Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. ОСИПОВ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ, ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ И ИОННЫМИ РАДИУСАМИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 IV 1955)

При температурах, близких к температуре кристаллизации, ряд физических свойств в жидком состоянии сходен с соответствующими свойствами тех же веществ в твердом состоянии. Это свидетельствует о том, что силы сцепления между частичками жидкости (расплава) вблизи температуры кристаллизации по величине мало отличаются от таковых в соответствующем кристаллическом теле, т. е. относительное расположение атомов в жидкости в указанных условиях имеет почти тот же характер, что и в твердом теле [1]. В данной работе проведено сопоставление величин поверхностного натяжения со значениями величин энергии ординарной связи, энергии кристаллической решетки, а также ионными радиусами для ряда веществ с целью установления зависимости между ними.

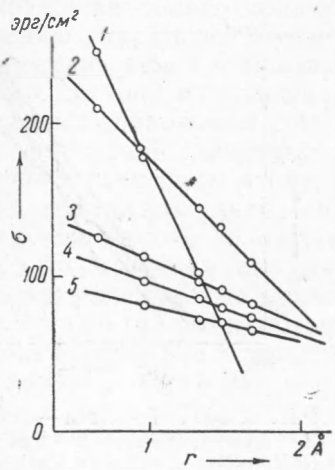


Рис. 1. *1* — $LiBO_2$—$NaBO_2$—KBO_2, 1200°; *2* — Li_2SO_4—Na_2SO_4—K_2SO_4—Rb_2SO_4—Cs_2SO_4, 1100°; *3* — LiCl—NaCl—KCl—RbCl—CsCl, 800°; *4* — $NaNO_3$—KNO_3—$RbNO_3$—$CsNO_3$, 500°; *5* — NaJ—KJ—RbJ—CsJ, 800°

Из рис. 1 видно, что в ряду катионов $Li^{\cdot}$—$Na^{\cdot}$—$K^{\cdot}$—$Rb^{\cdot}$—$Cs^{\cdot}$ величина свободной поверхностной энергии с увеличением ионного радиуса металла линейно убывает *. Наклон прямой $\sigma - r$ характеризует влияние на величину поверхностного натяжения разных анионов ($BO_2^{\cdot}$, $SO_4^{''}$, Cl', Br', $NO_3^{\cdot}$, J') при одном и том же катионе. Указанные катионы щелочных металлов по уменьшению их поверхностного натяжения могут быть расположены в ряд $Na^{\cdot} > K > Rb^{\cdot} > Cs^{\cdot}$. Интересно отметить, что этот ряд соответствует лиотропному ряду по уменьшению высаливающего действия тех же катионов и противоположен ряду по их коагулирующей способности и по величине адсорбционного потенциала.

В ряду MeF—MeCl—MeBr—MeJ (где Me — соответствующий щелочной металл) по мере роста радиуса аниона величина свободной поверхностной энергии также линейно убывает.

Рассмотренные нами выше анионы по уменьшению их поверхностного натяжения могут быть расположены в ряд $BO_2^{\cdot} > SO_4^{''} > Cl' > Br' > NO_3^{\cdot} > J'$.

Из рис. 2 и 3 видно, что для галогенидов щелочных металлов значение поверхностного натяжения также линейно увеличивается с ростом энергии кристаллической решетки. Наклон прямой к оси абсцисс характеризует на рис. 2 влияние катиона (при одном и том же

* Данные по поверхностному натяжению взяты из справочников [2,3].

анионе) и на рис. 3 — влияние аниона (при одном и том же катионе) на величину поверхностного натяжения. Жолие ([4,5]) показал, что между значениями поверхностного натяжения соединений C_6H_5X, n-$CH_3C_6H_4X$, PX_3 (X — галоген), а также ряда предельных галогенидов и величиной ковалентного радиуса галогенов имеется строгая линейная зависимость *. Линейная зависимость обнаруживается также, если вместо ковалентных руадисов взять энергию ординарных связей P—X и C—X.

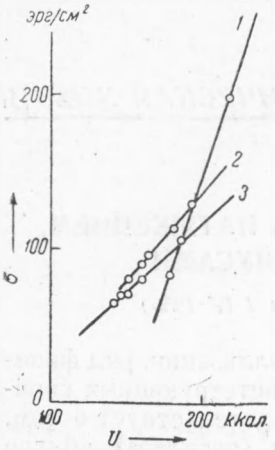


Рис. 2. *1* — NaF — KF — RbF—CsF, 1000°; *2*—NaCl—KCl—RbCl—CsCl, 800°; *3*—NaJ — KJ — RbJ — CsJ, 800°

Из рис. 4, на котором представлена зависимость поверхностного натяжения от энергии ординарных связей для рядов PCl_3—PBr_3—PJ_3, C_6H_5F — C_6H_5Cl — C_6H_5Br—C_6H_5J, n-$CH_3C_6H_4Cl$—n-$CH_3C_6H_4Br$ — n-$CH_3C_6H_4J$, C_4H_9Cl — C_4H_9Br — C_4H_9J, C_3H_7Cl — C_3H_7Br—C_3H_7J, видно что между свободной поверхностной энергией и ординарной связью также имеется строгая линейная зависимость.

Приведенные данные позволяют считать, что линейная зависимость между поверхностным натяжением и энергией ординарной связи, энергией кристаллической решетки, ионными и ковалентными радиусами должна наблюдаться не только для солей щелочных металлов и галогенидов 5 группы, но и для других групп периодической системы элементов.

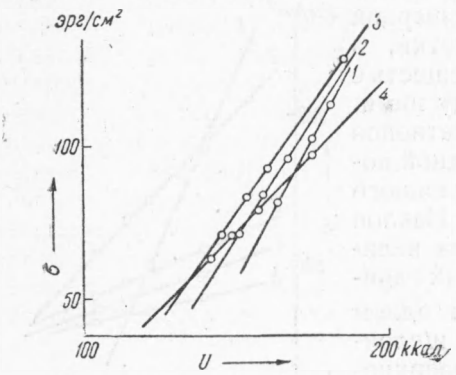


Рис. 3. 800°. *1* — NaCl — NaBr—NaJ; *2* — KCl—KBr — KJ; *3* — RbF—RbCl—RbBr—RbJ; *4* — CsF — CsCl — CsBr—CsJ

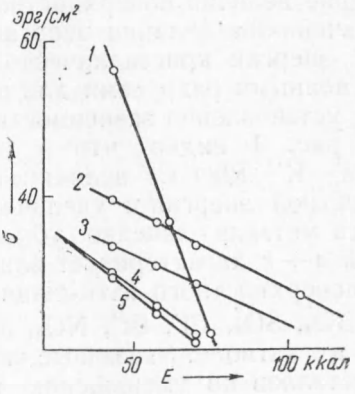


Рис. 4. *1* — PX_3(Cl, Br, J), 75°; *2* — C_6H_5X(F, Cl, Br, J), 20°; *3* — n-$CH_3C_6H_4X$ (Cl, Br, J), 60°; *4* — C_4H_9X (Cl, Br, J), 20°; *5* — C_3H_7X(Cl, Br, J), 20°

Ростовский на-Дону государственный университет им. В. М. Молотова

Поступило 22 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., 1945. [2] Справочник физических, химических и технологических величин, **10**, М., 1932. [3] Landolt-Börnstein, Physik.-chemische Tabellen, **I**, 1923. [4] J. F. Joliet, C. R., **234**, 428 (1950). [5] J. F. Joliet, ibid., **236**, № 12, 1259 (1953).

* Отметим, что линейная зависимость наблюдается также между поверхностным натяжением и ковалентными радиусами P, As, Sb в ряду PCl_3—$AsCl_3$—$SbCl_3$.