Доклады Академии Наук СССР
1947. Том LVI, № 3

ХИМИЯ

Б. В. ИЛЬИН

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ НА ГРАНЯХ КРИСТАЛЛОВ

РАБОТА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ СИЛ ПРИ СМАЧИВАНИИ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 6 X 1946)

В настоящее время общепринято представление о сложности молекулярных, в частности адсорбционных, сил (природа тех и других одинакова). Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул в общем случае состоит из трех компонент — электростатической, дисперсионной и репульсивной ([1]).

Исследуя адсорбционные связи членов определенного ряда адсорбентов с членами гомологического ряда адсорбатов, можно, очевидно, выбрать по желанию ряд кристаллов-адсорбентов с одним переменным ионом или атомом решетки при постоянстве другого. Например, в кристаллических решетках ряда сульфатов щелочноземельных металлов мы имеем меняющимся элементарный ион (Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}) при постоянстве комплексного иона SO_4^{--}. Это позволит нам выяснить влияние переменного иона на различные физико-химические свойства молекул. Цель настоящей работы и заключается в выяснении роли различных факторов, определяющих величину адсорбционной энергии для кристаллов, в первую очередь ионного радиуса простого иона в сульфатах щелочноземельных металлов и структуры адсорбируемой молекулы, ее поперечного сечения. Существенным является использование рентгено-структурного анализа кристалла-адсорбента, величины поверхностной ячейки на его гранях для оценки адсорбционной энергии на квадратный сантиметр адсорбирующей поверхности. Мы произвели подсчет энергии взаимодействия решетки ионного кристалла с полярной молекулой. В качестве конкретного объекта исследования мы взяли ряд сульфатов щелочноземельных металлов $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ для случая, когда на гранях этих кристаллов адсорбируются полярные молекулы воды или молекулы гомологического ряда спиртов.

Ранее выполненная нами работа ([2]) показала, что в этих условиях (ионная решетка $BaSO_4$ и указанные полярные молекулы) электростатическая компонента адсорбционной энергии значительно превалирует над дисперсионной (дисперсионная компонента составляет всего 1—2 % от экспериментальной величины адсорбционной энергии). Поэтому в настоящей работе мы производим подсчет только электростатической компоненты адсорбционной энергии (подсчет дисперсионной компоненты относится ко второй части нашего исследования для других взаимодействующих систем). Эффект отталкивательных сил мы учитываем допущением, что ионы в решетке обладают определенными ионными радиусами (Гольдшмидт, Паулинг, Захариазен), не позволяющими им сближаться с адсорбируемой молекулой на расстояние меньшее, чем $r_0 = r' + r''$, где r' — ионный радиус адсорби-

рующего иона кристаллической решетки адсорбента, а r'' — расстояние от центра диполя адсорбируемой молекулы до поверхности ее непосредственного соприкосновения с ионом (r'' — эффективный радиус молекулы). Этот прием учета отталкивательных сил, как известно, используется при таких подсчетах ([2]).

Для оценки электростатической компоненты адсорбционной энергии мы воспользовались работой адсорбционных электростатических сил при смачивании, для краткости в дальнейшем называемой просто работой смачивания ([2]):

$$W = \int_{r_0}^{\infty} \frac{2e_1 \mu dr}{r^3 S} = \frac{\mu e_1}{r_0^2 S},$$

где μ — дипольный момент адсорбируемой молекулы, e_1 — заряд притягивающего иона решетки адсорбента, $r_0 = r' + r''$, S — „посадочная" площадка для адсорбируемой молекулы. Эта формула дает работу переноса адсорбируемой молекулы — диполя из бесконечности до расстояния r_0 под действием одного, ближайшего иона адсорбента. Здесь мы пренебрегаем индукционным эффектом, который так же, как и дисперсионный эффект, мал для рассматриваемых условий. Очевидно, что применяемой формулой не учитываются эффект действия ионов решетки адсорбента, соседних с ближайшим притягивающим ионом, взаимодействие адсорбируемых молекул, а также энергия адсорбции второго и последующих слоев.

Работа электростатических сил при смачивании $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ на гранях *ac* водой и спиртом

Адсорбент	Радиус катиона в Å³	Элементарная структурная ячейка на грани *ac* в Å²	Работа смачивания грани *ac* адсорбента в эрг/см²		Отношение работ смачивания водой и спиртом
			водой	спиртом	
$CaSO_4$	1,0	10,8	2 140	1 140	1,9
$SrSO_4$ . .	1,2	14,3	1 460	820	1,8
$BaSO_4$	1,4	15,8	1 210	640	1,9

В настоящей работе мы ограничиваемся расчетом эффектов физической ван-дер-ваальсовой адсорбции, так что химические эффекты исключаются. Элементарная структурная ячейка S_0 на гранях *ac* рассматриваемого ряда сульфатов (см. таблицу) меняется в пределах 10,8—15,8 Å² ([3]). Эта площадка, соответственно, равна средней площадке, приходящейся на каждый ион, расположенный на грани *ac* того или другого сульфата. Эта элементарная ячейка по величине примерно соответствует поперечному сечению молекулы воды. Поэтому при смачивании кристалла водой молекула воды адсорбируется ионом и располагается на площадке, равной площади элементарной ячейки; для молекулы воды посадочная площадка S_1 равна по площади элементарной ячейке S_0. Поперечное сечение молекулы спирта примерно в два раза больше элементарной ячейки S_0. Поэтому при адсорбции молекулы спирта на грани кристалла ее посадочная площадка $S_2 = 2S_0$.

Пользуясь указанными здесь приемами подсчета, мы произвели вычисления работы смачивания кристаллов $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ водой и спиртом на грани *ac* (без учета „эффектов загораживания", см. дальше).

Материал, данный в таблице, указывает на наличие определенного систематического хода для работы смачивания (а значит, и для ее экспериментального эквивалента — теплоты смачивания) в таком ряду адсорбентов, как сульфаты щелочноземельных металлов $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$, в зависимости от ионного радиуса элементарных ионов. Далее, если сохранять адсорбент неизменным, а менять смачивающие жидкости, то, согласно теоретическому подсчету, следует ожидать при переходе от воды к спирту уменьшения работы смачивания (теплоты смачивания), причем отношение теоретически вычисленной работы смачивания $BaSO_4$ водой к работе смачивания $BaSO_4$ спиртом равно 1,9. Имеющийся в литературе экспериментальный материал дает для отношения соответствующих теплот смачивания следующие значения: 1,9 ([2]), 1,4 ([4]), 1,1 ([5]), причем в первой работе был взят этиловый спирт, в двух других — бутиловый спирт. Сравнение экспериментальных теплот смачивания ([2,4,5]) с теоретическими работами смачивания сернокислого бария водой — 1210 эрг/см^2 и с спиртом — 640 эрг/см^2 показывает, что теплоты смачивания и соответствующие им работы смачивания суть величины одного порядка. Следует иметь, однако, в виду, что наш теоретический расчет дает первое приближение работы смачивания (для электростатических сил ее верхний теоретический предел для гладкой плоскости), но что, с другой стороны, неправильности адсорбируемой поверхности (отклонение от плоскости, пики и поры), на основании соображений де-Бура и др., могут давать бо́льшие изменения теплоты смачивания, чем изменение ее при оценке по верхнему пределу работы смачивания ([6]).

В заключение отмечаем, что адсорбционная энергия или работа смачивания изменяется в зависимости не только от рода ионов и молекул на поверхности огранения смачиваемого кристалла (от их ионных и эффективных радиусов, что является предметом содержания настоящей работы), но и от других структурных особенностей кристаллической решетки, от характера их расположения на гранях кристалла (эффект загораживания, когда адсорбируемая молекула не может сблизиться с притягивающим ионом до непосредственного контакта). Последнее обстоятельство, не имеющее места при данных здесь подсчетах, сказывается, например, при подсчете работы смачивания спиртом двухводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При этом обнаруживается значительная разница между работами смачивания для грани *ac*, отвечающей совершенной спайности, и для грани *ab* (без спайности).

Н.-и. институт физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Margenau, Rev. Modern Physics, **11**, 1 (1939); Phys. Rev., **64**, 131 (1943); S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours, **1**, Physical Adsorption, 181, 1945. [2] Б. В. Ильин А. А. Леонтьева, С. В. Брагин, ЖЭТФ, **6**, 1155 (1936). Phil. Mag., ser. 7, **23**, 294 (1937); A. Clark and B. D. Thomas, J. Phys. Chem., **43**, 579 (1939). [3] P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturberichte, 1913—1928, Ergänzungsband, 340, 343, 1931. [4] W. D. Harkins and G. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1195 (1942). [5] А. В. Киселев и Т. С. Киселева, Усп. химии, **14**, 370 (1945). [6] J. H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, 45, 1935.