

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ИЛЬИН и В. Ф. КИСЕЛЕВ

**АБСОЛЮТНЫЕ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ И СПИРТАМИ
СУЛЬФАТОВ СТРОНЦИЯ, СВИНЦА И БАРИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 XI 1951)

Ранее одним из авторов этой работы (1) был произведен теоретический расчет электростатической компоненты адсорбционной энергии для случая смачивания ряда сульфатов щелочноземельных металлов. Большой интерес в связи с этим представляли непосредственные калориметрические измерения теплот смачивания для этого ряда адсорбентов. Измерения теплот смачивания для BaSO_4 были произведены в предыдущих работах (2-4). В настоящей работе даются результаты измерений теплот смачивания водой и спиртами для SrSO_4 и PbSO_4 .

Препараты SrSO_4 и PbSO_4 были получены М. А. Зайцевой по методу (5). Эти кристаллические порошки длительное время промывались водой до постоянной электропроводности промывных вод. Удельная поверхность порошков определялась методом Брунауэра, Эммета и Теллера из изотерм адсорбции паров азота при $-195,7^\circ$, снятых О. А. Лихачевой, и из электронно-микроскопических фотографий*.

Результаты приведены в табл. 1.

Подготовка адсорбентов для калориметрических измерений была та же, что и в (4), только температура прокаливании адсорбентов бралась ниже (200°), чем для случая BaSO_4 , так как при более высокой температуре порошки спекались и их удельная поверхность настолько резко уменьшалась, что становилось невозможным надежное измерение теплоты смачивания.

Измерения теплот смачивания производились в калориметре с постоянным теплообменом (6); методика измерений была та же, что и в (4). Результаты измерений приведены в табл. 2.

Величины абсолютных теплот смачивания приведены в табл. 3.

Из сравнения абсолютных теплот смачивания BaSO_4 (2-4) с теплотами смачивания SrSO_4 и PbSO_4 (табл. 3) видно, что экспериментально определенные абсолютные теплоты смачивания сульфатов SrSO_4 , PbSO_4 и BaSO_4 водой и спиртами представляют величины одного порядка с теоретически вычисленной электростатической компонентой адсорб-

Таблица 1

Удельные поверхности
 SrSO_4 и PbSO_4

Адсорбент	Удельн. поверхность в $\text{м}^2/\text{г}$	
	из изотермы адсорбции паров азота	из электронно-микроскопич. фотографий
SrSO_4	4,5	5,3
PbSO_4	2,3	2,4

* Авторы выражают глубокую благодарность Л. В. Радужкевичу и В. М. Лукьяновичу за получение электронно-микроскопических фотографий, их обработку и расчет удельных поверхностей.

Таблица 2

Теплоты смачивания SrSO_4 и PbSO_4

Жидкость	SrSO ₄		PbSO ₄	
	Теплоты смачивания в кал/г			
	отдельн. измерения	средние	отдельн. измерения	средние
Вода	0,36	0,34 ± 0,01	0,28	0,28 ± 0,01
	0,32		0,29	
	0,34		0,29	
	0,33		0,27	
Метиловый спирт	0,22	0,22 ± 0,005	0,18	0,17 ± 0,01
	0,21		0,16	
	0,23		0,17	
	0,22		0,19	
Октиловый спирт	0,26	0,23 ± 0,02	0,15	0,17 ± 0,02
	0,20		0,19	
	0,22		0,18	

Таблица 3

Абсолютные теплоты смачивания SrSO_4 и PbSO_4

Жидкость	SrSO_4		PbSO_4	
	теплота смачив. в эрг/см ²	отношение теплоты смачив. водой к теп- лоте смачив. спиртом	теплота смачив. в эрг/см ²	отношение теплоты смачив. водой к теп- лоте смачив. спиртом
Вода	315	—	490	—
Метиловый спирт . .	200	1,6	320	1,5
Октиловый спирт . .	215	1,5	310	1,6

ционной энергии *. Однако нельзя сделать заключение об уменьшении теплоты смачивания при переходе от SrSO_4 и PbSO_4 к BaSO_4 , даваемом теорией.

Аналогичные заключения следует сделать и в отношении изотерм адсорбции паров азота (при $-195,7^\circ$) на тех же адсорбентах SrSO_4 , PbSO_4 и BaSO_4 , снятых О. А. Лихачевой. Эти изотермы, выражающие адсорбцию в $\mu\text{M}/\text{m}^2$ от p/p_s (см. рис. 1), также не дают определенного хода в ряду SrSO_4 , PbSO_4 , BaSO_4 , практически накладываясь друг на друга.

Отсутствие определенного хода в теплотах смачивания и в изотермах адсорбции, возможно, объясняется отмеченным выше значительным различием в температуре сушки адсорбентов (по данным ⁽⁸⁾), теплота смачивания TiO_2 водой при увеличении температуры сушки с 320 до 500° возрастает на 20%).

* Следует отметить, что такое сопоставление приближенно. Теплота смачивания равна сумме чистой теплоты предельной адсорбции и полной поверхностной энергии насыщенной пленки жидкости ⁽⁷⁾. С другой стороны, в теоретически вычисленной электростатической компоненте адсорбционной энергии не учтены влияния соседей в адсорбенте и адсорбате и индуцирующий эффект.

Кроме того, на основании полученных электронно-микроскопических фотографий для адсорбентов можно предполагать различие в структуре адсорбирующих поверхностей и в степени их загрязнения, что также сказывается на величине теплот смачивания.

Иначе обстоит дело с серийной закономерностью в ряду адсорбатов (при одном и том же адсорбенте). На BaSO_4 ⁽²⁻⁴⁾ и на SrSO_4 и PbSO_4 (табл. 3) при переходе от воды к спиртам абсолютная теплота смачивания уменьшается скачком, тогда как для спиртов она остается практически постоянной (табл. 3, а также ⁽⁴⁾).

Отношение теплоты смачивания водой к теплоте смачивания спиртом $Q_{\text{H}_2\text{O}}/Q_{\text{спирта}}$ для SrSO_4 и PbSO_4 оказывается около 1,5—1,6. На основании электрической теории адсорбции Б. В. Ильина ^(1,2) это обуславливается тем, что посадочная площадка молекулы спирта в два раза больше посадочной площадки молекулы воды. Расчет по этой теории, проведенный ранее ^(1,2), дал для отношения электростатических компонент адсорбционной энергии для воды и спирта $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{спирта}}$ величину около 1,8—1,9.

Однако, как показывает теория, при увеличении ионного радиуса r' комплексного иона $(\text{SO}_4)^{2-}$ отношение $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{спирта}}$ уменьшается. Если, например, r' принять равным радиусу сферы, огибающей комплексный ион, то $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{спирта}}$ окажется около 1,5, т. е. равным отношению экспериментальных абсолютных теплот смачивания водой и спиртом $Q_{\text{H}_2\text{O}}/Q_{\text{спирта}}$ (табл. 3).

Мы выражаем благодарность М. А. Зайцевой и О. А. Лихачевой за произведенные измерения и Г. И. Александровой за подготовку адсорбентов.

Институт физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 X 1951

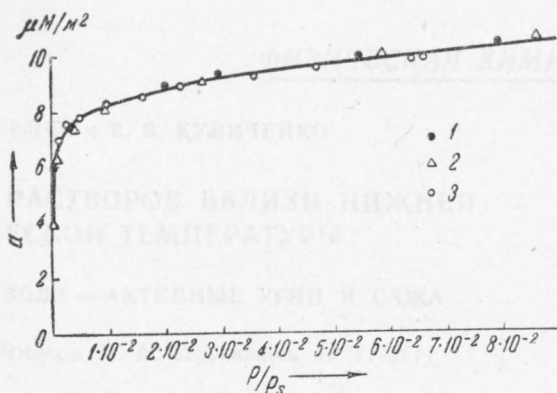


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров азота на порошках SrSO_4 (1), PbSO_4 (2) и BaSO_4 (3) в координатах адсорбция a —относительное давление p/p_s

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Ильин, ДАН, 56, 269 (1947). ² Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева и С. В. Брагин, ЖЭТФ, 6, 1155 (1936). ³ А. В. Киселев и Т. С. Киселева, ДАН, 59, 925 (1948). ⁴ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, ДАН, 75, 827 (1950). ⁵ П. П. Веймарн, Зап. Горн. ин-та, 1 (1908). ⁶ А. Д. Рунов, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и С. Н. Алексеев, ЖФХ, 23, 1005 (1949). ⁷ А. В. Киселев, там же, 20, 239 (1946). ⁸ F. Laporte, Ann. de Phys., 5, 1 (1950).