

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. КИСЕЛЕВ

**АБСОЛЮТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТ СМАЧИВАНИЯ
НЕПОРИСТОЙ САЖИ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 11 XII 1952)

В работах (1, 2) были произведены исследования абсолютных величин теплот смачивания кристаллических порошков сульфатов бария, стронция и свинца водой и членами гомологического ряда спиртов. Значительный интерес представляет проведение аналогичных исследований для случая гидрофобных адсорбентов.

Ряд таких измерений был произведен на углях (3-6). Было показано, что теплота смачивания угля при переходе от воды к органическим жидкостям возрастает, в противоположность случаю гидрофильных адсорбентов (5, 7). Также было установлено, что в случае широкопористых углей теплота смачивания растет в гомологическом ряду спиртов (4, 6), а в случае тонкопористых убывает (3, 4), что связано с влиянием на теплоту смачивания эффекта ультрапористости.

Особую ценность поэтому приобретают исследования теплот смачивания непористых гидрофобных адсорбентов, которые позволяют освободиться от влияния структуры пор на теплоту смачивания и отнести экспериментальную величину последней к единице поверхности адсорбента. При этом интересным является проведение измерений абсолютных величин теплот смачивания жидкостями какого-либо ряда. Несколько подобных измерений было проведено в (8).

В этой работе мы провели измерение теплот смачивания непористой сажи водой, спиртами, бензолом и некоторыми его производными. В качестве адсорбента мы применили образец сажи со сферическими частицами Spheron Grade 6. Его удельная поверхность неоднократно определялась разными авторами (9-12) и составляет величину около 100 м²/г.

Исходный образец сажи прокаливался при 900° в вакууме при давлении 0,1—0,2 мм рт. ст. в течение 7 час. Как было показано в (11), такая обработка не изменяет величины удельной поверхности сажи. Для калориметрических измерений препарат сажи вторично откачивался при 400° под высоким вакуумом в течение недели в калориметрических ампулах, которые отпаивались под вакуумом.

Измерение теплот смачивания производилось в калориметре с постоянным теплообменом, в основном сходном с универсальным адсорбционным калориметром № 2, описанным в (13). Опыты проводились при температуре 20°, в случае смачивания бутиловым и октиловым спиртами и нитробензолом при 50°, благодаря значительной вязкости этих жидкостей (1). Измерение теплот смачивания жидким фенолом производилось при 65°. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты измерения теплот смачивания сажи Spheron Grade 6

| Жидкости | Отдельн. измерения в кал/г | Средн. величины | Жидкости | Отдельн. измерения в кал/г | Средн. величины | |
|------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------------|----------|
| Вода | 3,0 | 2,9±0,1 | Октиловый спирт | 6,2 | 6,2 _к ±0,05 | |
| | 2,7 | | | 6,3 | | |
| | 3,0 | | | 6,2 | | |
| | 2,9 | | Нитробензол | 6,5 | | 6,7±0,1 |
| | 2,9 | | | 6,9 | | |
| | 2,8 | | | 6,7 | | |
| 2,9 | 6,0±0,1 | Фенол | 6,8 | 7,0±0,1 | | |
| 6,2 | | | 7,0 | | | |
| 5,9 | | | 7,2 | | | |
| 5,9 | | Хлорбензол | 6,9 | | 7,1±0,1 | |
| 6,0 | | | 6,9 | | | |
| 5,9 | | | 6,9 | | | |
| Пропиловый спирт | 5,9 | 5,9±0,03 | Бензол | 6,9 | | 7,5±0,03 |
| | 5,9 | | | 7,3 | | |
| | 6,0 | | | 7,3 | | |
| | 5,9 | | 7,5±0,03 | 7,0 | 7,5±0,03 | |
| | 5,9 | | | 7,1 | | |
| | 5,9 | | | 7,3 | | |
| Бутиловый спирт | 5,9 | 7,5±0,03 | 7,5 | 7,5±0,03 | | |
| | 5,8 | | 7,5 | | | |
| | 5,9 | | 7,6 | | | |

Абсолютные величины смачивания, рассчитанные исходя из удельной поверхности сажи в 100 м²/г *, приведены в табл. 2; в этой таблице приведены также и относительные величины по отношению к теплоте смачивания водой.

Как видно из этой таблицы, теплота смачивания непористой сажи при переходе от воды к спиртам возрастает более чем в два раза, а для примененных спиртов остается практически постоянной и мало зависит от длины углеводородного радикала (как и в случае (1)). Полученный рост теплоты смачивания гидрофобного адсорбента при переходе от воды к спиртам наблюдался и в случае углей (5, 7) и может быть объяснен на основании общей теории смачивания, предложенной Б. В. Ильиным (14).

Относительные и абсолютные величины теплот смачивания сажи Spheron Grade 6

| Жидкости | Относит. величины | эрг/см ² |
|---|-------------------|---------------------|
| H ₂ O | 1,00 | 120 |
| СН ₃ ОН | 2,03 | 250 |
| С ₂ Н ₅ ОН | 2,02 | 250 |
| С ₃ Н ₇ ОН | 2,02 | 250 |
| С ₄ Н ₉ ОН | 2,15 | 260 |
| С ₆ Н ₁₃ ОН | 2,30 | 280 |
| С ₆ Н ₅ NO ₂ | 2,40 | 290 |
| С ₆ Н ₅ ОН | 2,45 | 300 |
| С ₆ Н ₅ Cl | 2,58 | 310 |

Постоянство теплоты смачивания непористой сажи в гомологическом ряду нормальных спиртов, повидимому, указывает на то, что основную роль в энергии адсорбционного взаимодействия в данном случае играют общие для всех спиртов этого ряда конечные группы. Наблюдаемый небольшой рост теплоты смачивания углей гомологическим рядом спиртов (4, 6), вероятно, связан с некоторым усилением адсорбционного потенциала в тонких порах угля.

При переходе к производным бензола теплота смачивания немного увеличивается по сравнению со спиртами и достигает максимального значения для бензола. Адсорбционное взаимодействие с поверхностью увеличивается при переходе от воды к спиртам и к бензолу. К анало-

* Эта величина представляет собой среднее значение удельной поверхности для данного образца сажи, полученное на основании ряда измерений, проведенных различными методами, согласно литературным данным (9-12).

гичным выводам приходит и А. В. Киселев⁽¹⁵⁾ при анализе изотерм адсорбции паров воды, метилового спирта и бензола на саже.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. Б. В. Ильину за постоянный интерес к этой работе и Г. И. Александровой за помощь при измерениях.

Институт физики
Московского государственного университета

Поступило
5 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев и др., ДАН, 75, 827 (1950).
² Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, ДАН, 82, 85 (1952). ³ H. Gaudechon, C. R., 157, 209 (1913). ⁴ Б. В. Ильин, Phys. Z., 30, 880 (1929). ⁵ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, ЖОХ, 4, 498 (1934). ⁶ А. В. Киселев, А. Д. Рунов, Н. Н. Герцева, Уч. зап. МГУ, в. 86, 147 (1946). ⁷ Б. В. Ильин, Б. Ф. Розанов, Z. Phys., 55, 285 (1929). ⁸ R. L. Bond, F. A. P. Maggs, Fuels, 27, 169 (1949).
⁹ R. A. Veeb, S. A. Biskoe, W. D. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc., 69, 95 (1947). ¹⁰ W. D. Schaeffer, M. H. Polley, W. R. Smith, J. Phys. and Coll. Chem., 54, 227 (1950). ¹¹ М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, ДАН, 76, 555 (1951). ¹² С. С. Воюцкий, С. И. Рубина, Усп. хим., 21, 84 (1952).
¹³ А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и др., Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, в. 1, 68 (1950). ¹⁴ Б. В. Ильин, ЖОХ, 1, 557 (1930).
¹⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95 (1952).