АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том X 1964 Вып. 2

УДК 534.22 : 532.77

СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ФОРМАМИДЕ

И. Г. Михайлов, М. В. Розина, В. А. Шутилов

Оптическим дифракционным методом на частоте 4 *мггц* выполнены измерения скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости растворов солей KCl, NaCl, CsCl, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ в формамиде — ионизирующем растворителе, характеризующимся высокой диэлектрической постоянной, но не обладающим аномальными свойствами воды. Скорость звука в чистом формамиде, измеренная в диапазоне температур 5—60°, в отличие от воды, линейно убывает с температурой. Концентрационные же зависимости сжимаемости разбавленных формамидных и водных растворов электролитов имеют сходный характер. В формамидном растворе CsCl обнаружено возрастание сжимаемости с концентрацией, чего не наблюдалось в исследованных водных растворах электролитов.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию сжимаемостей водных растворов сильных электролитов. В разбавленных водных растворах электролитов наблюдается значительное убывание сжимаемости с концентрацией, указывающее на сильное взаимодействие растворенных ионов с молекулами воды (взаимодействие между самими ионами в разбавленных растворах невелико). При этом в случае водных растворов уменьшение сжимаемости может быть обусловлено двумя факторами. Помимо гидратации ионов, которая должна иметь место в любом ионизирующем растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью (сольватация), в воде возможна специфическая перестройка структуры как в гидратной оболочке иона, так и в его «дальнем» поле. Таким образом, изменение сжимаемости в разбавленных водных растворах электролитов представляет собой некоторый суммарный эффект, что затрудняет интерпретацию концентрационной зависимости сжимаемости и вызывает сомнение в возможности судить по этой зависимости о проявлении специфических свойств воды.

В этой связи представляется интересным исследовать концентрационную зависимость адиабатической сжимаемости разбавленных растворов сильных электролитов в таком растворителе, который бы в отличие от воды представлял собой «нормальную» жидкость, но имел бы такую же высокую диэлектрическую постоянную. В качестве такого растворителя был использован формамид (амид муравьиной кислоты) $HCONH_2$, диэлектрическая постоянная которого ε по разным данным имеет величину от 90 до 105. Сравнением емкости конденсатора, заполненного водой и формамидом для использованного нами химически чистого формамида, было получено значение $\varepsilon = 94 \pm 2$.

В табл. 1 в сопоставлении со свойствами воды приведены некоторые другие физические свойства формамида, частично заимствованные из литературы [1], частично полученные при наших измерениях. Как видно из этой таблицы, формамид, помимо диэлектрической постоянной, обладает рядом свойств, близких к свойствам воды. Он представляет собой маловязкую прозрачную жидкость, удобную для измерений скорости ультразвука наиболее точным оптическим методом. Наконец, амид муравьиной

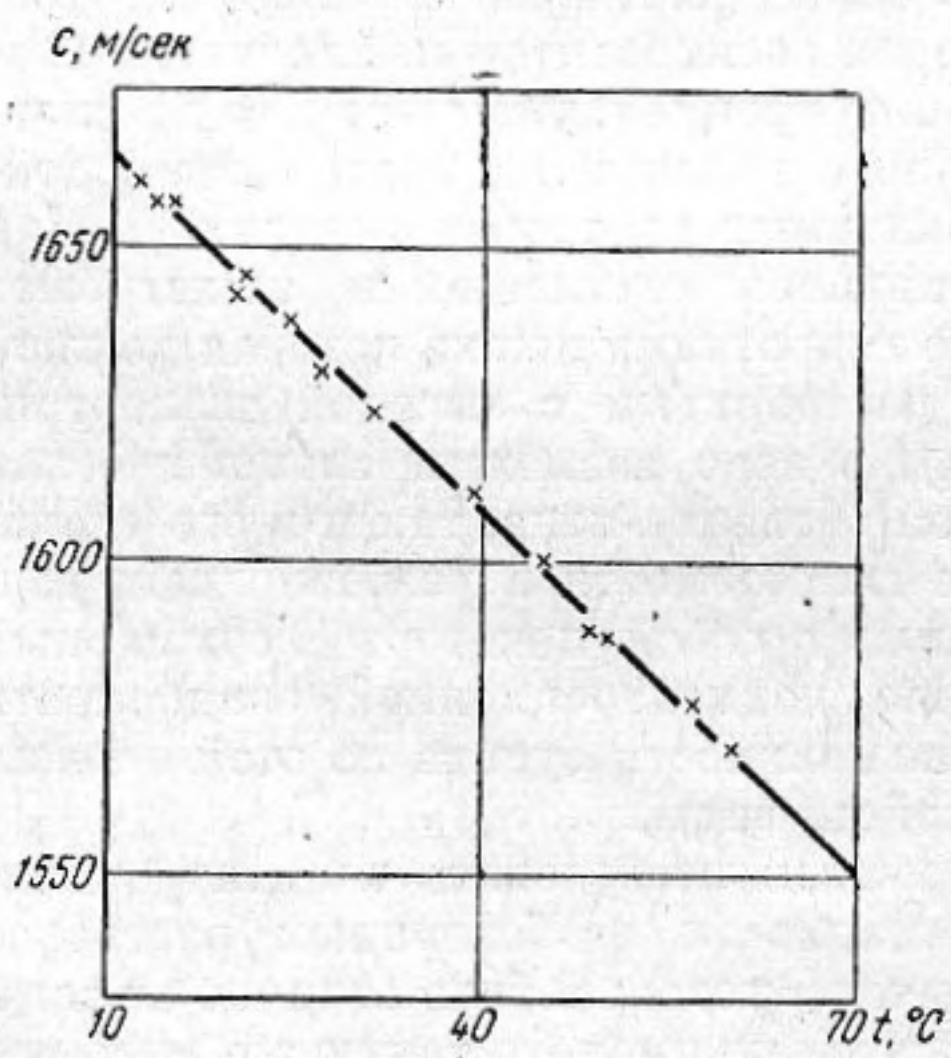
Таблица 1

Физические свойства	Формамид	Вода
Диэлектрическая постоянная ε	94 (105) *	81
Плотность ρ, *г/см*^{3}	1,143	0,993
Скорость звука c, *м/сек*	1680	1480
Адиабатическая сжимаемость $\beta_{ад}$, *см*^{2} *дин*$^{-1}$	$35 \cdot 10^{-12}$	$45 \cdot 10^{-12}$
Вязкость η, сантипуаз	3,76	1,14
Показатель преломления n_D*	1,448	1,333
Удельная электропроводность (чистых жидкостей, перегн. в воздухе) σ, *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Температура кипения *	210° C	100° C
Температура замерзания *	2,55° C	0° C

* По данным монографии [1]

кислоты является хорошим ионизирующим растворителем, в котором растворяются ряд хлоридов и многие нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов, т. е. те соли, сжимаемость водных растворов которых особенно подробно исследована.

Были измерены скорость звука c, плотность ρ и адиабатические сжимаемости $\beta_{ад}$ формамидных растворов солей NaCl, KCl, CsCl, $NaNO_3$ и $Pb(NO_3)_2$ в диапазоне концентраций от 0,02 *моль/кг* до 0,8 *моль/кг* или до концентраций, соответствующих предельной растворимости данной соли в формамиде. Измерение скорости ультразвука производилось оптическим дифракционным методом на установке, аналогичной описанной в работе [2], при частоте ультразвука 4 *мггц*. Точность измерений скорости составляла ~0,05%.



Фиг. 1

На фиг. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости скорости ультразвука в чистом формамиде в диапазоне температур 5—60°. Как видно из этого графика, в формамиде, подобно другим «нормальным» жидкостям, скорость звука линейно убывает с температурой.

На фиг. 2 приведены результаты измерения скорости ультразвука c в формамидных растворах указанных выше солей для различных концентраций C при температуре 20°. На этой же фигуре для сравнения показаны пунктирными линиями наклоны концентрационной зависимости скорости звука для растворов соответственных солей в воде [3]. Данных для CsCl в литературе нет, поэтому, наряду с измерениями в формамидных растворах, были выполнены измерения скорости в водных растворах CsCl. Абсолютные значения результатов этих измерений при 20° приведены в табл. 2.

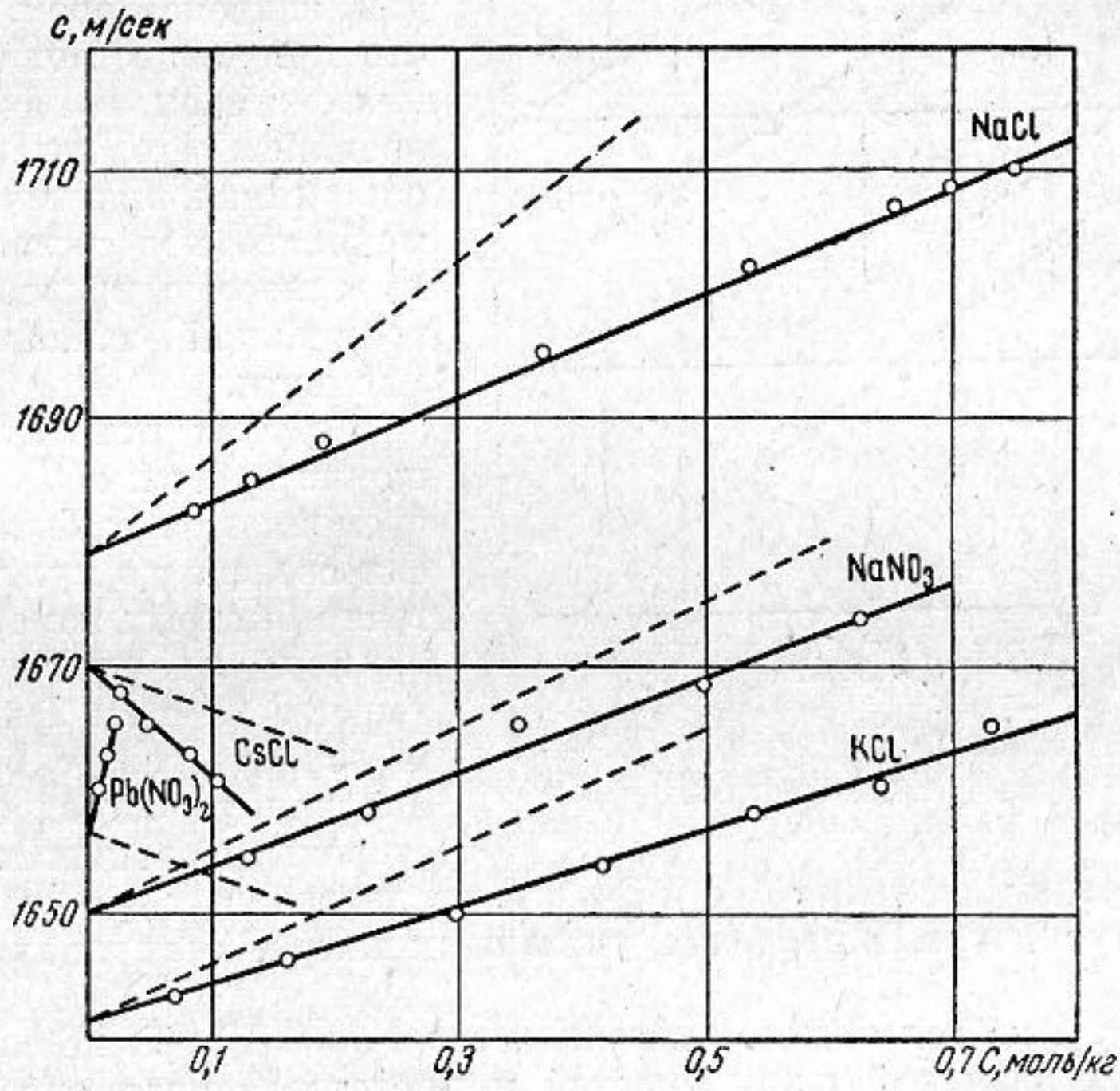
Как видно из фиг. 2, зависимость скорости от концентрации для растворов обоих типов имеет сходный характер, отличие заключается лишь в том, что прямые $c(C)$ для водных растворов располагаются несколько выше. Как в формамидном, так и в водном растворе CsCl наблюдается убывание скорости с концентрацией, что имеет место и в водном растворе

Таблица 2

Водные растворы CsCl (20° C)

C, моль/кг	0,05	0,07	0,11	0,18	0,25	0,30
c, м/сек	1495	1493	1492	1490	1489	1487
$\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, *см²/дин*	44,60	44,57	44,39	44,06	43,74	43,61

$Pb(NO_3)_2$. Скорость же звука в формамидном растворе $Pb(NO_3)_2$ растет с концентрацией. К сожалению, растворимость этой соли в формамиде мала, и прямая $c(C)$ для нее построена по четырем близким точкам, для которых не исключена ошибка в определении истинной концентрации. Однако знак наклона прямой является достоверным.



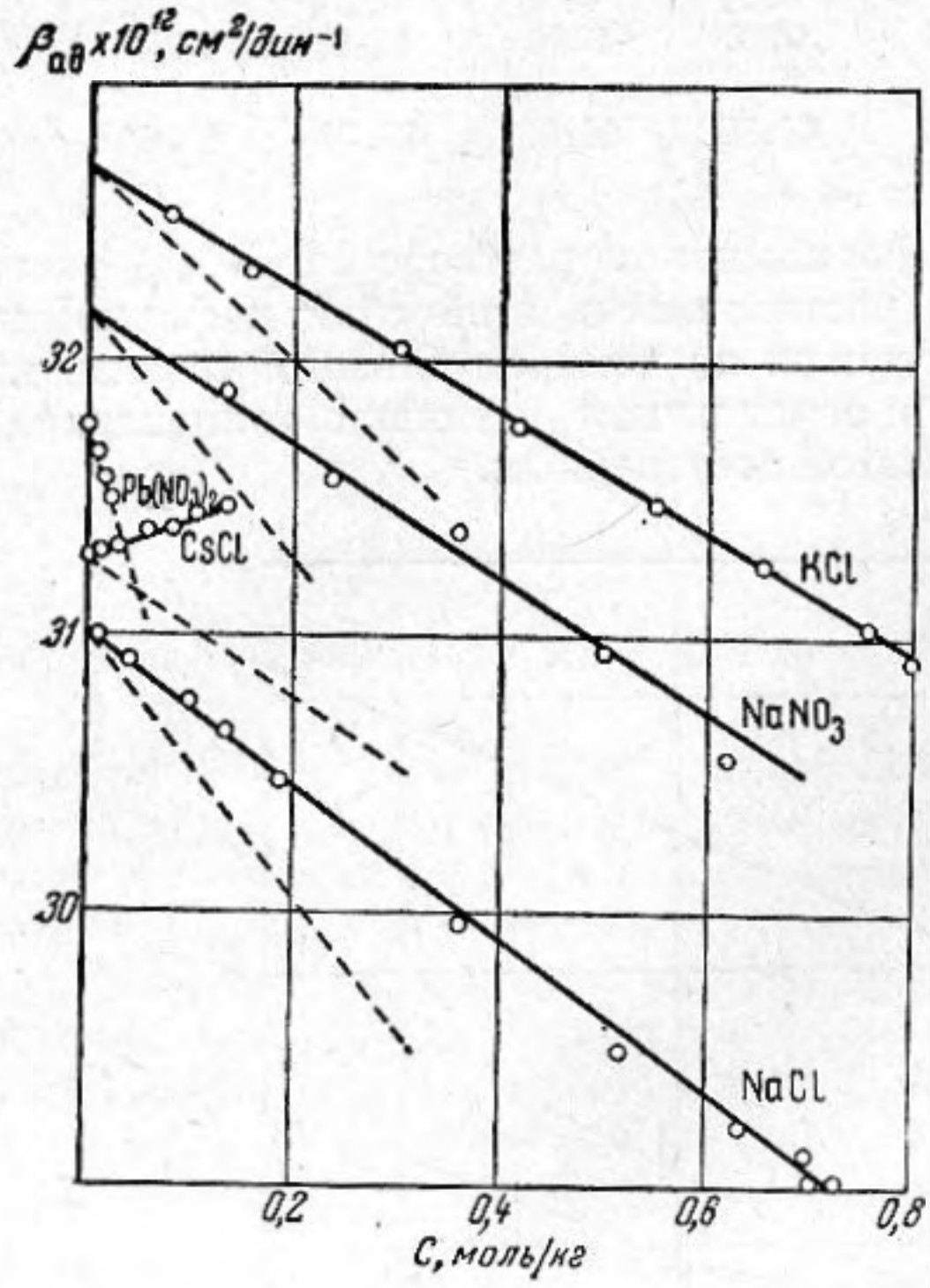
Фиг. 2

На фиг. 3 представлены значения адиабатических сжимаемостей исследованных формамидных растворов, рассчитанные по данным непосредственных измерений скорости звука и плотности по формуле $\beta_{ад} = 1 / \rho c^2$ для 20°. Пунктирные линии, как и на фиг. 2, относятся к соответственным водным растворам.

Следует отметить, что исследование формамидных растворов сопряжено с известными трудностями, обусловленными тем, что формамид сильно гигроскопичен и может разлагаться при ярком освещении. Ввиду этого принимались меры против попадания влаги; измерение скорости звука проводилось в слабом свете желтой линии ртути. Химический анализ формамида после опытов не обнаруживал продуктов разложения. Со временем плотность формамида несколько росла, уменьшалась сжимаемость и изменялась скорость звука, что отражено на графиках фиг. 2 и 3, где прямые $c(C)$ и $\beta_{ад}(C)$ пересекаются с осью ординат в разных точках.

Все эти изменения не оказывали, однако, заметного влияния на исследуемую концентрационную зависимость адиабатической сжимаемости формамидных растворов. При повторных измерениях скорости и сжимаемости тех же растворов, приготовленных на формамиде с изменившимися свойствами, были получены соответственно новые абсолютные значения

измеряемых величин, наклон же прямых $c(C)$ и $\beta_{ад}(C)$ не изменялся, т. е. со временем эти прямые испытывали лишь параллельное смещение. При исследованиях же растворов одной соли заметных изменений не происходило, о чем свидетельствовало совпадение результатов контрольных измерений, производившихся после снятия полной концентрационной зависимости, с данными первоначальных измерений.



Фиг. 3

Осуществлялся также контроль диэлектрической постоянной формамида путем измерения резонансной частоты контура с заполненным формамидом конденсатором. Оказалось, что при существенном изменении сжимаемости формамида со временем, его диэлектрическая постоянная практически не изменялась, что согласуется с неизменностью наклонов концентрационной зависимости сжимаемости.

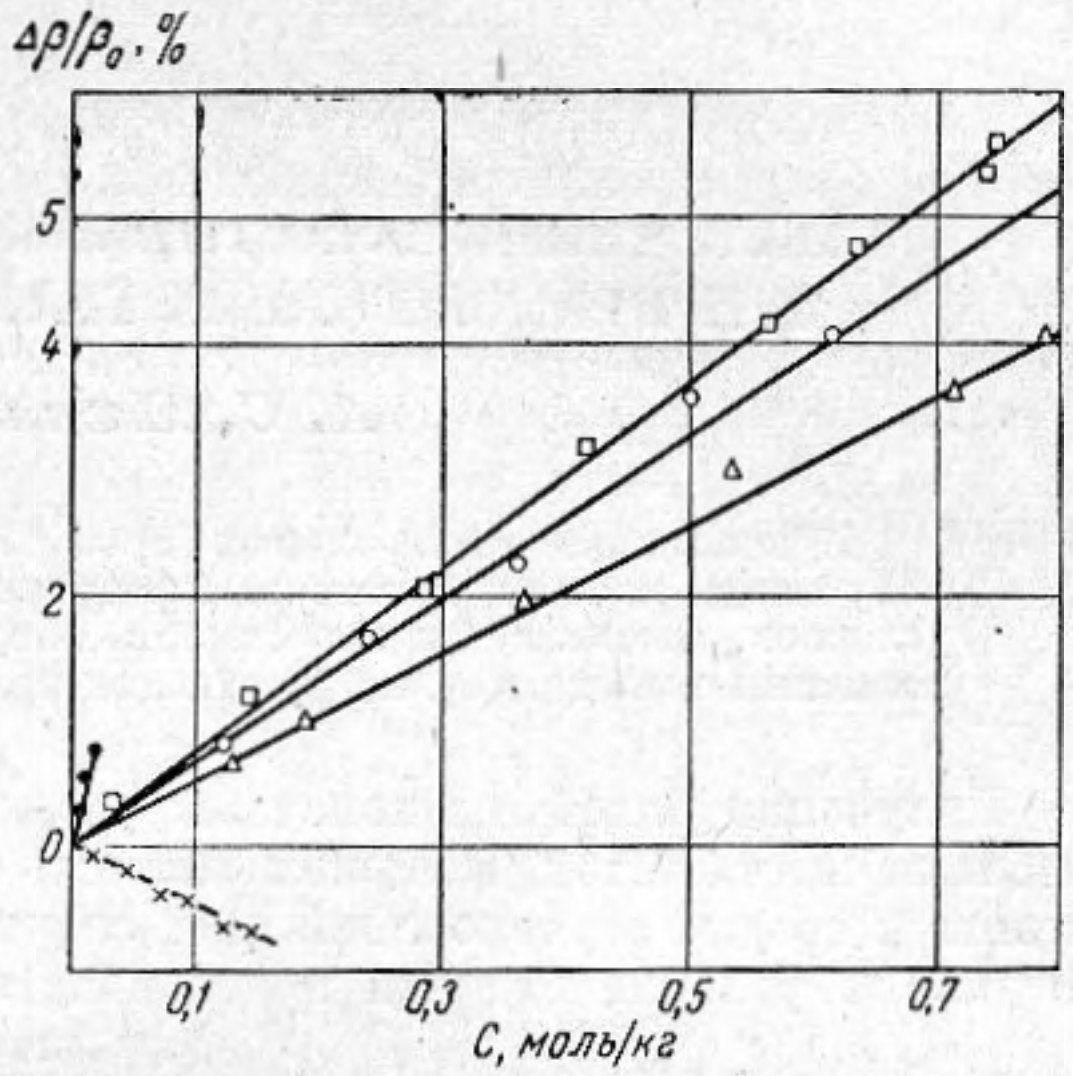
Следует отметить, что смещение кривых $c(C)$ и $\beta_{ад}(C)$ во времени может быть практически сведено до нуля при достаточно быстрых измерениях (например, за одни-двое суток), так что на фиг. 2 и 3 эти прямые разделены, с одной стороны, для удобства, а с другой стороны, для иллюстрации того, что абсолютные значения c, ρ и $\beta_{ад}$ для исследованных формамидных растворов могут лежать в пределах, указанных на графиках и даже несколько бо́льших.

На фиг. 4 по оси ординат отложена величина $\Delta\beta / \beta_0$, не зависящая от абсолютных значений сжимаемостей и представляющая отношение разности $\Delta\beta \equiv \beta_0 - \beta$ сжимаемостей чистого растворителя и раствора к сжимаемости растворителя. Таким образом, величина $\Delta\beta / \beta_0$ является относительной мерой влияния растворенных ионов на сжимаемость формамида.

Сравнение результатов измерения сжимаемости разбавленных формамидных растворов сильных электролитов с данными для водных растворов того же типа показывает, что в формамиде, обладающем «нормальными» свойствами по сравнению с водой, влияние растворенных ионов на сжимаемость так же велико, как и в воде. Таким образом, определяющим фактором в изменении адиабатической сжимаемости растворов обоих типов — формамидных и водных, по-видимому, является сольватация * (гидратация) ионов. Во всяком случае, на основании одной только концентрационной зависимости сжимаемости водных растворов, очевидно, никаких определенных суждений об особенностях структуры воды сделать нельзя, так как в различных по своим структурным свойствам раствори-

* Под сольватацией ионов в данном случае можно понимать или образование стабильных комплексов, или комплексов, в которых происходит обмен молекулами растворителя, или в соответствии с выводами Самойлова [4] относительно механизма гидратации ионов в водных растворах, представлять сольватацию, как затормаживающее (ускоряющее в случае «отрицательной» сольватации) действие ионов на трансляционное движение молекул растворителя. В сжимаемости растворов динамика сольватной оболочки не проявляется.

телях, обладающих одинаково высокой диэлектрической постоянной, наблюдаются сходные эффекты. Правда, несколько больший наклон прямых $\beta_{ад}(C)$ для случая водных растворов одновалентных солей можно отнести к проявлению особенностей структуры воды. Однако представляется более естественным приписать это различие большей рыхлости сольватных образований в формамиде, молекулы которого имеют более сложную структуру, большие размеры и меньшее координационное число, что ассоциируется и с меньшими числами сольватации, формально вычислявшимися для формамидных и водных растворов. В связи с этим в поведении растворов электролитов в формамиде и в воде имеются и некоторые более существенные различия, в частности, отмечавшееся выше различие в изменении скорости звука с концентрацией в водных и формамидных растворах $Pb(NO_3)_2$. Наряду с убыванием скорости звука с концентрацией, что имеет место и в водных растворах CsCl, сжимаемость формамидного раствора CsCl возрастает, чего в исследованных водных растворах электролитов, по-видимому, не наблюдалось. Однако особенность поведения раствора CsCl в формамиде в известной мере согласуется с особенностью поведения водного раствора CsCl в отношении его вязкости [4] и скорости. В этой связи эффект увеличения сжимаемости раствора CsCl в формамиде может быть прокомментирован следующим образом. Как следует из многочисленных экспериментальных данных по сжимаемости водных растворов электролитов, и, как можно заметить по пунктирным прямым на фиг. 3, наклон прямых $\beta_{ад}(C)$ для солей с одинаковыми анионами и, в частности, для растворов хлоридов щелочных металлов, убывает с ростом атомного веса катиона (тот же эффект наблюдается и в формамидных растворах, см. фиг. 3). В разбавленных водных растворах это, очевидно, соответствует уменьшению степени гидратации катиона, что в растворах CsCl приводит к уменьшению вязкости с концентрацией и убыванию скорости звука. По-видимому, эффект отрицательной сольватации анионов в формамидных растворах сильнее, чем в водных, а эффект положительной сольватации катионов слабее, так что в растворе CsCl он уже не компенсирует разрыхляющего действия аниона Cl^-, что проявляется в возрастании сжимаемости этого раствора.



Фиг. 4

Авторы выражают благодарность Ю. П. Сырникову за обсуждение работы и Е. М. Кузнецовой за проведение контрольных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вейсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туис. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
2. И. Г. Михайлов, В. А. Шутилов. Скорость звука и сжимаемость водных растворов неорганических кислот. Вестн. ЛГУ, 1956, 16, 3, 16—28.
3. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина, Г. Н. Феофанов. Скорость звука и сжимаемость водных растворов сильных электролитов. Вестн. ЛГУ, 1957, 22, 4, 25—42.
4. О. Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 29 мая 1963 г.