, полностью тождественная только что описанной. При применении в качестве источника света лампы накаливания в схему дополнительно вводится монохроматор. Здесь также ось компенсатора (13 на рис. XV.9) параллельна осям шпатов.

При отсутствии кюветы на экране получается система вертикальных чередующихся темных и светлых полос (в немонахроматическом свете все полосы, кроме нулевой, окрашены). Если разделенные лучи проходят через слои кюветы с различными n , 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:

$$\nabla n = (n - n_0) \sqrt{K/\pi} \exp(-Kx^2), \quad K = (4Dh)^{-1} \quad (\text{XV.16})$$

В нашем случае два луча, разделенные шпатом 7 (рис. XV.9) 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:

$$\delta = (h/\lambda) (n_1 - n_2) \quad (\text{XV.17})$$

где $(n_1 - n_2)$ — разность показателей преломления в слоях, отстоящих друг от друга на расстояние $a_{\text{ш}}$.

Обозначая через x_0 расстояние от начальной границы раздела до прямой, равноотстоящей от разделенных лучей, найдем:

$$\delta = \frac{(n - n_0) h}{\lambda} (K/\pi)^{1/2} \int_{x_0 - a_{\text{ш}}/2}^{x_0 + a_{\text{ш}}/2} \exp(-Kx^2) dx \quad (\text{XV.18})$$

* В данном интерферометре мениск, верх и дно кюветы, индексные линии (а также и ось вращения, если бы она попала в поле зрения) изображаются в виде двойных линий; двоение равно $a_{\text{ш}}$.

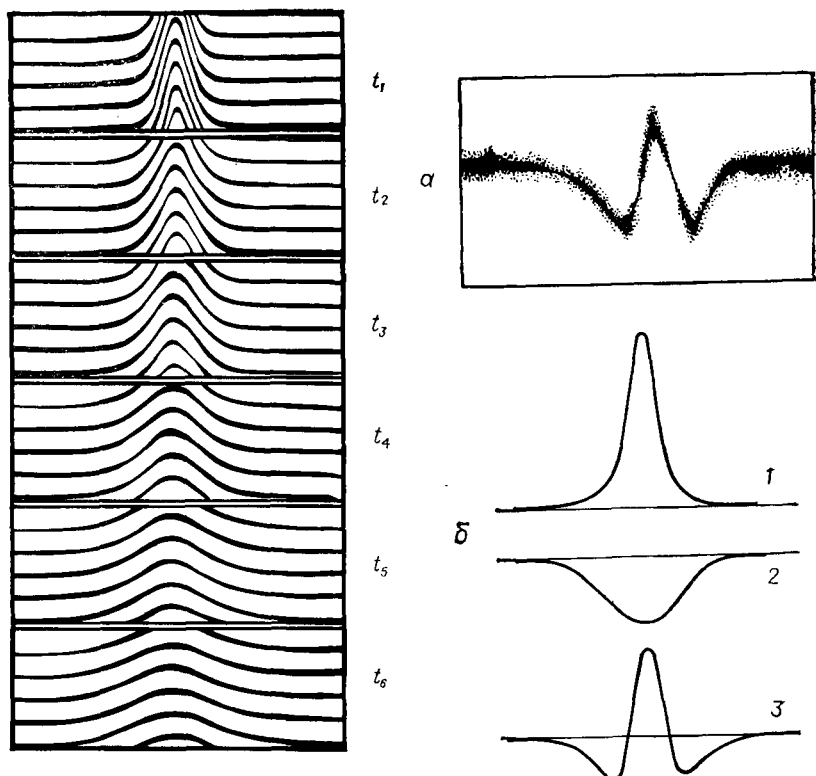


Рис. XV.11. Интерференционные полосы в диффузметре Цветкова для шести моментов времени; $(n-n_0)=4,5 \cdot 10^{-5}$.

Рис. XV.12. 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 кривая.

Отсюда, в конечном счете, вычисляется D .

Проблема измерения D сводится, таким образом, к определению $\delta(x_0)$. При достаточно больших Δn 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 Брингдаля, описанный ниже.

Однако, как уже отмечалось, интереснее случай очень малых значений Δn . 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 соответ-

ствующем слое. Поэтому полосы примут форму кривых $\delta(x_0)$, описываемых формулой (XV.18), т. е. практически гауссовых кривых (при достаточных t). На рис. XV.11 приведены такие кривые. Вполне надежные измерения D могут производиться на описанном диффузометре при $(n-n_0) = 10^{-5}$.

Примеры исследований, проведенных на диффузометре Цветкова, см. в работах [1, 23]. В работе [27] показано, что данный диффузометр может с успехом применяться при изучении композиционной неоднородности сополимеров, если составляющие компоненты имеют различные n_i . В этом случае диффузионная кривая имеет сложную W-образную форму (рис. XV.12), а чувствительность прибора такова, что позволяет исследовать форму этой кривой в пределах одной полосы.

Вариант поляризационного интерферометра Лебедева для измерения вынужденной анизотропии жидкости [28] содержит одну призму двоения (двоение 5,8 мм) и автоколлимационное зеркало, слегка изменяющее направление пучка и повторно направляющее световой пучок через кювету и призму двоения, заключенные между скрещенными поляроидами. Установка применена для измерения двойного лучепреломления Δn нитробензола в электрическом поле.

Поляризационный интерферометр Бейтельшпахера

Еще одной интерференционной оптической схемой регистрации $\nabla n(x)$ в кювете является предложенный Теплером и сконструированный Бейтельшпахером [29] поляризационный интерферометр, схема возможного варианта которого представлена на рис. XV.13. 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. Конденсаторная линза 5 (в фокусе которой находится призма 4) создает параллельный пучок, проходящий через кювету 6 с исследуемым раствором. Линзой 7 проходящий 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.

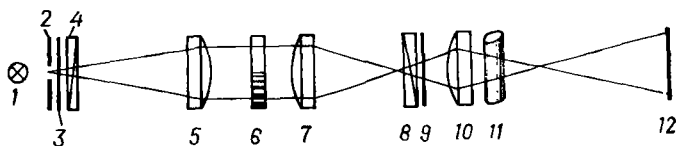


Рис. XV.13. Схема интерферометра Бейтельшпахера:

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.

Так же, как и поляризационный интерферометр Лебедева, данная система более чувствительна, чем схема Филлота — Свенссона, 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 малых величинах двоения) совпадают с зависимостями $\nabla n(x)$. Интерферограммы данного интерферометра похожи на получаемые на поляризационно-интерферометрической приставке Цветкова при использовании шпатов с малой величиной двоения (рис. XV.10, б), когда контур интерференционной полосы действительно почти не отличается от кривой распределения $\Delta n(x)$ в кювете. Схемы этих двух поляризационных интерферометров весьма схожи между собой. Основное различие заключается в том, что в интерферометре Лебедева в качестве двоякопреломляющих призм используются пластины шпата или кварца, дающие два параллельных луча (обыкновенный и необыкновенный), а в поляризационном интерферометре Бейтельшнахера используются призмы Волластона, дающие два слабо расходящихся луча, интерференция которых приводит к образованию седиментационной диаграммы. Включение цилиндрической линзы в схему интерферометра Бейтельшнахера вызвано, очевидно, недостаточной чувствительностью оптической системы.

Диффузометр Брингдала

Упомянувшийся выше диффузометр Брингдала [30] отличается от описанного диффузометра Цветкова отсутствием компенсатора, дающего развертку в направлении оси δ . Расчет D сводится здесь к измерению расстояний между полосами в зависимости от времени.

В схеме интерферометра [31] (рис. XV.14) свет ртутной лампы 1 через монохроматор 2 (выделяющий $\lambda=546,1$ нм) фокусируется конденсором 3 на горизонтальную щель 4. Кювета 6 помещена в параллельный пучок света. Телескопическая система линз 7, 9 уменьшает изображение ячейки до размеров пластинки Савара 10, а линза 9 проецирует изображение ячейки и интерференционных полос на плоскость 12. Линза 13 проецирует действительное изображение ячейки на фотопластинку 14. Пластина Савара раздваивает поляризованный луч на два параллельных, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях и отстоя-

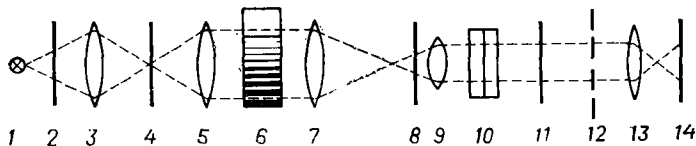


Рис. XV.14. Оптическая схема диффузометра Брингдала:

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — конденсор; 4 — горизонтальная щель; 5, 7, 9 — линзы; 6 — ячейка; 8, 11 — поляроиды; 12 — фокальная плоскость; 10 — пластинка Савара; 13 — линза; 14 — фотопластинка.

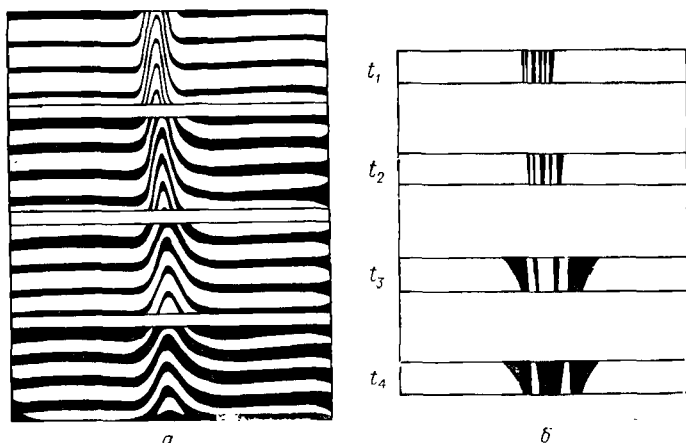


Рис. XV.15. Интерференционные диаграммы, полученные на диффузомере Цветкова при использовании компенсатора Бабине (элемент 13 на рис. XV.9) (а) и без него (б) для системы поли-м-фениленизофталамид/диметилацетамид для 4 моментов времени; $\Delta n = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

щих друг от друга на величину b , которая может быть различной в зависимости от толщины пластинки. В схеме Порша и Кубина [31] $b \approx 0,7$ мм. Бригдаль использовал пластинки, среди которых была пластинка с $b = 0,08$ мм.

На фотопластинке наблюдается результат интерференции лучей, отстоящих друг от друга в вертикальном направлении на b и отличающихся оптической разностью хода $\Delta nh = j\lambda/2$, 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,

$$\Delta n/b = (\Delta n/\Delta x)_{\Delta x=b} \approx dn/dx = j\lambda/2bh \quad (\text{XV.19})$$

т. е. j -я полоса расположена там, где при изменении x от x_i до $x_i + b$ 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. XV.15). В центре располагаются полосы более высокого порядка.

В явлении свободной диффузии макромолекул в растворе, когда

$$dn/dx = [\Delta n/2 (\pi Dt)^{1/2}] \exp(-x^2/4Dt) \quad (\text{XV.20})$$

расстояние между парой полос $2x$, измеряемое на пластинке, связано с t и D :

$$(2x)^2 = 8Dt [1 + \ln(t_i/t)] \quad (\text{XV.21})$$

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 $a_{\text{дв}}$ в диффузомере Цветкова), однако равенство (XV.19) выполняется тем хуже, чем больше b (и тем лучше, чем шире область с $\nabla n \neq 0$). Для симметричных границ выполняется равенство:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta x} \right)_{\Delta x=b} = \frac{dn}{dx} \left[1 + \frac{1}{2^2 \cdot 3!} \left(\frac{b}{\sigma} \right)^2 \frac{x^2 - \sigma^2}{\sigma^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2^2 \cdot 5!} \left(\frac{b}{\sigma} \right)^4 \frac{x^4 - 6x^2\sigma^2 + 3\sigma^4}{\sigma^4} + \dots \right] \quad (\text{XV.22})$$

При диффузии монодисперсного полимера дисперсия $\sigma^2 = 2Dt$. Из уравнения (XV.22) видно, что только при достаточно малых b (и больших σ) система фиксирует распределение ∇n . Диаграммы поляризационного диффузомера Цветкова без клина (b), фактически представляющие диаграммы интерферометра Брингдаля, сопоставлены на рис. XV.15 с одновременно полученными интерферограммами Цветкова (a) для 4 моментов времени. Диаграммы b проще в обработке, однако видно, что толщина полос на них конечна, и расстояние между парой полос определяется с меньшей точностью, чем высота максимумов кривых a .

Метод расчета D по диаграммам Брингдаля заключается [32] в построении зависимости от времени эксперимента левой части уравнения:

$$(2x_j)^2 - (2x_{j+k})^2 = 8DA_{j,j+k}t + 8DA_{j,j+k}\Delta t \quad (\text{XV.23})$$

где $2x_j$ — расстояние между полосами j -го порядка; Δt — время коррекции; $A_{j,j+k} = [\ln(2x_j)^2_{\text{max}} / (2x_{j+k})^2_{\text{max}}]$.

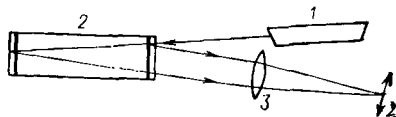
Из наклона линейной (для достаточно однородного полимера) зависимости определяют D .

Схема интерферометра Брингдаля используется при исследовании диффузии в растворах, теплопроводности в газах [33] и жидкостях [34]. Интерферометр Брингдаля с двумя пластинками Савара нашел применение в изучении термодиффузии в газах [35]. В последнем случае при линейном ∇n интерферограмма состоит из набора равноудаленных вертикальных полос, которые при линейном ∇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 [36] в такой схеме (при повороте фотопластинки между экспозициями на 180°) увеличивает точность регистрации полос. Получаемые интерферограммы удобны для автоматизации процесса их обработки, однако интерферометр Брингдаля имеет и существенные недостатки. С его помощью трудно исследовать растворы, для которых $\Delta n h < \lambda$; метод не представляет непосредственно распределений $\nabla n(x)$ или $n(x)$; неоднозначно обнаружение полимодальности.

Для непосредственного установления температурной зависимости жидкости был успешно применен интерферометр Брингдаля

Рис. XV.16. Схема лазерного интерферометра для измерения изменений n жидкост с температурой [40]:

1 — He-Ne лазер; 2 — кювета; 3 — собирательная линза; 4 — плоскость локализации интерференционных полос.



с лазерным источником света [37]. В слое жидкости, расположенной между двумя пластинами, формировали $\text{grad } T = \text{const}$. Результирующая интерференционная картина определяется соотношением $\partial n / \partial T$, $\partial^2 n / \partial T^2$ и двоения. Для воды, CCl_4 , C_6H_{12} и C_6H_6 при атмосферном давлении и $\lambda = 632,8$ нм таким способом были определены значения $\partial n / \partial T = -0,989, -5,70, -5,38$ и $-6,21 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Они подтверждены значениями для воды ($-0,85 \cdot 10^{-4}$), CCl_4 ($-5,96 \cdot 10^{-4}$) и для C_6H_6 ($-6,33 \cdot 10^{-4}$), полученными позже при той же λ с помощью интерферометра Маха — Цендера [38].

В оптической схеме *многолучевого* интерферометра, применяемого при изучении диффузии [39], параллельный монохроматический пучок света падает на кювету, окна которой представляют собой зеркала с 90 и 40%-ной отражающей способностью. Многократно отраженные внутри кюветы лучи, выходя, интерферируют, причем получаемая интерференционная картина соответствует распределению $n(x)$. Малое изменение n жидкости с температурой в схеме интерферометра [40], представленной на рис. XV.16, приводит к смещению интерференционных полос. Высокая чувствительность схемы с кюветой длиной 5 см характеризуется $\Delta n = 6 \cdot 10^{-7}$ и достигается при хорошем термостатировании ($\pm 0,0005^\circ$).

7. НОВЫЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ГРАДИЕНТОВ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Необходимость автоматизации математической обработки седиментационных и диффузионных диаграмм привела к совмещению экспериментальной установки с ЭВМ посредством, например, микрофотоумножителей [41] или многоканального анализатора [42, 43] (вместо фотопленки), подающих сигналы с ультрацентрифуги на ЭВМ. Обработка готовых диаграмм на приборах аналогового действия также сокращает более чем в десять раз время расчета характеристик образца. С помощью сканирования автоматизирован метод поглощения (с двойной записью выходных данных в виде $c = c(x)$ и $\frac{dc}{dx}(x)$) и шпирен-метод, правда, в наиболее грубой модификации — когда в качестве наклонной диафрагмы используется нож. Оптически подобная регистрация изображения хуже, нежели с помощью фазоконтрастной пластинки, но именно эта модификация метода удобна для автоматического сканирования, аналогичного сканированию в методе поглощения.

При обработке интерферограмм может возникнуть необходимость увеличения точности расшифровки. Более точной локализации интерференционных полос можно достичь поляризационным

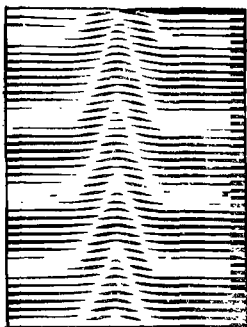


Рис. XV.17. Муаровые интерференционные полосы.

методом [44], когда в процессе проявления штриховая фотопластинка подвергается вторичному засвечиванию. 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. С помощью преобразования электрического сигнала от фотоприемника в двулучевой интерферометрии [45] можно увеличить точность ло-

кализации интерференционных полос в 5 и еще большее число раз. Увеличения высоты кривой ∇n можно добиться применением муарового метода [46]. Для наблюдения муарового эффекта на интерференционную диаграмму накладывают прямолинейный растр с несколько различающимися промежутками между полосами и фиксируют результирующую интерференционную картину (рис. XV.17). Ширину полос и расстояние между полосами раstra подбирают экспериментально.

Наличие $\nabla n \neq 0$ в ячейке можно обнаружить с помощью муарового эффекта и непосредственно, освещая параллельным лучом лазера ячейку, помещенную между двумя одинаковыми стеклянными решетками с параллельными линиями, нанесенными, например [47], через 0,254 мм (вторая решетка немного наклонена к оптической оси). В плоскости второй решетки формируется муаровое изображение, хорошо согласующееся по форме с распределением $\nabla n(x)$.

Еще одна установка по измерению n муаровым методом [48] содержит две решетки, между которыми размещены кювета толщиной h и линза, отстоящая от второй решетки на расстояние l . Если число линий на 1 см на обеих решетках одинаково (N_r), то изменение числа наблюдаемых муаровых полос при заполнении кюветы жидкостью $N_1 - N_2$ определяется выражением:

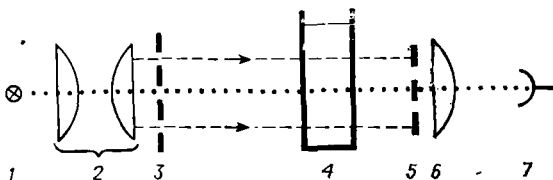
$$(N_1 - N_2)/N_r = (h/l) (1 - 1/n) \quad (\text{XV.24})$$

откуда сразу определяется n .

На явлении загибания луча в оптически неоднородной среде основана оптическая система [49] для изучения диффузии газов (рис. XV.18). При отсутствии в кювете 4 ∇n лучи, прошедшие

Рис. XV.18. Принципиальная схема растровой оптической системы:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3, 5 — два перекрывающихся линейчатых раstra; 4 — диффузионная кювета; 6 — цилиндрическая линза; 7 — фотоумножитель.



растр 3, попадают на непрозрачные полосы растра 5, и свет на катод фотоумножителя 7 не попадает. Наличие $\nabla n \neq 0$ 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.

Новые возможности регистрации Δn и $n(x)$ представляют голографические методы. Голографический рефрактометр [50] позволяет регистрировать Δn до 10^{-4} с точностью 2%. В схеме луч лазера ($\lambda = 632,8$ нм) просвечивает призматическую кювету с толщиной L у основания. После заполнения ее клиновидной половины одной жидкостью и регистрации волнового фронта прошедшего пучка в эту же половину помещают вторую жидкость. Ее изображение накладывается на предыдущее, и в результате интерференции этих двух пучков на пластинке после проявления наблюдаются параллельные горизонтальные полосы, число которых N определяется разницей Δn этих жидкостей:

$$N = (L/\lambda_0)\Delta n \quad (\text{XV.25})$$

Голографический интерферометр, специально предназначенный для изучения изотермической диффузии в жидкостях описан в работе [51]. Интерферограмма образуется в результате голографического смещения двух частей лазерного пучка, одна из которых прошла через диффузионную ячейку, и по форме (рис. XV.19) представляет собой распределение $n(x)$, как в интерферометре Рэлея.

8. УСТРОЙСТВО КЮВЕТ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Диффузионные кюветы

Для того, чтобы наблюдать в кювете диффузию, необходимо создать резкую границу между двумя слоями жидкости. В качестве такой границы может быть пористая перегородка*, или мембрана. Оригинальный прием изготовления такой кюветы для диффузометра с интерферометром Рэлея предложен в работе [52]. Склеенный из пластин плавленого кварца блок с двумя полостями (для исследуемой и базовой жидкостей) распиливают на половине высоты в горизонтальной плоскости, шлифуют срез и вновь соединяют верх и низ кюветы, проложив между ними мембрану. Этим достигается оптическая эквивалентность двух половинок кюветы, строгая параллельность мембраны направлению луча света и плоская форма мембраны.

Однако чаще первоначально острая граница устанавливается посредством наслаивания более легкой из двух жидкостей (раствор-растворитель) на более тяжелую или подслаиванием более тяжелой под легкую. Первый метод осуществляется, например,

* Stokes R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 763, p. 2243.

в кюветах Классона* для водных растворов и органических жидкостей.

Стекло́нная кювета поляриза́ционного диффузо́метра [23] изображена на рис. XV.20. Жидкость большей плотности заливается в сосуд *A* с наливной воронкой *1*, 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 *б*, которым заканчивается капилляр *5*, являющийся продолжением капилляра *2* и сообщающийся с ним через трехходовой кран *4*. Ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Стенки ее изготовлены из оптически однородного стекла и склеены найлоном (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.

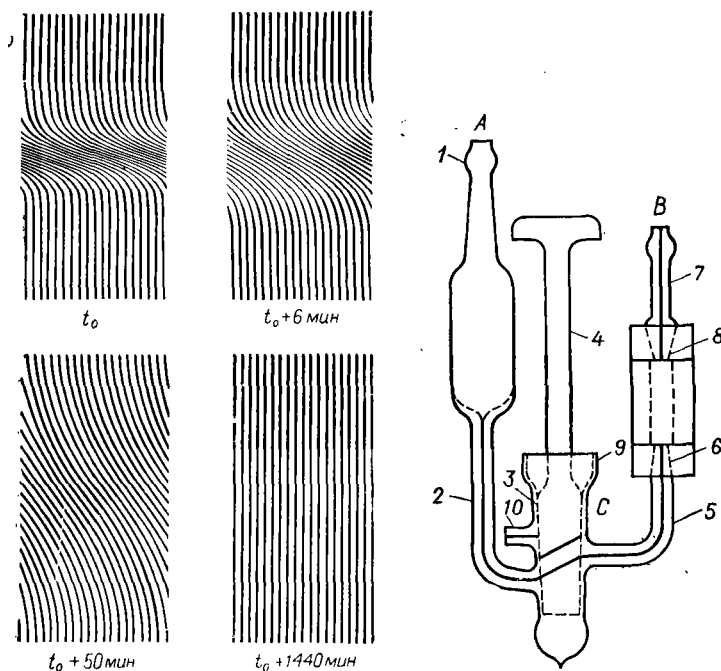


Рис. XV.19. Голографические интерферограммы [51], полученные для четырех моментов времени при изучении диффузии KCl в воде.

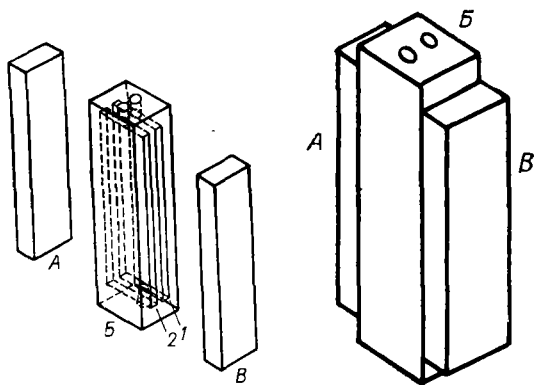
Рис. XV.20. Стекло́нная кювета поляриза́ционного диффузо́метра Цветкова [23]:

A — емкость для более тяжелой жидкости; *B* — диффузионная ячейка; *1* — наливная воронка; *2*, *б*, *7*, *10* — капиллярные соединения; *3*, *б*, *8* — шлифы; *4* — трехходовой кран; *9* — полость для ртутного затвора.

* Glaesson S. — Nature, 1946, v. 158, p. 834; — J. chim. Phys., 1957, v. 54, p. 894.

Рис. XV.21. Диффузионная ячейка Ноды [53]:

А, Б — кварцевые пластины, В — центральный кварцевый блок с диффузионным каналом 1 и каналом сравнения 2.



Методика заполнения кюветы приведена, например, в работе [2]. При наблюдении быстро протекающего процесса диффузии иногда в ходе подслаивания через специальное отверстие посередине кюветы В отсасывают размытую границу раствор — растворитель.* Движение границы можно наблюдать визуально в плоскости фотопластинки.

Оптически высококачественная диффузионная кювета для исследования органических растворов сконструирована [53] для интерферометрической системы Рэлея (рис. XV.21). Минимальное искажение интерференционной полосы в 0,1 порядка достигнуто здесь уменьшением натяжений в толстых кварцевых окнах, которые держатся на центральном кварцевом блоке только на жидком оптическом контакте.

Оригинальная диффузионная кювета предложена в [54, 55] (рис. XV.22). Рабочую часть кюветы с закрытым дном заполняют более тяжелой жидкостью до сужения, которое после удаления пипетки перекрывается стеклянным шариком. В верхнюю часть кюветы, изолированную от нижней шариком, помещают менее плотную жидкость. В таком состоянии кювету термостатируют. После этого в нее вводят капилляр (шарик при этом смещается), который медленно опускают вниз до середины кюветы и одновременно отсасывают границу раздела двух жидкостей. В этот момент движение капилляра прекращается, его удаляют, а шарик вновь изолирует рабочий объем кюветы.

В большинстве описанных кювет имеются или металлические части или соединения на шлифах, что не гарантирует полной герметизации ячейки, а также оптические окна, приклеиваемые к корпусу кюветы оптическим клеем. Все это препятствует исследованию сильно гигроскопичных и агрессивных жидкостей.

Диффузионная кювета, описанная в работе [56], свободна от отмеченных недостатков. В этой кювете исследуемая жидкость контактирует лишь со стеклом и фторопластом, а герметичность полостей достигается прижиманием оптических стекол к плоским торцам вкладыша. Продавливание жидкости с помощью сжатого воздуха позволяет исключить соединения на шлифах и приклеиваемые части. Высококачественные интерферограммы получали

* Kahn D. S., Polson A. — J. Phys. Coll. Chem., 1947, v. 51, p. 816.

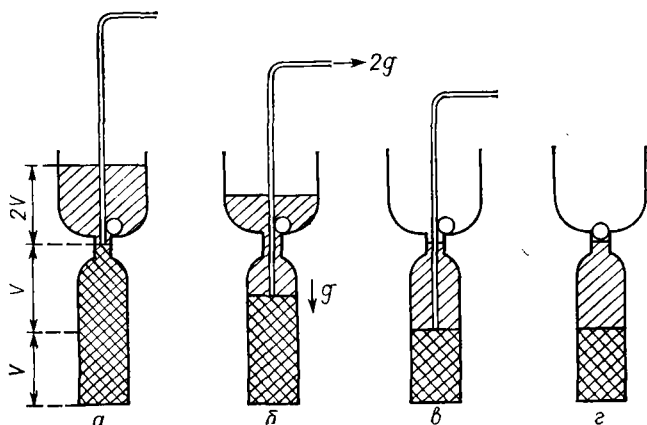


Рис. XV.22. Схема работы с кюветой Классона [54].

при использовании хорошо шлифованных окон из оптического стекла К-8. Сборная конструкция кюветы облегчает ее очистку и позволяет менять толщину вкладыша, т. е. длину оптического пути.

Вкладыш кюветы для наблюдения диффузии (рис. XV.23, а) изготовлен из фторопласта и имеет две полости шириной 6—12 мм, высотой 30 мм и длиной по ходу оптического луча 5—50 мм. В нижней части (и только в нижней, в отличие от седиментационных вкладышей) полости соединены капилляром малого сечения ($0,01—0,1 \text{ мм}^2$), выполненным в массе вкладыша на одном из его торцов. Ввод капилляра в просматриваемую полость имеет достаточно большой диаметр (2 мм), что уменьшает скорость движения жидкости в струе, поступающей в полость, и, соответственно,

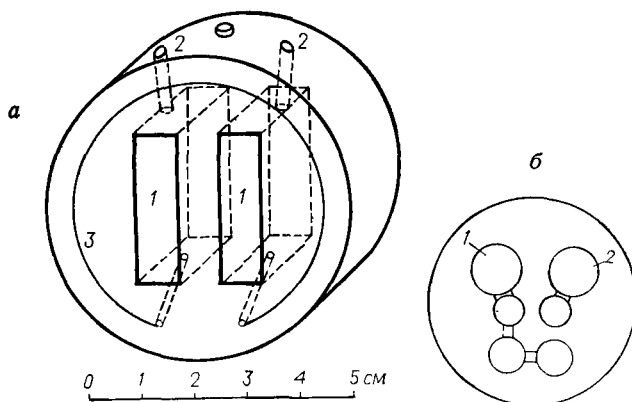


Рис. XV.23. Вкладыш кюветы для изучения свободной диффузии (а) и для измерения π агрессивных жидкостей на интерферометре ИТР-2 (б):

а: 1 — полости вкладыша для раствора и растворителя; 2 — вводные отверстия; 3 — капиллярное соединение;

б: 1 — полость для растворителя; 2 — полость для раствора.

перемешивание. Возможность регулирования скорости подслаивания в широких пределах реализуется изменением давления воздуха (0,1—6 атм), что позволяет в одной кювете исследовать жидкости различной вязкости. Более того, скорость подслаивания в этой кювете можно изменять прямо в ходе эксперимента. Например, в экспериментах с растворами полимеров в концентрированной серной кислоте подслаивание продолжалось 0,5—2,5 ч при давлении воздуха 0,3—3 атм, а в тетрахлорэтано и бензоле 0,5—1 ч при 0,5—1 атм. Методика формирования концентрационной границы в данной кювете описана в работе [57].

Тефлоновый вкладыш б кюветы Лавренко позволяет измерять малые значения Δn двух жидкостей на интерферометре ИТР-2 (рис. XV.23, б). Вкладыш помещается в термостатируемый корпус и герметизируется подобно диффузионному вкладышу.

Электрофоретические кюветы

По аналогии с диффузионными устройствами граница здесь тоже создается подслаиванием с последующим обострением границы. На рис. XV.24 изображена электрофоретическая кювета из органического стекла конструкции Бреслера и Финогонова*. Кювета представляет собой U-образную рамку с плоскопараллельными торцевыми пластинками 7, через которые проходит световой пучок. Выводные трубки 6 посредством резиновых соединений соединяют кювету с электродными сосудами. Вначале кювета заполняется буферным раствором, а затем через вводный капилляр 1 подается раствор белка. Обычно (в зависимости от направления миграции) открывается пара выводных капилляров 2 и 5 или 3 и 4. В результате границы создаются в обоих коленцах кюветы и обостряются так же, как в диффузионной кювете. При направлении миграции, указанном стрелками, границы создаются у капилляров 2 (восходящая граница) и 5 (нисходящая граница); обе они проходят за время опыта максимальный путь. С помощью сменных диафрагм производится поочередное фотографирование обеих границ.

При использовании метода скрещенных диафрагм внешний вид диаграмм мало отличается от седиментационных. Создавая границу в одном колене и отключая кювету от электродных сосудов, можно использовать ее для наблюдения

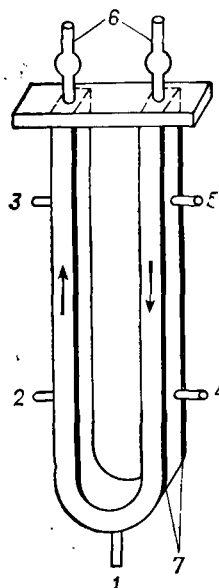


Рис. XV.24. Электрофоретическая кювета Бреслера и Финогонова:
1—5 — капилляры; 6 — выводные трубки к электродным сосудам;
7 — торцевые плоскопараллельные пластинки.

* Бреслер С. Е., Финогонов П. А. — Биохимия, 1950, т. 15, с. 145.

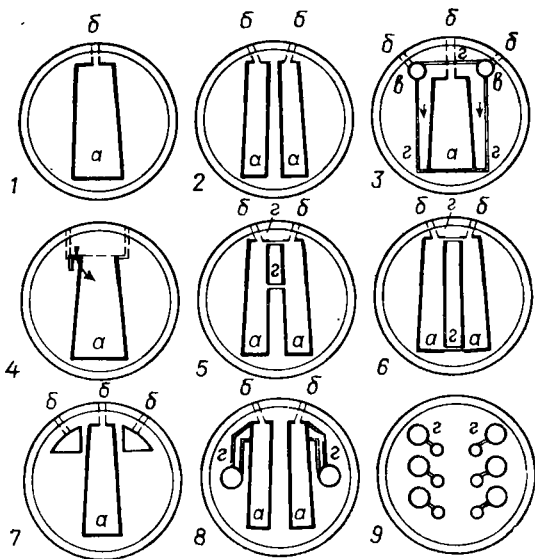


Рис. XV.25. Типы вкладышей седиментационной кюветы:

1 — односекторный; 2 — бисекторный; 3 — кюветы Мейергофа; 4 — кюветы Пикельса; 5, 6 — бисекторные настилающий и подстилающий; 7 — кюветы Кегелеса; 8 — кюветы Энде; 9 — многоканальная ячейка для равновесных исследований: а — секторная полость, б — канал для заполнения кюветы, в — резервуары для подслаиваемого раствора, г — капиллярные канавки, прорезанные на одном из торцов вкладыша.

диффузии. В принципе любая электрофоретическая кювета может быть использована как диффузионная. Обратное, разумеется, не имеет места, так как в стандартных диффузионных кюветах нельзя создавать две границы, в них трудно создать поле и т. д.

Кюветы для ультрацентрифуг

Ротор ультрацентрифуги представляет собой дюралюминиевый или титановый эллипсоид большого диаметра (≈ 18 см), 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 в стандартных ультрацентрифугах равно 6,5 см, что соответствует при 60 000 об/мин средним полям 280 000 g ($g=981$ см/с²). Противовес в ультрацентрифуге представляет собой дюралюминиевый цилиндр с осевой резьбой и сменными винтами; подбором массы и положения винтов осуществляется статическая и динамическая балансировка. Два малых отверстия, расположенные на периферии ротора, служат индексами.

Кювета состоит из корпуса, кварцевых (или сапфировых) оптических стекол и вкладыша (сердечника), изображенного для кювет различного назначения в разрезе на рис. XV.25. Обычно вкладыш делается из дюралюминия, текстолита или иного наполненного пластика.

Собственно пространство кюветы образовано стеклами и секторной полостью а, заполняемой через небольшое отверстие б. Стенки сектора располагаются радиально относительно оси вра-

щения. Благодаря этому устраняется возможность конвекции за счет соударений седиментирующих молекул со стенками. Стекла прижимаются к торцам сердечника специальным зажимным кольцом, заворачивающимся в корпус. 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 для преодоления этой трудности снова может быть использован принцип подслаивания. Сердечник кюветы Мейергофа* 3 содержит два цилиндрических резервуара *в*, соединенных капиллярами *г* (на одном из торцов) с дном кюветы и между собой (последнее необходимо для выравнивания давления). Сектор заливают до половины растворителем, а резервуары — раствором с более высокой плотностью. После того как ротор придет во вращение, раствор медленно стекает по капиллярам и начинает вытеснять со дна растворитель, подслаиваясь под него. Аналогично создается искусственная граница в капиллярной двухсекторной ячейке 5, в один из секторов которой наливают немного растворителя, а другой целиком заполняется раствором.

В некоторых конструкциях кювет, наоборот, растворитель наслаивается на раствор из специальной чашечки, расположенной сверху (кювета Пикельса* 4), из второго сектора (кювета 5) или из специальных резервуаров (в кювете Кегелеса* 7). Такие кюветы с искусственно образуемой границей 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 она зависит от времени (как, например, в случае многокомпонентного растворителя). Чтобы избежать необходимости получать линию отсчета методом образцовой шкалы, заменяют противовес кюветой с чистым растворителем или используют кювету с двумя секторами 2.

Описание других типов ячеек, используемых для различных специальных целей, можно найти в руководствах по ультрацентрифугированию и, например, в работах [58—61].

* См., например, [2, с. 154].

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦА I. Обозначения и длины волн спектральных линий, применяемых в рефрактометрии

Цвет линии и элемент	Обозначение линии	Длина волны λ , нм	Цвет линии и элемент	Обозначение линии	Длина волны λ , нм
Красная К	A'	766,5	Зеленая Tl	—	535,0
Красная О	A	760,8*	Зеленая Cd	—	508,6
Красная He	B	706,5	Зеленая He	v	501,6
Красная Li	—	670,8	Сине-зеленая He	—	492,2
Красная He	r	667,8	Голубая H	$F, H\beta, \beta$	486,1
Красная H	$C, H\alpha, \alpha$	656,3	Голубая Cd	F'	480,0
Красная Cd	C'	643,8	Синяя He	c	471,3
Красная Ne	—	632,8	Синяя Cd	—	467,8
Желтая Na	D	589,3*	Сине-фиолетовая He	i	447,1
Желтая He	d, D_3, f	587,6	Сине-фиолетовая Hg	g	435,8
Желтая Hg	—	579,1	Фиолетовая H	$g', H\gamma, \gamma$	434,0
Желтая Hg	—	577,0	Фиолетовая Hg	h	404,7
Зеленая Hg	e	546,1	Фиолетовая Ca	H	396,8

* Среднее значение для дублета.

ТАБЛИЦА II. Показатели преломления дистиллированной воды для желтой линии натрия* [1]

$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t	$t, ^\circ\text{C}$	n_D^t
0	1,33395	11	1,33364	21	1,33290	31	1,33182	41	1,33046	51	1,32887
1	1,33395	12	1,33358	22	1,33280	32	1,33170	42	1,33031	52	1,32870
2	1,33394	13	1,33352	23	1,33271	33	1,33157	43	1,33016	53	1,32852
3	1,33393	14	1,33346	24	1,33261	34	1,33144	44	1,33001	54	1,32835
4	1,33391	15	1,33339	25	1,33250	35	1,33131	45	1,32985	55	1,32817
5	1,33388	16	1,33331	26	1,33240	36	1,33117	46	1,32969	56	1,32799
6	1,33385	17	1,33324	27	1,33229	37	1,33104	47	1,32953	57	1,32781
7	1,33382	18	1,33316	28	1,33217	38	1,33090	48	1,32937	58	1,32762
8	1,33378	19	1,33307	29	1,33206	39	1,33075	49	1,32920	59	1,32744
9	1,33374	20	1,33299	30	1,33194	40	1,33061	50	1,32904	60	1,32725
10	1,33369										

* Данные для переохлажденной воды см. [2], а для спектральных диапазонов от 360 до 2630 нм и от 200 нм до 200 мкм — [3] и [4]. Температурные коэффициенты в интервале от 20 до 36 °C точно измерены в работе [5].

ТАБЛИЦА III. Показатели преломления воды для спектральных линий водорода, гелия и ртути при температурах от 0 до 60 °C [1]

t, °C	Длина волны спектральной линии, нм											
	706,5 гелий	667,8 гелий	656,3 (C) водород	587,6 (d) гелий	577,0 ртуть	546,1 (e) ртуть	501,6 гелий	486,1 (F) водород	471,3 гелий	447,1 гелий	435,8 (g) ртуть	404,7 (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 IV. Показатели преломления органических жидкостей, рекомендуемых IUPAC в качестве стандартных образцов для калибровки рефрактометров* [13]

<i>t</i> , °C	Длина волны, нм						
	667,8	656,3	589,3	546,1	501,6	486,1	435,8
<i>2,2,4-Триметилпентан (99,993±0,002)**</i>							
20	1,38918	1,38947	1,39147	1,39318	1,39546	1,39641	1,40031
25	1,38672	1,38700	1,38900	1,39070	1,39396	1,39391	1,39778
30	1,38426	1,38454	1,38652	1,38822	1,39046	1,39140	1,39525
<i>Гексадекан (99,96±0,04)</i>							
20	1,43204	1,43235	1,43453	1,43640	1,43888	1,43993	1,44419
25	1,43001	1,43032	1,43250	1,43436	1,43684	1,43788	1,44213
30	1,42798	1,42829	1,43047	1,43232	1,43480	1,43583	1,44007
80	—	1,4078	1,4098	1,4117	—	1,4150	1,4191
100	—	1,3998	1,4017	1,4034	—	1,4069	1,4108
<i>транс-Декагидронафталин (99,98±0,02)</i>							
20	1,46654	1,46688	1,46932	1,47141	1,47420	1,4535	1,48011
25	1,46438	1,46472	1,46715	1,46923	1,47200	1,47315	1,47789
30	1,46222	1,46256	1,46498	1,46705	1,46980	1,47095	1,47567
80	—	1,4411	1,4434	1,4453	—	1,4492	1,4536
100	—	1,4326	1,4347	1,4367	—	1,4409	1,4448
<i>1-Метилнафталин (99,97±0,03)</i>							
20	1,60828	1,60940	1,61755	1,62488	1,63513	1,63958	—
25	1,60592	1,60703	1,61512	1,62240	1,63259	1,63701	1,65627
30	1,60360	1,60471	1,61278	1,62005	1,63022	1,63463	1,65386
80	—	1,5805	1,5882	1,5952	—	1,6092	1,6274
100	—	1,5710	1,5786	1,5855	—	1,5990	1,6172

* См. также таблицу IV в предыдущих изданиях настоящей книги, содержащую сводку наиболее надежных данных для чистых углеводородов [6—8], сернистых соединений [9, 10], придиновых оснований [11, 12] и некоторых других органических соединений [C2].

** Здесь и ниже в скобках указано молярное содержание основного компонента в %.

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	Закись азота	510
Аммиак	379	Иодистый водород	925,8
Аргон	283,14	Кислород	272,27
Ацетилен	600,7	Криптон	428,7
Ацетон	1096,0	Ксенон	706
Бензол	1835	Метан	443,3
Бром	1185	Неон	67,25
Бромистый водород	614,9	Окись азота	295
Водяной пар	256,9	Окись углерода	336
Воздух (сухой)*	292,9	Озон	520
Водород	140,18	Ртутный пар	940
Гелий	34,9	Сернистый газ	664
Двуокись углерода	450,6	Сероводород	644
Дейтерий	137,9	Хлор	784
Дициан	854	Хлористый водород	448
Диэтиловый эфир	1509,0	Этан	764,8

* Зависимость показателя преломления атмосферного воздуха от давления, температуры и состава см. в обзорах [14, 15].

ТАБЛИЦА VI. Показатели преломления $n_D^{17,5}$ водных растворов кислот, солей и оснований* [С5]

Растворен- ное 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 ₂ SO ₄	1,33572	1,33801	1,34023	1,34245	1,34465	1,34999	1,35513
H ₃ PO 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 ₂ CO 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 ₄ Cl	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 ₂ CO ₃	1,33762	1,34172	1,34563	1,33945	1,35312	1,36159	—

* Данные по солевым растворам, используемым для калибровки дифференциальных рефрактометров и интерферометров, см. [16, 17].

ТАБЛИЦА VII. Показатели преломления n_D^{20} водных растворов органических жидкостей

Растворенное вещество	Массовая доля вещества, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Метилловый спирт [18]	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419	1,3424	1,3417	1,3401	1,3374	1,3335	1,3286
Этиловый спирт [18]	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580	1,3612	1,3633	1,3646	1,3649	1,3642	1,3613
Пропиловый спирт [18]	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639	1,3691	1,3740	1,3780	1,3814	1,3842	1,3854
Изопропиловый спирт [18]	1,3412	1,3512	1,3588	1,3640	1,3684	1,3719	1,3746	1,3766	1,3777	1,3773
Этиленгликоль [19]	1,3424	1,3524	1,3625	1,3728	1,3831	1,3934	1,4034	1,4132	1,4226	1,4319
Пропиленгликоль [20]	1,3439	1,3552	1,3667	1,3782	1,3892	1,3995	1,4091	1,4179	1,4258	1,4328
Триэтиленгликоль [21]	1,3449	1,3572	1,3705	1,3837	1,3970	1,4103	1,4226	1,4345	1,4453	1,4558
Дипропиленгликоль [21]	1,3452	1,3578	1,3709	1,3836	1,3962	1,4071	1,4171	1,4263	1,4343	1,4407
Гексиленгликоль [21]	1,3458	1,3589	1,3717	1,3833	1,3937	1,4032	1,4118	1,4190	1,4248	1,4275
Метилцеллозоль (монометиловый эфир этиленгликоля)* [22]	1,3418	1,3507	1,3603	1,3694	1,3775	1,3846	1,3908	1,3956	1,3994	1,4021
Этилцеллозоль* [22]	1,3432	1,3530	1,3644	1,3742	1,3825	1,3899	1,3962	1,4011	1,4049	1,4077
Бутилцеллозоль* [22]	1,3446	1,3551	1,3647	1,3743	1,3829	1,3920	1,4000	1,4078	1,4144	1,4193
Метилкарбитол (монометиловый эфир диэтиленгликоля)* [24]*	1,3436	1,3545	1,3658	1,3770	1,3879	1,3977	1,4067	1,4145	1,4210	1,4265
Этилкарбитол* [23]	1,3439	1,3553	1,3668	1,3785	1,3892	1,3992	1,4084	1,4166	1,4235	1,4295
Бутилкарбитол* [23]	1,3454	1,3575	1,3689	1,3797	1,3904	1,4006	1,4099	1,4188	1,4262	1,4320
Глицерин [24]	1,3448	1,3575	1,3707	1,3841	1,3981	1,4130	1,4279	1,4429	1,4584	1,4740
Ацетон [25]	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624	1,3644	1,3654	1,3648	1,3625	1,3586
Уксусная кислота* [26]	1,3402	1,3473	1,3540	1,3599	1,3655	1,3702	1,3740	1,3769	1,3772	1,3719
Моноэтаноламин* [27]	1,3452	1,3578	1,3710	1,3857	1,3974	1,4106	1,4232	1,4347	1,4445	1,4540
Диэтианоламин* [27]	1,3468	1,3610	1,3756	1,3908	1,4062	1,4217	1,4367	1,4516	1,4646	1,4777
Триэтианоламин* [27]	1,3476	1,3625	1,3781	1,3942	1,4108	1,4274	1,4436	1,4586	1,4724	1,4851
Гидразин* [28]	1,3487	1,3647	1,3804	1,3963	1,4116	1,4261	1,4400	1,4510	1,4613	1,4700

* Интерполировано на целочисленные значения концентраций. Данные по растворам моноэфиров этиленгликоля см. также [29].

**ТАБЛИЦА VIII. 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 г.) для массового содержания сахарозы до 24%, данных Шенрока (1911 г.) — до 66% и Мейна (1906 г.) — от 70 до 85%. По более новым исследованиям [30], истинные значения больше на $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ в области среднего ($\approx 40\%$) содержания концентраций сахарозы. Математическая обработка экспериментальных данных и точные расчетные формулы, рекомендуемые для замены международной шкалы, даны в статьях [31, 32]. Точные данные для растворов D-глюкозы см. [33]. Подробные таблицы сглаженных данных для коммерческих образцов кукурузной патоки с различным содержанием декстрозы и фруктозы и смесей ее с сахарозой и инвертным сахаром при 20–60 °C см. [34, 35].

Массовое содержание сахарозы, %	n_D^{20}	Массовое содержание сахарозы, %	n_D^{20}	Массовое содержание сахарозы, %	n_D^{20}	Массовое содержание сахарозы, %	n_D^{20}	Массовое содержание сахарозы, %	n_D^{20}
0	1,33299	17	1,35890	34	1,3883	51	1,4221	68	1,4603
1	1,33443	18	1,36053	35	1,3902	52	1,4242	69	1,4627
2	1,33588	19	1,36218	36	1,3920	53	1,4264	70	1,4651
3	1,33733	20	1,36384	37	1,3939	54	1,4285	71	1,4676
4	1,33880	21	1,36551	38	1,3958	55	1,4307	72	1,4700
5	1,34027	22	1,36719	39	1,3978	56	1,4329	73	1,4725
6	1,34176	23	1,36888	40	1,3997	57	1,4351	74	1,4749
7	1,34326	24	1,37059	41	1,4016	58	1,4373	75	1,4774
8	1,34477	25	1,3723	42	1,4036	59	1,4396	76	1,4799
9	1,34629	26	1,3740	43	1,4056	60	1,4418	77	1,4825
10	1,34783	27	1,3758	44	1,4076	61	1,4441	78	1,4850
11	1,34937	28	1,3775	45	1,4096	62	1,4464	79	1,4876
12	1,35093	29	1,3793	46	1,4117	63	1,4486	80	1,4901
13	1,35250	30	1,3811	47	1,4137	64	1,4509	81	1,4927
14	1,35408	31	1,3829	48	1,4158	65	1,4532	82	1,4954
15	1,35567	32	1,3847	49	1,4179	66	1,4555	83	1,4980
16	1,35728	33	1,3865	50	1,4200	67	1,4579	84	1,5007
								85	1,5033

ТАБЛИЦА IX. Жидкости с высокими показателями преломления

Название	n_D^{20}	$n_D^{20}_C$	Δ^{20}_{FC}
Водный раствор тетраэтилокси- пентагидроксиангидрида	1,615	—	—
Иодбензол	1,6202	1,6129	253
Хинолин	1,6269	1,6193	310
α -Хлорнафталин	1,6332	1,6249	309
симм-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	—	—

Название	n_D^{20}	n_C^{20}	Δ_{FC}^{20}
Жидкость Туле (насыщенный водный раствор ртутнодистокалиевой соли)*	1,717	1,701	607
Жидкость Рорбаха — Сушинна (насыщенный водный раствор ртутнодистобариевой соли)*	1,793	1,775	736
Феилдидиодарсин $C_6H_5AsI_2$	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 массовом соотношении 8:1:1)**	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)	2,11	—	—

* Ядовита.

** Весьма огнеопасна. Сохранять в темноте. В зависимости от чистоты исходных веществ имеет $n_D^{20}=2,01\pm 0,10$.

ТАБЛИЦА X. Пересчет единиц измерений

1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ м = 0,1 нм
1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м
1 мкм = $1 \cdot 10^{-5}$ м = 1000 нм
1 кгс = 9,80665 Н
1 кгс/см ² = 98066,5 Па
1 атм = 101325 Па
1 кбар = $1 \cdot 10^8$ Па
1 мм рт. ст. = 133,322 Па = 1,33322 ГПа
1 Дебай = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства и обзоры по химическим приложениям рефрактометрии

01. Bauer N., Fajans K., Lewin S. Z. Refractometry/A. Weissberger (Ed.) — In: Physical Methods in Organic Chemistry. 3d ed. Part II. N. Y., 1960, p. 1139—1281.
02. Lewin S. Z., Bauer N. Refractometry and Dispersiometry/I. M. Kolthoff, P. J. Elving (Eds.) — In: Treatise on Analytical Chemistry. Part I. N. Y., 1965, p. 3895—3931.
03. Ramb R. Refraktometrie. Handbuch der Lebensmittelchemie (von J. Schortmüller). Springer, 1965, Bd. II, 1. Teil, S. 874—908.
04. Joffe B. W. Die Refraktometrie in der modernen Chemie. — Jenaer Rundschau, 1972, Bd. 17, S. 170 (издано также на русском, английском, французском и испанском языках).
05. Degenhard W. E. Refractometry. — In: Encyclopedie of Industrial Chemical Analysis. Intersci. Publishers, 1966, v. 3, p. 393—407.

- Об. Лейкин М. В., Молочников Б. И., Морозов В. Н., Шакарян Э. С. Отражательная рефрактометрия. Л.: Машиностроение, 1983. 248 с.
- Об. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
- Об. Фихман Б. А. Микробиологическая рефрактометрия. М.: Медицина, 1967. 280 с.
- Об. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
- Об. Сахарова М. С., Черкасов Ю. А. Иммерсионный метод минералогических исследований. М.: Изд. МГУ, 1970. 89 с.
- Об. Nebe W. Analytische Interferometrie. Leipzig, 1970. S. 173.
- Об. Nebe W. Analytical applications of interferometry. — In: Wilson a. Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry/G. Svehla (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1977, p. 301—546.
- Об. Emons H. H., Keune H., Seyfart H. H. Chemische Mikroskopie. Leipzig, 1973. 304 S. (глава 6 — оптические свойства, иммерсионный метод).
- Об. Стройбер Р., Морзе С. Определение кристаллов под микроскопом. М.: Мир, 1974, с. 25—35, 39—40, 47—52, 59—84 (иммерсионный метод).
- Об. Hartshorne N. H., Stuart A. Crystals and the Polarising Microscope. 4th ed. L.: E. Arnold Ltd., 1970. 614 p.

Справочники и сводки данных по показателям преломления

- C1. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. B.: Springer-Verlag, 1962, 6. Aufl., Bd. II, 8. Teil (optische Konstanten).
- C2. Timmermans J. Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. N. Y. v. I, 1950; v. II, 1965.
- C3. Timmermans J. The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. N. Y. — L.: Intersci. Publishers, 1959—1960, v. I—IV.
- C4. Tables of Properties of Aqueous Solutions Related to Index of Refraction. Published by American Optical Company, Buffalo, 1964.
- C5. Wagners Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen Chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers. IV Aufl. Jena: Gustav Fischer Verlag, 1955. 154 S.
- C6. Kordes E. Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop. Verlag Chemie, GmbH, 1960. 187 S.
- C7. Winchell A. N. The Optical Properties of Organic Compounds. N. Y.: Academic Press, 1954.
- C8. Винчелл А. Н., Винчелл Г. В. Оптическая минералогия. М.: ИЛ, 1953. 562 с. (систематическое описание минералов, специализированное в отношении оптических свойств; диаграммы зависимости свойств от состава в изоморфных сериях).
- C9. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 487 с. (обширная сводка оптических и других свойств неорганических соединений; таблицы для определения).
- C10. Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М.: Недра, 1965. 464 с. (таблицы для определения минералов по данным иммерсионного исследования).

К главе I

Рефрактометрические константы

- 1. Ландсберг Г. С. Оптика. Изд. 5-е. М.: Наука, 1976. 626 с.
- 2. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн. I. М.: ИЛ, 1962, с. 311—358.
- 3. Альперович Л. И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. Душанбе: Ирфон, 1973. 46 с.

4. Верецагин А. Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
5. Золотарев В. М., Михайлов Б. А., Альперович Л. И., Попова С. И. — Опт. и спектр., 1969, т. 29, с. 790.
6. Böttcher C. J. F. Theory of Electric Polarisation. Amsterdam: Elsevier, 1952.
7. Brown W. F. — In: Handbuch der Physik/S. Flügge (Ed.) B.: Springer, 1956, v. 17, p. 74.
8. Eby H. M., Klett R. A. — Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 100.
9. Vedam K., Limsuwan P. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4772 (зависимость показателя преломления жидкостей от плотности при высоких давлениях).
10. Adams W. A., Davis A. R., Seabrook G., Ferguson W. R. — Can. J. Opt. Spectrosc., 1976, v. 40, p. 21 (цифровой лазерный интерферометр Фабри — Перо для измерений n жидкостей при давлениях до 10^8 Па).
11. Boxman R. L., Shlien D. J. — Rev. Sci. Instrum., 1978, v. 49, p. 861 (техника интерференционных измерений зависимости n от температуры).
12. Vedam K., Limsuwan P. — Rev. Sci. Instrum., 1977, v. 48, p. 245 (интерференционный метод измерения n жидкостей при давлениях до $14 \cdot 10^8$ Па).
13. Takagi T., Teranishi H. — J. Chem. Eng. Data, 1982, v. 27, p. 16 (показатели преломления жидкостей при давлениях до 50 мПа).
14. Hädrich J. — Messtechnik, 1973, Bd. 81. S. 182 (интерферометр для измерения n жидкостей и газов при давлении до $150 \cdot 10^6$ Па).
15. Beysens D. — Rev. Sci. Instrum., 1979, v. 50, p. 509 (простой интерферометр для измерения температурной зависимости n жидкостей).
16. Miller A., Hussmann E. K., McLaughlin W. L. — Rev. Sci. Instrum., 1975, v. 46, p. 1635 (интерферометр для измерения быстрых изменений показателя преломления и температуры).
17. Josephs R., Minton A. P. — J. phys. Chem., 1971, v. 75, p. 716 (измерение пьезооптических коэффициентов на ультрацентрифуге).
18. Baak T. — J. Opt. Soc. Amer., 1969, v. 59, p. 851 (температурные коэффициенты показателей преломления стекол).
19. Фронтасев В. П., Шрайбер Л. С. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 425, 429 (температурная зависимость рефракции органических жидкостей).
20. Waxler M., Cleek G. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1973, v. 77A, p. 755 (влияние температуры и давления на показатели преломления оксидных стекол).
21. Селезнева А. М. — Опт.-мех. пром., 1958, № 10, с. 19 (показатели преломления стекол).
22. Шрайбер Л. С., Карцев В. Н., Белоусова Г. Н., Иванов П. К. — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 1044 (зависимость n органических жидкостей от давления и температуры).
23. Vedam K., Limsuwan P. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4762 (зависимость n от величин давления и сжатия).
24. Waxler R. M., Weir C. E. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1963, v. 67A, p. 163 (влияние давления и температуры на n бензола, четыреххлористого углерода и воды).
25. Waxler R. M., Weir C. E. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1965, v. 69A, p. 325 (влияние давления на n твердых тел).
26. Langer D. W., Montalvo R. A. — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2836 (зависимость n изопентана и мезитилена от давления).
27. Боков О. Г. — Опт. и спектр., 1973, т. 34, с. 1000; ЖФХ, 1974, т. 48, с. 2697 (зависимость температурного коэффициента n от межмолекулярных взаимодействий в жидкостях).
28. Березина Е. Е., Левенберг В. А., Лунтер С. Г. — Физ. и химия стекла, 1977, т. 3, с. 617 (фотоупругий эффект и поляризуемость стекол).
29. Евтушенко А. М., Кияченко И. Ф. — Опт. и спектр., 1982, т. 52, с. 95 (определение термо- и пьезооптических коэффициентов на интерферометре Маха — Цендера).
30. Vedam K., Meyers J. A., Mariner G. R. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2443 (n полистирола при давлениях до $7 \cdot 10^8$ Па).
31. Heller W. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1123 (сравнение различных правил смешения).
32. Kurtz S. S., Camin D. L., Thompson R. — J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 335 (аддитивность удельных рефракций).

33. *Glover F. A., Goulden J. D. S.* — *Nature*, 1963, v. 200, p. 1165 (вывод правила аддитивности n).
34. *Huglin M. B.* — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, v. 9, p. 3963 (обзор по инкрементам показателей преломления полимеров).
35. *Lorimer J. W.* — *Polymer*, 1972, v. 13, p. 46 (теория инкрементов показателей преломления полимеров).
36. *Mächtle W., Fischer H.* — *Angew. makromol. Chem.*, 1969, Bd. 7, S. 147 (зависимость удельных инкрементов показателей преломления полимеров от их состава, природы растворителя и длины волны света).
37. *Heller W.* — *J. Polym. Sci., A-2*, 1966, v. 4, p. 209 (определение парциальных объемов и состояния растворенных макромолекул по инкрементам показателей преломления).
38. *Scholle T. G.* — *J. Polym. Sci., A-2*, 1972, v. 10, p. 519 (соотношение между инкрементами показателей преломления и плотностью).
39. *Bodmann O.* — *Makromol. Chem.*, 1969, v. 122, p. 196 (определение удельных рефракций полимеров по инкрементам показателей преломления).
40. *Wigand G., Veith H.-J.* — *Plaste u. Kaut.*, 1969, Bd. 16, S. 671 (определение n полимеров по их инкрементам).
41. *Lorimer J. W., Jones D. E. G.* — *Polymer*, 1972, v. 13, p. 52 (инкременты показателей преломления полидисперсных систем низкой молекулярной массы).
42. *Hammel G. L., Schulz G. V., Lechner M. D.* — *Makromol. Chem.*, 1981, v. 182, p. 1835 (зависимость инкрементов n от температуры и давления).
43. *Margerison D., Bain D. R., Kiely B.* — *Polymer*, 1973, v. 14, p. 133 (зависимость инкрементов n от молекулярной массы).
44. *Hert M., Strazielle C.* — *Eur. Polym. J.*, 1973, v. 9, p. 543 (соотношение между инкрементами n и парциальными объемами в смешанных растворителях).
45. *Candau F., Dufour C., François J.* — *Makromol. Chem.*, 1976, v. 177, p. 3359 (влияние молекулярной массы и строения полимеров на инкременты n).
46. *Chincholi B. S., Havlik A. J., Vola R. D.* — *J. Chem. Eng. Data*, 1974, v. 19, p. 148 (инкременты n полимеров для четырех длин волн).
47. *Zimm B. H., Dandliker W. B.* — *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 645 (теория n коллоидных растворов).
48. *Alexander K., Killely A., Senior M.* — *J. Chem. Soc. Far. Trans. (2)*, 1981, v. 77, p. 361 (n концентрированных коллоидных дисперсий).
49. *Champion J. V., Meeten G. H., Senior M.* — *J. Chem. Soc. Far. Trans. (2)*, 1978, v. 74, p. 1319 (n коллоидных частиц).
50. *Thoburn J. M.* — *Internat. Sugar J.*, 1966, v. 68, p. 205 (зависимость n водных растворов сахарозы от концентрации).

К главе II

Рефрактометрические методы анализа и контроля технологических процессов

1. *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th ed. Part A. D. van Nostrand Co., 1966, v. 3.
2. *King R. W.* *Combination of Physical and Chemical Properties for Characterisation and Analysis*/I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving (Eds). *Treatise on Analytical Chemistry*. Part I, v. 9, ch. 99. N. Y.: Wiley-Intersci., 1971.
3. *Kuwana Th.* (Ed.). *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*. V. 2. N. Y. — L.: Academic Press, 1980, p. 337—400.
4. *Hill R., Jones A. G.* — *Analyst*, 1955, v. 80, p. 339 (определение примесей к твердым органическим соединениям).

Анализ тройных систем

(см. также литературу в табл. II.1—II.3)

5. *Харин С. Е., Целинская В. И.* — *Изв. вузов. Пищевая технология*, 1961, № 3, с. 138 (рефрактоденсиметрический анализ спирто-водных растворов сахарозы).

6. Кириченко Г. С., Макалец Б. И., Захаров В. А., Пинхасик Э. В. — Зав. лаб., 1968, т. 34, с. 846 (системы нелинейных уравнений для рефрактоденсиметрического анализа смесей ацетона, кумола и фенола).
7. ГОСТ 12787—67. Пиво. Методы определения содержания спирта и концентрации начального сусла.
8. Barbera A., Disaro E., Bottacin E. — Chim. Ind. (Milan), 1981, v. 63, p. 163 (рефрактоденсиметрический анализ системы нитрат аммония — мочевины — вода).
9. Parulekar P. P., Mattoo B. N. — Analyst, 1978, v. 103, p. 628 (рефрактоденсиметрический анализ тройных смесей метилового и этилового спирта с водой).
10. Новик Ф. С., Минц Р. С., Мальков Ю. С. — Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 840 (метод симплексных решеток для построения диаграмм состав — свойство).
11. Scheffe H. — J. Roy. Statistical Soc., Ser. B, 1958, v. 20, p. 344 (симплексные решетки).
12. Gorman J. W., Hinman J. E. — Technometrics, 1962, v. 4, p. 463 (построение симплексных решеток для многокомпонентных систем).
13. Иоффе Б. В., Ларионов В. В. — ЖАХ, 1984, т. 39, № 1 (парофазный рефрактохроматографический анализ тройных смесей сахара — этиловый спирт — вода).
14. Кириченко Г. С., Смирнов И. Н., Чернухина В. Г. и др. — ЖПХ, 1981, т. 54, с. 936 (уравнения для анализа смесей этиленгликоля, моноэтаноламина и воды по n и данным титрования).
15. Иоффе Б. В., Морачевский А. Г. — ЖАХ, 1955, т. 10, с. 3 (анализ тройных систем).
16. Шляпников В. А., Гельперин Н. И., Кумейко Т. А. и др. — ЖПХ, 1974, т. 47, с. 124 (определение воска, спирторастворимых соединений и эфирного масла в экстракте розы).
17. Иоффе Б. В., Морачевская М. Д., Холмовская Н. И. — ЖАХ, 1975, т. 30, с. 676 (анализ трехкомпонентных растворов методом неполной экстракции).
18. Морачевская М. Д., Яковлева В. Г. — Фармация, 1969, № 4, с. 55 (анализ тройных систем сочетанием определения суммарной молярности и n).
19. Ярм-Агаев Н. Я., Рудин В. Я., Цейтленок Т. А. — ЖАХ, 1963, т. 18, с. 701 (анализ смесей хлорида калия и нитрата натрия в водных растворах сочетанием определения хлора и n_D^{20}).
20. Иоффе Б. В., Витенберг А. Г., Столяров Б. В. — ЖАХ, 1969, т. 24, с. 757 (рефрактохроматографический метод).
21. Иоффе Б. В., Витенберг А. Г. — Изв. вузов. Пищевая технология, 1971, № 1, с. 161 (рефрактохроматографический анализ ароматических пищевых эссенций).
22. Иоффе Б. В., Витенберг А. Г., Даневич В. И. — Хим.-фарм. журн., 1975, № 11, с. 52 (рефрактохроматографический анализ настоек).
23. Иоффе Б. В., Ларионов В. В. — Вестн. ЛГУ, 1983, № 16 (парофазный вариант рефрактохроматографического метода).

*Рефрактометрический анализ методом добавки.
Анализ гетерогенных систем*

24. Фаустов В. В., Шляпникова А. С. — Изв. Тимиряз. с.-х. акад., 1968, вып. 3, с. 162 (к методике определения форм воды в листьях растений).
25. Иоффе Б. В., Борисов А. И. — ЖАХ, 1960, т. 15, с. 227 (определение трет-бутилового спирта в сложных смесях).
26. Морачевский А. Г., Белоусов В. П. — Вестн. ЛГУ, 1958, № 4, с. 117 (использование нод при анализе гетерогенных систем).
27. Годе Г. К., Клявина Л. А. — Уч. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 95; Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1969, с. 519 (анализ моновариантных многокомпонентных систем).

Применение рефрактометрии в объемном анализе

28. Ceausescu D., Eliu-Ceausescu V. — Z. anal. Chem., 1976, Bd. 282, S. 45 (рефрактометрическое определение точки эквивалентности).

29. *Beltran-Martinez J., Beltran-Porter D.* — Quim. Anal., 1977, v. 31, p. 31 (нейтрализация в водно-спиртовой среде).
30. *Vajand B. I., Тодоровски Т. I.* — Гласник хем. друштва, 1966, т. 31, с. 153; Иенское обозрение, 1970, т. 15, с. 37 (применение интерферометра при титрометрическом анализе).
31. *Jaulmes P., Grun S., Dussel P.* — Ann. fals. expert. chim., 1970, t. 63, p. 203 (таблицы p_{H_2O} для установления титра растворов бихромата калия).

Газовый анализ

32. *Hanson D. H., Maimoni A.* — Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 77 (смеси водорода и дейтерия с азотом).
33. *Стрепихеев Ю. А., Каретников Г. С., Баранов Ю. И.* — Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 314 (определение хлористого водорода в фосгене).
34. *Козырев Б. П., Коротченко Б. А.* — Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 1524 (анализ точных газов на CO_2 фотоэлектрооптическим рефрактометром).
35. *Zagmen J.* — Chem. prüm., 1968, t. 18, p. 104 (определение вредных веществ шахтным интерферометром).
36. *Nebe W.* — Chem. Techn., 1964, Bd. 16, S. 673 (приготовление газовых смесей для калибровки интерферометров).
37. *Вокач З.* — Иенское обозрение, 1967, т. 12, с. 113 (определение азота и кислорода).
38. *Barton F., Nunn J. F.* — Brit. J. Anal., 1975, v. 47, p. 346; C. A., 1975, v. 83, 24606 (определение азота в смесях с кислородом, закисью азота и галогеном сочетанием интерферометрии, УФ-спектроскопии и парамагнитного анализа).

Анализ сложных смесей сочетанием рефрактометрии с методами разделения

39. *Choulis N. H.* — J. Chromatog., 1967, v. 30, p. 618 (количественная тонкослойная хроматография с применением интерферометра).
40. *Чеховская Л. М., Жигонкий А. Г.* — Хим. и технол. воды, 1981, т. 3, с. 346 (определение диметилформамида и диметилсульфоксида в воде сочетанием с тонкослойной хроматографией).
41. *Heggelund O., Ruzicka K.* — Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 138 (определение метилала в формалине).
42. *Ratcliffe J. S.* — Anal. chim. acta, 1961, Bd. 24, S. 2 (анализ смесей полихлорэтанов).
43. *Murthy B. N., Bhat G. N., Kuloor N. R.* — Chem. Age India, 1963, v. 14, p. 327 (анализ смесей хлорированных углеводов).
44. *Bellen N., Bellen Z., Lada Z.* — Chem. anal. (Warsawa), 1966, v. 11, p. 273 (анализ смесей этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилтетрамина и воды).
45. *Ferenczi-Gresz C., Brandt-Petrik E., Gergö E.* — Periodica polytechnica, 1966, v. 10, p. 147 (определение этоксигрупп в кремнийорганических соединениях: гидролизом и отгонкой спирта с бензолом).

Анализ воды

46. *Baertschi P., Keil R.* — Z. anal. Chem., 1973, Bd. 266, S. 264 (влияние переменного содержания ^{18}O на рефрактометрическое определение дейтерия в воде).
47. *Blada L., Chifu A.* — Acad. Rep. Populare Rom. Stud. cercetari fiz., 1964, t. 15, s. 125 (применение интерферометра Пейсса для изотопного анализа воды).
48. *Мерча Ю.* — Иенское обозрение, 1971, т. 16, с. 35 (анализ тяжелой воды на интерференционной аппаратуре для определения градиентов n).
49. *Azuaga N. S., Djega-Mariadasson G., Marques A. R.* — Analisis, 1978, t. 6, p. 34 (анализ водных растворов тяжелой воды).
50. *Мартин Д. Ф.* Химия моря. Л.: Гидрометеониздат, 1973, с. 39—40 (определение солености).

51. Вельможная Ю. А. — Труды Морского гидрографического ин-та АН СССР, 1960, т. 22, с. 26 (применение интерферометра для определения солености).
52. Мехи А., Johannin-Gilles A. — С. г., 1968, B267, p. 306; Deep-Sea Res. Осеаногр. Abstr., 1969, v. 16, p. 605 (показатели преломления копенгагенской морской воды и ее разбавлений).
53. Zuckerman M. M., Molof A. H. — Пат. США 3635564; С. А., 1972, т. 76, 131248 (система для определения органических веществ в воде сочетанием кондуктометрии и дифференциальной рефрактометрии).
54. Лурье Ю. Ю., Адамьян Р. И. — Гидрохим. материалы, 1974, т. 60, с. 197 (определение нефтепродуктов в водах методом извлечения).
55. Никитин Ю. М., Соколов А. Г., Мелешко Н. Ф. — Тр. ин-та «Гидровосток-нефть», 1971, № 13, с. 55 (определение нефти и углеводородов извлечением).

Анализ пищевых продуктов растительного происхождения

56. Kurtz F. A., Eliason M. A. — J. Chem. Eng. Data, 1979, v. 24, p. 44 (формулы для анализа кукурузной патоки).
57. Kearsley M. W. — J. Assoc. Publ. Anal., 1978, v. 16, p. 85; С. А., 1980, v. 92, 74487 (быстрое определение декстрозного эквивалента сиропов).
58. Emmerich A., Joern K. — Zucker, 1967, v. 20, p. 405; С. А., 1968, v. 68, 109463 (влияние электролитов на *n* растворов сахарозы).
59. Orlowsky F. A., Schleiphake D. — Zucker, 1970, v. 23, p. 285 (определение концентрации насыщенных растворов сахарозы).
60. Roche M. F. — Ind. Aliment. Agr., 1970, v. 87, p. 847; С. А., 1971, v. 74, 32881 (определение чистоты сахарных продуктов).
61. Акиндинов И. Н. — Сахарн. пром., 1972, № 2, с. 35 (таблицы для рефрактометрического и поляриметрического анализа сахарных продуктов).
62. Ланышина Т. С., Попова Ю. И., Лурье И. С. — Хлебопекарн. и конд. пром., 1969, № 9, с. 17 (определение концентрации водных растворов сорбита и ксилита).
63. Зубченко Л. В., Олейникова А. Я., Буравлева В. И. — Хлебопекарн. и конд. пром., 1975, № 2, с. 22 (свойства системы сахароза—глюкоза—вода).
64. Дашев М. И., Орлова Н. В. — Изв. вузов. Пищевая технол., 1975, № 6, с. 108 (*n* водных растворов сахарозы и КСI).
65. Кеванишвили В. Н., Хечинашвили Т. П. — Труды ГрузНИИ пищ. пром., 1966, т. 2, с. 365 (определение сахара в мучных кондитерских изделиях).
66. Мильский О. В., Гайдихович Х. Я., Шелестова С. В. — Харчова пром., 1963, № 4, с. 50 (определение сахара в пряниках).
67. Баранов А. И. — В кн.: Вопросы биохимии и технологии пищевого производства, 1967, вып. 5, с. 137 (определение сахара в сдобном печенье).
68. Scott W. C., Veldhuis M. K. — Food Technol., 1961, v. 15, p. 180, 388 (определение сухих веществ в цитрусовых соках).
69. Калер Л. Б., Зарубина Л. К., Пенько В. А. — Консервн. и овощесушилн. пром., 1960, № 2, с. 39 (определение сахара в повидле и джемах).
70. Скрыпников Ю. Г. — Консервн. и овощесушилн. пром., 1967, № 6, с. 40 (определение сахара в компотах).
71. Buss C. D. — Food Technol., 1961, v. 15, p. 327 (исследование томатных продуктов).
72. Lamb F. C. — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1967, v. 50, p. 690; 1969, v. 52, 1050 (определение сухих веществ в томатных продуктах).
73. Wolf G. — Nahrung, 1963, Bd. 7, S. 391 (определение сухих веществ в карамели).
74. Вечер А. С., Василькевич О. К. — ДАН БССР, 1963, т. 7, с. 481 (определение природных протеинов в растительных соках).
75. Облезлова Т. П., Тихонова Л. П. — Сахарн. пром., 1981, № 12, с. 44 (сухие вещества в картофельном соке и продуктах его переработки).
76. Цоцишвили Ю. И. и др. — Прикл. биохимия и микробиол., 1969, т. 5, с. 214; Тр. Груз. с.-х. ин-та, 1975, т. 17, с. 233 (анализ чая).
77. Руководство по методам исследования, технологического контролю и учету производства в масложировой промышленности, Л.: ВНИИЖ, т. 1, кн. 2,

- 1967, с. 586—611, 787, 811, 912; т. 2, 1965, с. 122, 125, 175, 134; т. 3, 1964, с. 93, 329; т. 5, 1969, с. 160, 182, 191, 282, 293, 295, 297, 299, 303, 405 (методы рефрактометрического анализа).
78. *Баглай Г. И.* 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. *Баглай Г. И.* — Масло-жир. пром., 1965, № 3, с. 12 (применение двух растворителей для определения жира рефрактометрическим методом).
 80. *Ржехин В. П., Погонкина Н. И.* — Пищ. пром., 1962, № 5, с. 18 (применение рефрактометрии и интерферометрии в исследовании жиров).
 81. *Гайдукович Х. Я., Шелестова С. В.* — Харчова пром., 1969, № 2, с. 33 (определение жира в горчичном порошке).
 82. *Nadj L. J., Weeden D. G.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 125 (анализ шоколада на содержание жира извлечением трикрезилфосфатом).
 83. *Courlios-Salvi L., Welden D. G.* — Chem. Ind., 1967, p. 544 (определение жиров в печенье извлечением трикрезилфосфатом).
 84. *Scharf H.* — Z. Landwirtsch. Versuchswissenschaften, 1963, Bd. 9, S. 399 (определение жира в мелких семенах растиранием в шаровой мельнице с бромнафталином).
 85. *Иванов Ст. А.* — Тр. на высший педагогически институт Пловдив, 1963, в. 2, с. 45; *Popov A., Gardev M., Ivanov St., Petkova T.* — Die Nahrung, 1966, Bd. 10, S. 45 (рефрактометрические методы определения стабильности растительных жиров).

Анализ пищевых продуктов животного происхождения

86. *Rudischer S.* — Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch., 1965, Bd. 128, S. 1; *Z. Fleisch (Leipzig)*, 1969, Bd. 23, S. 303 (определение жиров в мясе и мясных продуктах обработкой кислотами и извлечением хлорнафталином).
87. *Бабищева О. И., Горелик Л. Д.* — Консервн. и овощесуш. пром., 1968, № 2, с. 35 (определение жиров в мясе).
88. *Симонова И. Н., Давыдова Л. К.* — Рыбн. хоз., 1964, № 12, с. 64 (определение жиров в сельдях).
89. *Schober B.* — Fischereiforschung, 1967, Bd. 3, S. 121 (определение жиров в рыбе и рыбопродуктах).
90. *Головин А. Н., Антихович В. В.* — Рыбн. хоз., 1970, № 8, с. 69 (определение жира в рыбной муке извлечением бромнафталином).
91. *Литяго А. И.* — В кн.: Сб. работ по технологии рыбных продуктов, Калининград, 1964, с. 116 (быстрое определение жира в сельдях извлечением бромнафталином).
92. *Wegner H.-J.* — Archiv für Lebensmittelhygiene, 1962, № 4, S. 90 (рефрактометрическое определение свежести морской рыбы).
93. *Инихов Г. С., Брюн Н. П.* — Методы анализа молока и молочных продуктов. М., 1971, с. 87 (содержание сахарозы в творожных изделиях, воды в сгущенном и натуральном молоке, жира в молочных продуктах, белка и сухого остатка в молоке).
94. *Андривская Л. В.* — Мол. пром., 1964, № 1, с. 34; 1968, № 8 (определение белка в молоке).
95. *Андривская Л. В., Данилевская Н. Т.* — Наукові праці УСГА, 1971, вып. 41, с. 78 (о точности определения белка и СОМО в молоке анализатором АМ-2).
96. *Простакишин Г. П., Шкодиц П. Е.* — Вопросы питания, 1963, № 1, с. 57 (определение сухого остатка в снятом молоке).
97. *Каретников П. В.* — Лаборат. дело, 1964, с. 415 (определение сухого остатка женского молока).
98. *Goulden J. D. S.* — J. Dairy. Res., 1963, v. 30, p. 411 (определение нежировых твердых веществ в сгущенном молоке регистрирующим рефрактометром).
99. *Rudischer S.* — Milchwissenschaft, 1967, Bd. 22, S. 85 (определение жира в молочных продуктах, маргарине, майонезах).
100. *Probst A., Osterholzer J., Kiermeier F.* — Milchwissenschaft, 1966, Bd. 21, S. 708 (определение казеина в молоке).

101. *Muenchberg F., Leskova R., Svastics D.* — *Milchwissenschaft*, 1969, Bd. 24, S. 65 (определение протеинов в молоке).
102. *Матвеевский В. Л.* — *Тр. Вологодск. мол. ин-та*, 1970, № 60, с. 119 (соотношение между n и иодным числом молочного жира).
103. *Миронова А. Н., Григорьева В. Н.* — *Тр. ВНИИЖ*, 1973, т. 30, с. 58 (применение рефрактометрии для контроля переэтерификации жиров).
104. *Arneth W.* — *Fleischwirtschaft*, 1972, Bd. 52, S. 1455; *C. A.*, 1973, v. 78, 56493 (определение жира в мясе и мясопродуктах).
105. *Korescky A.* — *Milchwissenschaft*, 1972, Bd. 27, S. 646 (определение жиров в молочном порошке извлечением ксиланоиом).

*Определение спирта и экстракта в изделиях
и полуфабрикатах бродильной промышленности*

106. *Петерин Ю. Н.* Ускоренные рефрактометрические методы исследования вин. М., 1966.
107. *Шмидт Л. Г.* — *Тр. ВНИИПБП*, 1968, т. 13, с. 3—48 (обзор по определению алкоголя и действительного экстракта в пиве).
108. *Фоменко Н. К., Баранов А. И.* — В кн.: *Новое в технологии пищевых производств*. Киев, 1965, с. 21 (определение спирта, экстракта и сахара в шампанских винах).
109. *Фоменко Н. К., Баранов А. И.* — *Виноделие и виноградарство СССР*, 1961, № 4 (определение спирта и экстракта в коньяках).
110. *Nebe W.* — *Die Lebensmittel-Industrie*, 1960, Bd. 2, S. 75 (анализ пива).
111. *Reiner L.* — *Opton Informationsheft* 74/S, 1968 (применение погружного рефрактометра с проточной кюветой для оценки сырья пивоваренной промышленности).
112. *Mitcheson R. C., Stowell K. C.* — *J. Inst. Brew (London)*, 1970, v. 76, p. 339 (определение экстракта в солоде).
113. *Bohm E.* — *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1967, Bd. 63, S. 333 (таблицы для рефрактоденсиметрического определения спирта и экстракта).
114. *Jaulmes P., Brun S., J.-P. Leval* — *App. falsif. expert. chim.*, 1965, Bd. 58, S. 304 (определение спирта).
115. *Cooke J. R.* — *Analyst*, 1974, v. 99, p. 306 (определение спирта в винах, включая крепленые и подслащенные).

Медицинские и биохимические анализы

116. *Руководство по клиническим лабораторным исследованиям, основанное В. Е. Предтеченским*. 6-е изд. М.: Медицина, 1964, с. 173—181.
117. *Nebe W.* — *Z. med. Labortechnik*, 1961, Bd. 2, S. 331 (определение белков сыворотки).
118. *Drickman A., McKlon F. A.* — *Amer. J. Clin. Pathol.*, 1962, v. 38, p. 392 (определение белка в сыворотке крови).
119. *Martinek R. G.* — *Proc. Assoc. Clin. Biochem.*, 1965, v. 3, p. 264, *C. A.*, 1967, v. 67, 29730 (точность методов определения общих протеинов в сыворотке).
120. *Wolf A. V., Foller J. B., Goldman E. J., Mahory T. D.* — *Clin. Chem.*, 1962, v. 8, p. 158 (новые методы определения общих протеинов в сыворотке и моче).
121. *Barry K. G., McLaurin A. W., Parnell B. L.* — *J. Clin. Med.*, 1960, v. 55, p. 803 (определение белков в сыворотке ручным рефрактометром Голдберга).
122. *Marsh W. H., Fingerhut B.* — *Clin. Chem.*, 1962, v. 8, p. 640 (автоматический рефрактометр для анализа крови).
123. *Schmidt V.* — *Röntg. u. Laboratoriumspraxis*, 1960, Bd. 13, S. 57—62; *C. A.*, 1963, v. 55, 9522 (определение белков рефрактометром Аббе в сравнении с методом Кьельдаля).
124. *Remp D. G., Schelling V.* — *Clin. Chem.*, 1960, v. 6, p. 400 (соотношение общего количества твердых веществ и количества протеинов).
125. *Kot M. M.* — Докл. Тимиряз. СХА, 1965, № 110, с. 353 (точность определения общих протеинов).

126. Пупкевич-Диамант Я. С., Збановская С. Л., Колесникова А. Л. — Лаб. дело, 1974, с. 197 (стандартизация методов определения общих протеинов в сыро-
ротке).
127. Liappis N., Jaekel A. — Klin. Paediatr.; 1978, Bd. 190, S. 389; С. А., 1978, v. 89, 193352 (сравнение рефрактометрического и биуретового методов определения
общих протеинов).
128. Payne B., Gallon D. J., Moul D. J. — Experimentia, 1979, v. 35, p. 424 (опре-
деление липидов в крови осаждением белков метанолам и последующей экс-
тракцией эфиром).
129. Вечер А. С., Василькевич О. К. — ДАН БССР, 1963, т. 7, с. 481 (определенные
нативных белков в растительных соках тепловой денатурацией).

Анализ фармацевтических препаратов

130. Сборник материалов по применению рефрактометрии в анализе фармацевти-
ческих препаратов. М., Химия, 1967.
131. Бушкова М. Н., Вайсман Г. А., Раппопорт Л. И. Руководство по анализу ле-
карств в условиях аптеки. Киев: Здоров'я, 1965, с. 227—271 (рефрактометри-
ческий метод).
132. Richter J., Kny L., Gerecke K. Photometrie und Refraktometrie. Berlin, 1967
(таблицы n_D растворов 42 фармакопейных веществ).
133. Gerecke K. — Arzp.-Standard., 1962, Bd. 3, S. 83, 225; 1963, Bd. 4, S. 11 (гра-
фики для рефрактометрического определения концентрации водных раство-
ров в аптечных лабораториях).
134. Reuter W., Biegel M. — Pharm. Praxis, Beilage Pharmazie, 1963, Bd. 8, S. 166
(таблицы для определения концентрации 23 исходных фармацевтических рас-
творов).
135. Морачевская М. Д., Орлова Б. З. Информационное письмо № 5 Ленгорапте-
коуправления. Л.: Медицина, 1971 (таблицы n_D^{20} водных растворов сульфата
магния, хлорида кальция, хлорида, бромида и иодида натрия).
136. Морачевская М. Д., Орлова Б. З., Терновая Л. В. — Фармация, 1971, № 3,
с. 44 (таблицы n_D^{20} растворов иодида калия и салицилата натрия).
137. Комлева М. А. — Фармация, 1969, № 6, с. 78 (таблицы n_D^{20} для растворов
14 веществ).
138. Даневич В. И. Разработка методов анализа спиртоводных растворов лекар-
ственных веществ, настоек и жидких экстрактов/Автореф. канд. дисс. Л.,
ЛХФИ, 1976 (рефрактоденсиметрический и рефрактохроматографический
методы).
139. Холмовская Н. И. Изучение и разработка рефрактометрических методов ана-
лиза в фармации. Автореф. канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1975.
140. Морачевская М. Д., Холмовская Н. И. — Фармация, 1974, № 4, с. 46 (реф-
рактоэкстракционный метод анализа тройных растворов лекарственных ве-
ществ).
141. Даневич В. И., Морачевская М. Д. — ЖПХ, 1974, т. 47, с. 1881 (рефрактоден-
симетрический анализ камфорного спирта).
142. Морачевская М. Д., Орлова Б. З., Холмовская Н. И. — Фармация, 1974, № 1,
с. 93 (водные растворы гексаметилентетрамина).
143. Морачевская М. Д., Холмовская Н. И., Иоффе Б. В. — Фармация, 1976, № 6,
с. 68 (анализ таблеток уросала).
144. Морачевская М. Д., Орлова Б. З., Кошелькова В. Г. — Аптечное дело, 1966,
№ 5, с. 49 (точность рефрактометрического анализа двойных порошковых
лекарственных смесей).
145. Раппопорт Л. И., Соляник Г. К. — Фарм. журн., 1963, № 1, с. 31 (анализ
23 порошковых лекарственных смесей извлечением).
146. Соляник Г. К. — Фарм. журн., 1968, № 1, с. 30 (определение спирта).
147. Белиловский Я. Е., Моторкина Е. Г. — Аптечное дело, 1962, № 5, с. 64 (опре-
деление спирта).
148. Schlosser H., Wollmann H., Eick G. — Zentralbl. Pharm. Pharmakother. Labor-
diagn., 1977, Bd. 116, S. 145 (определение этанола методом извлечения бен-
золом).
149. Watanabe A., Yamaoka Y., Kuroda K. — Chem. Pharm. Bull., 1980, v. 28, p. 372
(иммерсионный метод).

150. *Brandstätter-Kuhnert J. M., Kofler A.* — *Sci. Pharm.*, 1959, v. 27, p. 73, 91 (применение метода Кофлера).
151. *Wasicky R.* — *Pharmazie*, 1960, Bd. 15, S. 579 (метод Кофлера).
152. *Чубенко В. А.* — В кн.: *Криминалистика и судебная экспертиза*, Киев, 1968, с. 268 (метод Кофлера).
153. *Mincsev-Ralcseva M.* — *Gyógyszerészet*, 1960, t. 4, s. 128, 181; *Acta pharm. hung.*, 1961, t. 31, s. 158, 205; 1962, t. 32, s. 176 (определение барбитуратов).
154. *Nyiredy S.* — *Gyógyszerészet*, 1962, t. 6, s. 459 (анализ растворов для инъекций).
155. *Wisniewski W., Klepaczevska-Saluda E.* — *Acta polon. pharm.*, 1966, t. 23, s. 141 (определение эфира в смесях со спиртом и водой).
156. *Wasiak H.* — *Acta polon. pharm.*, 1964, t. 21, s. 297 (определение хлортетрациклина в мазях методом извлечения).
157. *Rudischer S., Bauer H. J.* — *Pharmazie*, 1981, Bd. 36, S. 477 (определение жирной основы эмульсионных масел методом извлечения).
158. *Wisniewski W., Jablonski S., Wojtyra J.* — *Acta polon. pharm.*, 1962, t. 19, s. 325 (анализ камфорного спирта).
159. *Годяцкий В. Е., Бернштейн В. Н.* — Аптечное дело, 1964, № 1, с. 39 (сочетание рефрактометрического и высокочастотного методов).
160. *Лобанов В. И.* Интерферометрия и возможности ее применения в фарм. анализе/Автореф. докт. дисс. Курск, Курский мединститут, 1973.
161. *Лобанов В. И., Афонина Н. Д.* — *Фармация*, 1974, № 6, с. 31 (определение спазмолитических препаратов).
162. *Лайпанов А. Х., Лобанов В. И.* — *Фармация*, 1976, № 1, с. 53 (идентификация противотуберкулезных препаратов).
163. *Лобанов В. И., Барклай Е. В., Ванина М. Д., Горбунова Л. П.* — *Фармация*, 1971, № 2, с. 31 (интерферометрическое определение этаминаланатрия).
164. *Лобанов В. И., Горбунова Л. П.* — *Фарм. журн.*, 1971, № 3, с. 38, (интерферометрическое определение гексамидина, барбамила и геобромина).
165. *Бушкова М. Н., Шах Ц. И., Костиньска А. Д.* — *Фарм. журн.*, 1970, № 2, с. 57 (применение интерференционного метода).
166. *Ковальчук Т. В., Лайпанов А. Х. и др.* — *Фармация*, 1978, № 2, с. 63, 67 (интерферометрическое определение фармацевтических препаратов).

Анализ каучука и полимеров

167. *Samuels R. J.* — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, v. 26, p. 1383 (рефрактометрия в анализе полимеров).
168. *Albert R., Malone W. M.* — *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1973, v. 42, p. 1199 (применение п для характеристики полимеров).
169. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, 1973, вып. 4, с. 41, 42 (определение полиэтиленоксида и каучука СКД-1).
170. Анализ продуктов производства синтетического этилового спирта и синтетических каучуков/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Госхимиздат, 1957, с. 238, 144, 248, 254, 265, 316, 327.
171. *Хорошая Е. С., Ковригина Г. И., Авиллов А. А.* — *Зав. лаб.*, 1961, т. 27, с. 181 (определение концентрации латексов).
172. *Тараненко И. Т., Соколова М. В.* — *Каучук и резина*, 1964, № 10, с. 53 (показатели преломления каучуков и продуктов их пиролиза).
173. *Савостин А. П., Милюткина В. П.* — *Пром. синт. каучука*, 1968, № 3, с. 26 (анализ каучуков).
174. *Serbanescu A., Crisan T.* — *Mater. plast. (București)*, 1971, t. 8, s. 539 (определение метилстирола в сополимере с бутадиеном).

Анализ нефти, нефтепродуктов и каменноугольной смолы

175. *Рыбак Б. М.* Анализ нефтей и нефтепродуктов. Изд. 5-е. М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 74—87, 487—499.
176. Руководство по анализу нефтей (для лабораторий геологоразведочных организаций)/Под ред. Богомолова А. И., Хотынцева Л. И. Л.: Недра, 1966, с. 173—182, 223—243.

177. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 160 (среднезвешенные значения физических свойств углеводородов, определение состава насыщенной части стандартных фракций).
178. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М. — Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 470 (определение нафтеновых углеводородов по удельной рефракции).
179. Ország I., Báthory J. — Acta chim. Hung., 1964, t. 40, p. 367 (определение *n*-парафинов извлечением мочевиной).
180. Гусева А. Н., Лейфман И. Е. — Хим. и технол. топлив и масел, 1964, № 4, с. 13; Изв. вузов. Нефть и газ, 1966, № 8, с. 45 (исследование твердых нефтяных углеводородов).
181. Лейфман И. Е. Исследование твердых нефтяных парафинов методами рефрактометрич. и ИК-спектров поглощения. Автореф. канд. дисс. М.: МГУ, 1966.
182. Измайлов Р. Г., Харьковский Ю. И., Мирзоев С. Д., Муганлинский Ф. Ф. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1970, № 2, с. 57 (определение фурфурола в маслах и экстрактах селективной очистки).
183. Садыков И. Д., Жирова Л. Ф. — Хим. и технол. топлив и масел, 1971, № 2, с. 55 (определение парафинов в трансформаторных маслах извлечением карбамидом).
184. Allenburg K. — Brennstoff-Chemie, 1964, Bd. 45, S. 89 (обоснование интерцепта рефракции).
185. Karr C., Comberlati J. R. — Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 1420 (модификация метода $n-d-M$ для образцов с высоким содержанием кислорода).
186. Сидоров Р. И. — Тр. Вост.-сиб. фил. АН СССР, 1961, т. 38, с. 125, 132 (структурно-групповой анализ ароматических углеводородов).
187. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — ЖПХ, 1959, т. 32, с. 2723 (дисперсия дезароматизированных нефтяных фракций; дисперсионметрический коэффициент).
188. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М. — Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 609 (групповой анализ целых бензинов).
189. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 8, с. 51 (определение ароматических углеводородов в катализаторах риформинга).
190. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — ЖПХ, 1961, т. 34, с. 603; Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 156 (определение ароматических углеводородов в стандартных фракциях бензинов).
191. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 481 (определение группового состава стандартных фракций бензинов).
192. Иоффе Б. В., Баталин О. Е., Герштейн Л. М. — Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 274 (определение суммарного содержания ароматики в целых бензинах).
193. Баталин О. Е. Рефрактометрические методы анализа легких нефтяных фракций/Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ, 1967.
194. Герштейн Л. М. Рефрактометрические методы определения группового состава широких бензиновых фракций/Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ, 1973.
195. Михеева Е. Г., Орешко А. М. и др. — Автоматизация и контр.-изм. приборы в нефтеперераб. пром., 1975, № 7, с. 20; 1978, № 4, с. 35 (применение дисперсионного рефрактометра РДЛ-70 и установки НАФТА-70 для группового анализа бензинов).
196. Михеева Е. Г., Кузнецова Л. М., Иоффе Б. В. — Хим. и технол. топлив и масел, 1982, № 4, с. 35 (определение ароматических углеводородов в бензинах АИ-93).
197. Петров Ал. А. и др. — Нефтехимия, 1963, т. 3, с. 922 (классификация углеводородов по дисперсионметрическому коэффициенту).
198. Жестков Д. К., Гальперн Г. Д. Методы анализа органических соединений нефти, сб. 2, 1969, с. 28 (использование относительной дисперсии при микрохроматографическом анализе углеводородных смесей).
199. Эдельман И. И., Хижняк Н. Д. — Кокс и химия, 1959, № 11, с. 37 (дисперсионметрическое определение ароматических углеводородов в продуктах коксования).
200. Кукин А. М., Унмунт Л. Д. — Торф. пром., 1964, т. 41, с. 29 (определение оснований в продуктах термической обработки торфа).
201. Горелов П. Н., Васильева А. Г., Усова Ю. Г. — Кокс и химия, 1966, № 2, с. 46 (анализ сырого бензола, газов, поглотительного масла).

202. *Гепштейн Е. М.* — Кокс и химия, 1966, № 3, с. 39 (определение фенолов в пиридиновых основаниях).
203. *Спицин А. К.* — Тр. Донецк. политехн. ин-та, 1961, т. 53, с. 77 (определение фенолов в смоле).
204. *Драновская Л. М., Силаева И. Г.* — Масло-жир. пром., 1960, № 9, с. 40 (определение розового масла и шалфейного конкрета).
205. *Драновская Л. М., Кондрацкая Г. П.* — Масло-жир. пром., 1962, № 12, с. 34 (определение эфира в розовом масле).
206. *Шляпников В. А., Танащенко Ф. С., Шляпникова А. П.* — Масло-жир. пром., 1970, т. 36, с. 25 (определение абсолю в конкрете розы).
207. *Поддубная Е. Т., Бабкова А. Н. и др.* — Труды НИИ ферментной и спиртовой промышленности, 1964, т. 15, с. 72 (интерферометрическое определение эфирных масел в растительных материалах).
208. *Сушко А. М.* — Труды Дальневост. технич. ин-та рыбн. пром. и хозяйства, 1960, вып. 1, с. 141 (определение фенолов в продуктах сухой перегонки древесины извлечением щелочью).
209. *Краянский О. Б., Кульневич В. Г.* — Изв. вузов. Пищевая технология, 1962, № 1, с. 138 (определение фурфурола в паро-фурфурольных смесях).
210. *Талмуд С. Л., Коваленко А. М.* — Труды Лен. технол. ин-та целлюлознобум. пром., 1964, вып. 12, с. 138 (интерферометрическое определение канифоли и смолы из сульфитной целлюлозы в воде).
211. *Шербаков А. А., Пустовойт Л. В.* — Изв. вузов. Лесной журн., 1972, № 5, с. 139; Вести. Львовск. политехн. ин-та, 1972, т. 71, с. 23 (определение фурфурола в дистиллате).
212. *Кравченко М. И., Крюков В. М. и др.* — Бум. пром., 1979, № 3, с. 28 (определение сухих веществ в «черной жидкости»).

*Производство искусственного волокна и кожи,
текстильная промышленность*

213. Контроль производства химических волокон (справочное пособие)/Под ред. Пакишера А. Б. и Конкина А. А. Изд. 2-е, М.: Химия, 1967, с. 313, 314, 345, 415, 452, 476, 514 (рефрактометрические методы).
214. *Хорошая Е. С., Ильин С. Н.* Ускоренные методы химических исследований в производстве искусственных кож и пленок. М.: Легкая индустрия, 1975, с. 12, 15—17, 20—22, 104, 136, 188—192, 211, 218—220, 237, 242—245, 250—251, 270, 273 (рефрактометрические методы).
215. *Peter F., Ramaszeder K.* — Koloriszt. Ertesito, 1965, t. 7, p. 17; С. А., 1965, v. 63, 3095 (применение рефрактометрии в текстильной промышленности).
216. *Meyer R. A., Vernon A. V.* — J. Appl. Polym. Sci., 1963, v. 7, p. 783 (определение концентрации растворов полимеров).
217. *Вольф А. А., Меос А. И., Кауфман Х. Я.* — Хим. волокна, 1960, № 1, с. 22 (анализ растворов полимеров).
218. *Войцеховский Р. В., Засимчук Т. К., Колчинская Л. М.* — Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 332 (интерферометрическое определение водорастворимых веществ в капроне).
219. *Zaharovsky S.* — Chem. průmysl, 1965, t. 15, s. 623 (интерферометрическое определение низкомолекулярных веществ в полиамиде-6).
220. *Ongemach G. C., Dorman-Smith V. A., Beier W. E.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, 123 (определение экстрагируемых в нейлоне дифференциальным рефрактометром).
221. *Reinisch G., Jaeger W.* — Faserforsch. Textiltech., 1968, Bd. 19, S. 154 (интерферометрическое определение водорастворимых в полиамидах).
222. *Nirschke G.* — Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1964, Bd. 66, S. 678 (определение жира в шерсти).
223. *Левит Р. М.* — Хим. волокна, 1960, № 4, с. 39 (определение серы в активном угле экстракцией сероуглеродом).
224. *Suwalaska W.* — Prace Inst. Włókiennictwa, 1965, t. 14, s. 169 (определение концентрации пилхт ручным рефрактометром).
225. *Beevers R. B.* — J. Text. Instit., 1973, v. 64, p. 126 (определение полиуретановых смол экстракцией CCl_4).

226. Trochimczuk W., Poźniak G. e. a. — Chem. Analityczna, 1974, t. 19, s. 119^h (определение капролактама).
227. Teres G., Avaryare E., Luri V. — Rev. Chim. (Bucharest), 1979, t. 30, s. 690. (определение этиленкарбоната в воде и полиакрилонитрильных волокнах).
228. Гульдич С. М., Шухнина Н. А., Михайлов А. Н. — Кожев.-обувн. пром., 1973, № 9, с. 41 (определение жира в дубящих жидкостях извлечением бромнаф-талином).
229. Князева Т. С., Саруханян И. И., Токарев А. В. — Хим. волокна, 1981, № 4, с. 58 (определение метилпирролидона в водных растворах).

*Применение автоматической рефрактометрии
для контроля технологических процессов*

230. Желудов Б. А., Рубекин Н. Ф. — Измерит. техника, 1973, № 12, с. 65 (в неф-тепереработке и нефтехимии).
231. Malerle H. — Вгаuwissenschaft, 1979, № 2, S. 29; Иенское обозрение, 1979, т. 24, с. 211 (в пивоваренном производстве).
232. Юнгганс Э., Улич Г.-Г., Грауп В. — Иенское обозрение, 1979, т. 24, с. 215 (на сахарных заводах).
233. Фролов А. К., Фременко Б. А. — Сахарная пром., 1973, № 4, с. 50 (контроль сахарного производства).
234. Берка К., Хельбиг Г. — Иенское обозрение, 1979, т. 24, с. 208 (в химической и пищевой промышленности).
235. Олейникова А. Ф. — В кн.: Автоматизация и контрольно-измерит. приборы, 1976, № 8, с. 7 (ограничения применимости рефрактометрии в производстве ароматических углеводов).
236. Daenens P., Laruelle L. — J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1976, v. 56, p. 613.

К главе 111

Рефрактометрия в изучении взаимодействия и превращений компонентов химических систем

Физико-химический анализ органических систем

1. Иоффе Б. В. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органи-ческих систем/Автореф. докт. дисс. Л.: ЛГУ, 1963; Усп. хим., 1960, т. 29, с. 135.
2. Baur M. E., Horsma D. A., Knobler C. M., Perez P. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 641.
3. Фиалков Ю. Я. и др. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 3146; 1965, т. 35, с. 1891; 1968, т. 38, с. 685; Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 347.
4. Шмидт В. С., Шестриков В. Н. — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 440.
5. Piękos' R., Radecki A. — Rozn. chem., 1965, t. 39, s. 969; 1967, t. 41, s. 183.
6. Străluță Angelescu A. e. a. — Analele Univ. București, ser. st. nat. chim., 1968, t. 17, p. 73; 1969, t. 18, p. 1.
7. Тутунджи П. С., Ранчик Д. М. — Гласник хем. друштва, 1961, г. 25—26, s. 39.
8. Дейч А. Я., Карпухина А. Л. — Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1978, № 1, с. 101 (о взаимодействии алифатических нитрилов с тетраэтоксисилоном).
9. Тетенбаум А. Э., Грушова Е. И., Башун Т. В. — В кн.: Химия и хим. техноло-гия. Минск, 1975, вып. 8, с. 118 (системы диэтиленгликоль — эфиры этиленгли-коля).
10. Giles C. H. e. a. — J. Biol. Chem., 1962, v. 237, p. 3388; J. Chem. Soc., 1961, p. 5434; J. Appl. Chem., 1961, v. 11, p. 197 (исследование образования водород-ных связей).
11. Gramstad T. — Acta chem. Scand., 1962, v. 16, p. 807.
12. Yoshida Z., Osawa E., Oda R. — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2869.
13. Donbrow M., Jan Z. A. — J. Chem. Soc., 1963, p. 3845.
14. Fritzsche H. — Z. Chem., 1966 (замечания о рефрактометрическом методе об-наружения водородных связей).
15. Yoshida Z., Osawa E. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, v. 38, p. 140 (рефрактомет-рический метод определения стабильности комплексов в растворах).

16. Giles C. H., Gallagher J. e. a. — J. Soc. Dyers a. Colourists, 1972, v. 88, p. 360 (количественное исследование водородных связей в растворах).
17. Lin C. T., Marques A. D. S., Pessine F. B. T., Guimraes W. O. W. — J. Mol. Structure, 1981, v. 73, p. 159 (смеси фторированных спиртов с водой, метанолом и уксусной кислотой; упоминаемые в статье работы по рефрактометрии цитируются очень неточно).
18. Colter A. K., Grunwald E. — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3637 (определение констант устойчивости молекулярных комплексов).
19. Grunwald E., Haley J. F. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 1944 (определение константы диссоциации трифторуксусной кислоты в воде интерферометром).
20. Sahai R., Singh V. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, v. 53, p. 1785, 1995; 1981, v. 54, p. 285; Monatsh. Chem., 1982, Bd. 113, S. 557 (методы определения стехиометрии и констант образования молекулярных комплексов).
21. Sahai R., Singh V. e. a. — Indian J. Chem., 1979, v. 18A, p. 217; Indian J. Pure a. Appl. Phys., 1980, v. 18, p. 504; J. Indian Chem. Soc., 1981, v. 58, p. 676; Monatsh. Chem., 1981, Bd. 112, S. 935 (исследование КПЗ с иодом, хлоранилом и ДДТ).
22. Singh R. A., Bhat S. N. — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2322; Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, v. 55, p. 1624 (использование отклонений n^2 от аддитивности).
23. Иоффе Б. В. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 3259.
24. Якимов М. А., Ты-Ки, Носова Н. Ф. — Радиохимия, 1966, т. 8, с. 646.
25. Гюннер Э. А. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 206; 1963, т. 8, с. 2334 (исследование реакций с образованием осадка и комплексообразования в водных растворах).
26. Гюннер Э. А., Мельниченко Л. М. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 1695 (типы рефрактограмм при исследовании реакций в растворах электролитов).
27. Гюннер Э. А., Яххинд Н. Д. — ЖНХ, 1968, т. 13, с. 245 (рефрактометрический вариант метода растворимости).
28. Гюннер Э. А. и др. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 1431; 1963, т. 8, с. 432.
29. Гюннер Э. А. и др. — ЖНХ, 1964, т. 9, с. 1297; 1970, т. 15, с. 1697; 1973, т. 18, с. 726; 1975, т. 20, с. 3022; Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 632; 1967, т. 33, с. 264; 1969, т. 35, с. 917.
30. Федоренко А. М., Переход А. Ф. и др. — ЖНХ, 1980, т. 25, с. 931 (интерференционный вариант метода растворимости).
31. Колесникова Е. И. — ЖНХ, 1963, т. 8, с. 1239.
32. Tökés B., Heidelbacher F. — Farmacia, 1969, Bd. 17, S. 99.
33. Berkowitz B. J., Grunwald E. — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2956.
34. Grunwald E., Haley J. F. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 1944.
35. Slejskal J., Kratochvil P., Pouchlý J. — J. Polym. Sci., 1974, v. 12, p. 891 (исследование полимерных и низкомолекулярных электролитов).
36. Abad C., Trueba M., Campos A., Figueruelo J. E. — Biophysical Chem., 1981, v. 14, p. 293 (исследование взаимодействия лизоцима куриного белка с катионами меди и кобальта).

Изучение фазовых превращений

37. Хамский Е. В., Богатыренко А. С., Мелюхова Н. Д. — ЖФХ, 1981, т. 55, с. 790 (кривые $n(l)$ в области перехода от ненасыщенного к пересыщенному состоянию).
38. Ulschik H., Rupp M., Kapitza H., Schubert M. — Chem. Techn., 1976, Bd. 28, S. 357 (определение растворимости с помощью рефрактометрии).
39. Удалов А. И., Орлов Ю. Е. — ЖФХ, 1977, т. 51, с. 2114 (определение коэффициента растворимости).
40. Артюковская Л. М., Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И. — Опт. и спектр., 1974, т. 37, с. 935 (рефракция гептана в окрестностях критической точки).
41. Kalra H., Robinson D. B. — Cryogenics, 1975, v. 15, p. 409 (прибор для одновременного измерения n равновесных фаз при низких температурах и высоких давлениях).
42. Besserer G. J., Robinson D. B. — J. Chem. Eng. Data, 1975, v. 20, p. 157 (фазово-равновесные свойства системы азот—сероводород).
43. Цедрик М. С., Яковенко В. А., Мальшевский В. Ф., Станкевич М. В. — В кн.: Кристаллизация жидкости. Минск, 1962, с. 40 (рефрактометрический метод изучения кристаллизации пересыщенных водных растворов).

44. Farhadich R., Tankin R. S. — J. Geophys. Res., 1972, v. 77, p. 1647 (интерферометрическое исследование замерзания морской воды).
45. Adamski P., Dylak-Gromiec A. — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1974, v. 25, p. 273 (определение температурного интервала холестерических жидких кристаллов на рефрактометре Аббе).
46. Новикова Г. Е., Трапезникова О. Н. — Каучук и резина, 1964, № 8, с. 1 (исследование процессов кристаллизации и плавления кристаллической фазы хлоропренового каучука).
47. Барони Е. Е. — Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 956 (определение температурных переходов в пластмассовых сцинтилляторах).
48. Voeyers B. B. — Trans. Far. Soc., 1962, v. 58, p. 1465 (температура перехода в стекловидное состояние сополимеров метилметакрилата и стирола).
49. Rehage G. — Kunststoffe, 1963, Bd. 53, S. 603 (определение взаимной растворимости пластификаторов и полимеров).
50. Тагер А. А., Вишиков С. А., Поляк О. Э. — Высокомол. соед., 1982, т. А24, с. 661 (изучение фазовых равновесий систем полимер—пластификатор).
51. Гусева А. Н., Лейфман И. Е., Ашкинадзе Л. Д. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1963, № 4, с. 49 (кривые $n(t)$ как критерий фазовых переходов в нефтяных парафинах).
52. Уразовский С. С., Курисько А. И. — Опт. и спектр., 1958, т. 5, с. 86; Труды Харьк. политехн. ин-та, 1958, т. 18, вып. 5 (сер. хим.), с. 31 (аномалии $n(t)$ цис-декалина, салола, бензофенона, ментола).
53. Fousek J., Petzelt J. — Phys. status solidi, 1979, v. A55, p. 11 (обзор по изменению n кристаллов, вызванному структурными фазовыми переходами).
54. Семенова В. П. — Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 512 (температурные изменения n бензола и сегнетовой соли).

Рефрактометрические методы в химической кинетике

55. Розовский А. Л. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 154 (интерферометрический метод исследования кинетики реакций).
56. Грабова Е. И., Попова Л. В. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1966, т. 9, с. 567 (кинетика диффузного растворения солей меди по данным рефрактометрического метода).
57. Mirek J. — Zestyli Naukowe Uniwersytetu Jagiellonskiego, 1964, 87, 77 (рефрактометрическое исследование скорости перегруппировки 4-галогенфенилаллиловых эфиров в 4-галоген-2-аллилфенолы).
58. Фрейдлина Р. Х. и др. — ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 350; Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 559, 2458 (интерферометрическое исследование кинетики перегруппировок 3,3,3-трихлор-2-бромпропена).
59. Мягченков В. А., Русеева В. А. и др. — Пром. синт. каучука (научно-техн. сборник), 1975, № 5, с. 8 (исследование кинетики поликонденсации бис- β -хлорэтилформала с полисульфидом натрия).
60. Левин Я. А., Бреус А. А., Иванов Б. Е. — Высокомол. соед., 1974, т. А16, с. 2381 (исследование кинетики радикальной полимеризации).
61. Kolka S. — Zesz. Nauk Widz. Mat. Fis. Chem. Univ. Gdanski, 1972, t. 2, p. 63 (исследование кинетики реакций азотистых производных углеводов).
62. Норкина Р. С., Соколов С. И., Щеголевская Н. А. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1964, с. 645 (изучение кинетики реакций в структурированных системах).

К главе IV

Применение молекулярной рефракции и дисперсии для установления строения химических соединений

Органические соединения

1. LeFèvre R. W. Molecular Refractivity and Polarizability. Adv. Phys. Org. Chem., 1965, v. 3, p. 1—90.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 122—138.

3. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.: Изд. ЛГУ, 1976, с. 171—182, 214—215, 327—333.
4. Зайцев Б. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1029 (новая аддитивная схема расчета молекулярной рефракции).
5. Зайцев Б. А. — Реакционная способность орг. соедин., 1970, т. 7, с. 1016; Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2400; Высокомолекул. соедин., 1975, т. А17, с. 2759 (количественная оценка эффективности сопряжения на основе экзальтации рефракции).
6. Зайцев Б. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1968; 1974, с. 2722; 1975, с. 2324; в кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1979, с. 139—144 (определение конформаций некоторых ароматических соединений).
7. Hüchel W. — Lieb. App., 1958, Bd. 616, S. 47 (правило Ауверса — Скита).
8. Либерман А. Л., Васина Т. В., Тюнькина Н. И. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 367 (правило Ауверса — Скита в применении к стереоизомерным диалкилциклогексанам).
9. Felkamp H., Thomas K. D. — Lieb. App., 1965, Bd. 685, S. 148 (применение правила Ауверса — Скита к стереоизомерным аминам).
10. Левина Р. Я. и др. — ЖОХ, 1958, т. 28, с. 2309; 1959, т. 29, с. 3550 (рефракция сильноразветвленных парафиновых углеводородов).
11. Иоффе Б. В., Даушас В. К., Левина Р. Я. — Вестн. МГУ, 1961, № 6, с. 67 (зависимость рефракционной дисперсии алканов от их строения).
12. Потехин А. А., Баркова Т. Ф. — ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 1180 (исследование кольчато-цепной таутомерии замещенных гидразонов).
13. Greenshields J. B., Rossini F. D. — J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 271 (расчет свойств разветвленных углеводородов).
14. Somayajulu G. R., Zwolinski B. Z. — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3498 (усовершенствование уравнения Гриншилдса — Россини).
15. Смоленский Е. А. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 1288 (применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов).
16. Сейфер А. Л., Смоленский Е. А. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 2230 (учет попарных взаимодействий связей для расчета свойств алканов).
17. Сейфер А. Л., Смоленский Е. А., Кочарова Л. В. — В кн.: Теплофизические характеристики веществ, 1968, вып. 1, с. 174 (методика массового расчета свойств парафиновых углеводородов).
18. Mann G. — Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 3375; Mann G., Mühlstädt M., Braband J., Döring E. — Ibid., p. 3393 (линейное соотношение между конформацией и физическими свойствами изомерных алканов).
19. Mann G., Mühlstädt M., Brarand J. — Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 3607 (конформация и физические свойства алкилциклогексанов).
20. Смоленский Е. А., Сейфер А. Л. — В кн.: Теплофизические характеристики веществ, 1968, вып. 1, с. 186 (сравнительный расчет молекулярных рефракций производных углеводородов).

Неорганические соединения
(см. монографию [07] и указанную там литературу)

21. Saltzmann J.-J., Jorgensen Ch. K. — Helv. chim. acta, 1968, Bd. 51, S. 1276 (рефракции ионов металлов в растворах и использование рефрактометрии в неорганической химии).
22. Адалов М. Н., Борисова Н. П. — В кн.: Проблемы теоретической физики, 1973. Л.: Изд. ЛГУ, вып. 1 (обзор по применению метода Хартри — Фока в расчетах поляризуемости атомов и молекул).
23. Teachout R. R., Pack R. T. — Atomic Data, 1971, v. 3, p. 195 (поляризуемость нейтральных атомов в основных состояниях).
24. Kolker H. J., Karplus M. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2011 (электрическая поляризуемость некоторых двухатомных молекул).
25. Brown R. D., Williams G. R. — Austr. J. Chem., 1973, v. 26, p. 921 (упрощенный расчет поляризуемости ab initio).
26. Борисова Н. П., Бокачева Л. П. — Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1974, № 4, с. 36 (расчет поляризуемости молекул в рамках метода ППДП).

27. Бокачева Л. П., Борисова Н. П. — ЖСХ, 1975, т. 16, с. 367 (аддитивно-орбитальная схема расчета поляризуемости).
28. Порошина И. А. — ЖФХ, 1980, т. 44, с. 1155 (развитие рефрактометрического метода определения координации атомов).

К главе V

Использование соотношений между рефрактометрическими константами и другими физико-химическими свойствами

1. Карапетянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.

Рефрактометрические данные для определения моментов электрического диполя, молекулярных масс методом рассеяния света, спектральных характеристик молекул и оптической активности

2. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968.
3. Салем Р. Р. — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 1340 (связь момента диполя, ϵ и n с учетом модели Кирквуда).
4. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1973.
5. Elbing E., Paris A. G. — Makromol. Chem., 1965, v. 82, p. 270 (интерференционная рефрактометрия растворов полимеров).
6. Baltog J., Ghita C., Chita L. — Eur. Polym. J., 1970, v. 6, p. 1299 (интерференционные измерения инкрементов показателей преломления полимеров).
7. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
8. Свердлова О. В. Электронная спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1973, гл. I, § 5.
9. Fasman G. D. Optical Rotatory Dispersion. Methods in Enzymology/Colowick S. P., Kaplan N. O. (Eds), 1963, v. 6, p. 928—957.
10. Handbook of Biochemistry. Selected Data for Molecular Biology/Sober H. A. (Ed.), 2d ed. Cleveland, 1970.
11. Schellman J. A. — C. r. trav. labor. Carlsberg, Ser. chim., 1958, t. 30, p. 363, 463 (оптическое вращение и конфигурация протеинов и полипептидов).
12. Gill E. W. — Biochim. biophys. acta, 1965, Bd. 102, S. 302 (простой спектрорефрактометр).

Определение размеров молекул, ионов и атомов

13. Orttung W. H. — J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1102 (поляризуемость и кажущийся радиус глицина по рефрактометрическим данным).
14. Хименко М. Т. и др. — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 250; 1978, т. 52, с. 2922; Вестн. ХГУ, сер. хим., 1970, вып. 1, с. 7; Укр. хим. ж., 1969, т. 35, с. 881 (определение поляризуемости и эффективных размеров органических ионов и молекул).

Определение плотности, изменения объема и коэффициента расширения

15. Богдан А. Н. — Зав. лаб., 1964, т. 30, с. 1364 (экспресс-метод определения плотности жидких и твердых веществ).
16. Fricke G. H., Rosenthal D. — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 1866 (флотационно-рефрактометрический метод определения d твердых частиц).
17. Scullion H. J., McCormack J. — Microscope, 1970, v. 18, p. 99 (зависимость $d(n)$ для тяжелых жидкостей).
18. Hunter D. T., Shurliff L. F. — Tech. Bull. Regist. Med. Technolog., 1967, v. 37, p. 144; C. A., 1967, v. 67, 70999 (использование рефрактометра для быстрого определения d мочи).
19. Basker D — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1975, v. 58, p. 618 (соотношение между d и n растворов сахарозы при разных температурах).

20. *Looyenga H.* — J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1973, v. 11, p. 1331 (соотношение между n и d растворов полимеров).
21. *Курганов В. М., Зайбель Л. Т., Горштейн А. Ю.* — Нефтеперераб. и нефтехим., 1973, № 3, с. 11 (соотношение между плотностью и рефракцией нефтепродуктов).
22. *Наурузов М. Х.* — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 2247 (общая зависимость $d(n)$ n -алканов в широком диапазоне температур).
23. *Haedrich J.* — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2265 (эмпирический расчет d по n некоторых углеводородов).
24. *Эльвелот А. А., Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г.* — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 842; Z. phys. Chem., 1973, Bd. 86, S. 33 (линейное соотношение d и n n -алканов).
25. *Allerburg K.* — Brennstoff-Chemie, 1964, Bd. 45, S. 89 (о связи между n и d углеводородов минеральных масел).
26. *Wrotek J., Hintze B., Orszagh A.* — Roczn. Chem., 1964, t. 41, s. 1577 (вывод инкремента рефракции моноциклических нафтенных из формулы Лоренца — Лоренца).
27. *Hubert H. J., Schultze G. R.* — Z. Electroch., 1957, Bd. 61, S. 1261 (показатели преломления и плотности в гомологических рядах углеводородов).
28. *Fortuin J. M. H.* — Rec. trav. chim., 1958, v. 77, p. 5 (физический смысл ностоянных формулы «рефракционного отношения»).
29. *Plško E.* — Jemna mech. a opt., 1961, S. 141 (вычисление коэффициентов термического расширения жидкостей по температурным коэффициентам показателей преломления).
30. *Szergényi I.* — Periodica polytechnica, 1971, v. 15, p. 325 (определение контракции нефтяных парафинов).

Вычисление молекулярных масс, термических и других свойств

31. *Vasilescu I. J.* — Rev. chim., 1971, v. 22, p. 304 (соотношение между поверхностным натяжением и n).
32. *Altenburg K.* — Z. Chem., 1967, Bd. 7, S. 116 (соотношение между температурой кипения и n изомерных углеводородов).
33. *Beg A. A., Khan I. A.* — Rev. roum. chim., 1972, v. 17, p. 1599 (соотношение между температурой кипения, показателем преломления и молекулярной массой силанов и силоксанов).
34. *Сривастава С. Ч.* — Вестн. МГУ, сер. хим., 1962, № 4, с. 19 (молекулярная рефракция и скорость ультразвука в жидкостях).
35. *Anderson O. L.* — Amer. Miner., 1966, v. 51, p. 1001 (приближенное вычисление скорости звука по n).
36. *Колесник И. О., Грязнов Б. В.* — Нефтепереработ. и нефтехим., 1977, № 9, с. 17 (соотношение индекса вязкости масел и n).
37. *Géczy I.* — Acta chim. hung., 1962, v. 34, p. 323 (связь между удельной рефракцией и молекулярной массой полимергомологов).
38. *Watanabe A., Moroto S., Sugiyama S.* — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1969, v. 72, p. 1193 (соотношение между n и молекулярной массой органических жидкостей).
39. *Géczy I.* — Acta chim. hung., 1963, v. 37, p. 435; Mag. kém. folyóirat, 1963, v. 69, p. 336; Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 642 (зависимость n от молекулярной массы в полимергомологических рядах).
40. *Rhein R. A., Daniel D. D.* — Chem. Technol., 1971, p. 122 (оценка молекулярной массы полимеров по n).
41. *Шалаева Л. Ф.* — Пласт. массы, 1968, № 2, с. 65 (определение молекулярной массы полиэтилена по n).
42. *Ingham J. D., Lawson D.* — J. Polym. Sci., 1965, A3, p. 2707 (зависимость n от молекулярной массы полимерной окиси этилена).
43. *Bender G. W., Diller D. C., Pool F. R.* — Macromolecules, 1969, v. 2, p. 681 (зависимость n от молекулярной массы некоторых производных окиси этилена).
44. *Туркельгауб Н. М., Анваер Б. И.* — Тр. ВНИГНИ, 1970, вып. 64, с. 49 (связь между объемами удерживания n показателем преломления неподвижных фаз).
45. *Бардышев И. И., Куликов В. Н.* — ДАН БССР, 1967, т. 11, с. 342 (зависимость логарифмов относительных времен удерживания от n).

46. Янотовский М. Ц. — ЖФХ, 1971, т. 44, с. 2451 (связь между величинами удерживаемых объемов и рефракцией органических соединений).
47. Набивач В. М., Криворучко М. С. — Усп. газовой хроматогр., 1975, вып. 4, с. 87 (зависимость удерживаемых объемов от n неподвижной фазы).
48. Набивач В. М., Кириленко А. В. — Усп. газовой хроматогр., 1978, вып. 5, с. 45 (зависимость удерживания от свойств углеводов).
49. Набивач В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, с. 952 (удерживание на фазах средней полярности и структура алкилиридинов).
50. Кириленко А. В., Мельникова С. Л., Набивач В. М. — ЖФХ, 1981, т. 55, с. 2157 (зависимость молекулярной рефракции и теплот растворения углеводов в стационарных фазах).
51. Triphis C. B., Raghavan S. V. — Indian J. Pure Appl. Phys., 1972, v. 10, p. 7 (соотношение между константами Ван-дер-Ваальса, молекулярной рефракцией и объемом).
52. Агафонов И. Л., Агафонова А. Л. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 356 (взаимосвязь атомной и молекулярной рефракции и полной ионизации).
53. Май Л. А. Реакц. способн. орг. соед., 1964, т. 1, вып. 2, с. 53 (энергии ионного разрыва и рефракции связей кремния и углерода).
54. Мелешевич А. П., Страковская Р. Я., Коваленко Л. М. — Авт. свид., 500704; Бюлл. изобр., 1980, № 22, с. 349 (дозиметрия ионизирующей радиации определением n облученного вещества).
55. Kaliszan R., Osmialowski K., Kobylczyk K. — Chemotherapy (Basel), 1979, v. 25, p. 5; С. А., 1979, v. 90, 114907 (активность сульфонамидов *in vitro* как функция их молекулярной рефракции).
56. Viellard P., Garrels R. M., Tardy I. — С. г., Ser. D., 1979, t. 288, p. 583 (вычисление свободной энергии и энтальпии образования фосгенов по n).
57. Притыкин Л. М. — Высокомогл. соед., 1978, т. Б20, с. 277; 1981, т. А23, с. 757 (взаимосвязь поверхностной энергии и n полимеров).
58. Порошина И. А. — ЖСХ, 1973, т. 14, с. 268 (зависимость рефракции окислов от координационного числа катиона).
59. Спиридонов В. П., Татевский В. М. — Вести. МГУ, 1964, № 1, с. 30 (закономерности молекулярных рефракций галогенидов и гидридов элементов разных групп периодической системы).

Классификация, установление строения и количественный анализ органических веществ

60. Waterman H. I. (in coll. with Boelhower C. a. Cornelissen J.). Correlation between Physical Constants and Chemical Structure. 1958, Elsevier; Anal. chim. acta, 1958, Bd. 18, № 5.
61. Sayre R. — J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, p. 146 (молекулярный показатель преломления кремнийорганических соединений).
62. Bekker R. F., Reiding D. J. — Chem. Weekblad, 1962, v. 58, p. 513 (расчеты молекулярного показателя преломления по аддитивной схеме).

Оценка реакционной способности по рефрактометрическим данным

63. Downey P. M., Buller G. B. — SPE Transactions, 1963, v. 3, p. 50 (корреляция экзальтаций рефракции с параметром Q Алфрея — Прайса).
64. Зайцев Б. А. — Высокомогл. соед., 1967, т. А9, с. 2343 (корреляция экзальтаций рефракции с параметром Q Алфрея — Прайса).
65. Амиц Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968, гл. 2, 4.
66. Коппель И. А., Пальм В. А. — Реакционная способность орг. соед., 1967, т. 4, с. 862 (учет влияния растворителя на реакцию сольволиза трет-бутилхлорида).

К главе VI

Метод призмы

1. Smith B. L. — Rev. Sci Instr., 1963, v. 34, p. 19 (кювета для измерений методом наименьшего отклонения при -200°C и давлении до 10,1325 МПа).
2. Zarzycki J., Naudin F. — С. г., 1963, t. 256, p. 1283 (измерение n расплавленных солей методом наименьшего отклонения).

3. Besserer G. J., Robinson D. B. — Can. J. Chem. Eng., 1971, v. 49, p. 651 (автоколлимационный рефрактометр для измерений при высоких давлениях).
4. Lauer J. L., King R. W. — Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1697 (показатели преломления углеводородов при температурах до 100 °C).
5. Кн.: Поверка оптико-механических приборов для измерения длины и углов. М.: Стандартгиз, 1961, с. 335—346.
6. ГОСТ 5723—75. Измерение показателей преломления оптического стекла на гониометре.
7. Tilton L. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1929, v. 2, p. 909 (требования к точности измерения углов в методе призмы; исключение инструментальных ошибок).
8. Tilton L. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1934, v. 6, p. 59 (влияние размеров и ориентации призмы).
9. Tilton L. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1933, v. 11, p. 25 (допуски на кривизну поверхностей и неточность коллимации).
10. Tilton L. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1935, v. 14, p. 393 (стандартные условия для точных измерений методом призмы).
11. Tilton L. W., Taylor J. R. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1938, v. 20, p. 419 (точные измерения n воды методом минимального отклонения при 0—60 °C).
12. Tilton L. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1936, v. 17, p. 389 (конструкция термостатирующей рубашки для работы методом наименьшего отклонения).
13. Fairbrain H. W. — Amer. Miner., 1952, v. 37, p. 37 (техника измерений методом наименьшего отклонения до $1 \cdot 10^{-5}$).
14. Wiley R. H., Garrett R. R. — J. Polym. Sci., 1951, v. 7, p. 121 (гонометрические измерения n при низких температурах).
15. Charu A. — J. phys. et radium, 1954, t. 15, № 12, p. 63s (конструкция термостатируемой полости призмы).
16. Melvin E. N., Macmillan D. — J. Opt. Soc. Amer., 1958, v. 48, p. 581 (полая призма с двумя отделениями для дифференциальных измерений).
17. Монченко И. М. — Опт.-мех. пром., 1961, № 5, с. 2; № 7, с. 6 (гонометры ГС-5, ГС-10, ГС-30 и измерения на них).
18. Besen H. — Feingeräte-technik, 1964, H. 9, S. 1 (о точности измерений на рефрактометре Хильгер — Ченс).
19. Forrest J. W., Straat H. W. — J. Opt. Soc. Amer., 1956, v. 46, p. 488 (рефрактометр для контроля производства стекла).
20. Стожаров А. И., Бахшиева Г. Ф., Алексеева Т. А. — Опт.-мех. пром., 1975, № 10, с. 63 (измерение показателей преломления на гониометре с помощью накладных стекол).
21. Counterey B. H. — Chemistry, 1974, v. 47, p. 27; Edwards A. F., Otto C. E. — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1938, v. 10, p. 225 (изготовление рефрактометра Джелли).
22. Servant R., Duroux J. — J. phys. et radium, 1955, t. 16, № 12, p. 98s (применение флуоресцентного окуляра для измерений n в близкой УФ-области).
23. Singh R. N., Jugal D. P., Bhargava I. S. e. a. — J. Phys., E, 1971, V. 4, p. 283 (приставка для трансформации изображений в интервале 0,7—1,2 мкм на прецизионном гониометре).
24. Стожаров А. И., Бахшиева Г. Ф. — Опт.-мех. пром., 1966, № 7, с. 13 (дифференциальные измерения n стекол на гониометре).
25. Jaffe J. H. — Adv. Spectrosc., 1961, v. 2, p. 263 (обзор по рефрактометрии газов в ИК-области).
26. Lecomte J. — Proc. Internat. Conf. Spectrosc., Bombay, 1967, v. 2, p. 273 (обзор по рефрактометрии в ИК-области).
27. Vincent-Geisse J., Lecomte J. — J. phys et radium, 1960, t. 21, p. 794; Appl. Opt., 1962, v. 1, p. 575 (обзоры по рефрактометрии в ИК-области).
28. Цяченко Ю. П. — Вісник Київськ. ун-ту, 1962, № 5, с. 71 (обзор по исследованию дисперсии жидкостей в ИК-области).
29. Бахшиева Г. Ф., Левин Б. М. — Опт.-мех. пром., 1971, № 2, с. 28 (автоколлимационный гониометр с фотоэлектрической регистрацией ИФ-24 для измерений n оптических материалов в диапазоне 0,2—15 мкм).
30. Бахшиева Г. Ф., Миронова Л. Н., Степин Ю. А. — Опт.-мех. пром., 1973, № 5, с. 33 (инфракрасный рефрактометр ИГ-63).

31. Забудский И. П., Молочников Б. И., Бахшиева Г. Ф. и др. — *Опт.-мех. пром.*, 1978, № 10, с. 31 (гонометрический рефрактометр ГСИ).
32. Степин Ю. А. Разработка и исследование аппаратуры для измерения n и дисперсии твердых материалов, прозрачных в ИК- и УФ-областях спектра/Автореф. дисс. Л.: ГОИ, 1968.
33. Стожаров А. И., Бахшиева Г. Ф., Степин Ю. А. Авт. свид. 236803 и 237451; Бюлл. изобр., 1969, № 8 (точные измерения n в вакуумном УФ).
34. Wood D. L., Fleming J. W. — *Rev. Sci. Instr.*, 1982, v. 53, p. 43 (сочетание автоколлимационного гониометра с ЭВМ для измерений показателей преломления в УФ, видимой и ИК-областях спектра).

Дифференциальные рефрактометры
(см. также литературу к гл. XIII)

35. Jones A. G. *Analytical Chemistry. Some New Techniques*. Butterworths, London, 1959, pp. 196—223 (обзор).
36. Majer J. R. — *Talanta*, 1976, v. 23, p. 747 (обзор).
37. Kratochvíl P., Sedláček B. — *Chem. listy*, 1958, t. 52, s. 2414 (дифференциальный рефрактометр).
38. Pentler C. J., Noller G. W. — *Rev. Sci. Instr.*, 1958, v. 29, p. 43 (автоматический лабораторный дифференциальный рефрактометр).
39. Goll S. J., Martin D. B. — *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, p. 118 (дифференциальный рефрактометр с двукратным прохождением лучей через трехпризмennую кювету).
40. Бельковский И. М., Ениколопан Н. С., Саханенко Л. С. — *Высокомолекуляр. соед.*, 1962, т. 4, с. 1197 (дифференциальный рефрактометр для измерений до 200 °C).
41. Bowen A. W., Drinkwater J. W. — *J. Phys., E*, 1971, v. 4, p. 551 (дифференциальный рефрактометр с призматическими кюветами в параллельных лазерных пучках).
42. Kratochvíl P., Babka J. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, v. 16, p. 1053 (модификация рефрактометра Брайса — Феникса для работы с сильнопреломляющими жидкостями).

К главе VII

Метод предельного угла

1. Pfund A. H. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, v. 39, p. 966 (наблюдение предельного угла на слабывнутой поверхности без контактной жидкости).
2. Naake H., Hartmann J. — *Optik*, 1954, v. 11, p. 380 (рефрактометр с полусферой для высоких n).
3. Littmann H. — *Phys. Zeitschr.*, 1940, Bd. 41, S. 442 (об измерении n сильно поглощающих жидкостей).
4. Грачева Т. И. — *Тр. Куйбышевск. авиац. ин-та*, 1958, вып. 4, с. 69 (о применении рефрактометров предельного угла к поглощающим жидкостям).
5. Jaffe J. H., Goldring H., Oppenheim U. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1959, v. 49, p. 1199 (измерение дисперсии поглощающих жидкостей в ИК-области).
6. Guild J. — *Proc. Phys. Soc.*, 1918, v. 30, p. 157 (о конструкции и точности рефрактометров предельного угла).
7. Tilton L. W. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1943, v. 30, p. 311 (источники ошибок в рефрактометрии предельного угла).
8. Молочников Б. И. Разработка и исследование некоторых методов и средств объективной рефрактометрии/Автореф. канд. дисс. Л.: ГОИ, 1975, 22 с.
9. Молочников Б. И., Карасик Б. Я., Лейкин М. В. — *Опт.-мех. пром.*, 1974, № 7, с. 36 (фотоэлектрическое устройство для регистрации светоконтрастных границ).
10. Молочников Б. И. — *Опт.-мех. пром.*, 1975, № 5, с. 7 (влияние искривления границы света и тени в рефрактометрах ПВО на точность фотоэлектрической регистрации).
11. Geake J. E. — *J. Phys., E*, 1969, v. 2, p. 477; 1970, v. 3, p. 950; Брит. пат. 129036, 1968 (рефрактометр для жидкостей с цилиндрической призмой).

12. *Geake J. F.* — *Optica acta*, 1970, v. 17, p. 363 (полное внутреннее отражение на цилиндрической поверхности).
13. *Johns H. F., Wilhelm J. O.* — *Can. J. Res., Ser. A*, 1937, v. 15, p. 107 (применение способа плоскопараллельных пластинок Видемана для измерения n жидкого кислорода, азота и водорода).
14. *Жуков В. И., Яковлев В. В.* — *Изв. вузов. Технол. текст. пром.*, 1969, № 6, с. 21; 1970, № 4, с. 21 (рефрактометр для волокон и его применение).
15. *Golde A.* — *С. г.*, 1938, t. 207, p. 1040 (измерение n в УФ на спектрографе способом Видемана).
16. *Lauer J. L., Miller P. A.* — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, v. 37, p. 664 (измерение n в УФ на спектрометре Бекмана по способу Видемана).
17. *Vincent-Geisse J.* — *С. г.*, 1947, t. 224, p. 650 (измерение n в близкой ИК-области).
18. *Jaffe J. H., Oppenheim U.* — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, v. 47, p. 782 (рефрактометр предельного угла для ИК-области с призмами из трехсернистого мышьяка).
19. *Вильгельми Б.* — *Иенское обозрение*, 1969, т. 14, с. 173 (призмный блок из KRS-5 для измерений в длинноволновой области).

К главе VIII

Рефрактометры типа Пульфриха

1. *Иоффе Б. В.* — *Опт.-мех. пром.*, 1958, № 1, с. 28 (новая конструкция термостатирующего приспособления к рефрактометрам типа Пульфриха).
2. *Иоффе Б. В.* — *Опт.-мех. пром.*, 1962, № 4, с. 7; № 5, с. 50 (о дальнейшем усовершенствовании и повышении точности абсолютных измерений на рефрактометрах ИРФ-23).
3. *Яхкинд А. К., Иоффе Б. В.* — *Опт.-мех. пром.*, 1966, № 1, с. 1 (применение сильнопреломляющих теллуридных стекол).
4. *Иоффе Б. В., Яхкинд А. К.* — *Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, сер. 2*, 1965, т. 94, с. 475 (измерение сильнопреломляющих иммерсионных жидкостей на рефрактометрах Пульфриха).
5. *Иоффе Б. В.* — *ЖФХ*, 1960, т. 34, с. 1133 (измерение n смесей летучих жидкостей).
6. *Сало Д. П.* — *Тр. Харьк. фарм. ин-та*, 1957, вып. 1, с. 317 (усовершенствованная ювета).
7. *Кубанбеков Э., Ларионов О. Г., Чматов К. В.* — *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 286 (прочные юветы для ИРФ-23).
8. *Фронтасье В. П., Шрайбер Л. С.* — *ЖФХ*, 1957, т. 31, с. 1157; 1960, т. 34, с. 675 (измерение температурных коэффициентов показателей преломления жидкостей на рефрактометрах ИРФ-23).
9. *Шрайбер Л. С., Иванов П. К., Карцев В. Н.* — *ЖФХ*, 1974, т. 48, с. 2379 (приставка для измерения пьезооптического эффекта в жидкостях).
10. *Pesce G., Hölemann* — *Z. Elektrochem.*, 1934, Bd. 40, S. 1 (работа при температурах до 85°C).
11. ГОСТ 3516—74. Стекло оптическое. Метод измерения показателей преломлений и дисперсий на рефрактометре.
12. *Селезнева А. М., Иоффе Б. В.* — *Зав. лаб.*, 1967, т. 33, с. 1450 (температурные поправки).
13. *Небе В., Гетце В.* — *Иенское обозрение*, 1968, т. 13, с. 72; 1977, т. 22, с. 255 (рефрактометр PR-2).
14. *Nebe W.* — *Feingerätetechnik*, 1971, Bd. 20, S. 554 (температурные поправки).
15. *Nebe W., Godat R.* — *Feingerätetechnik*, 1975, Bd. 24, S. 78 (измерение n стекол на рефрактометре PR-2 без применения измерительных призм).
16. *Молочников Б. И., Лейкин М. В., Исхаков Б. О.* — *Приборы и системы управления*, 1973, № 8, с. 43 (лабораторный автоматический рефрактометр).
17. *Воздвиженская Л. Б., Давыдов С. Ф.* — *Опт.-мех. пром.*, 1971, № 5, с. 33 (новые гейслеровы трубки).
18. *Алмашин А. С., Исхаков Б. О., Пофралади Л. Г., Холопов Г. К.* — В кн.: *Оптические и титриметрические анализаторы жидких сред. Ч. II.* Тбилиси,

1971, с. 91. (применение высокочастотных спектральных ламп ВСБ-2 в рефрактометрии).

19. Ring R. W., Hirschler A. E. — Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 1397 (мощная водородная трубка с непрерывным током водорода).
20. Campanile V. A., Lantz V. — Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 1394 (мощная водородная трубка для работы с окрашенными веществами).

К главе IX

Рефрактометры типа Аббе

1. Небе В. — Иенское обозрение, 1969, т. 14, с. 211 (100-летие рефрактометра Аббе).
2. Tilton L. W. — J. Opt. Soc. Amer., 1942, v. 32, p. 371; J. Res. Nat. Bur. Stand., 1943, v. 30, p. 311 (детальный анализ источников ошибок).
3. Forrest J. W. — J. Opt. Soc. Amer., 1956, v. 46, p. 657 (ошибки из-за экранирования в призмных блоках).
4. Исхаков Б. О., Гатауллин Г. А., Молочников Б. И. и др. — Опт.-мех. пром., 1979, № 8, с. 24 (рефрактометр ИРФ-454).
5. Lyle R. E. — Science, 1954, v. 120, p. 899 (работа с легкоокисляющимися и гидролизующимися веществами).
6. Kaneko R. — Kobunshi Kagaku, 1967, v. 24, p. 272; C. A. 1968, 69481 (рефрактометр, нагреваемый до 380 °C).
7. Black E. P., Harvey W. T., Ferris S. W. — Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 1089 (работа при высоких температурах).
8. Wiley R. H., Brauer G. M., Bennet A. R. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 609 (работа с эластомерами при температурах до —120 °C).
9. Жестков Д. К. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Сб. 2. М.: Наука, 1969, с. 196 (приспособление рефрактометра ИРФ-22 для работы с малыми количествами жидкостей).
10. Heinemann H. M. — Appl. Optics, 1970, v. 9, p. 2586 (измерение неполированных образцов).
11. Tanaka H., Masuko T., Okajima S. — J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 441 (измерение n неоднородных пленок).
12. Dodd L. — Rev. Sci. Instr., 1931, v. 2, p. 466; J. Opt. Soc. Amer., 1932, v. 22, p. 477 (измерение дисперсии).
13. Иоффе Б. В. — ЖОХ, 1946, т. 16, с. 1121 (подробное изложение калибровки компенсатора по углеводородным смесям).
14. Rath R. — Neues Mineralogie, 1954, Bd. 87, S. 163; 1957, Bd. 90, S. 1 (измерение дисперсии рефрактометрами Аббе (Цейсс) без применения компенсатора).
15. Rath R., Pohl D., Klaska K. H. — Optik, 1970, Bd. 31, S. 37 (ошибки, связанные с призмами Амичи).
16. Андриевская Л. В. — В кн.: XVII Международный конгресс по молочному делу. М.: Пищевая промышленность, 1970, 50 с.; Молочн. пром., 1968, № 8, с. 18 (анализатор молока АМ-2).
17. Молочников Б. И., Лейкин М. В. — Мед. техника, 1979, № 4, с. 58 (портативный рефрактометр ИРФ-456).
18. Straat H. W., Forrest J. W. — J. Opt. Soc. Amer., 1939, v. 29, p. 240 (прецизионный рефрактометр типа Аббе).

К главе X

Рефрактометры предельного угла с неподвижными призмой, шкалой и трубкой

1. Nebe W. — Chem. Techn., 1965, Bd. 17, S. 363; Иенское обозрение, 1964, спец. номер, с. 37 (проточная ювета).
2. Ruzicka A. — J. opt. tech. a. opt., 1958, г. 3, s. 266 (ручные рефрактометры иностранных фирм).
3. Хартештейн Э. — Иенское обозрение, 1962, т. 7, с. 217 (ручной рефрактометр для проверки дугогасящих жидкостей).

4. *Goldberg H. E.* Пат. США 3279309, 1966; С. А., 1967, т. 66, 7150 (рефрактометр с температурной компенсацией).
5. *Шахмейстер Ю. Л., Молочников Б. И., Докучаева М. Б.* — В кн.: Угльное машиностроение, 1980, № 3, с. 19 (шахтный рефрактометр ИРФ-460).

К главе XI

Интерференционные методы измерения показателей преломления (см. также монографии [O11] и [O12])

1. *Malik J. G., Speirs J. L., Rogers M. T.* — J. Chem. Educ., 1953, v. 30, p. 437 (обзор).
2. *Kuhn H. G.* — Analyst, 1954, v. 79, 252 (обзор).
3. *Kinger W.* — Optik, 1966/1967, Bd. 24, S. 323 (интерферометр Майкельсона).
4. *Небе В.* — Иенское обозрение, 1967, т. 12, спец. номер, с. 68 (лабораторный интерферометр LI-3).
5. *Nebe W.* — Jenaer Rundschau, 1960, Bd. 5, S. 103 (к 50-летию интерферометра Лева).
6. *Небе В.* — Пат. ГДР 27256, 1959 (новая конструкция компенсатора).
7. *Nebe W.* — Chem. Techn., 1965, Bd. 17, S. 364; Иенское обозрение, 1964, спец. номер, с. 36 (трехметровая газовая кювета к лабораторному интерферометру).
8. *Peško E.* — Jenaer mech. u. opt., 1961, t. 6, s. 54 (влияние температуры).
9. *Тимошенко Н. И., Холодов Е. П., Ямнов А. Л.* — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 2933 (кювета к ИТР-1 для измерений в широком интервале температур и давлений).
10. *Александров А. М., Тимошенко Н. И., Ярцев А. И.* — Тр. Моск. энерг. ин-та, 1977, вып. 336, с. 50 (кювета для работы при температурах от 70 до 500 К и давлениях до 50 МПа).
11. *Ghila C.* — Acta. Rep. Pop. Roumaine Studii Cercetări Fiz., 1961, t. 12, p. 839 (исследование летучих жидкостей на интерферометре Цейсса).
12. *Grunwald E., Berkowitz B. J.* — Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 124 (анализ растворов ртутьсодержащих интерферометром, кювета для летучих жидкостей).
13. *Щербань А. Н., Фурман Н. И.* Методы и средства контроля рудничного газа. Киев: Наукова думка, 1965, с. 88—96, 352—356 (интерферометры).
14. *Небе В.* — Иенское обозрение, 1965, т. 10, с. 39; 1968, т. 13, с. 34 (рудничный интерферометр GASI и его применение).
15. *Небе В.* — Иенское обозрение, 1971, т. 16, спец. номер, с. 97 (интерферометр для газообразных наркотических веществ).
16. ГОСТ 5421—56. Измерение показателя преломления стекла методом Обреимова.
17. ГОСТ 8201—74. Измерение разности показателей преломления стекла компенсационным методом.
18. *Рыскин Я. И.* — ЖТФ, 1955, т. 25, с. 946 (компенсационный рефрактометр).
19. *Francon M. F., Mallic S.* Polarisation Interferometry, Applications in Microscopy and Macroscopy. N. Y.: Wiley-Intersci., 1971, p. 55—58.
20. *Замков В. А., Родкевич В. А.* — Опт. и спектр., 1971, т. 31, с. 811 (применение поляризационного интерферометра для физико-химических измерений и анализа).
21. *Кеймах Р. Я., Кудрявцев В. И.* — В кн.: Оптические и титриметрические анализаторы жидких сред. Ч. II, Тбилиси, 1972, с. 111 (автоматический поляризационный интерферометр и рефрактометр).
22. *Vincent-Geisse J., Queyrel M., Lecomte J.* — С. г., 1958, t. 247, p. 1841; 1957, t. 244, p. 577 (измерения в ИК-области на однолучевом спектрометре).
23. *Vincent-Geisse J., Lecomte J.* — Appl. Opt., 1962, v. 1, p. 575 (измерения в ИК-области).
24. *Kogarise R. E.* — J. Opt. Soc. Amer., 1961, v. 51, p. 830 (определение n в ИК-области).
25. *Nemes L., Orville-Thomas W. J.* — Trans. Far. Soc., 1965, v. 61, p. 1839 (измерение n в ИК-области).
26. *Вильгельми Б.* — Иенское обозрение, 1969, т. 14, с. 173 (использование кювет переменной толщины для ИК-спектроскопии).

**Методы измерения показателей преломления,
основанные на исследовании отраженного света**

1. Кизель В. А. Отражение света. М.: Наука, 1973. 351 с.
2. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 581 с.
3. Основы эллипсометрии/Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979. 420 с.
4. Горишков М. М. Эллипсометрия. М.: Советское радио, 1974. 200 с.
5. Современные проблемы эллипсометрии/Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1980. 192 с.
6. Пшеницын В. И., Русанов А. И. — В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1, Л.: Изд-во ЛГУ, 1971, с. 198—230 (оптические методы исследования поверхностных слоев жидких растворов).
7. Zaininger K. H., Revesz A. G. — RCA Rev., 1964, v. 25, p. 85 (применение эллипсометрии в физико-химических исследованиях поверхности тела).
8. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 235 с.
9. Энке, Тальксдорф. — Приборы для научных исследований, 1978, № 12, 26 с. (измерение n и k полупроводников посредством модуляционной регистрации i_{rv}).
10. Пеньковский А. И., Исхаков Б. О., Жданов В. Н. — Авт. свид. 684409. Бюлл. изобр., 1979, № 36 (способ определения критического угла).
11. Федоров Ф. И. Оптика анизотропных сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. 380 с.
12. Пахомов А. Г. Определение оптических параметров одноосных поглощающих кристаллов эллипсометрическим методом/Автореф. канд. дисс. М.: ИКАН СССР, 1982. 15 с.
13. Holmes D. A. — Appl. Optics, 1967, v. 6, p. 168 (вычисление n тонких прозрачных пленок).
14. Пшеницын В. И., Русанов А. И. — ЖФХ, 1972, т. 54, с. 1031.
15. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии Л.: Изд. ЛГУ, 1980. 136 с.
16. Золотарев В. М. Исследование свойств материалов в объеме и поверхностном слое методами спектроскопии внутреннего отражения/Автореф. докт. дисс. Л.: ГОИ, 1982. 32 с.
17. ГОСТ 14941—69. Датчики состава и свойств жидкости рефрактометрические ГСП.
18. Морозов В. Н., Шакарян Э. С., Молочников Б. И., Лейкин М. В., Золотарев В. М. — ОМП, 1979, № 8, с. 14—17 (измерение оптических постоянных в поляризованном свете при одном значении угла падения).
19. Морозов В. Н., Шакарян Э. С., Молочников Б. И., Шмелевич М. И., Васильева И. С. — ОМП, 1979, № 9, с. 8—10 (измерение оптических постоянных при двух значениях угла падения).
20. Шмелевич М. И., Шакарян Э. С., Золотарев В. М., Морозов В. Н., Крупник А. А. — ОМП, 1978, № 3, с. 58—60 (оперативный расчет оптических постоянных при их определении методом НПВО).
21. Молочников Б. И., Васильева И. С., Губель Н. Н. — ОМП, 1979, № 11, с. 26—28 (элемент полного внутреннего отражения, перестраиваемый в зависимости от угла падения высококоллимированных пучков света).
22. Grässel J., Petersen O. — Messtechnik, 1972, № 10, S. 279 (фотометрический рефрактометр с получением рабочего и эталонного пучков в одном измерительном элементе).
23. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Шакарян Э. С., Молочников Б. И. — Аппаратура нарушенного полного внутреннего отражения для спектрофотометров. М.: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1979. 48 с.
24. Молочников Б. И., Шакарян Э. С., Морозов В. Н., Золотарев В. М. — Рефрактометры для определения оптических постоянных сред. М.: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1979. 44 с.

25. Молочников Б. И., Лейкин М. В., Васильева И. С. и др. — ОМП, № 2, 1979, 26 (способ и устройство для определения n поглощающих сред).
26. Молочников Б. И., Аникин Н. А. и др. Авт. свид. 938109. Бюлл. изобр., 1982, № 23 (рефрактометр НПВО).
27. Оптические приборы /Каталог. Т. 4 «Спектральные приборы», М.: Машинно-строение, 1969. 306 с.
28. Оптические приборы/Каталог-справочник. Т. 3 «Приборы и аппаратура для спектрального анализа». М.: Дом оптики, 1979.
29. Пшеницын В. И., Антонов В. А., Зорин З. М. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, вып. 2, с. 310 (отражение света от тонкого поглощающего слоя).
30. Archer R. J. — Manual on Ellipsometry, Gaertner Scientific Corp. Chicago, 1968. 300 с.
31. Горшков М. М. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. Вып. 2. М.: Изд-во МДНТП, 1970 (изучение граничных свойств полимеров методом эллисометрии).
32. Лызлов Н. Ю., Пшеницын В. И., Агуф И. А. — В кн.: Химические источники тока. Вып. 2. Л.: Энергия, 1978, с. 8—15 (эллисометрический метод изучения анодной пассивации металлов).
33. Yokota H., Sakata U., Nishibori M., Kinoshita K. — Surface Sci., 1969, v. 16, p. 265 (эллисометрическое исследование процессов полирования на различных стеклах).
34. Мансуров Г. М., Мамедов Р. К., Сударушкин А. С. и др. — Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, вып. 5, с. 852—857.

К главе XIII

Проточные автоматические рефрактометры

1. Svensson H. — Anal. Chem., 1953, v. 25, 913 (проблемы рефрактометрического анализа в потоке, исследование параметров дифференциальной призматической кюветы и кюветы Гальвакса).
2. Комраков Ю. И., Карабегов М. А. и др. — Измерит. техн., 1969, № 11, с. 35; 1965, № 5, с. 49 (анализ динамических характеристик автоматических рефрактометров).
3. Хуришдьян С. А. Исследование и разработка методов повышения точности автоматических рефрактометров для анализа жидких сред/Автореф. канд. дисс. М.: МИХМ, 1979.
4. Айлоло Э. С., Волкова Е. А., Комраков Ю. И., Налбандов Л. В. — Измерит. техн., 1970, № 6, с. 55 (промышленные рефрактометры и методы их поверки).
5. Зилин А. И., Желудов Б. А., Кузьмин Б. П. — Автоматизация и контр-измерит. приборы, 1973, № 3, с. 6 (опыт эксплуатации промышленных автоматических рефрактометров).
6. Deiningner G., Holász I. — J. Chrom. Sci., 1970, v. 8, p. 499 (термостатирование в дифференциальном рефрактометрическом детекторе для жидкостной хроматографии).
7. Кузьменков Л. Н. — Приборы и средства автоматизации, 1966, вып. 6, с. 52 (автоматические рефрактометры западноевропейских фирм).
8. Veening H. — J. Chem. Educ., 1970, v. 47, A675 (рефрактометрические детекторы для жидкостной хроматографии).
9. Bowen A. W., Drinkwater S. W. — J. Sci. Instrum., 1971, v. 4, p. 551 (дифференциальный рефрактометр с лазером).
10. Небе В. — Исское обозрение, 1977, т. 22, с. 252 (дифференциальная кювета Френелевского типа).
11. Молочников Б. И. и др. Авт. свид. 570822; Бюлл. изобр., 1977, № 32 (многоходовая кювета).
12. Кролевец К. М., Горбач Т. Я., Копыл Г. Ф. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1967, № 5, с. 261 (рефрактометр ФЭР-1 на фотоэлементе с продольным эффектом).
13. Молочников Б. И., Лейкин М. В., Космачев А. Ф. Авт. свид. 699403; Бюлл. изобр., 1979, № 43 (импульсный рефрактометр с растрами).

14. *Corno J., Simon J.* — Automatismes, 1970, № 1, p. 1 (рефрактометр с кодовой маской).
15. *Госьков П. И., Шелковников Ю. К.* — Измерит. техн., 1976, № 4, с. 46 (рефрактометр на сканисторе).
16. *Молочников Б. И., Лейкин М. В., Наумов Б. В., Васильева И. С., Докучаева М. Б.* Авт. свид. 920477; Бюлл. изобр., 1982, № 14 (автоматический рефрактометр с импульсной регистрацией).
17. *Кузьмин Б. П., Александров М. Л., Попов В. С.* — В кн.: Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред. — Тбилиси, 1980, с. 22 (автоматический рефрактометр с фазовой модуляцией).
18. *Гюнтер Л.* Пат. ГДР 67817, 1969 (повышение чувствительности путем отражения от криволинейной поверхности).
19. *Молочников Б. И. и др.* Авт. свид. 405050; Бюлл. изобр., 1973, № 44 (растровый автоматический рефрактометр).
20. *Кропоткин М. А.* — Изв. Лен. электротехн. ин-та, 1974, вып. 142, с. 83 (рефрактометр с фотоэлектрической регистрацией).
21. *Карасик Б. Я., Лейкин М. В., Молочников Б. И.* Авт. свид. 385207; Бюлл. изобр., 1973, № 25 (фотоэлектрическая регистрация границы спектральных полос).
22. *Молочников Б. И.* Авт. свид. 498535; Бюлл. изобр., 1976, № 1 (точная фотоэлектрическая регистрация искривленной границы).
23. *Молочников Б. И.* — Опт.-мех. пром., 1975, № 5, с. 7 (влияние искривления границы светотени на погрешность регистрации).
24. *Молочников Б. И.* Авт. свид. 509819; Бюлл. изобр., 1976, № 13 (точная фотоэлектрическая регистрация при наличии фоновой засветки).
25. *Карабегов М. А., Комраков Ю. И., Мchedlishvili К. А. и др.* Авт. свид. 657324; Бюлл. изобр., 1979, № 14 (рефрактометр с фотометрическим способом регистрации предельного угла).
26. *Бреховских Л. М.* Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1973. 250 с. (теория явления «боковой волны»).
27. *Ахмедиев Н. Н., Владимиров В. И.* — Опт.-мех. пром., 1982, № 2, с. 1 (рефрактометр, основанный на «боковой волне»).
28. *Кузьмин Б. П. и др.* Авт. свид. 401912; Бюлл. изобр., 1973, № 41 (рефрактометрический детектор ДР-70).
29. *Александров М. Л., Готлиб В. А., Молочников Б. И. и др.* — Мед. техн., 1979, № 4, с. 55 (рефрактометрический детектор ЛР-1).
30. *Алиев Т. М., Константинов В. И., Саркисов Ю. К. и др.* Авт. свид. 184479; Бюлл. изобр., 1966, № 15 (автоматический рефрактометр с линзовым компенсатором).
31. *Айолло Э. С., Девдариани И. В., Карабегов М. А. и др.* — В кн.: Оптические и титрометрические анализаторы жидких сред. Ч. II. Тбилиси, 1971, с. 9—20, 60—65 (промышленные рефрактометры Д1РП и Д2РП и хроматографический детектор Р-101).
32. *Небе В., Нике Г., Риглер Г.* — Иенское обозрение, 1976, т. 21, с. 216; Зав. лаб., 1980, т. 46, с. 179 (автоматический рефрактометр REMAT-20).
33. *Желудов Б. А., Кузьмин Б. П., Кисин Л. И.* — Автоматизация и контр.-изм. приборы, 1972, № 11, с. 8 (автоматический рефрактометр РАН-62В).
34. *Szukalski J., Jasny J.* — Romiary Autom. Kontr., 1970, v. 16, p. 272 (автоматический рефрактометр RF-5).
35. *Hollas K. I.* — Philips in Forsch. u. Fertigung, 1968, Bd. 14, S. 59 (автоматический рефрактометр CFR-75).

К главе XIV

Иммерсионный метод

1. *Аншелес О. М., Буракова Т. Н.* Микрохимический анализ на основе кристаллооптики. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. 133 с.
2. *Буракова Т. Н.* Химико-кристаллооптический анализ важнейших породообразующих минералов. М.: Госгеолиздат, 1950. 40.

3. Буракова Т. Н. Кристаллооптические константы и их использование в микрохимическом анализе. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 132 с.
4. Позднякова В. Т. Микрокристаллоскопические реакции на алкалоиды. Киев: Госметеиздат УССР, 1960. 163 с.
5. Lacourt A., Delande N. — *Microchimica et ichpoanalytica acta*, 1964, p. 547—560 (идентификация аминокислот по показателям n_D' и n_D'').
6. Бондару И. Ф., Ярмоленко И. М. — Весті АН БССР, сер. хим., 1965, № 1, с. 15—19 (измерение n волокон целлюлозы методом хроматической вариации; установлен разброс n в образце).
7. Turunen L. — *Appl. Chem.*, 1961, v. 33, p. 1617 (установление равенства n жидкости и твердой фазы по максимуму интенсивности проходящего света; аналогичным способом изучена кинетика процесса полимеризации).
8. Зленко В. Я., Федюкина Т. М. — ДАН СССР, 1971, с. 198, с. 826 (нахождение распределения примеси, диффундировавшей в кристалл, посредством измерения n вдоль направления диффузии).
9. Федюкина Т. М., Зленко В. Я. — Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, 1972, ч. 101, с. 374 («метод царапины», упрощающий определения, описанные в статье [8]).
10. Meyrowitz R. — *Amer. Miner.*, 1955, v. 40, p. 398 (обзор и классификация высокопреломляющих жидкостей).
11. Novotny M. — *Casopis pro mineralogii a geologii*, 1956, r. 1, s. 104 (растворы серы, AsI_3 и As_2S_3 в иодистом метиле с n до 2,05—2,09).
12. Wilcox R. E. — *Amer. Miner.*, 1964, v. 49, p. 683 (жидкости интервала $n=1,46 \div 1,52$, обладающие сравнительно высокой дисперсией).
13. Weaver C. F., McVay T. N. — *Amer. Miner.*, 1960, v. 45, p. 469 (жидкости с n от 1,292 до 1,411).
14. Бокій Г. Б., Цуринов Г. Г., Сокол В. И., Колодяжный В. З. — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1754 (иммерсионные жидкости для измерений при отрицательных температурах до $-100^\circ C$).
15. Бацанов С. С., Ручкин Е. Д. — Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, 1967, ч. 96, с. 355 (информация о выпускаемых в СССР наборах высокопреломляющих иммерсионных жидкостей).
16. Ручкин Е. Д., Бацанов С. С. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1963, № 11, с. 122 (приготовление препаратов со сплавами серы с селеном для веществ, разлагающихся при нагревании).
17. Faust R. C. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955, v. 68, p. 1081—1094 (полоска Бекке как дифракционное явление).
18. Татарский В. Б. — Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, 1976, ч. 105, с. 353 (использование относительно подвижности цветных полосок для определения n в средней части спектра).
19. Emmons R. C., Gates R. M. — *Amer. Miner.*, 1948, v. 33, p. 612 (использование оттенков цветных полосок при определении n).
20. Татарский В. Б. — Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, 1978, ч. 107, с. 228 (влияние разных факторов на чувствительность эффектов, используемых в иммерсионном методе).
21. Франсон М. Фазово-контрастный и интерференционный микроскоп. М.: Физматгиз, 1960. 180 с.
22. Beyer H. *Theorie und Praxis des Phasenkontrastverfahrens*. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1965. 312 S.
23. Краузе В. — Иенское обозрение, 1965, с. 185—190 (применение метода фазового контраста для исследования минералов).
24. Бейер Г., Шенне Г. — Иенское обозрение, 1969, с. 228—233 (применение иммерсионного метода в фазовом контрасте и темном поле при исследовании минеральных пылей).
25. Татарский В. Б. — Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, 1966, ч. 95, с. 614 (иммерсионный препарат, видоизмененный для облегчения смены жидкости в псм).
26. Феклищев В. Г. Универсально-теодолитный иммерсионный метод. М.: Наука, 1967. 132 с. (детальное описание прибора ППМ-1 и методики работы с ним).

27. Фекличев В. Г., Флоринский Н. В. — Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, 1973, ч. 102, с. 374 (описание прибора ПММ-2).
28. Татарский В. Б. — Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, 1968, ч. 97, с. 543 (использование федоровского столика в иммерсионном методе для отыскания главных показателей кристалла).
29. Kona J. — Sbornik k osmdesátinám akademika Frantiska Slavika, 1956, s. 159 (смеси диэтиланилина и α -монобромнафталина для термической вариации в интервале $n=1,55\div 1,66$).
30. Kona J., Polický J. — Sbornik vědeckých prací Vysoké školy báňské v Ostravě, 1963, г. 9, с. 613 (смеси ксилола и бромбензола для термической вариации в интервале $n=1,49\div 1,56$).
31. Melka K. — Rozpravy Českoslov. Akad. věd. Řádat. a přírod. věd., 1961, г. 71, № 4, с. 3 (подробное рассмотрение метода двойной вариации).
32. Chromý S. — Amer. Miner., 1969, v. 54, p. 549 (фотоэлектрическая регистрация равенства показателей преломления по минимуму фазового контраста при термической двойной вариации).
33. Louisnathan S. J., Bloss F. D., Korda E. J. — Amer. Miner., 1978, v. 63, p. 394 (приспособления и приемы, позволяющие находить главные показатели преломления кристалла и измерять их методом двойной вариации с точностью до 0,0003).
34. Ямичиков Е. Ф. — Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, 1982, ч. 111, с. 251 (измерения методом двойной вариации n_o и n_e с точностью $\pm 2-6 \cdot 10^{-4}$ и получение кривых дисперсии для $KAsF_6$, $RbAsF_6$, $CsAsF_6$).
35. Kofler L., Kofler A. Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, 3-te Aufl., Verlag Chemie, 1954, 608 S. (техника метода, аппаратура, таблицы для определения — около 1200 веществ).
36. Kofler A., Kolšek J. — Microchim. Acta (Wien), 1969, S. 408, 1038; 1970, S. 367, 1063 (дополнения I—IV к таблицам [35] около 300 веществ).
37. McCrone W. C. Fusion Methods in Chemical Microscopy. N. Y.: Interscience, 1957. 307 p. (метод Кофлера, таблицы для определения).
38. Brandstätter-Kuhnert M., Martinek A. — Microchim. Acta (Wien), 1958, S. 803 (применение метода Кофлера при анализе двухкомпонентных смесей).
39. Kofler A. — Mikroskopie, 1958, Bd. 13, S. 82 (герметизация микроскопических препаратов с помощью полиэтиленовых и других уплотнителей для исследования методом Кофлера летучих веществ).
40. Brandstätter-Kuhnert M., Junger E., Kofler A. — Microchem. J., 1965, v. 9, p. 105 (данные для 77 стероидных гормонов, указания по работе с веществами, легко разлагающимися при плавлении).

К главе XV

Измерение градиентов показателя преломления

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
3. Simensen W. J., Gill S. J. — Rev. Sci. Instr., 1974, v. 45, p. 1425.
4. Кузнецов А. А., Семенов С. Н. — Биофизика, 1982, т. 27, № 2, с. 218.
5. Svedberg T., Pedersen K.-O. The Ultracentrifuge. N. Y. — Oxford: University Press, 1940.
6. Френкель С. Я. — Усп. физ. наук, 1954, т. 53, № 2, с. 161; Автореф. докт. дисс. Л., ИВС АН СССР, 1962.
7. Schachman H. Ultracentrifugation in Biochemistry. N. Y., 1959.
8. Рафигов С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1963.
9. Lloyd P. H. Optical Methods in Ultracentrifugation, Electrophoresis, and Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1974.
10. Сперанская Т. А., Тарутин Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976.

11. Huglin M. B. — J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 3963.
12. Polymer Handbook. 2nd ed./J. Brandrup J., Immergut E. H. (Eds) N. Y.: Wiley-Intersci., 1975.
13. Candau F., Sufour C., Francois J. — Makromol. Chem., 1976, B. 177, S. 3359.
14. Lamm O. — Nova acta reg. soc. sci., Uppsaliens, 1937, Ser. IV, B. 10, № 6, S. 1.
15. Caldwell C. S., Hall J. R., Babb A. L. — Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, № 10, p. 816.
16. Strassburger J., Reinert K. E. — Biopolymers, 1971, v. 10, № 2, p. 263.
17. Alexander P., Block R. J. A Laboratory Manual of Analytical Methods of Protein Chemistry. V. 2, ch. 5. L.: Pergamon Press, 1960.
18. Jacobs J. M. — Anal. Abstr., 1960, v. 7, p. 3677; Брит. пат. 830930, 1956.
19. Horne F. H., Bearman R. J. — J. Chem. Phys., 1962, v. 17, p. 2857.
20. Paul C. H., Yphantis D. A. — Anal. Biochem., 1972, v. 48, p. 588(a), 605(6).
21. Mächtle W., Klodwig U. — Makromol. Chem., 1976, B. 177, S. 1607.
22. Floßdorf J., Schilling H., Schindler K.-P. — Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 1617.
23. Цветков В. Н. — ЖЭТФ, 1951, т. 21, № 6, с. 701.
24. Цветков В. Н. — Высокомогл. соед., 1962, т. 4, с. 1575; 1967, т. А9, с. 1249.
25. Лавренко П. Н. Поляризационная интерферометрия в седиментационном анализе полимеров/Автореф. канд. дисс., Л.: ИВС АН СССР, 1971.
26. Цветков В. Н., Сказка В. С., Лавренко П. Н. — Высокомогл. соед., 1971, т. А13, с. 2251.
27. Фомин Г. А. — Высокомогл. соед., 1973, т. А15, № 8, с. 1917.
28. Замков В. А., Радкевич В. А. — Оптика н спектр., 1971, т. 31, № 5, с. 811.
29. Beutelspacher H. Пат. ФРГ 1222283, 1966.
30. Bryngdahl O. — J. Opt. Soc. Amer., 1963, v. 53, p. 571.
31. Porsch B., Kubin M. — Colln. Czech. Commun., 1968, v. 33, p. 1028; 1971, v. 36, p. 4046; 1972, v. 37, p. 824.
32. Porsch B., Sundelöf L.-O. — Colln. Czech. Chem. Commun., 1981, v. 46, № 12, p. 3018.
33. Амирханов П. Г., Норден П. А., Усманов А. Г. — Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та им. Кирова, 1971, т. 44, с. 88.
34. Зендиханов К. Б., Нарбеков А. И., Усманов А. Г. — Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та им. Кирова, 1971, т. 44, с. 93.
35. Gustafsson S. E., Becsey J. G., Bierlein A. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1016.
36. Wallin J. E., Wallin K. — Opt. acta, 1970, v. 17, p. 381.
37. Olson J. D., Horne F. H. — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, № 6, p. 2321.
38. Евтюшенков А. М., Кляченко Ю. Ф. — Оптика и спектр., 1982, т. 52, № 1, с. 95.
39. O'Brien R., Rosenfeld C. — J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 643.
40. Beysens D. — Rev. Sci. Instr., 1979, v. 50, № 4, p. 509.
41. Crepeau R. H., Edelstein S. J. — Anal. Biochem., 1972, v. 50, p. 213.
42. «OMA» — Optical Multichannel Analyzer, Model 1205A, 1205F, ив. SSR Instruments Co., Santa Monica, CA, USA.
43. Richards E. G., Rockholt D. — Arch. Biochem. Biophys., 1973, v. 158, p. 864.
44. Von Sutter W., Burchard W. — Makromol. Chem., 1967, B. 107, S. 104.
45. Чайка М. О., Козлов Ю. Г. — Приборы и техника эксперимента, 1977, № 2, с. 195.
46. Nebe W. — Optik, 1964, v. 21, p. 579.
47. Okabe M., Shibuya K., Matsuda H. — Kobunshi Ronbunshu, 1981, v. 38, № 1, p. 15.
48. Ranganayakamma B., Prasad C. R. — J. Phys., E, Sci. Instrum., 1973, v. 6, № 12, p. 1186.
49. Суетин П. Е., Щеголев Г. Т., Клестов Р. А. — ЖТФ, 1959, т. 29, с. 1058.
50. McQuenn D. H. — J. Phys., E, Sci. Instrum., 1979, v. 12, p. 111.
51. Durou C. — J. Phys., E, Sci. Instrum., 1973, v. 6, № 11, p. 116.
52. Bollenbeck P. H., Ramirez W. F. — J. Opt. Soc. Am., 1975, v. 65, № 2, p. 131.
53. Noda I., Goto S., Nagasawa M. — Polymer J., 1976, v. 8, № 6, p. 507.
54. Claesson S., Matsuda H., Sundelöf L.-O. — Chemica Scripta, 1974, v. 6, p. 94.
55. Matsuda H., Okabe M., Kuroiwa Sh. — Kobunshi Ronbunshu, 1976, v. 33, № 3, p. 116.

56. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хохлов К. С. — Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5, с. 208.
57. Лавренко П. Н., Окатова О. В. — Высокомолекул. соед., А, 1977, т. 19, № 11, с. 2640.
58. Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Б. Кн, М.: Мнр, 1966.
59. Baldwin R. L., van Holde K. E. — Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1960, Bd. 1, S. 451, 511.
60. Elias H.-G. — Anwendungen der Ultrazentrifuge. Beckman Instr. GmbH, München, 1961.
61. Chervenka C. H. A Manual of Methods for the Analytical Ultracentrifuge. Palo Alto, Calif. Spinco Division of Beckman Instr., Inc., 1969.

К приложению

1. Tilton L. W., Taylor J. R. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1938, v. 20, p. 419.
2. Saubade C. — J. de Phys (Fr.), 1981, t. 42, p. 359.
3. Palmer K. F., Williams D. — J. Opt. Soc. Am., 1974, v. 64, p. 1107.
4. Hall G. M., Querry M. R. — Appl. Opt., 1973, v. 12, p. 555.
5. Dobbins H. M., Peck E. R. — J. Opt. Soc. Am., 1973, v. 63, p. 318.
6. Forziati A. F. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1950, v. 44, p. 373.
7. Camin D. L., Forziati A. F., Rossini F. D. — J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 440.
8. Wibaut J. P., Hoog, Langedijk e. a. — Rec. trav. chim., 1939, t. 58, p. 329.
9. Haines W., Helm R., Bailly C., Ball J. — J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 270.
10. Haines W. E., Helm R. V., Cook G. L., Ball J. S. — J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 549.
11. Biddiscombe D. P., Coulson E. A., Handley R., Herington E. F. — J. Chem. Soc., 1954, p. 1957.
12. Helm R. V., Lanum W. J., Cook G. L., Ball J. S. — J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 858.
13. Brown J., Lane J. E. — Pure a. Appl. Chem., 1974, v. 40, p. 463.
14. Owens J. C. — Appl. Opt., 1967, v. 6, p. 51.
15. Edlen B. — Metrologia, 1966, v. 2, p. 71.
16. Anderson R. J. — Appl. Opt., 1969, v. 8, p. 1508.
17. Schoenes F. J. — Z. angew. Phys., 1970, Bd. 28, S. 362.
18. Дорошевский А. Г. Исследование в области водно-спиртовых растворов. М., 1911.
19. Fogg E. T., Hixon A. N., Thompson A. R. — Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1609.
20. Verbeeck R. M. H., Thun H. P., Verbeeck F. — Bull. Soc. Chim. Belg., 1976, t. 85, p. 531.
21. Tsu-Tao Chiao, Thompson A. R. — Anal. Chem., 1957, v. 26, p. 1678.
22. Kwang-Yu Chu, Thompson A. R. — J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, p. 147.
23. Tsu-Tao Chiao, Thompson A. R. — J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 6, p. 192.
24. Hoyt L. F. — Ind. Eng. Chem., 1934, v. 26, p. 329.
25. Kurlitz S. S., Kingsson Jr., A. E., Camin D. L. — J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, p. 330.
26. Левитман С. Я., Ермоленко Н. Ф. — ЖОХ, 1948, т. 18, с. 1567.
27. Tseng Yu Ming, Thompson A. R. — J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 9, p. 264.
28. Pannetier G., Mignotte Ph. — Bull. Soc. chim. Fr., 1961, p. 982.
29. Shindo Y., Kusano K. — J. Chem. Eng. Data, 1979, v. 24, p. 100.
30. Charles D. F. — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 405.
31. Hill S., Orchard W. J. H. — Internat. Sugar J., 1961, v. 63, p. 42.
32. Thoburn J. M. — Internat. Sugar J., 1966, v. 68, p. 205.
33. Smelik A., Ivacenko D., Malejova J. — Listy cukrovarnicke, 1968, r. 84, s. 223.
34. Wartman A. M., Handberg C., Eliason M. A. — J. Chem. Eng. Data, 1976, v. 21, p. 459.
35. Wartman A. M., Bridges A. J., Eliason M. A. — J. Chem. Eng. Data, 1980, v. 25, p. 277.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоколлимация 108, 137

Аддитивность

молекулярной рефракции 19, 70

показателей преломления 27, 61

удельной рефракции 16, 61

Анализ

дисперсионметрический 41, 52, 55, 323

рефрактодисперсионметрический 36, 52

рефрактометрический

белков 320 сл.

бензилов 55, 59, 323

виш 52, 320

воды 38, 51, 317

джема 51

жиров 51, 54, 319

жмыхов 54

каучука 322

каменноугольных смол 54, 322

кольцевой 57

кондитерских изделий 318, 319

косметических препаратов 53

крови 53, 320

лекарственных препаратов 51, 54, 321

ликеров 52

маргарина 319

мармелада 51

меда 51

минеральных масел 56, 323

молока 53, 319 сл.

мочи 320

мяса 319

нефти и нефтепродуктов 45, 51 сл.

пива 52, 320

пищевых продуктов 54, 59, 316, 318 сл.

полимеров 51, 55, 322, 324

продуктов промышленности
броидной 52 сл., 320, 325

лесохимической и гидро-
лизной 324

сахарной 51, 58, 318, 325

растительных соков 321

рыбы 319

семян 54, 318

сивушного масла 53

скипидара 51, 54

сланцевых смол 54

структурно-групповой 57, 323

таутомерных смесей 84

текстильных материалов 324

тinktур 45, 55, 321

типовой 57

фармацевтических препаратов
52, 321

Анализ

рефрактометрический

фруктовых и ягодных соков
51, 58, 318

Блок призмный 153

Водородная трубка 137, 335

Галаиометр 204

Гейслеровы трубки 137

Гониометры 110

Детекторы рефрактометрические 53, 254

Дисперсия

аномальная 20

молекулярная 21, 87

нормальная 20

относительная 21, 88, 104

рефракционная 19

средняя 20

угловая 153

удельная 88

частная 20

Дифракция

Фраунгофера 186

Френеля 186, 193

Диффузометры

Брингдэля 294

ЛКБ 279

Жидкость (и)

Веста 263, 312

иммерсионные 311

контактные 121

Рорбаха — Сушина 263, 312

Туле 263, 312

Закон преломления света 8

Изодепсы 36

Изорефракты 36

Изотермы показателей преломления
28, 61

Иммерсионные жидкости, наборы,
сплавы 262 сл.

Искремит

молекулярной рефракции 72

показателя преломления 29

удельный 29

Интерференционные полосы

равного наклона 187

ранжой толщины 188

Интерферометр

Бейтельшпахера 293

GAS1 204

голографический 299

Гуи 285

Жачена 191, 284

ИГА 204

ИТР-1, -2 195

Книдера 192

лабораторный Цейсса 195

Лебедева 211

Лн-4М 205

ЛИР-1 195

ЛИР-2 202

Майкельсона 191

Маха — Цейдера 191, 285

многолучевой 297

поляризационный 289

Рэлея 189, 286

Фабри — Перо 193

ШИ-10 и -11 202

Интерцент рефракции 100

Источники света 137

Камеры призм 152

Касательная рефракции 100

Компенсаторы

дисперсии 153, 161 сл.

дифференциальных рефрактомет-
рон 248

разности хода 195, 208

Координаторы 245

Клей для кювет 136

Коэффициент

дисперсии 20

дисперснометрический 56

отражения 217

преломления 8

Кристалл-рефрактометры 126

Кюветы для

интерферометров 196, 199

рефрактометров 132, 144

приклейка 136

проточные 178, 244

Лазер 115, 212, 235, 243, 288

Метод

автоколлимации 108

голографический 299

Гуи 285

дистилляционно-рефрактометри-
ческий 53, 317

извлечения 41

Ламма 279

Леблана 144

Метод

муаровый 298

наименьшего отклонения 107

« $n-d-M$ » 323

относительной дисперсии 55

постоянного отклонения 109

рефрактохроматографический 43,
316

соляризации 297

Натриеная лампа 137

Нарушенное полное внутреннее отра- жение 219

ОКГ см. Лазер

Показатель преломления

абсолютный 8

двуосных кристаллов 10

комплексный 10

молекулярный 105

Поляризация

атомная 94

деформационная 94

диэлектрическая 13

электронная 94

Поляризуемость 13

Постоянная времени 246 сл.

Призма (ы)

Амичи 153

Волластопа 293

измерительная 134, 152, 176

осветительная 152

полюе 112

юстировочные 178

Приставки внутреннего отражения

МПВО 229

НПВО 229

ПЗО 233

Рефрактометр (ы)

Аббе-60 173

А1-ЕРД 257, 259

АМ-2 172

Апакоп (модель 47) 257, 259

гликоленый 181

Голдберга 181, 183

ГСН 120

дифференциальные 113

для пищевых продуктов 169

ДР-70 253, 254

ДРП 256

Д1РП-Д 258

Д2РП-Д 258

интерференционные см. Интерфе-
рометры

ИГ-63 119

ИРФ-23 131

Рефрактометр (ы)
ИРФ-451 176
ИРФ-452 117
ИРФ-454 154 сл.
ИРФ-455 140
ИРФ-456 171
ИРФ-457 131
ИРФ-458 210
ИРФ-460 184
ИРФ-461 232
ИФ-24 120
КРМ 126
ЛР-1 253
масляный 181
модель G 167
молочножировой 181
Multiref 902 253 сл.
НПВО 232
полевой 181
ПР-2 148, 163
Р-101 254
R401, R403, R404 253
РАЖ-453 256, 258
РАН-62В 256
РДУ 168
Refractomonitor III 253
REMAT-20 257 сл.
Ри-01, -02, -03 253 сл.
РЛ, РЛ-2 169
РП 181
РПЛ-3 169
ручные 181
RF-5 257, 259 сл.
сахарный 172
CFR-75 257, 260
стержневой 225
томатный 181
Уотерс 253
УРЛ 168
ХЖ1304 253
шахтный 184
Эйкмана 109
Рефракции
атомные 73, 86
групповые 72, 86
координатные 91
октетные 74
связей 73, 86
Рефракционное отношение 100

«Сбросы» 198
Способ (см. также Метод)
Видемана 127
фазометрический 246

Таблицы температурных поправок
141 сл.
Температурный коэффициент показателя преломления 23
Трубки Гейслера 137

Угол Брюстера 216

Фазометрический способ 246
Фактор показателя преломления 29
Формула
Бетгера 18
Вальдмана 22
Гартмана 22
Гладстона — Даля 16
Кирквуда — Брауна 18
Клаузиуса — Мосотти 14
Копи 21
Крамерса — Кронига 10
Лорентц — Лоренца 12
Моффита 98
Ньютона — Лапласа 12
Омини 18
Райта 22
Эйкмана 17
Френселя 215

Хроматический сдвиг 198

Цилиндрические
линзы 126
стержни 225

Число Аббе 20

Экзальтации 75 сл.
Эллипсометры
ЛЭФ-2, -3 234 сл.
ЛЭМ-2, -3М 235 сл.
L117 236 сл.
Эталоны для проверки рефрактометров 146
Эффект
косого освещения 268
экранирования 152

Юстировочные
пластинки 166
призмы 178

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
<i>Часть первая</i>	
РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ	8
Глава первая. Рефрактометрические константы	8
1. Преломление и отражение света. Показатель преломления	8
2. Соотношения между показателями преломления и поглощения	10
3. Зависимость показателя преломления от плотности и поляризуемости вещества. Удельная и молекулярная рефракция	12
4. Дисперсия света	19
5. Зависимость показателя преломления от температуры и давления	23
6. Зависимость показателя преломления от состава растворов	27
Глава вторая. Рефрактометрические методы анализа и контроля технологических процессов	31
1. Рефрактометрические константы как критерий чистоты вещества и средство идентификации	32
2. Анализ двойных смесей	33
3. Анализ тройных смесей	36
4. Анализ методом добавки. Анализ гетерогенных систем	45
5. Применение рефрактометрии в объемном анализе	47
6. Анализ газов	49
7. Методы исследования промышленных материалов и биопродуктов сложного состава	50
Анализ сложных смесей, рассматриваемых как двойные	51
Анализ сложных смесей, рассматриваемых как тройные	52
Методы анализа, основанные на сочетании рефрактометрии с разделением или удалением компонентов	52
Специальные рефрактометрические методы анализа нефтяных фракций	55
8. Применение рефрактометрии для контроля технологических процессов	57
Глава третья. Рефрактометрия в изучении взаимодействия и превращений компонентов химических систем	60
1. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органических систем	60
2. Использование рефрактометрии для изучения комплексообразования и реакций в растворах электролитов	66
3. Рефрактометрия в изучении фазовых превращений	67
4. Рефрактометрические методы в химической кинетике	69
Глава четвертая. Применение молекулярной рефракции и дисперсии для установления строения химических соединений	70
1. Аддитивность молекулярной рефракции органических веществ	70
2. Отклонения молекулярной рефракции от классической аддитивной схемы	75
3. Применение молекулярной рефракции для установления строения органических соединений	81
4. Исследование твердых органических веществ, таутомеров и соединений с сильно разветвленным скелетом	84

5. Применение дисперсии для установления строения органических соединений	87
6. Использование молекулярной рефракции при исследовании неорганических соединений	88

Глава пятая. Использование соотношений между рефрактометрическими константами и другими физико-химическими свойствами 93

1. Рефрактометрия при определении моментов электрических диполей	93
2. Рефрактометрия при определении молекулярной массы полимеров методом рассеяния света	95
3. Учет внутреннего поля при определении спектральных характеристик молекул и оптической активности	96
4. Оценка размеров молекул, ионов и атомов	98
5. Определение плотности, изменения объема и коэффициентов расширения	99
6. Вычисление молекулярных масс, термических и других свойств по рефрактометрическим данным	101
7. Классификация, установление строения и количественный анализ органических веществ	103
8. Оценка реакционной способности по рефрактометрическим данным	105

Часть вторая

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ 107

Глава шестая. Метод призмы 107

1. Преломление лучей в призме и различные способы измерения показателя преломления материала призмы	107
2. Измерение показателей преломления на гониометрах	110
3. Отклонение лучей системой призм. Дифференциальные измерения показателей преломления	113
4. Рефрактометры, основанные на методе призмы	115
Рефрактометр Хильгер-Ченс	115
Рефрактометр Хильгер — Ченс	117
5. Измерение показателей преломления методом призмы в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра	119

Глава седьмая. Метод предельного угла 120

1. Полное внутреннее отражение света. Предельный угол	120
2. Определение показателей преломления методом предельного угла	122
3. Некоторые варианты метода предельного угла	124
Способ стеклянной полусферы	125
Способ призмы с цилиндрической гранью	126
Способ плоскопараллельных пластинок	127
Измерение малых разностей показателей преломления жидкостей по Гальваксу	129
4. Использование метода предельного угла в невидимых областях спектра	131

Глава восьмая. Рефрактометры типа Пульфриха 131

1. Принцип работы и конструкция	131
2. Подготовка к измерениям	135
3. Измерение показателей преломления жидкостей. Термостатирование	138
4. Измерения при повышенных температурах и температурные поправки	140
5. Измерение показателей преломления твердых тел	143
6. Дифференциальные измерения. Измерение дисперсии	145
7. Проверка рефрактометров Пульфриха	146
8. Рефрактометр Пульфриха фирмы Цейсс	148
9. Лабораторный автоматический рефрактометр ИРФ-455	150

Глава девятая. Рефрактометры типа Аббе	152
1. Особенности конструкции	152
2. Техника работы с жидкостями	156
3. Измерения при высоких и низких температурах	157
4. Работа с малыми количествами жидкостей	158
5. Измерение показателей преломления твердых тел и пластиков	159
6. Измерение дисперсии при помощи компенсатора	161
7. Установка и проверка рефрактометров Аббе	165
8. Некоторые современные варианты рефрактометра Аббе	167
9. Специализированные рефрактометры Аббе	169
10. Прецизионные рефрактометры типа Аббе	172
Глава десятая. Рефрактометры предельного угла с неподвижными призмой, шкалой и трубой	174
1. Погружной рефрактометр	174
2. Специализированные прецизионные рефрактометры	179
3. Упрощенные рефрактометры специального назначения	180
Глава одиннадцатая. Интерференционные методы измерения показателей преломления	184
1. Интерференционные и дифракционные явления, используемые в рефрактометрии	184
2. Основные типы интерферометров, применимых в рефрактометрии	189
3. Лабораторный интерферометр Цейсса. Интерферометры ЛИР-1 и ЛИР-2	195
4. Переносные интерферометры для технического газового анализа	202
5. Измерение показателей преломления методом Обримова	205
6. Компенсационный рефрактометр Рыскина	207
7. Интерференционно-поляризационный метод измерения разности показателей преломления	211
8. Интерференционные методы измерения показателей преломления в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра	213
Глава двенадцатая. Методы измерения показателей преломления, основанные на исследовании отраженного света	215
1. Связь энергетических и поляризационных характеристик отраженного света с показателями преломления	215
2. Фотометрические методы	223
Измерение прозрачных сред	223
Измерение поглощающих сред	226
3. Эллипсометрические методы	233
Основные типы эллипсометров и погрешности измерений на них	234
Физико-химические приложения эллипсометрии	238
Глава тринадцатая. Проточные автоматические рефрактометры	240
1. Особенности автоматического измерения показателей преломления в потоке	241
2. Методы непрерывного контроля показателей преломления	242
3. Лабораторные регистрирующие рефрактометры	252
4. Промышленные автоматические рефрактометры	255
Глава четырнадцатая. Иммерсионный метод	260
1. Принцип метода и области применения	260
2. Иммерсионные среды	262
3. Сравнение показателей преломления сред под микроскопом	265
Полоска Бекке	265
Цветные полосы	267
Кольцевое экранирование	267
Косое освещение и двойное диафрагмирование	268

Метод фазового контраста	269
4. Техника иммерсионного метода	270
Точность метода	270
Приготовление иммерсионного препарата и смена жидкости в нем	271
Методы термической, хроматической и двойной вариации	273
Определение главных показателей преломления кристаллов	274
Метод вращающейся иглы	275
Метод Кофлера	275
Глава пятнадцатая. Измерение градиентов показателя преломления	276
1. Области применения	276
2. Методы совмещенных шкал и скрещенных диафрагм Филпота — Свенссона	279
3. Применение интерферометра Жамена	284
Интерференционная приставка для ультрацентрифуг	284
Диффузометр Шейблнга	284
4. Диффузометр Гуи	285
5. Применение интерферометра Рэлея для наблюдения за подвижными и неподвижными границами	286
6. Использование поляризационных интерферометров	289
Поляризационно-интерферометрическая приставка Цветкова для ультрацентрифуг	289
Диффузометр Цветкова	291
Поляризационный интерферометр Бейтельшпахера	293
Диффузометр Бриггдала	294
7. Новые методы регистрации градиентов показателя преломления	297
8. Устройство кювет общего назначения	299
Диффузионные кюветы	299
Электрофоретические кюветы	303
Кюветы для ультрацентрифуг	304
Приложение	
Таблица I. Обозначения и длины волн спектральных линий, применяемых в рефрактометрии	306
Таблица II. Показатели преломления дистиллированной воды для желтой линии натрия	306
Таблица III. Показатели преломления воды для спектральных линий водорода, гелия и ртути при температурах от 0 до 60 °С	307
Таблица IV. Показатели преломления органических жидкостей, рекомендуемых IUPAC в качестве стандартных образцов для калибровки рефрактометров	308
Таблица V. Абсолютные показатели преломления некоторых газов и паров при нормальных условиях	309
Таблица VI. Показатели преломления $n_D^{17,5}$ водных растворов кислот, солей и оснований	309
Таблица VII. Показатели преломления n_D^{20} водных растворов органических жидкостей	310
Таблица VIII. Показатели преломления водных растворов сахарозы	311
Таблица IX. Жидкости с высокими показателями преломления	311
Таблица X. Пересчет единиц измерений	312
Литература	312
Предметный указатель	344

БОРИС ВЕНИАМИНОВИЧ ИОФФЕ

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИИ

Редактор *С. Л. Томарченко*
Художник *А. И. Бородин*
Техн. редактор *Л. Ю. Щукина*
Корректор *А. В. Воробей*

ИБ № 1538

Сдано в набор 23.06.83. Подписано в печать 6.10.83. М-29330.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 22. Усл. кр.-отт. 22.
Уч.-изд. л. 25,75. Тираж 4700 экз. Зак. 1395. Цена 1 р. 60 к.
Изд. № 2281.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Певский пр., 28.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Пятницкая ул., д. 1.