

11. Дуриленко О. Д. О теплоемкости связанной воды.— Там же, 1957, 19, № 5, с. 584—585.
12. Цалок Е. А., Бадеха В. П., Кучерук Д. Д. Влияние размера мембранообразующих частиц из крахмала и пор ацетилцеллюлозной подложки на свойства динамических мембран.— Химия и технология воды, 1982, 4, № 1, с. 10—13.
13. Возный П. А., Чураев Н. В. Осмосотический перенос воды через твердые мембраны.— В кн.: Физика твердого тела. Киев: Наук. думка, 1975, с. 81—85.
14. Ершова Г. Ф., Зорин З. М., Чураев Н. В. Температурная зависимость толщины полимолекулярных адсорбционных пленок воды на поверхности кварца.— Коллоид журн., 1975, 37, № 1, с. 208—210.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила
27.10.82

УДК 537.29

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЯРНУЮ КОНСТАНТУ КЕРРА

В. В. Преждо, Г. В. Тарасова, М. В. Хашина

Большинство имеющихся в литературе данных о молярных константах Керра (mK) получено путем измерений в разбавленных растворах неполярных растворителей. Определенные таким образом mK зависят от природы растворителя [1, 2], что объясняется взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя (эффект растворителя). Для количественной оценки эффекта растворителя был предложен ряд эмпирических уравнений, связывающих mK_p с макроскопическими характеристиками среды — диэлектрической проницаемостью и показателем преломления n .

В работе [1] установлена зависимость mK_p от $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Экстраполирование этой зависимости к $n = 1$ неплохо воспроизводит величины, полученные для газов. Согласно [3], $\frac{mK_p}{mK_{\text{газ}}} \approx \left(\frac{\mu_p}{\mu_{\text{газ}}}\right)^2$ или $\frac{\theta_{2p}}{\theta_{2\text{газ}}} \approx \frac{\mu_p^2}{\mu_{\text{газ}}^2}$, где μ_p , $\mu_{\text{газ}}$ — дипольные моменты, измеренные в растворе и в газовой фазе соот-

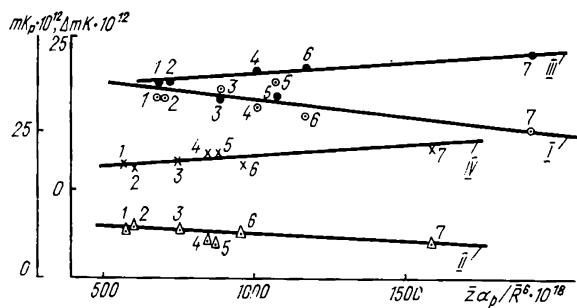


Рис. 1. Зависимость mK_p (I, II) и $\Delta mK = mK_{\text{газ}} - mK_p$ (III, IV) от $\bar{\epsilon}\alpha_p/\bar{R}^6$: I, III — сероуглерод; II, IV — бензол. На рис. 1—4 арабские цифры соответствуют номерам растворителей в табл. 1.

ветственно. Эта зависимость является приближенной, поскольку может быть справедлива лишь для соединений с относительно высоким дипольным членом θ_2 и результирующим μ , лежащим вдоль оси наибольшей поляризуемости, хотя теоретически и обоснована [4].

Однако ни одно из подобных уравнений не учитывает всех факторов, характеризующих неспецифическое влияние растворителя на молекулярные характеристики. Кроме того, с их помощью нельзя изучить зависимость различных типов межмолекулярного взаимодействия от свойств молекул растворителя и структуры раствора.

Существенную роль в определении mK_p играет взаимная ориентация молекул растворенного вещества и растворителя вследствие дисперсионного, диполь—наведенный диполь, и диполь-дипольного взаимо-

действия. Модель парных взаимодействий молекул в растворах в большей мере, чем модель молекулы растворенного вещества, погруженной в непрерывный диэлектрик, соответствует современным представлениям о дискретности структуры окружения молекулы. Поэтому влияние межмолекулярного полевого взаимодействия на mK_p для парных взаимодействий в конденсированных средах интересно было оценить с позиций потенциала Лондона—Дебая—Кеезома (ЛДК) [5]. Такой подход позволяет получить корреляции mK_p с характеристиками молекулярной структуры жидкости и таким образом оценить вклады различных видов полевого взаимодействия в растворах.

Изменение какого-либо свойства в растворе по сравнению с газом пропорционально полной энергии взаимодействия между молекулами компонентов U [6]. Значение U как функции от усредненного по всему объему числа соседей \bar{z} и расстояния между молекулами вещества и растворителя \bar{R} в различных координационных сферах K может быть удовлетворительно оценено потенциалом ЛДК для конденсированных сред:

$$|U| = \left\{ \text{const} \sum_K \left(\frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \right) \left[\frac{3}{2} \frac{I_p I_B}{I_p + I_B} \alpha_p \alpha_B + \mu_p^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_p + \frac{2}{3} \frac{\mu_p^2 \mu_B^2}{KT} \right] \right\}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что для растворов того же вещества в серии одностипных растворителей, для которых const существенно не отличаются, можно ожидать, что

$$\Delta mK = mK_{\text{газ}} - mK_p \sim \sum_K \left(\frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \right) \left[\frac{I_p I_B}{I_p + I_B} \alpha_B \alpha_p + \mu_p^2 \alpha_p + \mu_p^2 \alpha_B + \frac{2\mu_p^2 \mu_B^2}{3KT} \right]. \quad (2)$$

Тогда для одного и того же неполярного вещества ($\mu_B=0$) в серии неполярных растворителей ($\mu_p=0$) с близкими I_p (первыми потенциалами ионизации молекул растворителя) получим

$$\Delta mK \sim c_1 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \alpha_p \quad \left(c_1 = \frac{3}{2} \frac{I_p I_B}{I_p + I_B} \alpha_B \right), \quad (3)$$

а для полярного вещества —

$$\Delta mK \sim c_2 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \alpha_p \quad (c_2 = c_1 + \mu_B^2). \quad (4)$$

В серии полярных растворителей с близкими I_p при $T=\text{const}$ для того же неполярного вещества ($\mu_B=0$)

$$\Delta mK \sim c_1 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \alpha_p + c_3 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \mu_p^2 \quad (c_3 = \alpha_B), \quad (5)$$

а для того же полярного вещества

$$\Delta mK = c_2 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \alpha_p + c_4 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \mu_p^2 \quad \left(c_4 = \alpha_B + \frac{2}{3KT} \mu_B^2 \right). \quad (6)$$

Для серии неполярных веществ ($\mu_B=0$) с близкими I_B в одном и том же полярном растворителе ($\mu_p=\text{const}$)

$$\Delta mK = c_5 \sum \frac{\bar{z}}{\bar{R}^6} \alpha_B \quad \left(c_5 = \frac{3}{2} \frac{I_p I_B}{I_p + I_B} \alpha_p + \mu_p^2 \right). \quad (7)$$

Чтобы проверить закономерности, вытекающие из уравнений (3), (4), (7), нами были рассмотрены имеющиеся в литературе данные по mK [7, 8].

Значения \bar{z} для первой координационной сферы рассчитывали по формуле $\bar{z} = \frac{4/3\pi N_0 \bar{R}^3 - N_0 V_M}{V}$, где V_M — объем молекулы вещества; $\bar{R} = \bar{r}_b + \bar{r}_p$, $r_i = (V/2,52 \cdot 10^{24})^{1/3}$ — радиус сферического объема, приходящегося на одну молекулу в чистой жидкости при 20°; V — молярный объем. Рассчитанные величины $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$ и mK приведены в таблицах.

В сериях неполярных растворителей с близкими I_p в соответствии с уравнениями (3), (4) ΔmK увеличивается, а mK_p уменьшается почти

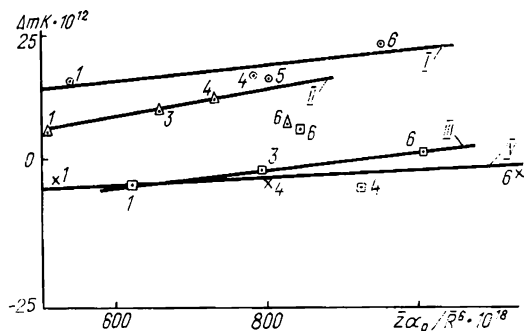
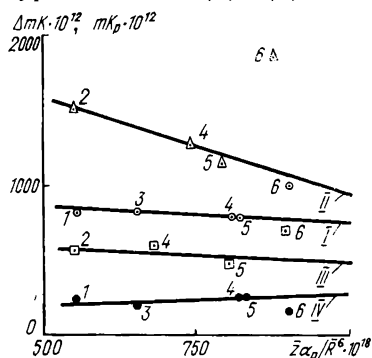


Рис. 2. Зависимость mK_p (I—III) и ΔmK (IV) от $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$: I, IV — нитробензол; II — *o*-динитробензол; III — *m*-динитробензол.

Рис. 3. Зависимость ΔmK от $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$: I — толуол; II — *n*-ксилол; III — хлороформ; IV — диэтиловый эфир.

линейно с увеличением $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$ (рис. 1—4), а в серии неполярных веществ с близкими I_p в одном и том же полярном растворителе C_6H_5Cl ΔmK линейно возрастает с увеличением $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$ (рис. 5).

Влияние неполярных растворителей на mK объясняют тем, что в результате сольватации вокруг молекул растворенного вещества воз-

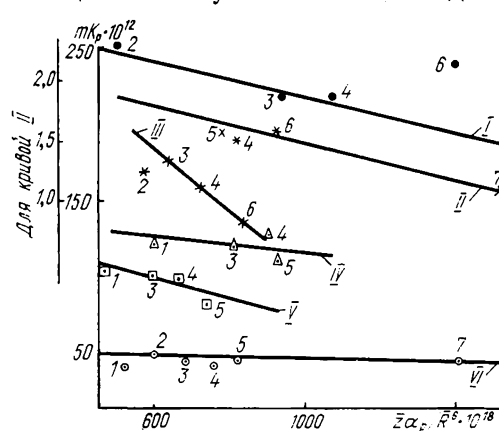
Таблица 1

Молярные константы Керра mK^* и $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$ в неполярных растворителях

Соединение	$mK_{газ} \cdot 10^{12}$	Гептан (1)		Гексан (2)		Циклогексан (3)	
		$mK_p \cdot 10^{12}$	f^{**}	$mK_p \cdot 10^{12}$	f	$mK_p \cdot 10^{12}$	f
$CHCl_3$	-29,41	-25,2	620	—	—	-27,0	790
CCl_4	0,933	—	—	1,3	580	—	—
CS_2	47,4	30,0	680	30,0	701	31,9	890
CH_3CN	363	—	—	259	505	219	935
$(CH_3)_2O$	-8,7	—	—	—	—	-8,1	1170
$(CH_3)_2CO$	99	66,0	625	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2O$	-11,4	-8,94	559	—	—	—	—
C_3H_5N	—	120	605	—	—	119,2	784
$C_6H_5NO_2$	1132	888	549	—	—	920	644
C_6H_6	12,8	8,3	580	8,58	598	8,14	754
$C_6H_5CH_3$	33	18,5	541	—	—	—	—
$C_6H_5NH_2$	—	—	—	—	—	22,2	745
<i>n</i> - $C_6H_4(CH_3)_2$	21,3	15,6	508	—	—	13,7	655
$C_6H_5N(CH_3)_2$	—	—	—	—	—	177	642
<i>o</i> - $C_6H_4(NO_2)_2$	—	—	—	1510	549	—	—
<i>m</i> - $C_6H_4(NO_2)_2$	—	—	—	550	553	—	—
<i>n</i> - C_8H_{18}	8,4	—	—	3,34	407	2,16	566
$C_{10}H_8$	—	40	531	49,4	602	42,3	678
Фенантрен	—	114	465	—	—	114,1	596

* Используются значения mK , полученные в [7]; ** $f = \bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6 \cdot 10^{18}$.

никают оболочки, составленные из молекул растворителя, слабо ориентированных за счет дисперсионного взаимодействия или диполь — наведенный диполь. Это взаимодействие способствует торможению свободного вращения молекул растворенного вещества и в соответствии с ориентационной теорией Ланжевена — Борна [10, 11] затрудняет ориентацию молекул в поле и, следовательно, уменьшает величину mK .



Подчинение mK зависимости, вытекающей из уравнений (3), (4), (7), указывает на объемный характер полевого взаимодействия молекул в растворах и в таких неполярных растворителях, как CCl_4 , CS_2 , C_6H_6 , ставит под сомнение предположения

Рис. 4. Зависимость mK_p от $z\alpha_p/R^6$: I — ацетонитрил; II — тетрахлорметан; III — диметиланилин; IV — пиридин; V — фенантрен; VI — нафталин.

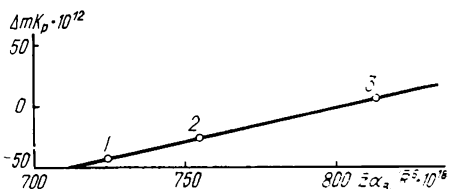


Рис. 5. Зависимость ΔmK неполярных веществ в хлорбензоле от $z\alpha_b/R^6$. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 2.

о существенной роли в разбавленных растворах взаимодействия, вызванного частными диполями или образованием, например, молекулами CCl_4 комплексов с молекулами растворенного вещества.

Объемный характер взаимодействия диполь — наведенный диполь не исключает того, что при больших размерах полярных молекул или

CCl ₄ (4)		Дюксан (5)		Бензол (6)		CS ₂ (7)	
$mK_p \cdot 10^{12}$	f	$mK_p \cdot 10^{12}$	f	$mK_p \cdot 10^{12}$	f	$mK_p \cdot 10^{12}$	f
-24,12	923	-34,39	836	-31,0	1002	—	—
1,5	821	—	—	1,6	921	1,12	1518
27,8	1005	33,2	1070	27,1	1171	24,8	1914
217	1060	—	—	244	1390	—	—
-5,5	1324	—	—	-6,6	1514	—	—
93,0	923	—	—	51,0	1038	—	—
-7,5	792	—	—	-8,5	1132	—	—
128	892	111,5	908	—	—	—	—
880	808	880	814	980	897	—	—
7,0	850	6,57	869	8,10	955	6,3	1586
13,7	780	13,0	801	13,8	950	—	—
12,5	841	51,2	869	17,2	940	—	—
10,6	730	—	—	14,93	827	—	—
158	722	195	774	134,2	807	—	—
1300	745	1160	790	1870	875	—	—
580	677	460	795	685	885	—	—
3,06	634	—	—	—	—	—	—
40,9	762	—	—	45,5	824	45,0	1413
97,6	660	—	—	78,5	735	—	—

при низких температурах, когда вращение затруднено, и при взаимодействии диполь—наведенный диполь одна из возможных ориентаций молекул может стать господствующей, а само взаимодействие локальным. Так, в случае растворителя с ярко выраженной анизотропией поляризуемости и способностью к образованию комплексов переноса заряда, как бензол, с помощью константы Керра можно определить строение такого локального комплекса по методике, предложенной в [12].

Таблица 2

Молярные константы Керра неполярных соединений mK [9] и $\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6$ в полярном растворителе — хлорбензоле

Номер соединения	Соединение	$mK_{\text{газ}} \cdot 10^{12}$	$mK_{\text{р}} \cdot 10^{12}$	$\Delta mK = mK_{\text{газ}} - mK_{\text{р}}$	$\bar{z}\alpha_p/\bar{R}^6 \cdot 10^{18}$
1	CCl ₄	2,0	44,3	-42,3	726
2	C ₆ H ₆	15,6	53,3	-27,7	755
3	CS ₂	52,5	49,3	3,2	814

Выпадение из общей зависимости значений mK нитробензола, *o*- и *m*-динитробензолов (см. рис. 2) и ацетонитрила (см. рис. 4), измеренных в бензоле, подтверждает образование этими соединениями с бензолом комплексов $\pi-\pi^*$ -типа. Вещества-протонодоноры, например хлороформ, образуют с диоксаном комплексы с водородной связью, что также приводит к выпадению значений mK из общей зависимости (см. рис. 3). В этих случаях к внешнему полю ориентируются уже не отдельные молекулы, а комплексы в целом.

Таким образом, при изучении электрооптических характеристик веществ предлагаемый подход позволяет показать роль структурных факторов строения раствора и молекулярных характеристик растворителя.

1. *Molar polarisability. Dependence of apparent molar Kerr constant of infinite dilution on the medium in which they are measured* / R. S. Armstrong, M. Arney, C. G. Le Fevre et al. — J. Chem. Soc., 1958, 80, N 6, p. 1474—1480.
2. *Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул.* — М.: Наука, 1980. — 177 с.
3. *Le Fevre R. J. W., Williams A. J. Molecular polarisability chloroform as a solvent for the determination of molar Kerr constant of solutes.* — Ibid., 1961, 83, N 7, p. 1671—1676.
4. *Buckingham A. D. The Kerr effect in dilute solutions.* — Trans. Faraday Soc., 1956, 52, N 5, p. 611—614.
5. *Hirschfelder J., Curtiss Ch., Rird R. Molecular theory of gasses and liquids.* — New York, 1954. — 988 p.
6. *Луцкий А. Е., Врагова С. Н. Межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие в растворах.* — Журн. физ. химии, 1975, 49, № 11, с. 2869—2873.
7. *Верещагин А. Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул: Справочник.* — М.: Наука, 1982. — 250 с.
8. *Calderbank K. E., Le Fevre R. J. W., Ritchie G. L. D. Molar polarisability, the dipole moments and molar Kerr constant of the dinitrobenzenes.* — J. Chem. Soc. B, 1968, 90, N 2, p. 503—507.
9. *Le Fevre R. J. W., Williams A. J. Molecular polarisability chlorobenzene as a solvent for the determination of molar Kerr constant of solutes.* — Ibid., 1964, 86, N 4, p. 562—565.
10. *Langevin P. Sur les birefringences electrique et magnetique.* — Le Radium, 1970, 7, N 2, p. 249—260.
11. *Born M. I. Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper flüssigkeiten.* — Ann. Physik, 1918, 55, N 1, S. 177—240.
12. *Le Fevre R. J. W. Molecular refractivity and polarisability.* — Adv. Phys. Chem., 1965, 3, N 1, p. 1—90.

Харьковский
политехнический институт

Поступила
12.04.82