

новые числа в материале линзы и среде. Учитывая, что $AQ = R(1 - \cos \beta)$, $EF = f = R(1 + N)$, $N = k_1/k$ и используя формулы (2) и (3), получим

$$\frac{\Delta}{kR} = -(1 + N \cos \beta) + \sqrt{1 + 2N \cos \beta + N^2}.$$

Как видно из этого выражения, фазовая aberrация возрастает с ростом kR и N . Для определения возможности замены эллиптической поверхности на круговую можно воспользоваться критерием Рэлея с ограничениями, о которых говорилось в работе [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Розенберг. Расчет усиления звуковых цилиндрических фокусирующих систем. Акуст. ж., 1955, 1, 1, 70—77.
2. И. Н. Каневский. Функции распределения амплитуды цилиндрических линз и рефлектора. Акуст. ж., 1966, 12, 1, 39—45.
3. И. Н. Каневский, Л. Д. Розенберг. Цилиндрические фокусирующие системы с неравномерным распределением амплитуды. Акуст. ж., 1963, 9, 4, 418—423.

Государственный н.-и. и проектный
институт редкометаллической промышленности
Москва

Поступило в редакцию
23 марта 1964 г.

УДК 534.22:541.135.

СКОРОСТЬ ЗВУКА И АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ ДВУХ-ОДНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МЕТАНОЛЕ

А. С. Каурова, Г. П. Рощина

В настоящей работе поставлена задача исследовать скорость распространения ультразвука, плотность и адиабатическую сжимаемость растворов $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ в метаноле. Размеры катионов вышеуказанных электролитов возрастают от Mg^{2+} к Ca^{2+} и Zn^{2+} , а следовательно, поляризующая способность их падает в этом же направлении.

Согласно литературным данным [1], растворы $MgCl_2$ в метаноле можно отнести к растворам сильных электролитов. В растворах $ZnCl_2$ в метаноле [2] при больших концентрациях возможно образование не только ионных пар и нейтральных молекул, но и комплексных ионов типа: $ZnCl^+$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$. Как следует из работы [2] $CaCl_2$ в метаноле диссоциирован заметно сильнее чем $ZnCl_2$. На кривых электропроводности растворов $CaCl_2$ нет перегибов, указывающих на образование недиссоциированных молекул и комплексных ионов и в спектрах комбинационного рассеяния нет линий, которые обычно приписывают комплексным ионам.

Скорость ультразвука измерялась ультразвуковым интерферометром при частоте 4 мГц. Плотность измерялась методом флотационного равновесия [3]. Соли марки «чда» и «хч» очищались многократной перекристаллизацией и обезвоживались прокаливанием. Метанол после высушивания окисью кальция подвергался фракционной перегонке.

Для всех исследованных растворов скорость ультразвука падает с ростом температуры по линейному закону. Как видно из фиг. 1, на которой изображены изотермы скорости ультразвука при $t = 25^\circ$ малые катионы, обладающие наибольшей поляризующей способностью, как например, Mg^{2+} вызывают наиболее резкое изменение скорости ультразвука, наименьшее влияние оказывают катионы Zn^{2+} .

Температурная зависимость сжимаемости в исследованном интервале температур описывается экспоненциальной формулой, вытекающей из дырочной теории Френкеля [4]

$$\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right), \quad (1)$$

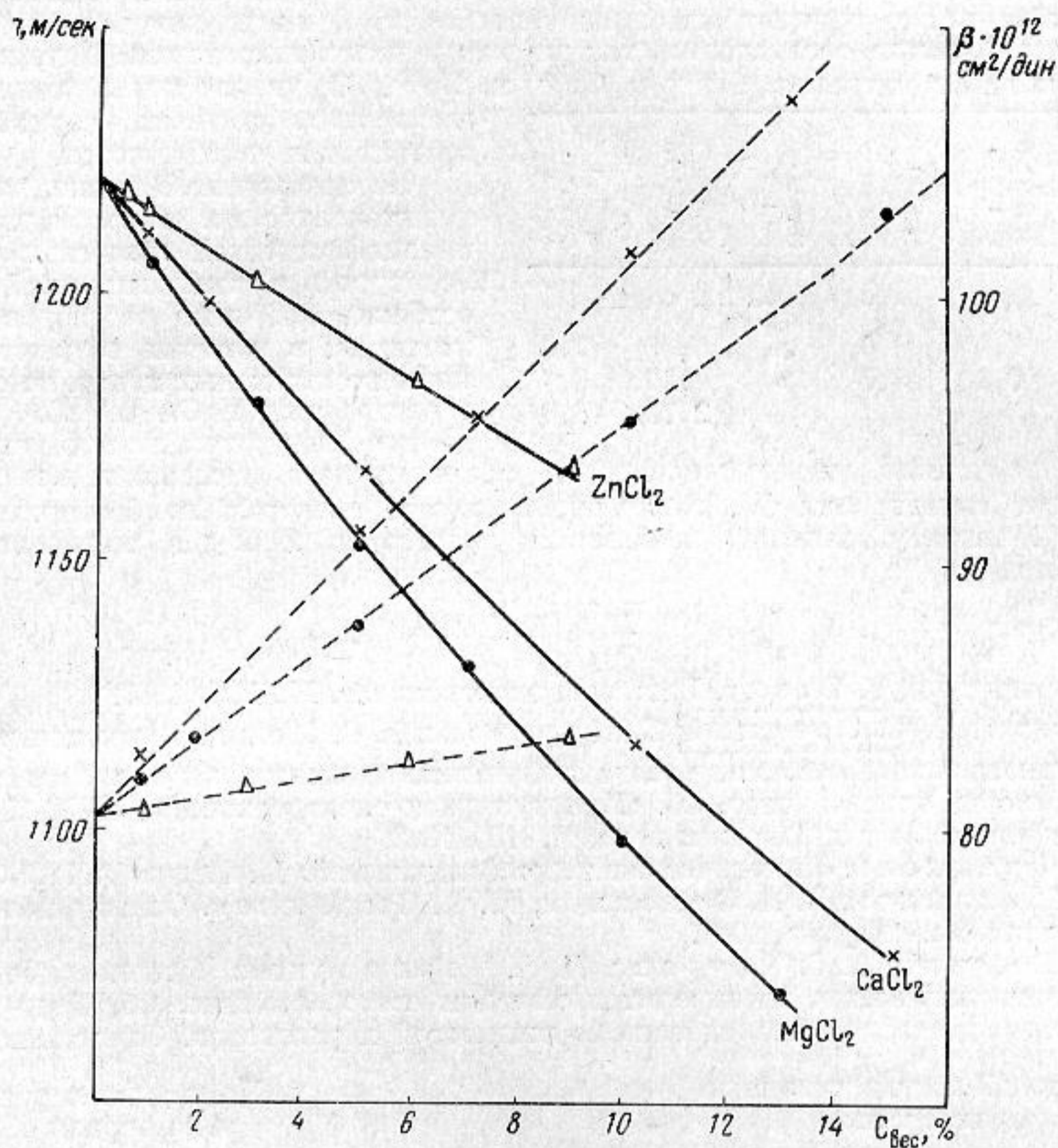
где W — энергия образования дырки.

Изотермы адиабатической сжимаемости для всех исследованных систем при $t = 25^\circ$ изображены на той же фиг. 1. Адиабатическая сжимаемость во всех случаях падает с увеличением концентрации электролита. При этом на изотермах наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от аддитивности. Как и следовало ожидать, малые катионы с большой поляризующей способностью как Mg^{2+} вызывают наибольшее уменьшение сжимаемости раствора. Изотермы располагаются тем выше, чем меньше поляризующая способность катионов, т. е. в порядке $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+}$.

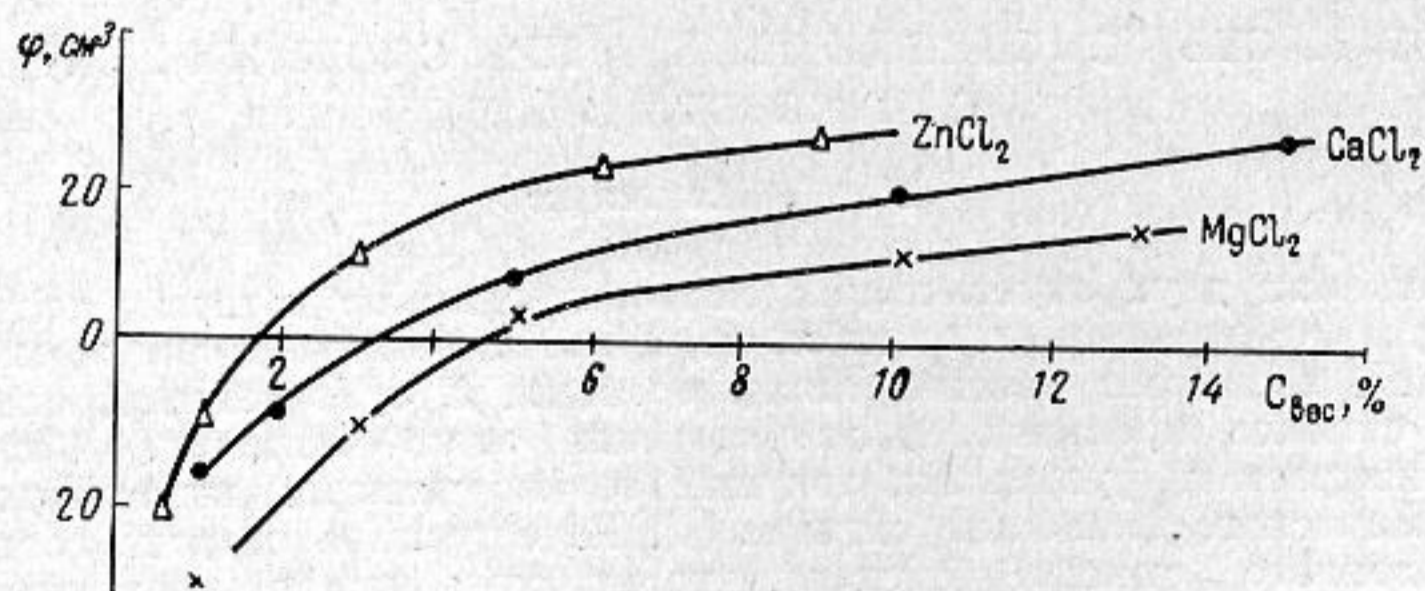
Из данных по плотности нами были рассчитаны кажущиеся молярные объемы всех растворенных веществ по формуле

$$\varphi = \frac{M}{\rho} - \frac{m_0}{n} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho\rho_0}, \quad (2)$$

где M — молекулярный вес растворенного вещества, ρ_0 — плотность растворителя, ρ — плотность раствора, m_0 — вес растворителя в граммах, n — число молей раство-



Фиг. 1



Фиг. 2

ренного вещества. Изотермы кажущихся молярных объемов представлены на фиг. 2, из которой видно, что наибольшее сжатие наблюдается в растворах $MgCl_2$ в метаноле, несколько меньшее в растворах $CaCl_2$ и еще меньшее в растворах $ZnCl_2$ в метаноле. Наблюдается полная корреляция в относительном расположении изотерм φ и β .

Из данных по плотности и сжимаемости нами рассчитаны числа сольватации по формуле [5]:

$$Z = \frac{\rho - \rho_0 \frac{\beta}{\beta_0} - c}{c} \cdot \frac{M}{M_0}, \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность растворителя, ρ — плотность раствора, c — концентрация раствора в г/см³, M и M_0 — молекулярные веса растворенного вещества и растворителя. Полученные числа сольватации для растворов различных солей одинаковой концентрации, а также концентрационная зависимость Z представлены в таблице.

Как видно, числа сольватации, так же как и числа гидратации [1] уменьшаются при переходе от катионов Mg^{2+} к Ca^{2+} и Zn^{2+} . С увеличением концентрации электролита во всех случаях числа сольватации уменьшаются.

Электродит	Концентрация, N	Число сольватации	Электродит	Концентрация, N	Число сольватации
MgCl ₂	0,1	10,5	MgCl ₂	0,16	10,2
CaCl ₂	0,1	9,4	»	0,50	7,5
ZnCl ₂	0,1	5,0	»	1,20	6,6
				2,72	6,0

Из изложенного видно, что в изменении плотности, скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости с температурой и концентрацией никаких особенностей для растворов ZnCl₂ в метаноле, в которых возможно образование комплексных ионов, по сравнению с растворами MgCl₂ и CaCl₂, не наблюдается. Между тем, на поведении других

физических свойств, как интенсивности молекулярного рассеяния света, времени релаксации анизотропии [6], электропроводности, спектрах комбинационного рассеяния [2] вышеуказанные особенности растворов ZnCl₂ в метаноле заметно отражаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963.
2. З. Кэнцкий, С. Осецкий, С. Куровский, С. Милиц. Применение спектров комбинационного рассеяния света к изучению межмолекулярного взаимодействия в растворах электролитов. Сб. «Молекулярная спектроскопия», ЛГУ, 1960, 52—67.
3. И. Киршенбаум. Тяжелая вода. М. ИЛ, 1963.
4. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М. Изд-во АН СССР, 1945.
5. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
6. Г. П. Рощина, А. С. Каурова, И. А. Чернявская. Исследование растворов двух-одновалентных электролитов методом светорассеяния. Сб. Трудов Совещания по оптическим исследованиям жидкостей и растворов. Самарканд, 1965.

Киевский государственный университет

Поступило в редакцию
17 февраля 1965 г.

УДК 5347.

СЛЫШИМОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМБРА ПРИ СЛОЖЕНИИ СИГНАЛА С ЕГО ПОВТОРЕНИЕМ

Г. Б. Клименко

При сложении двух акустических сигналов, один из которых является повторением другого, с временным сдвигом, не превышающим интервала когерентности этих сигналов, возникает явление интерференции. В субъективной оценке результирующего сигнала проявляются две стороны этого явления. Количественная сторона, описываемая функциями текущей автокорреляции, выражается в расширении динамического диапазона сигнала [1]. Качественная сторона состоит в изменении мгновенного спектра сигнала, что на слух может восприниматься как изменение звуковой окраски (тембра звучания).

В ряде практических случаев, например, при записи звука [2], при получении одноканальной записи из стереофонической [3], было отмечено неприятное субъективное впечатление, возникающее при монофоническом прослушивании речи, подвергнутой интерференционным искажениям. Речь приобретает неестественный, свистящий характер. Это в наибольшей степени проявляется при сложении сигналов с временным сдвигом до 5 мсек. При временных сдвигах порядка 10 мсек и больше, звучание становится гулким, но более приемлемым в субъективном отношении.