

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. МИХАЙЛОВ и А. М. НИЖИН

**СКОРОСТЬ ЗВУКА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНСТАНТА РАМА РАО**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 VII 1947)

Недавно Рама Рао опубликовал ряд статей (1), в которых он сообщает о новой, аддитивной молекулярной константе. Эта константа вычисляется из уравнения

$$C^2 \cdot \frac{M}{d} = R, \quad (1)$$

где C — скорость звука в жидкостях при некоторой температуре, d — плотность при той же температуре, M — молекулярный вес и R — константа, не зависящая от температуры и характерная для данной жидкости. Было установлено также, что константа R , подобно параксору и молекулярной рефракции, обладает аддитивными свойствами, т. е. является простой суммой инкрементов атомов и связей. При переходе от одного члена какого-либо гомологического ряда к следующему константа R возрастает приблизительно на одну и ту же величину. Согласно Р. Рао, среднее значение приращения R на каждую группу CH_2 , вычисленное из измерений в рядах парафинов и простых спиртов, равно 195 единицам. Отсюда легко вычислить атомные инкременты для С, Н и О.

Р. Лагеманн и И. Корри (2) указали, что удобнее пользоваться не атомными инкрементами, а инкрементами связей (табл. I).

Эти инкременты вычисляются обычно из измерений жидкостей с наиболее простыми молекулами. При исследовании более сложных молекул получающиеся депрессии и экзальтации константы R можно приписать влиянию конститутивных факторов. Физическое объяснение эмпирического уравнения (1) представляет большие трудности. Оставляя, однако, в стороне эти трудности, можно поставить вопрос о возможности применения новой аддитивной константы для изучения структуры молекул. Здесь мы приводим первые результаты исследований, предпринятых с этой целью.

Скорость звука измерялась нами ультразвуковым интерферометром при частоте 2892 kHz. Плотность жидкостей измерялась обычным весовым методом с помощью пикнометра. Точность измерения констан-

Таблица 1

Тип связи	Инкременты связей	Тип связи	Инкременты связей
C—C	4,25	C=O	186
C—H	95,2	C—C	230
C—O	34,5	C—Br	247
O—H	99,0	C—J	305
C=C	129		

ты R равна 0,1—0,2% или 1—2 единицы. Исследуемые жидкости в случае необходимости подвергались специальной очистке.

Результаты наших измерений приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

№№ п.п.	Вещество	Плотность d_4^{20}	Скорость звука в м/сек. $t=20^\circ\text{C}$	R изм.	R выч. по Лагеманну	MD молярная рефракция
1	<i>n</i> -пропанол ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)	0,8060	1221	795	808,4	—
2	<i>n</i> -бутанол ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)	0,8106	1256	985		
3	<i>i</i> -бутанол	0,8059	1206	977	1003,0	—
4	Триметилкарбинол	0,7979	1177	979		
5	<i>n</i> -гексанол ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$)	0,8210	1318	1362		
6	Диметилпропилкарбинол	0,8110	1218	1341	1392,3	31,43
7	Диметилизопропилкарбинол	0,8278	1251	1331		
8	Метилдиэтилкарбинол	0,8169	1269	1338		
9	Метилизобутилкарбинол	0,8115	1231	1350		
10	Этилпропилкарбинол	0,8234	1271	1342		
11	<i>n</i> -октанол ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$)	0,830	1361	1740		1785,8

В табл. 2 даны значения скорости звука и константы R для некоторых простых спиртов и их изомеров. Из этой таблицы видно, что у изомеров спиртов константа R претерпевает значительную депрессию по отношению к соответственным нормальным спиртам. В последнем столбце этой таблицы даны значения молярной рефракции изомеров гексанола, измеренной нами на рефрактометре Пульфриха (D —линия натрия). Из результатов этих измерений видно, что молярная рефракция также претерпевает значительную депрессию, т. е. наблюдается параллелизм в изменении MD и R при переходе от нормальных спиртов к их изомерам*.

Депрессия молекулярной рефракции, как известно, объясняется увеличением внутримолекулярной поляризации в молекулах с более компактной упаковкой атомов, что снижает общую поляризуемость молекул.

Повидимому, параллельно с этим явлением происходит значительное уменьшение междумолекулярных сил сцепления, что и является причиной уменьшения скорости звука в изомерах.

В табл. 2 обращает внимание значительное расхождение между измеренными нами значениями R и вычисленными по Лагеманну. Рама Рао и Лагеманн при вычислении инкрементов пользовались значениями скорости звука, измеренными Партасарати⁽³⁾. К сожалению, измерения этого автора сделаны с большими ошибками, на что уже обращалось внимание⁽⁴⁾ **.

* Молярная рефракция для *n*-гексанола, вычисленная по числам Эйзенлора, равна 31,44.

** Ниже даны для сравнения скорости звука в некоторых органических жидкостях, измеренные различными авторами.

Вещество	Скорость звука в м/сек.			
	Schaaffs ⁽²⁾ , t в $^\circ\text{C}$	Freyer, Hubbard, Andrews ⁽⁴⁾ , t в $^\circ\text{C}$	Parthasarathy ⁽³⁾ , t в $^\circ\text{C}$	Михайлов и Нижин, t в $^\circ\text{C}$
Пентан	1020 (20°)	—	1052 (18°)	1024 (20°)
Хлорбензол	1287 (20°)	—	1302 (±3°)	1287 (20°)
Анилин	—	1659 (20°)	1632 (±3°)	1659 (20°)
Ацетон	—	1190 (±0°)	1203 (22,5°)	1190 (20°)
<i>n</i> -гексанол	1322 (±0,6°)	—	—	1318 (20°)

Таблица 3

ЛАН п.п.	Вещество	Формула	Плотность d_4^{20}	Скорость звука в м/сек. $v_{20^\circ\text{C}}$	R изм.	R (CH ₂) изм.	R выч. по Лагеманну
1	Кориичный спирт	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1,072	1600	1470	—	1527
2	Метилстирилкарбинол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1,113	1487	1669	181	1722
3	Этилстирилкарбинол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	1,010	1331	1852	183	1917
4	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	1,022	1659	1075	—	—
5	Этиланилин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$	0,965	1505	1437	2 × 181	—
6	Диэтиланилин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,933	1470	1816	2 × 189	—
7	Длизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	0,758	1158	1619	—	1677
8	Триизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0,759	1206	2359	4 × 185	2456
9	Тетраизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	0,7907	1281	5074	4 × 178	3235
10	Пентаизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_9)_5$	0,8181	1334	3766	4 × 173	4013

Из наших результатов следует, что среднее значение гомологической разности для нормальных спиртов равно 189 единиц, а не 195, как это дано Рама Рао.

В табл. 3 даны результаты измерений скорости звука и константы R в гомологических рядах некоторых жидкостей с молекулами более сложного строения. В гомологах коричневого спирта (табл. 3, №№ 1, 2, 3) и анилина (№№ 4, 5, 6) гомологическая разность имеет значение 181—189 единиц.

В полимерах изобутилена (№№ 7, 8, 9, 10) при переходе от димера к пентамеру гомологическая разность (рассчитанная на одну группу CH_2) изменяется от 185 до 173 единиц.

Таким образом, мы видим, что по мере усложнения молекул изменяющаяся гомологическая разность уменьшается.

Если же при вычислении константы R сложных молекул принять гомологическую разность равной 190, то измеренные константы будут иметь значительную депрессию. Эту депрессию можно приписать влиянию конститутивных факторов (кольцевые структуры, сопряженные двойные связи и т. д.). Однако прежде чем делать попытки установить степень влияния отдельных структурных факторов на константу R , необходимо произвести специальные исследования, на основании которых произвести более точные вычисления инкрементов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф. Б. Н. Долгову за интерес к работе и за оказанное им содействие при проведении этих исследований. Кроме того, выражаем благодарность М. А. Хохловкину, любезно предоставившему нам полимеры изобутилена из коллекции акад. С. В. Лебеева.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступило
16 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Rama Rao, Ind. J. of Phys., **14**, 109 (1940); J. of Chem. Phys., **9**, 682 (1941); **14**, 699 (1946). ² R. T. Lagemann and I. E. Corry, J. of Chem. Phys., **10**, 759 (1942); R. T. Lagemann and W. S. Dunbar, *ibid.*, **49**, No. 5 (1945). ³ S. Parthasarathy, Proc. Ind. Acad. Sci., A **2**, 497 (1935); A **3**, 285, 482, 516 (1936); A **4** 213 (1936). ⁴ W. Schaaffs, Z. f. Phys., **114**, 251 (1939). ⁵ W. Schaaffs, *ibid.*, **114**, 110 (1939); **105**, 658 (1937). ⁶ E. B. Freyer, S. C. Hubbard and D. H. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **51**, 729 (1929).