

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ИЛЬИН, А. В. КИСЕЛЕВ, В. Ф. КИСЕЛЕВ, О. А. ЛИХАЧЕВА  
и К. Д. ЩЕРБАКОВА

АБСОЛЮТНЫЕ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ СЕРНОКИСЛОГО БАРИЯ  
ВОДОЙ И СПИРТАМИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 X 1950)

Ранее были рассмотрены <sup>(1)</sup> немногочисленные работы, в которых изучались абсолютные теплоты смачивания кристаллических адсорбентов, в частности сернокислого бария. Было установлено резкое изменение теплоты смачивания гидрофильных кристаллических тел при переходе от воды к органическим полярным и особенно к неполярным органическим жидкостям. В работе <sup>(2)</sup> было показано, что выделение теплоты смачивания сернокислого бария водой и спиртами может быть количественно объяснено, в основном, электростатическим взаимодействием адсорбирующихся диполей с ионами решетки. Большой интерес в связи с этим представляло изучение теплот смачивания кристаллических порошков жидкостями с одной и той же полярной группой, в частности нормальными спиртами.

Кларк и Томас <sup>(3)</sup> измерили теплоты смачивания  $\text{BaSO}_4$  водой и четырьмя спиртами; результаты их измерений приведены лишь в относительных (по отношению к воде) величинах. Авторы получили убывание теплоты смачивания с ростом углеводородного радикала примененных спиртов. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский <sup>(4)</sup> измерили изотермы адсорбции на  $\text{BaSO}_4$  паров метилового и пропилового спиртов при разных температурах. Вычисленные отсюда дифференциальные теплоты адсорбции резко возрастили при переходе от метилового к пропиловому спирту, что приводит к увеличению теплоты смачивания с ростом углеводородного радикала \*.

В этой работе мы провели непосредственные калориметрические измерения теплот смачивания  $\text{BaSO}_4$  водой и гомологическим рядом спиртов и определили их абсолютные величины.

Для работы нами были приготовлены два препарата сернокислого бария. Один из них,  $\text{BaSO}_4$  IV, получался методом <sup>(6)</sup>, сливанием 0,5 N растворов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с избытком последней. Применение более концентрированных исходных растворов позволило получить более высокодисперсный препарат, чем описанный ранее <sup>(1)</sup> препарат  $\text{BaSO}_4$  III. Полученный нами препарат  $\text{BaSO}_4$  IV был применен и в других работах <sup>(4)</sup>; его удельная поверхность, определенная различно <sup>(4)</sup>, была оценена в  $7 \text{ m}^2/\text{г}$ . Препарат  $\text{BaSO}_4$  V был изготовлен по <sup>(7)</sup> и промыт до постоянной электропроводности. Для определения удельной поверхности была снята изотерма адсорбции паров азота при  $-195,7^\circ$  (табл. 1, рис. 1). Результаты вычислений удельной поверхности приведены в табл. 2.

\* Термодинамическая теплота смачивания равна сумме чистой теплоты насыщения парами и полной поверхностной энергии насыщенной пленки жидкости <sup>(5)</sup>.

Таблица 1

Результаты измерений адсорбции паров азота при  $-195,7^{\circ}$  на порошке  $\text{BaSO}_4 \text{ V}$

Серия измерений	Относит. давление	мМ/г	Серия измерений	Относит. давление	мМ/г
Адсорбция					
3	$(1,3 \cdot 10^{-4})$	0,0127	2	0,0474	0,0931
3	$(2,6 \cdot 10^{-4})$	0,0239	1	0,0465	0,0949
2	$(3,0 \cdot 10^{-4})$	0,0235	3	0,0644	0,0961
2	$(1,3 \cdot 10^{-3})$	0,0370	2	0,0666	0,0968
3	$(1,4 \cdot 10^{-3})$	0,0398	1	0,101	0,104
3	$(2,7 \cdot 10^{-3})$	0,0450	3	0,113	0,106
1	$(4,0 \cdot 10^{-3})$	0,0457	2	0,118	0,106
2	$(6,0 \cdot 10^{-3})$	0,0510	3	0,177	0,118
3	$(1,1 \cdot 10^{-2})$	0,0552	1	0,183	0,119
3	$(2,9 \cdot 10^{-2})$	0,0620	2	0,193	0,122
2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,0656	3	0,239	0,130
3	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,0778	2	0,242	0,132
1	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,0731	3	0,272	0,139
2	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,0735	1	0,313	0,146
3	$5,3 \cdot 10^{-1}$	0,0754	3	0,324	0,149
2	0,0101	0,0811	1	0,381	0,162
1	0,0117	0,0832		0,427	0,169
3	0,0165	0,0828		0,522	0,189
2	0,0233	0,0869	1	0,271	0,139
1	0,0272	0,0900	1	0,244	0,134
3	0,0366	0,0896	3		
Десорбция					

Полученные в обоих случаях порошки  $\text{BaSO}_4 \text{ IV}$  и  $\text{BaSO}_4 \text{ V}$  длительно откачивались в калориметрических ампулах под высоким вакуумом при температуре  $400$  и  $300^{\circ}*$  и затем отпивались под вакуумом. Примененные для смачивания спирты абсолютизировались, их чистота контролировалась по плотности и показателю преломления.

Таблица 2

Результаты определения величины удельной поверхности препарата  $\text{BaSO}_4 \text{ V}$

Метод определения	Удельн. поверхн. $\text{м}^2/\text{г}$
Адсорбция паров азота; расчет по Брунаэрну, Эмметту и Теллеру . . .	9,7
То же, расчет по Гаркинсу и Юра . . .	9,6 <sub>5</sub>
Электронный микроскоп * . . . . .	10

\* Электронные микрофотографии получены и обработаны Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем, которым авторы выражают благодарность.

Величины абсолютных теплот, рассчитанные исходя из удельных поверхностей в  $7 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{BaSO}_4 \text{ IV}$  и  $9,7 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{BaSO}_4 \text{ V}$ , приведены в табл. 4.

\* Более тонкий порошок  $\text{BaSO}_4 \text{ V}$  при  $400^{\circ}$  спекался. Обработка порошков для измерения удельной поверхности была такой же, как и для измерения теплот смачивания.

Измерения теплот смачивания производились в калориметрах с постоянным теплообменом (<sup>8,9</sup>) при температуре  $20^{\circ}$ , а в случае гексилового и октилового спиртов—при  $50^{\circ}$ , так как благодаря большой вязкости этих жидкостей главный период калориметрического опыта слишком затягивался, что снижало точность измерений. Результаты приведены в табл. 3.

Полученные нами величины абсолютных теплот смачивания для разных препаратов  $\text{BaSO}_4$  находятся в хорошем согласии друг с другом и с данными, полученными в других работах.

Как видно из таблицы, теплота смачивания при переходе от воды к спиртам убывает на 25%, а для примененных спиртов практически одинакова, независимо от длины углеводородного радикала.

Полученная (в отличие от <sup>(3,4)</sup>) независимость теплоты смачивания нормальными спиртами от длины радикала находится в соответствии с выводами электростатической теории Б. В. Ильина <sup>(2)</sup>. Вычисленные теоретические абсолютные величины теплот смачивания <sup>(2)</sup>, однако, примерно в 2 раза больше найденных нами непосредственно. Наряду с приближенным характером расчета это, возможно, объясняется взаимодействием адсорбированных молекул друг с другом и ослабляющим адсорбционную связь влиянием соседних ионов противоположного знака.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Авгуль и Г. И. Александровой за помощь в работе.

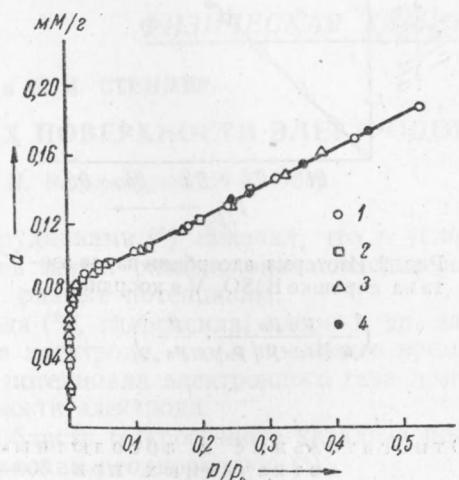


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V при  $-195,7^\circ$  в координатах адсорбция  $\alpha$  и относительное давление  $p/p_0$ . 1 — первая серия опытов, 2 — вторая серия, 3 — третья серия, 4 — десорбция

Таблица 3  
Результаты измерений теплот смачивания препаратов сернокислого бария\*

$\text{BaSO}_4$ IV			$\text{BaSO}_4$ V		
Жидкость	Теплота смачивания кал/г		Жидкость	Теплота смачивания кал/г	
	отдельные измерения	среднее		отдельные измерения	среднее
Вода	0,78 0,76 0,79 0,73 0,77 0,76 0,75 0,73 0,76 0,71	$0,75 \pm 0,02$	Вода	1,05 1,11 1,00 1,09 1,08	$1,07 \pm 0,03$
Метиловый спирт	0,58, 0,58, 0,58, 0,57, 0,59, 0,57, 0,56 0,50 0,62 0,60 0,54	$0,58 \pm 0,005$	Метиловый спирт	0,81 0,82 0,81 <sub>5</sub>	$0,815 \pm 0,005$
Бутиловый спирт	0,56 0,57 0,56 0,50 0,62 0,60 0,54	$0,56 \pm 0,03$	Этиловый спирт	0,80 0,81 0,79 <sub>5</sub>	$0,80 \pm 0,01$
			Пропиловый спирт	0,80 0,81	$0,80 \pm 0,01$
			Бутиловый спирт	0,80 0,81 0,80	$0,79 \pm 0,02$
			Гексиловый спирт	0,77 0,82 0,81	$0,815 \pm 0,01$
			Октиловый спирт	0,79 0,79 <sub>5</sub>	$0,79 \pm 0,01$

\* Препарат  $\text{BaSO}_4$  IV откачивался в нескольких сериях ампул, измерения велись в калориметре <sup>(8)</sup>, препарат  $\text{BaSO}_4$  V откачивался в одной серии ампул, измерения велись в калориметре <sup>(9)</sup>.

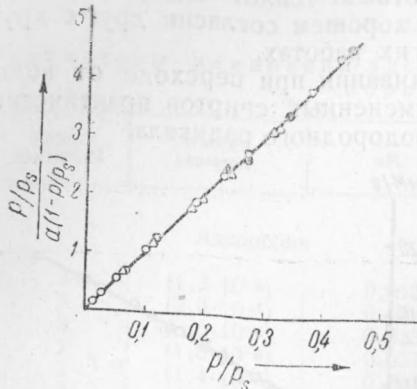


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V в координатах  $(\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}, \frac{p}{p_s})$

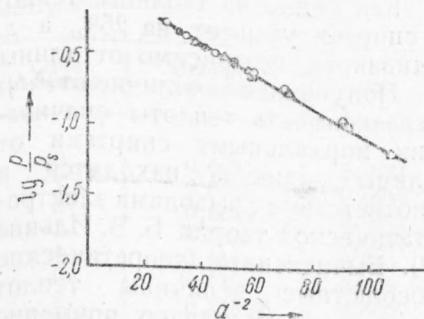


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V в координатах  $(\lg(p/p_s), a^{-2})$

Таблица 4

Относительные и абсолютные величины теплот смачивания откаченных при 300—400° препаратов  $\text{BaSO}_4$  водой и спиртами

Жидкости	Наши результаты						Литературные данные		
	$\text{BaSO}_4$ IV		$\text{BaSO}_4$ V		Средн. величины		(10)	(1)	
	отно- сит.	эрд/см <sup>2</sup>	отно- сит.	эрд/см <sup>2</sup>	отно- сит.	эрд/см <sup>2</sup>			
$\text{H}_2\text{O}$	1,00	450	1,00	460	1,00	455	1,00	490	—
$\text{CH}_3\text{OH}$	0,78	350	0,76	350	0,77	350	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	0,75	345	0,75	340	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	—	0,75	345	0,75	340	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,75	330	0,74	340	0,75	335	0,73	360	350
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	—	—	0,76	350	0,76	350	—	—	—
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	—	—	0,74	340	0,74	340	—	—	—

Научно-исследовательский институт физики и  
Научно-исследовательский институт химии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Киселев и Т. С. Киселева, ДАН, **59**, 925 (1948). <sup>2</sup> Б. В. Ильин, ДАН, **56**, 269 (1947). <sup>3</sup> А. Clark and B. D. Thomas, Journ. Phys. Chem., **43**, 579 (1939). <sup>4</sup> Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, **7**, изд. АН СССР, 1949, стр. 383. <sup>5</sup> А. В. Киселев, ЖФХ, **20**, 239 (1946). <sup>6</sup> П. П. Веймар, Зап. Горн. ин-та, **1**, 94, 239, 313 (1908). <sup>7</sup> И. И. Искольдский, Минеральное сырье, **5**, 389 (1930). <sup>8</sup> А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, ЖФХ, **23**, 577 (1949). <sup>9</sup> А. Д. Рунов, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и С. Н. Алексеев, ЖФХ, **23**, 1005 (1949). <sup>10</sup> W. D. Harkins and G. Boyd, Journ. Am. Chem. Soc., **64**, 1195 (1942).