Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ИЛЬИН, В. Ф. КИСЕЛЕВ и Г. И. АЛЕКСАНДРОВА

ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ПОЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ КРИСТАЛЛОВ И ДИПОЛЬНАЯ КОМПОНЕНТА АДСОРБЦИОННОЙ ЭНЕРГИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 II 1955)

В ряде работ ([1–4]) мы производили сопоставление теоретически рассчитанных величин адсорбционной энергии и экспериментально определенных абсолютных величин теплот смачивания различных кристаллов. В настоящее время общепризнано представление о сложности молекулярных, в частности адсорбционных, сил. Адсорбционная энергия в общем случае состоит из суммы различных компонент — чисто электростатической (в частности дипольной), дисперсионной, репульсивной, эффекта водородной связи и других видов химического взаимодействия ([2, 5–12]).

Имея в виду эти общие соображения, мы в указанных работах с целью упрощения задачи подбирали экспериментальные условия так, чтобы адсорбционную энергию в первом приближении можно было выразить одной дипольной компонентой $U_{\text{дип}} = \frac{\mu e_1}{r_0^2 S_{\text{п}}}$, где μ — дипольный момент адсорбируемой молекулы; e_1 — заряд притягивающего иона решетки адсорбента; r_0 — расстояние между диполем и ионом; $S_{\text{п}}$ — посадочная площадка адсорбируемой молекулы. Для этого мы измеряли теплоты смачивания ионных кристаллов жидкостями с достаточно большим значением дипольных моментов.

В работах ([3, 4]) было показано, что в случае адсорбции полярных молекул воды и нормальных спиртов на сульфатах бария, стронция и свинца молекулярно-электростатическая теория адсорбции дает для адсорбционной энергии (ее дипольной компоненты) величины одного порядка с экспериментально определенными величинами теплот смачивания. Кроме того, развитая теория объясняет резкое уменьшение теплоты смачивания при переходе от воды к спиртам, а также постоянство теплоты смачивания в гомологическом ряду нормальных спиртов, наблюдаемое на опыте.

В общем случае, имея в виду различные адсорбенты, при таких исследованиях необходимо учитывать, что свойства поверхности исследуемого адсорбента в значительной мере зависят от условий его приготовления и режима обработки его для опыта ([13]). Адсорбирующая поверхность может быть искажена продуктами поверхностных химических реакций, что может значительно изменить относительную роль различных компонент адсорбционной энергии. Поэтому необходима разработка новых методов получения модельных адсорбентов, адсорбирующая поверхность которых представляет совокупность чистых граней отдельных кристалликов (например, путем возгонки в атмосфере нейтральных газов или в вакууме и др.).

Очевидно, наряду с этим существенна параллельная обработка полученных экспериментально результатов с точки зрения выводов теории адсорбции путем противопоставления случаев дисперсионных сил, чисто электростатического адсорбционного эффекта (в первую очередь — дипольного) и эффекта водородной связи и возможных других случаев хемосорбции.

Таким путем можно подойти к основному вопросу об относительной роли различных компонент адсорбционной энергии в различных конкретных случаях адсорбции и смачивания.

Мы широко используем в наших работах метод рядов или серий для адсорбатов и адсорбентов, позволяющий провести систематическую классификацию различных случаев смачивания и сорбции и выяснить индивидуальные особенности различных молекул при их адсорбции ([2]).

Непосредственной целью настоящей работы является решение вопроса о том, в какой степени можно идти дальше по указанному пути, если выйти за пределы гомологического ряда спиртов, а также нельзя ли, сопоставляя на одном графике теплоты смачивания полярными молекулами кристалла-адсорбента, установить эффект одинаковой неполярной части молекул одного и того же адсорбционного ряда. Для этой цели мы взяли в качестве адсорбируемых молекул, во-первых, молекулы фенола $C_6H_5 — OH$, во-вторых, молекулы хлорбензола $C_6H_5 — Cl$ и нитробензола $C_6H_5 — NO_2$, структура которых существенно отличается от структуры молекул ряда спиртов. Была также измерена для сопоставления теплота смачивания неполярной жидкостью — бензолом.

Таблица 1

Результаты измерения теплот смачивания сернокислого бария

Жидкость	Теплота смачивания в кал/г	
	отдельные измерения	средн.
Нитробензол	0,93 0,88 0,92 0,95	$0,92 \pm 0,02$
Фенол	0,88 0,80 $0,85_5$	$0,84_5 \pm 0,03$
Хлорбензол	0,84 0,78 0,77 0,81	$0,80 \pm 0,03$
Бензол	0,36 0,32 0,37	$0,35 \pm 0,02$

В качестве адсорбента мы использовали хорошо изученный в других работах ([3,14]) высокодисперсный препарат $BaSO_4$ V, удельная поверхность которого, определенная несколькими независимыми методами, равна 9,7 м^2/г. Измерение теплот смачивания производилось в калориметре с постоянным теплообменом ([15]). Методика измерений и условия подготовки адсорбента и адсорбирующих жидкостей были те же, что и в работе ([3]). Особое внимание было обращено на осушку использованных жидкостей. Измерение теплот смачивания фенолом производилось при 62°, а нитробензолом при 40° (из-за значительной вязкости последнего). В табл. 1 приведены результаты измерений.

В табл. 2 приведены абсолютные величины теплот смачивания, рассчитанные, исходя из удельной поверхности 9,7 м^2/г.

В литературе экспериментальные теплоты смачивания различными жидкостями сопоставлялись с соответствующими диэлектрическими постоянными ([17]). В недавно опубликованной работе ([18]) при сопоставлении экспериментально полученных теплот смачивания на TiO_2 (рутил) с дипольными моментами смачивающих жидкостей μ обнаружен линейный ход теплоты смачивания в зависимости от величины μ, причем соответствующая прямая проходит через точку $\mu = 0$, отвечающую теплоте смачивания углеводородами.

В работах ([1], [2], [4]) и в настоящем исследовании мы сопоставляем экспериментальные теплоты смачивания Q полярными жидкостями с

теоретически подсчитанными величинами дипольной компоненты адсорбционной энергии $U_{дип}$ (см. табл. 2). Это сравнение показывает, что теплоты смачивания Q возрастают монотонно с увеличением $U_{дип}$ (если же в качестве определяющей величины взять величину дипольного момента адсорбируемой молекулы μ, то кривая зависимости Q от μ проходит через максимум для воды).

Таблица 2

Абсолютные теплоты смачивания Q и соответствующие дипольные компоненты адсорбционной энергии $U_{дип}$

Жидкость	$S_п$ в Å² (из кристаллографич. данных)	$\mu \cdot 10^{18}$	$U_{дип}$, $\frac{эрг}{см^2}$	Q, $\frac{эрг}{см^2}$
Вода*	15,8	1,84	990	460
Нитробензол		3,84	760	400
Фенол	31,6	1,74	680	360
Метил. спирт** . . .		1,68	650	350
Хлорбензол	15,8	1,5	540	340
Бензол ***	—	0	0	150

* Результаты измерения теплоты смачивания $BaSO_4V$ водой и спиртами взяты из [3].

** Все остальные спирты (C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_6H_{13}OH$ и $C_8H_{17}OH$) имеют почти ту же величину теплоты смачивания, что и метиловый спирт [3].

*** Полученная абсолютная величина теплоты смачивания для бензола находится в хорошем согласии с приведенной в [16] 140 эрг/см².

Для наблюденной нами экспериментальной зависимости Q от $U_{дип} = \frac{\mu e_1}{r_0^2 S_п}$ в случае одного и того же рассматриваемого ряда производных бензола мы получили, как первое приближение, линейную зависимость $Q = a + bU_{дип}$.

Очевидно, что когда дипольный момент μ равен нулю, то и $U_{дип} = 0$, и $Q = Q_0 = a$ есть теплота смачивания неполярными молекулами ($\mu = 0$), определяемыми неполярной частью адсорбируемых молекул данного адсорбционного ряда. Для адсорбционного ряда молекул с бензольным остатком (из табл. 2) мы получили для $Q_0 = a$ значение около 180 эрг/см², т. е. величину того же порядка, что и экспериментальная теплота смачивания $BaSO_4$ бензолом.

В заключение считаем нужным заметить, что для строгого установления взаимосвязи рассматриваемых в работе адсорбционных эффектов необходимо, как неоднократно подчеркивалось нами ранее ([2,4]), учесть условия, накладываемые на них термодинамикой ([19,20]).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Ильин, ДАН, **56**, 269 (1947). [2] Б. В. Ильин, Природа адсорбционных сил, 1952. [3] Б. В. Ильин, А. В. Киселев и др., ДАН, **75**, 827 (1950). [4] Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, ДАН, **82**, 85 (1952). [5] H. Margenau, Rev. Modern Phys., **11**, 1 (1939); Phys. Rev., **64**, 131 (1943); Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева, С. В. Брагин, ЖЭТФ, **6**, 1155 (1936). [6] М. М. Дубинин,

Физико-химические основы сорбционной техники, 1935. [7] А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, ЖФХ, **21**, 1223 (1947). [8] Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ЖФХ, **26**, 977 (1952). [9] А. В. Киселев, К. Г. Красильников и др., ЖФХ, **26**, 986 (1952). [10] Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, **66**, 885 (1949). [11] Н. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950). [12] F. L. Howard, I. L. Culbertson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1180 (1950). [13] F. Laporte, Ann. de Phys., **5**, 1 (1950); Б. В. Ильин, Природа адсорбционных сил, 1952, стр. 87. [14] А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **77**, 831 (1951). [15] В. Ф. Киселев, ДАН, **89**, 113 (1953). [16] W. D. Harkins, G. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1195 (1942). [17] В. В. Тарасов, ст. в книге Б. В. Ильина и др., Молекулярные силы и их электрическая природа, 1929. [18] E. H. Healey, J. J. Chessick et al., J. Phys. Chem., **58**, 887 (1954). [19] W. J. C. Orr, Trans. Farad. Soc., **35**, 1247 (1939); Proc. Roy. Soc., A **173**, 349 (1939). [20] А. В. Киселев, ЖФХ, **20**, 239 (1946).