



Интересно проверить эту закономерность для твердых растворов щелочно-галлоидных солей.

Кроме того, зависимость показателя преломления от химического состава вещества может быть использована для распознавания свойств материалов.

Формула (2) преобразуется в формулу вида:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\delta} = \text{const (4)},$$

где  $\delta$  — плотность вещества.

Величина  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  называется рефракцией вещества.

Молекулярной рефракцией называется произведение рефракции сложного вещества  $R$  на молекулярный вес  $M$ . Считается [3], что в случае монокристаллов твердых растворов щелочно-галлоидных солей молекулярные рефракции должны аддитивно складываться из рефракции отдельных компонент.

Следовательно, молекулярную рефракцию можно вычислить из атомных констант.

Появляющиеся при этом отступления объясняются особенностями структуры вещества.

Благодаря взаимодействию между атомами в молекуле происходит внутримолекулярная поляризация, вообще различная в зависимости от химического состава вещества. Внутримолекулярная поляризация возрастает с плотностью упаковки в соединении.

Известно, что с возрастанием напряженности поля смещение зарядов становится меньше, чем это соответствует коэффициенту упругой связи для поляризуемости в слабых полях. Подобно этому и поляризация ионов в соединении под действием падающей электромагнитной волны становится более слабой вследствие внутримолекулярной поляризации.

Таким образом, внутримолекулярная поляризация снижает молекулярную рефракцию. Следовательно, при аддитивном расчете молекулярной рефракции не учитывается влияние: а) внутримолекулярной поляризации и б) межмолекулярной поляризации, которая, как правило, слабее первой.

В кристаллах щелочно-галлоидных соединений имеет место деформация электронных орбит ионов.

Рефракция измеряет смещение электронных оболочек, то есть электронную поляризуемость в ионах или молекулах. Силовое поле соседнего иона может изменить электронную поляризуемость. Фаянс в 1923 году показал, что в ионных соединениях вследствие влияния полей соседних ионов рефракция молекулы обычно не равна сумме рефракций ионов, образующих это соединение, и отличается от нее на величину:  $\Delta R = R_A + R_K - R_M$ . Величина отклонения может быть и положительной, и отрицательной, и равной нулю.

Следовательно, молекулярные рефракции позволяют контролировать процентное содержание компонент в твердых растворах щелочно-галлоидных солей только приблизительно.

Для определения показателя преломления монокристаллов твердых растворов нами был применен иммерсионный метод [4]. Исследуемый монокристалл растирался в порошок и просеивался через сито № 100. Абсолютная ошибка при определении показателя преломления кристаллов составляла 0,0015—0,002, что соответствует относительной погрешности около 0,1%.

Определяли показатель преломления монокристаллов KCl, KBr,

KI, NaCl, NaBr, NaI, RbCl и твердых растворов систем: KCl—KBr, KBr—NaBr, KCl—RbCl, KI—KCl, KCl—NaCl и NaCl—AgCl.

Показатель преломления монокристаллов твердых растворов систем KCl—KBr и KBr—NaBr определялся для свежесвыращенных образцов и для образцов, прошедших стадию естественного старения. В остальных случаях показатели преломления измерялись на свежесвыращенных монокристаллах.

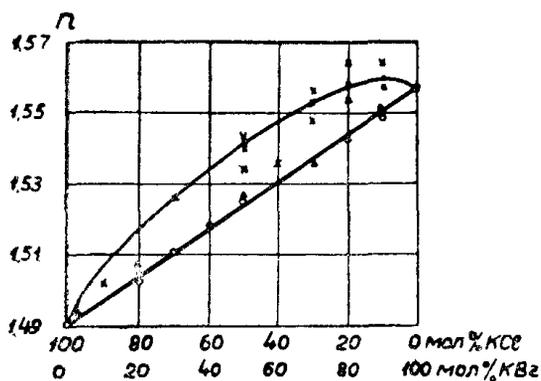
Монокристаллы в процессе старения хранились в эксикаторе. Показатель преломления твердых растворов KCl—KBr определяли на монокристаллах после различного срока их хранения. Для твердых растворов KBr—NaBr определение показателя преломления проводилось на одних и тех же образцах. Для этого из кристаллов KBr—NaBr различных концентраций были выколоты кубики размером примерно  $7 \times 7 \times 7$  мм, от которых в процессе старения откалывали кусочки, растирали в порошок и измеряли показатели преломления. В процессе старения монокристаллы твердых растворов KBr—NaBr с поверхности покрывались белым эмалевидным слоем. Поэтому перед измерением показателя преломления верхний слой кристалла удалялся.

Монокристаллы системы KCl—KBr, как свежие, так и прошедшие стадию старения, были прозрачными. Также были прозрачными и монокристаллы твердых растворов систем KCl—RbCl, NaCl—AgCl. Монокристаллы систем KI—KCl и KCl—NaCl были прозрачными

только для твердых растворов, содержащих до 10 мол % второй компоненты, кристаллы других концентраций имели эмалевидную структуру.

Результаты измерений оформлены в виде графиков зависимости показателя преломления монокристаллов твердых растворов от химического состава.

Для свежесвыращенных монокристаллов твердых растворов зависимость показателя преломления от химического состава имеет положительную (система KCl—KBr, фиг. 1) или отрицательную (система



Фиг. 1. Связь показателя преломления с химическим составом для монокристаллов системы KCl—KBr.

- x — свежие образцы,
- o — после 1 года хранения,
- Δ — после 3-х лет хранения.

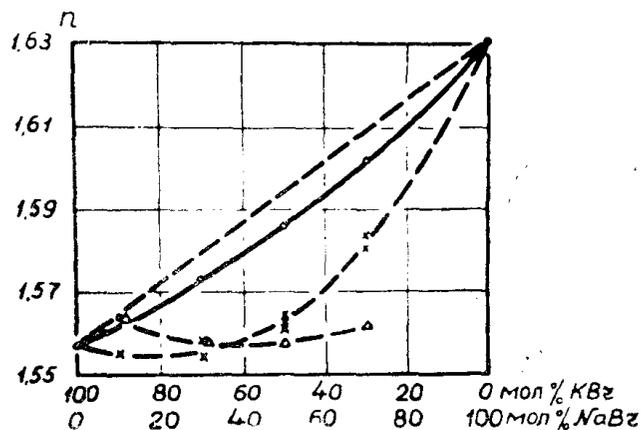
KBr—NaBr, фиг. 2) неаддитивность.

В процессе естественного старения кристаллов кривые „показатель преломления—химический состав“ сглаживаются, приближаясь к прямой аддитивности. Последнее, очевидно, характеризует приближение состояния твердого раствора к равновесному в процессе старения. Это предположение подтверждается и тем, что для свежих монокристаллов мы имеем несколько показателей преломления, а для состарившихся только один (фиг. 1).

Изменение показателя преломления монокристаллов системы KBr—NaBr в процессе их старения наступает довольно быстро, так как уже через две недели хранения образцов в эксикаторе кривая зависимости показателя преломления от химического состава значительно сгладилась. Последнее объясняется большой неустойчивостью этой системы. После трех недель хранения образцов KBr—NaBr различных концентраций показатели преломления глубинных прозрачных

слоев близки к показателю преломления  $KBr$  (фиг. 2). Тогда как показатель преломления белого эмалевидного слоя оказался равным 1,608, то есть ближе к показателю преломления  $NaBr$  (1,631).

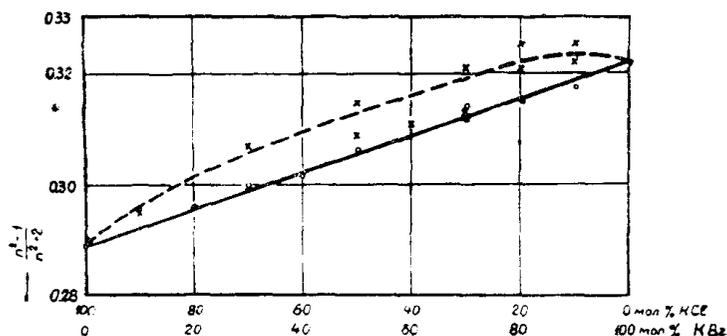
По показателям преломления мы рассчитали молекулярные рефракции твердых растворов  $KCl-KBr$ ,  $KBr-NaBr$  и построили зависимости молекулярной рефракции от химического состава.



Фиг. 2. Связь показателя преломления с химическим составом для монокристаллов системы  $KBr-NaBr$ .

x — свежие образцы,  
o — после хранения в течение 14—15 дней,  
Δ — после хранения в течение 20—22 дней.

На фиг. 3 изображена зависимость молекулярной рефракции от химического состава для монокристаллов  $KCl-KBr$  различного срока хранения и на фиг. 4—для монокристаллов  $KBr-NaBr$ , свежих и после двух недель хранения.



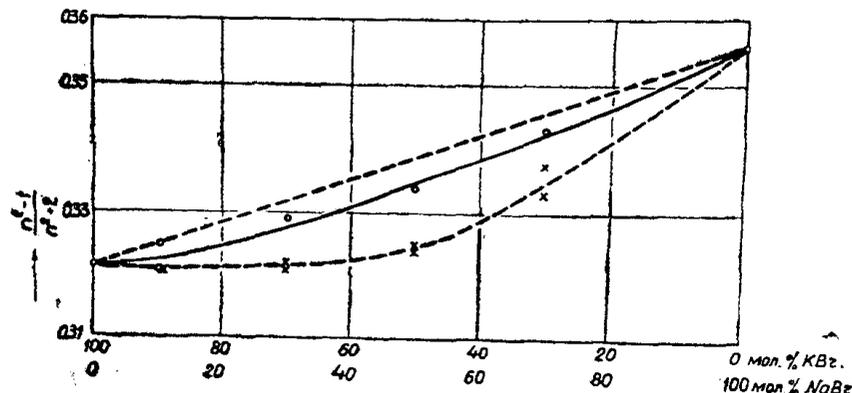
Фиг. 3. Контроль процентного соотношения компонент  $KCl-KBr$  по молекулярной рефракции.

x — свежие кристаллы,  
o — кристаллы, хранившиеся до измерения в течение одного года.

Для монокристаллов твердых растворов  $KCl-KBr$ , хранившихся один и три года, эта зависимость оказалась линейной. Ошибка в показателе преломления в 0,002 соответствует ошибке в процентном соотношении компонент твердого раствора в 2—3%.

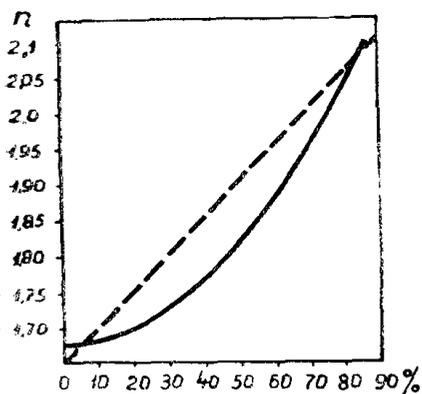
Следовательно, по молекулярной рефракции можно контролировать химический состав в нашем случае с точностью до 97—98<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Линейная зависимость молекулярной рефракции от химического состава была получена ранее Хиппелем [5] для кристаллов KCl—KBr, отожженных в течение двенадцати часов при температуре, близкой к температуре плавления.



Фиг. 4. Контроль процентного соотношения компонент KBr—NaBr по молекулярной рефракции.  
x — свежие кристаллы,  
o — кристаллы до измерения хранились в течение двух недель.

В хорошем согласии с нашими результатами зависимости показателя преломления твердых растворов щелочно-галогидных солей (свежих и прошедших стадию старения) от химического состава находится зависимость показателя преломления сплавов пиперина с иодидами мышьяка и сурьмы от состава (фиг. 5).



Фиг. 5. Зависимость показателя преломления сплавов пиперина с иодидами мышьяка и сурьмы от состава.

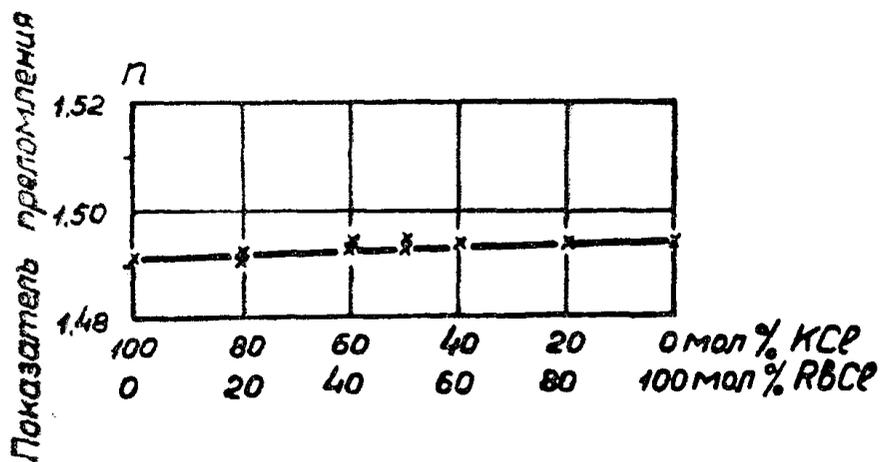
Сплошной линией изображена зависимость для свежих сплавов (измерена Ларсеном), пунктирной — для сплавов, пролежавших несколько лет (измерена в институте прикладной минералогии в Москве) [6].

На фиг. 6 изображена зависимость показателя преломления монокристаллов твердых растворов KCl—RbCl от химического состава.

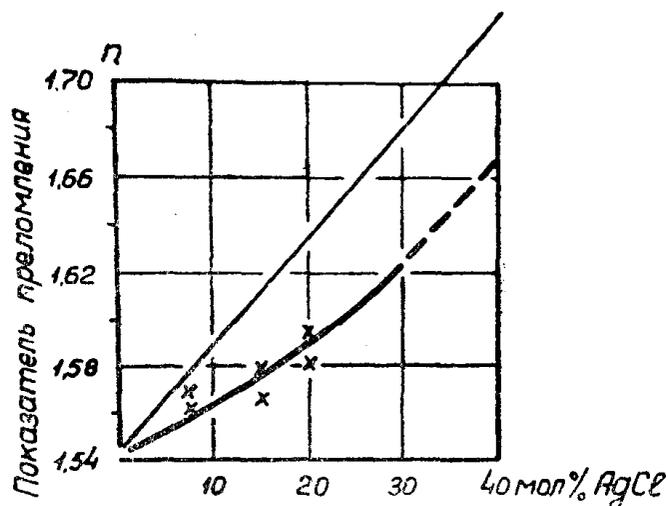
Показатели преломления монокристаллов KCl и RbCl различаются очень мало, поэтому и различие показателей преломления монокристаллов твердых растворов отдельных концентраций находится в пределах ошибок измерения, хотя показатели преломления большинства твердых растворов

системы KCl—RbCl лежат выше прямой аддитивности.

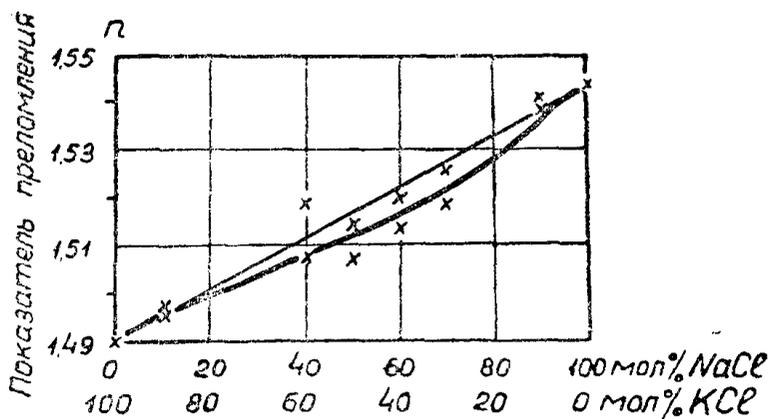
На фиг. 7, 8, 9 изображена зависимость показателей преломления монокристаллов твердых растворов систем NaCl—AgCl (фиг. 7), KCl—NaCl (фиг. 8), KCl—KJ (фиг. 9) от химического состава. Для всех трех систем имеет место отрицательная неаддитивность в изменении показателя преломления в зависимости от химического состава. Монокристаллы системы NaCl—AgCl имели явно неодинаковую концент-



Фиг. 6. Зависимость показателя преломления монокристаллов твердых растворов KCl—RbCl от химического состава.



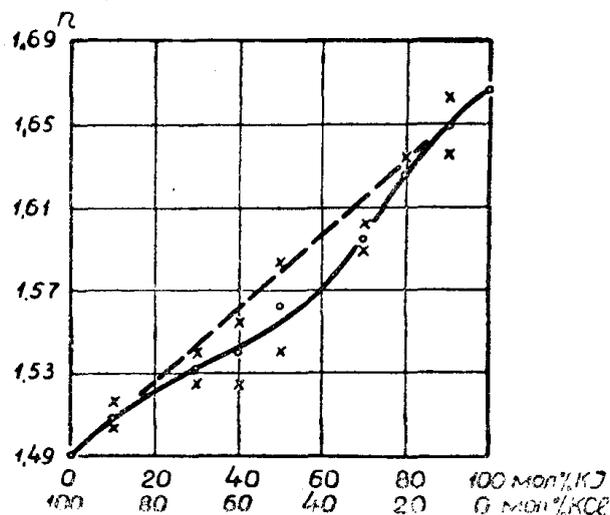
Фиг. 7. Зависимость показателя преломления монокристаллов твердых растворов NaCl—AgCl от химического состава.



Фиг. 8. Зависимость показателя преломления монокристаллов твердых растворов KCl—NaCl от химического состава.

рацию по высоте кристалла. Нижняя часть кристалла имела зеленую окраску, тогда как верхний слой был прозрачным со слегка зеленым оттенком. Показатель преломления верхней части кристалла меньше, чем нижней.

Для твердых растворов  $KCl-NaCl$  и  $KCl-KI$  на фиг. 8—9 крестиками обозначены крайние значения показателя преломления монокристаллов отдельных концентраций.

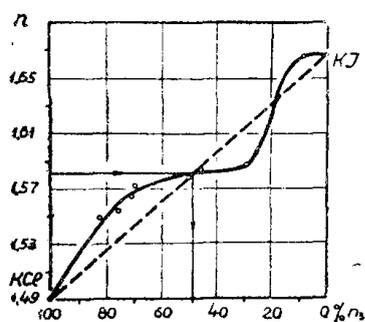


Фиг. 9. Зависимость показателя преломления монокристаллов твердых растворов  $KJ-KCl$  от химического состава

Значительный разброс в показателях преломления для одного и того же кристалла твердого раствора  $KCl-NaCl$  и  $KCl-KI$  свидетельствует, с одной стороны, о неравновесности концентрации, что обычно присуще кристаллам твердых растворов, выращенным из расплава и, с другой стороны, о распаде твердых растворов.

Распад твердого раствора  $KI-KCl$  эквимолярного состава хорошо подтверждает фиг. 10, где указано распределение кристаллических зерен данного состава по показателям преломления после 1,5-месячного хранения кристалла в осушенном трансформаторном масле.

Из фиг. 10 видно, что примерно 40% зерен из состава кристалла имеют показатель преломления, соответствующий эквимолярному твердому раствору, и 9% зерен имеют показатель преломления, равный показателю преломления  $KI$ . Следовательно, более тяжелая компонента  $KI$  выпадает в чистом виде при распаде быстрее, чем более легкая  $KCl$ , что мы наблюдали ранее при рентгенографическом исследовании [8] этого кристалла. Показатель преломления



Фиг. 10. Распределение кристаллических зерен эквимолярного твердого раствора  $KJ-KCl$  по показателям преломления.

распадающегося твердого раствора  $KI-KCl$  эквимолярного состава и частично показатель преломления монокристаллов систем  $KCl-NaCl$  и  $KCl-KI$  были измерены нами совместно со студенткой Бейнарович Э. В.

В табл. 1 приводим показатели преломлений, измеренные нами

для монокристаллов щелочно-галогидных солей в видимой области света, и табличные значения, соответствующие D-линии натрия.

Из табл. 1 видно, что чем больше показатель преломления кристалла, тем больше разность значений показателей преломления, измеренных для видимой области света, и табличных  $n_D$ . При этом  $n_{\text{измер.}}$  как правило, ниже, чем  $n_D$ .

Таблица 1

№№ п п	Монокристаллы	$n$ измер. для видимого света	$n_D$	Разность
1	KCl	1,4907	1,4904	+0,0003
2	KBr	1,557	1,559	-0,002
3	NaCl	1,544	1,544	0
4	NaBr	1,631	1,641	-0,010
5	KJ	1,656	1,667	-0,012
6	NaJ (соль)	1,644	1,774	-0,130
7	RbCl	1,494	1,4936	+0,0004

Однако Вуд и Франк [7] наблюдали показатели преломления для CsCl и CsBr в натриевом свете также ниже на 0,0025, чем указано в таблице для натриевого же света.

Энергия решетки (рассчитанная теоретически) для твердых растворов щелочно-галогидных солей, например, систем KCl—KBr, KCl—KI, изменяется аддитивно с изменением состава, уменьшаясь от KCl к KI и KBr, а показатель преломления увеличивается от KCl к KI и KBr с некоторой положительной (система KCl—KBr) или отрицательной (система KCl—KI) неаддитивностью, приближаясь к аддитивной величине в процессе старения.

Следовательно, для кристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей так же, как и для кристаллов чистых солей, показатель преломления уменьшается с возрастанием энергии решетки твердого раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ферми Э. Молекулы и кристаллы, Г.И.И.Л. 1947.
2. Воробьев А. А. ДАН, т. 108, 1, 1956.
3. Герцфельд К. Ф. Теория твердого тела, ОНТИ, 107, 1936.
4. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества. Изд-во Ленинград. госуниверситета, 1949.
5. Hippel A. V. Электрическая прочность щелочно-галогидных кристаллов и влияние на нее образования смешанных кристаллов и посторонних примесей. Z. f. Physik, 88, 358, 1934.
6. Баккий Г. В. Иммерсионный метод. Изд-во Моск. гос. ун-та, 1948.
7. Wood L. I. Frank A. I. Показатель преломления как дополнение к методу рентгеновского анализа кристаллов твердых растворов. Analyt. Chemistr. J. v. 23, 5, 695—699, 1951.
8. Кислина А. Н. Рентгенографическое исследование монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей (настоящий выпуск).