

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ и Т. С. КИСЕЛЕВА

**АБСОЛЮТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ЖИДКОСТЕЙ**

**АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ  
СЕРНОКИСЛОГО БАРИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 XI 1947)

1. Определение теплоты адсорбции на единицу площади поверхности адсорбента представляет большой теоретический и практический интерес для проверки выводов теории адсорбционных сил и для вычисления удельной поверхности твердых тел ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) из опытных величин теплот адсорбции на 1 г.

Попытки определения величин теплоты адсорбции на единицу площади поверхности твердого тела производились неоднократно для случая адсорбции жидкостей (теплота смачивания). Основными работами в этом направлении были работы Б. В. Ильина с сотрудниками (1) и Гаркинса с сотрудниками (2-5). Определения таких «абсолютных» величин теплоты смачивания, т. е. величин, зависящих только от природы адсорбента и жидкости ( $\text{эрг}/\text{см}^2$ ), требуют достаточно надежных измерений теплоты смачивания данного адсорбента в калориметре (кал/г или  $\text{эрг}/\text{г}$ ) и величины его удельной поверхности ( $\text{см}^2/\text{г}$ ).

В работе Б. В. Ильина, А. А. Леонтьевой и С. В. Брагина (1) для измерения теплоты смачивания порошка  $\text{BaSO}_4$  был применен маленький калориметр с термометром сопротивления, расположенным на его внешней поверхности. Порошок сушился на воздухе. Определение удельной поверхности производилось по кривым распределения частиц по размерам, находимым из измерений под микроскопом. Это определение облегчалось тем, что метод получения порошка обеспечивал однородность его частиц (см. (6)). В работах Гаркинса с сотрудниками определения теплот смачивания проводились в большом чувствительном калориметре с изотермической оболочкой. Порошки ряда кристаллических веществ откачивались при нагревании. Удельные их поверхности определялись из изотерм адсорбции паров и «абсолютным» методом (5, 6).

Для случая  $\text{BaSO}_4$  можно сравнить результаты определений теплот смачивания на  $1 \text{ см}^2$ . Результаты Б. В. Ильина и сотрудников и Гаркинса и Бойда представляют величины одного порядка, но данные Б. В. Ильина приблизительно втрое превосходят данные Гаркинса. Гаркинс и Бойд считают, что причина этого расхождения лежит в том, что микроскопический метод дает преуменьшенные значения удельной поверхности; возможны и калориметрические ошибки.

Источники ошибок в определении абсолютных величин теплот смачивания, помимо погрешностей калориметрических опытов и определений удельной поверхности, лежат в трудностях получения чистой и однородной поверхности адсорбента. В работе Б. В. Ильина был

получен весьма однородный препарат  $BaSO_4$ , однако сушка его была, вероятно, недостаточна для полного удаления с его поверхности всех посторонних примесей, в особенности воды. Очистка поверхности порошка от адсорбированных ею веществ представляет очень важный этап в таких исследованиях. Гаркинс и Бойд для этой цели применяли откачку в высоком вакууме при  $400-600^\circ C$ .

2. В настоящей работе мы приводим некоторые результаты предварительного исследования теплот смачивания порошка сернокислого бария, полученного тем же способом, что и в работе Б. В. Ильина; удельная поверхность этого порошка была определена из изотермы адсорбции из растворов, а теплоты смачивания были измерены в адиабатическом калориметре, описанном Б. В. Ильиным и одним из авторов (7).

Порошки сернокислого бария приготавливались сливанием  $0,25 N$  растворов  $BaCl_2$  и  $K_2SO_4$ , отмывались сначала водой, затем спиртом. Было получено два препарата:  $BaSO_4 II$  и  $BaSO_4 III$ . Препарат  $BaSO_4 II$  сушился в воздушном термостате при  $185^\circ$ ; отдельные порции препарата  $BaSO_4 III$  обрабатывались следующим образом: 1) Подсушенный порошок рассыпался по ампулам для калориметрических и адсорбционных опытов и сушился в непрерывно действующем воздушном термостате при  $185^\circ$  до постоянного веса. Отдача воды происходила при этом крайне медленно, так что постоянство веса было достигнуто лишь через несколько недель. 2) Порошок рассыпался по вакуумным ампулам (ампулы для калориметрических опытов имели тонкое доньшко и верх) для разбивания в калориметре), которые припаивались к высоковакуумной установке и длительно откачивались при  $300^\circ$ . Окончательная откачка происходила непрерывно в течение  $2\frac{1}{2}$  суток при охлаждении ловушки жидким воздухом при давлении, меньшем  $10^{-5}$  мм Hg. Часть ампул отпаивалась от соединительной гребенки в горячем виде под вакуумом. В результате мы получили три партии ампул как осушенный воздух. В результате мы получили три партии ампул как для калориметрических опытов, так и для опытов по адсорбции из растворов, с разной степенью очистки поверхности препарата.

3. В опытах по адсорбции из растворов мы применили растворы масляной кислоты в четыреххлористом углероде и в бензоле. Навески  $BaSO_4$  составляли от 5 до 10 г на 25 мл раствора. Концентрации растворов определялись титрованием растворами NaOH в токе воздуха, лишённого  $CO_2$ , причем в случае  $CCl_4$  получались весьма точные результаты (расхождение отсчетов по бюреткам в параллельных титрованиях не превышало  $0,02-0,03$  мл, что составляло не более  $0,2-0,5\%$  в самых неблагоприятных случаях). Вытяжка раствора в  $CCl_4$  образовывала нижний тяжелый слой под водным слоем при титровании, что предохраняло от испарения масляной кислоты, в отличие от растворов в бензоле. Кроме того, сильная гигроскопичность бензола также снижает точность измерения адсорбции полярных веществ. Все операции с заливкой ампул, центрифугированием и взятием проб на анализ после их вскрытия производились также в отсутствие  $CO_2$ . До анализа запаянные с раствором ампулы встряхивались в течение суток.

Из рис. 1 и 2 видно, что уже при изученных нами низких концентрациях адсорбция  $x$  (избыток) достигает предела, так что эта величина практически совпадает с полным содержанием адсорбированного вещества в адсорбционном слое  $a$  (8). Этот предел составляет  $33,5 \mu M/g$  в случае  $BaSO_4 III$  и около  $31 \mu M/g$  в случае  $BaSO_4 II$ . Принимая величину площадки, занимаемой молекулой масляной кислоты в плотном адсорбционном слое, равной  $24 \text{ \AA}^2$ , получаем для удельной поверхности препарата  $BaSO_4 III$   $4,85 \text{ м}^2/g$ , для  $BaSO_4 II$  около  $4,5 \text{ м}^2/g$ .

Изотерма  $II$  рис. 2 проходит ниже изотермы  $I$ , полученной для сухих и эвакуированных порций того же препарата, и продолжает под-

ниматься на всем изученном интервале концентраций, что объясняется вытеснением воды с поверхности  $\text{BaSO}_4$ . Точки же на кривой I, относящиеся к высушенной при  $185^\circ$  до постоянного веса и откачанной при  $300^\circ$  порциям, не дают разницы; если длительная сушка при  $185^\circ$  и не освобождает полностью поверхности  $\text{BaSO}_4$ , то могущее остаться количество воды уже не мешает завершению плотного мономолекулярного слоя масляной кислоты при изученных концентрациях.

4. Измерения теплоты смачивания производились в адиабатическом калориметре (количество смачивающей жидкости составляло около 180 мл; в ампуле помещалось от 5 до 15 г  $\text{BaSO}_4$ ); в каждом опыте теплоемкость измерялась непосредственно с помощью нагревателя и компенсационной установки так же, как в прежних опытах (7). Обычно при разбивании ампулы образовывалась тонкая устойчивая суспензия во всем объеме калориметра. Только в случае смачивания неполярной жидкостью ( $\text{CCl}_4$ ) порошок быстро оседал на дно, так что трение

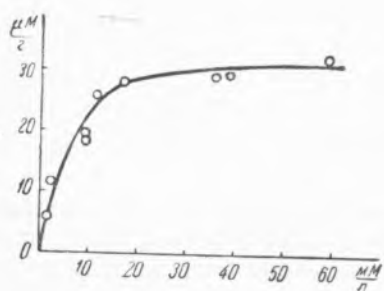


Рис. 1. Изотерма адсорбции масляной кислоты из растворов в бензоле на препарате  $\text{BaSO}_4$  II

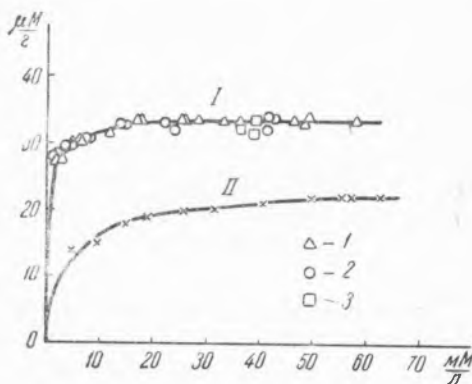


Рис. 2. Изотермы адсорбции масляной кислоты из растворов в  $\text{CCl}_4$  на препарате  $\text{BaSO}_4$  III. Кривая I: 1 — образец, высушенный при  $185^\circ$ ; 2 — откачанный в высоком вакууме при  $300^\circ$ ; 3 — сообщенный с сухим воздухом после откачки. Кривая II: воздушно-сухой образец

суспензии резко изменялось. Для предотвращения этого в опытах с  $\text{CCl}_4$  на ампулу надевался чехол из марли, который не препятствовал смачиванию, но задерживал основную массу порошка.

Полученные результаты (среднее из 5—10 опытов) приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что откачка в вакууме при  $300^\circ$  увеличивает теплоту смачивания бутиловым спиртом по сравнению с сушкой при  $185^\circ$ , однако незначительно (менее чем на 10%). Из табл. 1 сле-

Таблица I  
Теплоты смачивания препаратов сернокислого бария в кал/г

Жидкость	$\text{BaSO}_4$ III			$\text{BaSO}_4$ II высушен при $185^\circ$
	высушен при $185^\circ$	откачан при $300^\circ$		
		отпаян под вакуумом	отпаян после сообщения с сухим воздухом	
Вода . . . . .	$0,404 \pm 0,003$	—	—	—
Норм. масляная кислота . . . . .	$0,467 \pm 0,005$	—	—	—
Норм. бутиловый спирт . . . . .	$0,388 \pm 0,004$	$0,41 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,03$	$0,356 \pm 0,003$
Четыреххлористый углерод . . . . .	$0,227 \pm 0,005$	—	—	—

дует также, что остаток воды на образце, высушенном при 185°, сильно влияет на теплоту его смачивания водой, которая лишь немного превосходит теплоту смачивания бутиловым спиртом.

5. В табл. 2 приведены величины теплот смачивания на 1 см<sup>2</sup>, определенные из наших данных и полученные Гаркинсом и Бойдом. Из этой таблицы видно, что для откачанных образцов между нашими данными и данными Бойда и Гаркинса имеется близкое совпадение. Очень близки также результаты, полученные для ССl<sub>4</sub>. Большее расхождение в случае воды вполне объясняется неполнотой ее удаления при сушке.

Таблица 2  
Теплота смачивания BaSO<sub>4</sub> в эрг/см<sup>2</sup>

Жидкость	Бойд и Гаркинс	Наши результаты	
	после откачки при 400-600°	после откачки при 300°	после сушки при 185°
Вода . . . . .	490	—	350
Масляная кислота . . . . .	—	—	405
Бутиловый спирт . . . . .	360	350	335
Четыреххлористый углерод . .	220	—	200

Таким образом, несмотря на различие в препаратах, в способах определения удельной поверхности и в калориметрической методике, примененных в разных лабораториях, были получены близкие величины, которые можно назвать абсолютными величинами теплоты адсорбции жидкостей. В настоящее время эта работа продолжается в сторону ее расширения и дальнейшего уточнения.

Работа была поставлена по предложению проф. Б. В. Ильина, которому авторы выражают глубокую признательность.

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

Поступило  
28 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева и С. В. Брагин, ЖЭТФ, **6**, 1155 (1936).  
<sup>2</sup> W. D. Harkins and R. Dahlstrom, Ind. Eng. Chem., **22**, 897 (1930). <sup>3</sup> G. Boyd and W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1190 (1942). <sup>4</sup> W. D. Harkins and G. Boyd, *ibid.*, **64**, 1195 (1942). <sup>5</sup> W. D. Harkins and G. Jura, *ibid.*, **66**, 919 (1944). <sup>6</sup> А. В. Киселев, Усп. хим., **14**, 367 (1945). <sup>7</sup> Б. В. Ильин и А. В. Киселев, ЖФХ, **13**, 660 (1939). <sup>8</sup> A. W. Kisselev and K. D. Shcherbakova, Acta Phys. Chim. URSS, **21**, 539 (1946).