

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 возрастали 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,  $\text{BaSO}_4\text{IV}$ , 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  $\text{BaSO}_4\text{III}$ . Полученный нами препарат  $\text{BaSO}_4\text{IV}$  был применен и в других работах <sup>(4)</sup>; его удельная поверхность, определенная различно <sup>(4)</sup>, была оценена в 7 м<sup>2</sup>/г. Препарат  $\text{BaSO}_4\text{V}$  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.

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

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			2	0,0474	0,0931
3	$(1,3 \cdot 10^{-4})$	0,0127	1	0,0465	0,0949
3	$(2,6 \cdot 10^{-4})$	0,0239	3	0,0644	0,0961
2	$(3,0 \cdot 10^{-4})$	0,0235	2	0,0666	0,0968
2	$(1,3 \cdot 10^{-3})$	0,0370	1	0,101	0,104
3	$(1,4 \cdot 10^{-3})$	0,0398	3	0,113	0,106
3	$(2,7 \cdot 10^{-3})$	0,0450	2	0,118	0,106
1	$(4,0 \cdot 10^{-3})$	0,0457	3	0,177	0,118
2	$(6,0 \cdot 10^{-3})$	0,0510	1	0,183	0,119
3	$(1,1 \cdot 10^{-2})$	0,0552	2	0,193	0,122
3	$(2,9 \cdot 10^{-2})$	0,0620	1	0,239	0,130
2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,0656	3	0,242	0,132
3	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,0678	2	0,272	0,139
1	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,0731	3	0,313	0,146
2	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,0735	1	0,324	0,149
3	$5,3 \cdot 10^{-1}$	0,0754	3	0,381	0,162
2	0,0101	0,0811	1	0,427	0,169
1	0,0117	0,0832	1	0,522	0,189
3	0,0165	0,0828	Десорбция		
2	0,0233	0,0869	1	0,444	0,173
1	0,0272	0,0900	1	0,347	0,155
3	0,0366	0,0896	1	0,271	0,139
			3	0,244	0,134

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 отпаивались под вакуумом. Примененные для смачивания спирты абсолютировались, их чистота контролировалась по плотности и показателю преломления.

Таблица 2

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

Метод определения	Удельн. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Адсорбция паров азота; расчет по Брунауэру, 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. Радужкевичем и В. М. Лукьянович, которыми 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.

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.

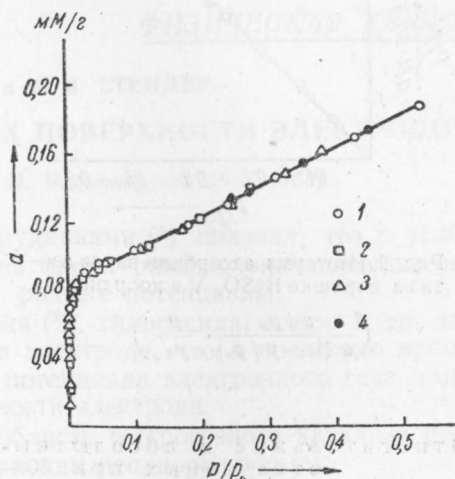


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V при  $-195,7^\circ$  в координатах адсорбция  $a$  и относительное давление  $p/p_s$ . 1—первая серия опытов, 2—вторая серия, 3—третья серия, 4—десорбция

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	$0,75 \pm 0,02$	Вода	1,05	$1,07 \pm 0,03$
	0,76			1,11	
	0,79			1,00	
	0,73			1,09	
	0,77			1,08	
	0,76			0,81	
	0,75			0,82	
	0,73			0,81 <sub>5</sub>	
	0,76			0,80	
	0,71			0,79 <sub>5</sub>	
Метиловый спирт	0,58 <sub>7</sub>	$0,58 \pm 0,005$	Этиловый спирт	0,80	$0,80 \pm 0,01$
	0,58 <sub>3</sub>			0,79 <sub>5</sub>	
	0,58 <sub>9</sub>			0,80	
	0,57 <sub>8</sub>			0,81	
	0,59 <sub>2</sub>			0,80	
Бутиловый спирт	0,57	$0,56 \pm 0,03$	Бутиловый спирт	0,81	$0,79 \pm 0,02$
	0,56			0,80	
	0,50			0,77	
	0,62			0,82	
	0,60			0,81	
	0,54			0,79	
			Октиловый спирт	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>.

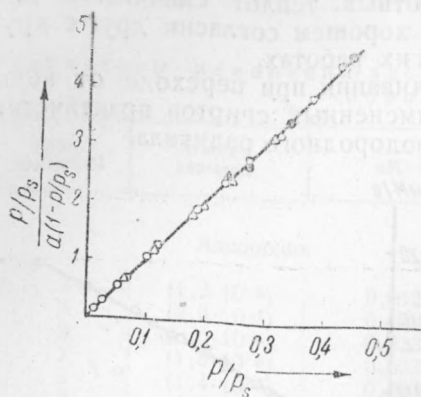


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V в координатах

$$\left( \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}, \frac{p}{p_s} \right)$$

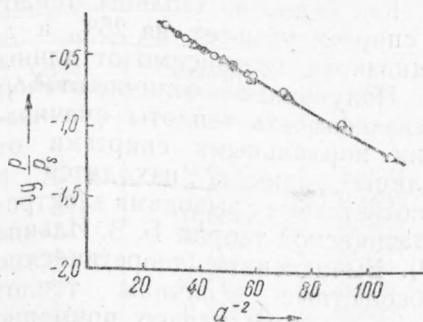


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров азота на порошке  $\text{BaSO}_4$  V в координатах  $(\lg(p/p_s), a^{-2})$

Таблица 4

Относительные и абсолютные величины теплот смачивания откачанных 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)
	относ.-сит.	эрг/см²	относ.-сит.	эрг/см²	относ.-сит.	эрг/см²	относ.-сит.	эрг/см²	эрг/см²
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	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> A. 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).