

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

И. Е. НЕЙМАРК
Р. Ю. ШЕЙНФАЙН

**СИЛИКАГЕЛЬ,
его получение,
свойства
и применение**

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКОВА ДУМКА»
КИЕВ — 1973

В книге обобщены литературные данные и результаты исследований авторов по теоретическим основам формирования пористой структуры силикагеля. Описаны пути регулирования пористой структуры силикагеля и показана роль пористости в различных адсорбционных процессах.

Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, связанных с производством и применением силикагеля.

Ответственный редактор
акад. АН УССР В. А. Ройтер

Рецензенты:
чл.-кор. АН БССР В. С. Комаров,
докт. хим. наук Д. П. Добычин

Редакция химической литературы
Зав. редакцией З. С. Покровская

Н^{0254—064}
М221(04)—73 106—73

Отличительная черта современного развития химической и нефтехимической промышленности — широкое применение адсорбентов и катализаторов. Наряду с химическим составом и природой поверхности, эффективность адсорбентов и катализаторов определяется их пористой структурой — размером пор и характером их распределения по радиусам. Так, при низких концентрациях веществ или малых размерах молекул адсорбата наиболее активен тонкопористый адсорбент с высоко развитой поверхностью. Такой адсорбент применяют для осушки воздуха и разделения веществ с малыми размерами молекул. Крупнопористый адсорбент обнаруживает более высокую адсорбционную способность при высоких концентрациях паров и по отношению к веществам с большими размерами молекул. Адсорбентами такой структуры пользуются при рекуперации паробразных веществ, концентрация которых в рекуперируемом воздухе достаточно велика, а также при адсорбции высокомолекулярных веществ. Успешное использование хроматографических методов для различных целей также зависит от характера пористости адсорбентов.

Специфические требования в отношении структуры предъявляются и к катализаторам, производительность и избирательность которых в значительной мере связаны с характером пористости. При низкой температуре активны катализаторы с порами малых размеров. При высоких температурах наилучшие результаты дают катализаторы смешанной структуры, у которых наряду с тонкими порами имеется достаточное количество крупных пор. В связи с этим очевидно, что рациональное использование адсорбентов и катализаторов непосредственно связано с проблемой целенаправленного регулирования их пористой структуры.

Особое место среди адсорбентов принадлежит силикагелю, который по масштабу применения существенно превосходит активную окись алюминия и цеолиты. Практическое использование силикагеля в народном хозяйстве с каждым годом все более и более увеличивается.

Как поглотитель силикагель в ряде случаев выгодно отличается от других адсорбентов (в частности, от активированного угля) прежде всего большей механической прочностью и термической устойчивостью. Будучи инертным химическим продуктом, силикагель может быть применен

для адсорбции разнообразных веществ. Благодаря своим гидрофильным свойствам силикагель является ценным сорбентом для всех случаев сорбции водяных паров. Силикагель также широко известен как ионообменник.

Химическая инертность, высокая термостойкость, легкость регулирования пористой структуры — весь этот комплекс свойств дает возможность приготовления на основе силикагеля катализаторов и носителей с высокой удельной поверхностью при оптимальной пористой структуре.

Расширение областей использования силикагеля в различных отраслях техники вызвало необходимость разработки научных основ регулирования его пористой структуры.

Настоящая книга посвящена синтезу и исследованию силикагелей разной пористой структуры. Накопленный обширный фактический материал по этому вопросу до сих пор не был систематизирован. Авторами сделана попытка восполнить существующий пробел. Они систематизировали основные из опубликованных работ в указанных направлениях и обобщили результаты собственных многолетних исследований по разработке теоретических основ получения силикагелей разной пористой структуры и исследованию их адсорбционных свойств.

Авторы считают своим долгом выразить признательность Ф. И. Хацет, И. Б. Слияковой, О. П. Стась, В. М. Чертову, М. А. Пионтовской, А. А. Чуйко, В. А. Тертых и другим сотрудникам, принимавшим участие в совместных исследованиях, и искренне благодарят О. П. Стась за помощь при оформлении рукописи к печати.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ

Силикагель — высушенный гель кремневой кислоты* пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Эта особенность обуславливает ценнейшие свойства силикагеля — адсорбента, носителя каталитически активного вещества и катализатора.

С каждым годом он находит все более широкое применение в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. Ввиду гидрофильных свойств поверхности силикагеля его часто используют для осушки воздуха [1—4], углекислого газа, водорода, кислорода, азота, хлора и других промышленных газов [4, 5].

Способность силикагеля поглощать значительные количества воды существенна также для осушки различных жидкостей, в особенности в том случае, когда обезвоживаемая жидкость плохо растворяет воду. Например, сушка галогенированных жидкостей типа фреона [4]. Силикагели служат также осушителями при консервации оборудования для предохранения его от коррозии.

Наряду с водой силикагель хорошо сорбирует пары многих органических веществ. Этим его свойством пользуются для улавливания (рекуперации) паров ценных органических растворителей — бензина, бензола, эфира, ацетона и т. п. из воздуха, бензола из газовых коксовых печей и бензина из природных газов [1—5].

Свойство силикагеля поглощать многие вещества из жидкой фазы используют в промышленной очистке различных масел, при обессеривании нефтяных погонов и удалении из нефти высокополимерных смолистых веществ [3—5].

С помощью геля кремневой кислоты проводится хроматографическое разделение и анализ смесей, что основано на избирательности адсорбционного действия силикагеля по отношению к веществам различной химической природы.

* Ксерогель кремневой кислоты.

Так, на силикагеле количественно выделяют ароматические, а также непредельные углеводороды из их смесей с парафинами и нафтенами [4, 6—8]. Этим методом широко пользуются в исследованиях химического состава бензинов [7, 9]. Хроматография с помощью силикагеля дала возможность разрешить проблему очистки индивидуальных углеводородов различного строения, потребность в которых становится весьма насущной для химических и физических исследований и в особенности для спектроскопии. К наиболее трудным видам очистки относятся: удаление следов воды и примесей углеводородов, освобождение ароматических углеводородов от примесей парафинов и нафтенных, а также разделение смесей некоторых изомерных углеводородов. Образцы нафтеновых и парафиновых углеводородов, очищенные с помощью хроматографии на силикагеле, могут быть предназначены для определения физических констант и спектральных исследований [7].

В фармацевтической промышленности хроматография на силикагеле применяется для концентрирования и выделения антибиотиков из культуральной жидкости [4].

Силикагель катализирует многие химические реакции. Ксерогель кремневой кислоты обнаруживает значительную каталитическую активность в тех случаях, когда реакция сопровождается образованием или потреблением воды, например в реакциях этерификации, превращения ароматических галонидпроизводных в соответствующие фенолы [4, 10—13] и т. д. В то же время он является распространенным катализатором многих других химических процессов, таких как полимеризация, конденсация, окисление, восстановление органических веществ и др. [14].

Силикагель является одним из распространенных носителей катализаторов и служит компонентом многих сложных контактов. Он используется как носитель самых различных каталитически активных веществ — металлов Pt, Pd, Ni и др., окислов, кислот, оснований — для процессов окисления, гидратации, гидрирования, полимеризации, конденсации и многих других реакций [13].

В последнее время силикагели широко используются как иониты для разделения радиоактивных изотопов, очистки промышленных сточных вод от ионов различных металлов и средств медицинской помощи при интоксикации радиоактивными веществами [15].

Приведенные примеры, далеко не охватывающие всех

областей практического применения силикагеля, характеризуют лишь главные направления, на которых особенно четко проявляются его свойства. Интерес к силикагелю связан с сочетанием в нем ряда ценных качеств: высокой адсорбционной способности, избирательности адсорбционного действия, способности подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности, относительно большой прочности зерен, термостойкости, возможности получения его в гранулированном и порошкообразном состоянии и др.

Важнейшим преимуществом силикагеля по сравнению с природными пористыми материалами (пемза, асбест) является возможность изменения его структуры в процессе формирования. Это обстоятельство является особенно важным потому, что степень и характер пористости силикагеля обуславливают эффективность его применения в различных процессах. При данной пористой структуре адсорбционная активность определяется концентрацией адсорбируемого вещества и размером его молекул.

Для хроматографического разделения веществ выбор величины удельной поверхности и размеров пор зависит от свойств разделяемых молекул: для низших углеводородов нужна большая поверхность и более узкие поры, для высших — низкая поверхность и широкие поры. Хорошее разделение неполярных газов, которые адсорбируются в основном благодаря неспецифическим дитерсионным взаимодействиям, достигается в случае тонкопористых силикагелей со средним диаметром пор не более 20Å. Для разделения легких углеводородов пригодны силикагели диаметром пор от 50 до 200Å. Силикагели, у которых средний размер пор больше 500Å, можно использовать для газохроматографического разделения жидких смесей, в частности углеводородов. Макропористые силикагели с низкой удельной поверхностью могут найти широкое применение как носители неподвижных жидких и твердых фаз в газовой хроматографии, в катализе, при адсорбции высокомолекулярных соединений и полимеров из растворов [16].

Особые требования к пористой структуре силикагеля предъявляются при использовании его носителем катализатора [12]. Для реакций, протекающих с большой скоростью, необходимы силикагели-носители с развитой удельной поверхностью и большим объемом транспортных пор

(бидисперсной структуры). Для сравнительно медленных процессов необходимы силикагели однороднопористые. Для получения активных катализаторов реакций полимеризации необходимы силикагели-носители с жесткой структурой и т. д.

Наилучшие результаты в качестве катализатора при низкой температуре дает силикагель с порами малых размеров (с наибольшей внутренней поверхностью). При высоких температурах выгодна смешанная структура катализатора, у которого наряду с большой удельной поверхностью имеется достаточное количество крупных пор [11, 12, 17, 18].

Таким образом, эффективность процессов адсорбции и катализа зависит от рационального выбора пористой структуры силикагеля. Последняя, в свою очередь, определяется условиями его приготовления [19, 20]. В связи с этим чрезвычайно важно знать влияние различных факторов на пористую структуру силикагелей.

Геометрическая структура силикагеля не является единственным фактором, определяющим его адсорбционную активность. При этом важную роль играет химическая природа его поверхности. Последнюю можно варьировать термической дегидратацией, проведением на поверхности силикагеля самых различных реакций, дающих новые соединения. К таким реакциям относятся алкоксилрование, хлорирование, взаимодействие поверхности силикагеля с алкил- и арилхлорсиланами и т. д.

Придание силикагелю специфичности в отношении адсорбции тех или иных веществ значительно расширяет области его применения. В связи с этим перспективным является химическое модифицирование силикагелей органическими радикалами с различными функциональными группами. Замещение поверхностных гидроксильных групп силикагелей радикалами с кислотными или основными свойствами приводит к созданию новых специфических адсорбентов, ненабухающих ионообменников и катализаторов кислотно-основных реакций.

НЕКОТОРЫЕ ЭТАПЫ В РАЗВИТИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ВЛИЯНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Вопросу изучения структуры и свойств коллоидной кремневой кислоты посвящено большое число работ. В 1861 г. Грэм впервые описал получение золя и геля кремневой кислоты [21]. В 1897 г. появляется исследование

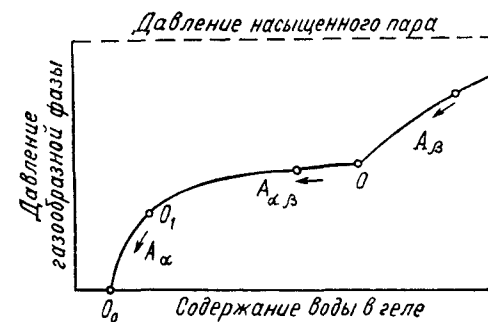


Рис. 1. Кривая обезвоживания гидрогеля кремневой кислоты по Ван-Беммелену.

Ван-Беммелена [22], в котором подробно изучен процесс обезвоживания и оводнения силикагеля. Согласно данным Ван-Беммелена, на первых стадиях обезвоживания испарение влаги идет при давлении насыщенного пара. Этот процесс описывается на показанной на рис. 1 прямой, совпадающей с верхней пунктирной линией. Затем точки изотермы располагаются на отрезке A_β . На всем протяжении кривой A_β объем геля непрерывно уменьшается до точки O (точка поворота, или точка обращения). При дальнейшем обезвоживании гидрогеля изотерма идет значительно менее круто от точки O до точки O_1 (отрезок $A_{\alpha\beta}$); на этом участке большая доля еще содержащейся в геле воды удаляется при почти неизменной упругости ее паров. Однако объем гидрогеля практически уже не меняется. Дальнейший участок изотермы A_α обратим, причем соот-

ветствующее точке O_0 остаточное содержание воды в геле может быть удалено только при повышении температуры. В более поздних работах Зигмонди [23], Бахмана [24], Андерсена [25] дано теоретическое обоснование названных процессов, в основе которых лежит представление о кремнегеле как о капиллярно-пористом теле.

Благодаря исследованиям Ван-Беммелена [22, 26, 27] стало известно, что сокращение объема геля при обезвоживании приводит к образованию микропор и капилляров. Формирование последних относится к моменту максимального сжатия геля (точка поворота на рис. 1) и зависит от условий его приготовления. К этому выводу автор пришел на основании анализа кривых обезвоживания, отличающихся для разных гелей положением точки поворота. Все факторы, влияющие на расположение точки поворота на кривой обезвоживания, вносят изменения в строение геля и тем самым меняют его адсорбционную активность. Такими факторами являются: концентрация SiO_2 в геле, скорость обезвоживания, возраст геля и температура предварительного прогрева. С увеличением концентрации SiO_2 , скорости обезвоживания и возраста геля точка поворота сдвигается в сторону более высокой упругости пара, указывая на рост размеров пор.

В дальнейшем Зигмонди, Бахман и Стевенсон [28] установили, что степень сжатия геля зависит и от характера дисперсионной среды. Высушивание алкогеля и бензогеля двуокиси кремния сопровождается значительно меньшим сжатием геля по сравнению с гидрогелем. Иначе говоря, замена воды гидрогеля названными органическими веществами приводит к образованию продукта с большим размером капиллярных пустот.

Так было положено начало представлениям о влиянии на пористую структуру силикагеля предьстории его получения и природы интермицеллярной жидкости. Однако авторы указанных работ ограничились только констатацией наблюдаемых ими фактов. Они не ставили перед собой задачу использования известных свойств гелей для получения адсорбентов с заданной пористой структурой. Такой подход к исследованию в изучаемой нами области был характерным для работ того времени.

Целенаправленное изменение условий получения геля ведет свое начало с 20-х годов нынешнего столетия, т. е. с того времени, когда Пэтрик [29] предложил легко воспро-

изводимый способ получения силикагеля с постоянными свойствами. Попытка специального изучения этого вопроса была предпринята в работе Фелса и Фирса [30]. Эти авторы показали, что повышение температуры коагуляции от 0° до 45° , как и обезвоживание кислого геля до промывки, приводит к увеличению адсорбционной емкости ксерогеля. Так возникли представления о связи между температурой получения геля, очередностью промывки, сушки и адсорбционными свойствами.

Холмс и др. [31, 32] изучали влияние условий обезвоживания, времени созревания и горячей кислотной обработки геля на адсорбционные свойства готового продукта. Они обратили внимание на важную роль процесса созревания в развитии общей пористости ксерогеля. Увеличение срока созревания геля приводило к образованию более крупных пор. Такое же действие производила обработка геля 9-н. серной кислотой при $115^\circ C$. Последнее обстоятельство Холмс объяснял тем, что горячая серная кислота дегидратирует мицеллы кремнекислоты, обуславливая упрочнение скелета геля и меньшую его деформируемость при окончательной сушке. Приведенные в этих работах данные указывали на возможность регулирования пористости силикагеля изменением глубины синерезиса и вмешательством в процесс созревания геля дегидратирующих веществ.

В отечественной литературе, начиная с 1928 г., появляются работы, посвященные исследованию влияния различных факторов на структуру и адсорбционные свойства силикагеля.

Окатов [33] изучает формирование пористости силикагеля в зависимости от концентрации SiO_2 и свободной кислоты в золе, температуры застудневания, пропитки геля активирующими растворами некоторых электролитов (сернокислого натрия и аммиака) и др. Приведенные в работе данные позволяют сделать более или менее определенные выводы относительно влияния двух факторов: концентрации кремнекислоты и действия электролитов. Первый из них не отражается на адсорбционной емкости силикагеля, второй существенно ее повышает. Так, аммиак, введенный в гель в большем количестве, чем это необходимо для нейтрализации свободной кислоты, увеличивает активность ксерогеля вдвое. Такое влияние электролита, по мнению Окатова, объясняется ускорением дегидрата-

ции коллоидных комплексов кремнекислоты с образованием неэластичного скелета, затрудняющего при сушке развитее внутренней структуры силикагеля.

В связи с этим наметился новый путь изменения пористости, заключающийся в обработке геля различными активирующими реагентами. Отличительной чертой работ Окатова является попытка объяснения полученных результатов с точки зрения существовавших в то время представлений о коллоидном состоянии кремнекислоты. Однако несовершенство применяемых им методов определения структуры пористых тел не позволило автору согласовать адсорбционные данные с генезисом геля и таким образом сделать теоретические выводы на основании приведенного исследования. Тем не менее Окатов положил начало систематическому изучению влияния различных факторов на пористую структуру силикагеля.

В 1930—1935 гг. появились работы Хармадарьяна с сотрудниками [34—38], в которых изучалась роль среды коагуляции, условий промывания и сушки геля в образовании суммарной пористости.

Подбирая соответствующие концентрации взаимодействующих растворов жидкого стекла и соляной кислоты, Хармадарьян и Копелевич получили гели в кислой, нейтральной и щелочной средах. Изучение статической активности этих силикагелей по бензолу показало, что последняя увеличивается от кислого к щелочному образцу. Ими также было установлено существенное изменение адсорбционных свойств силикагелей под влиянием различных условий промывания гелей. Применение в качестве промывной жидкости разбавленных (0,2%) растворов соляной кислоты и аммиака позволило сделать вывод об избирательном характере такого рода активации. Так, при обработке нейтральных гелей указанными активирующими растворами суммарная адсорбционная емкость ксерогелей не менялась. Промывание кислых гелей аммиаком увеличивало емкость вдвое, что объяснялось пептизацией кремневой кислоты. По-разному сказывалась на адсорбционной активности гелей, полученных в разных условиях, последовательность промывки и сушки [34, 38]. Промывание кислого геля, после предварительного просушивания, приводило к повышению поглотительной способности ксерогеля. Противоположный этому эффект наблюдался в случае щелочного геля.

Следует отметить, однако, что для оценки адсорбционных свойств силикагеля Хармадарьян и Копелевич пользовались величиной статической активности по бензолу, которая, как известно, не может полностью характеризовать пористую структуру. В дальнейшем, дополнив сведения об адсорбционной активности полученных ими силикагелей изотермами адсорбции паров бензола, авторы [38] пришли к выводу, что поглотительная способность зависит от объема пор и величины их радиусов.

Анализ изотерм адсорбции позволил вскрыть более существенные различия в характере адсорбционных свойств ксерогелей, полученных из щелочных, кислых и нейтральных гелей. Щелочные гели, обладая значительной адсорбционной емкостью, при больших упругостях пара адсорбата оказались худшими сорбентами паров при их низкой концентрации, наоборот, кислые и нейтральные гели в тех же условиях проявили большую активность. Причину этого Хармадарьян и Копелевич усматривали в различном характере пористости. Измерение радиусов пор [36, 37] показало, что в щелочных гелях преобладают поры больших размеров. При переходе от щелочного к кислому гелю наблюдается резкое смещение кривой распределения пор в сторону малых радиусов.

Внесена была также некоторая ясность [38] в вопрос о роли характера промывной жидкости в активировании силикагеля. Оказалось, что промывание нейтральных и щелочных гелей кислотой вызывает повышение их адсорбционной активности при низких упругостях пара адсорбата. Промывка тех же гелей аммиаком приводит к противоположному эффекту.

Марков и Нагорная [39] объяснили изменение адсорбционных свойств разных гелей при активировании. Они пришли к заключению, что активация щелочных и нейтральных гелей подкисленной водой обусловлена уменьшением радиусов их пор, в то время как щелочная промывка увеличивает размеры последних. Правильно оценив следствие кислотной и щелочной активации, авторы не сумели выяснить механизм образования пористой структуры.

Таким образом, значение рассмотренных работ [34—39] ограничивается тем, что они дали ценные указания относительно способов изменения пористой структуры силикагелей и обратили внимание на важную роль в адсорбции характера распределения пор.

Поляков с сотрудниками [40—41] подошли к возможности получения силикагелей разной пористости путем сушки геля в парах специальных веществ (формователей), считая, что молекулы последних непосредственно участвуют в формировании пор адсорбента. Они показали, что обезвоживание геля в присутствии бензола, толуола, ксилола [40], нафталина и серы [41] приводит к значительному повышению адсорбционной емкости силикагелей. Закономерное возрастание последней от бензольного к ксилольному образцу Поляков объясняет увеличением размера пор, обусловленным увеличением объема и веса молекул углеводородов-формователей. В дальнейшем [41] им отмечается большая роль в формировании пористой структуры гелей упругости пара этих веществ и величины их молекул в парообразном состоянии.

Рациональная идея, вытекающая из работ Полякова, сводится к использованию сушки геля в парах различных веществ как фактора регулирования пористости силикагеля.

В 1935 г. Кистлер [42] получил силикоаэрогель замещением воды в геле спиртом с последующим удалением жидкой фазы нагревом ее выше критической температуры. Этот метод основан на замене жидкой фазы геля газообразной без воздействия на структуру последнего сжимающих сил, обусловленных поверхностным натяжением на границе газа и жидкости.

Веселовский и Селяев [43] пришли к выводу, что влиять на структуру силикагелей в процессе сушки способны только те вещества, которые обладают поверхностной активностью. Согласно этим авторам, характер пористости силикагеля определяется степенью стягивания скелета геля под действием капиллярного давления, зависящего, главным образом, от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости ($P = \frac{2\sigma}{r} \cos \Theta$). Стягивающему действию капиллярных сил противостоит увеличивающаяся в процессе сушки прочность скелета геля, которая зависит от рН геля и температуры обезвоживания. Например, повышение рН геля и нагревание выше определенной температуры приводят к упрочнению геля, делая его менее сжимаемым при сушке. Конечная пористая структура фиксируется в момент, когда оба противоположно действующих фактора уравнивают друг друга. Названные авторы показали, что сушка геля в присутствии веществ,

сильно уменьшающих поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости (высшие спирты, *изо*-валерьяновая и масляная кислоты, фенол), вызывает значительное увеличение объема пор, что также рассматривалось в связи с понижением поверхностного натяжения. К аналогичным выводам пришли несколько позже Неймарк и Хацет [44].

Следует, однако отметить, что приведенные в [43] результаты позволяют лишь качественно обнаружить наличие эффекта и поэтому не представляется возможным сделать заключение о количественной связи между поверхностным натяжением интермицеллярной жидкости и структурой силикагеля.

Значение этих исследований [43—44] состоит в том, что в них заложены основные предпосылки развития теории формирования пористой структуры силикагеля, заключающиеся в необходимости учета двух взаимодействующих факторов — капиллярного давления интермицеллярной жидкости и прочности каркаса геля.

В исследованиях 1931—1937 гг. значительное внимание было уделено вопросу изучения адсорбционных свойств силикагеля в зависимости от температуры промывной воды [34, 35, 39, 45] и сушки [34, 39, 43, 44, 45]. Авторы цитированных работ сходятся на том, что повышение температуры промывной воды вызывает увеличение суммарной адсорбционной емкости силикагеля. К такому же результату приводит повышение температуры сушки. При этом, как установили Брунс и Костина [45], существенно изменяется характер адсорбционной активности образцов. Повышение температуры промывной воды, как и сушки, снижает адсорбционную способность последних при низких упругостях пара адсорбата. Наоборот, снижение температуры проведения обеих операций делает адсорбенты при данных условиях наиболее активными.

Изменение адсорбционных свойств силикагеля в зависимости от температуры сушки Марков и Нагорная [39] объяснили различиями в пористой структуре. Низкая температура сушки способствует развитию мелких пор; с повышением температуры размеры их увеличиваются. Это, по мнению некоторых исследователей [39, 43, 44], является следствием изменения поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости.

В 1947 г. работой Планка и Дрейка [46] возобновились исследования в области изучения влияния различных факторов на пористую структуру силикагеля. Эти авторы изучили изменение пористости названного адсорбента в зависимости от рН золя и содержания в нем твердого вещества, продолжительности синерезиса и природы промывной воды. Полученные ими результаты можно сформулировать следующим образом. Низкое значение рН золя и промывной воды приводит к образованию более мелкопористых силикагелей; в таком же направлении влияет сокращение времени созревания геля (рН промывной жидкости 0,6 и 3,2). Повышение концентрации твердого вещества в гидрозоле сопровождается увеличением размера пор. Характерной особенностью рассматриваемого исследования является попытка авторов дать объяснение всем приведенным фактам с единой точки зрения — влияния различных факторов на размеры и плотность упаковки составляющих гель частиц.

К этому же периоду относится работа Борескова, Киселева с сотрудниками [47], изучавших влияние на структуру ксерогеля степени созревания геля и пропитки его растворами аммиака и соляной кислоты. В отличие от прежних исследователей они применили более совершенные способы определения пористости. Комплекс различных адсорбционных методик дал им возможность не только более точно определить суммарную пористость, но также дифференцировать общий объем пор по размерам эффективных радиусов. Боресков с сотрудниками установили, что студни, не претерпевшие синерезиса, образуют более тонкую структуру, чем вполне созревшие. Кроме того, было показано, что пропитка гидрогеля электролитами приводит к увеличению как общего объема пор, так и их размеров, причем этот эффект усиливается в случае аммиака.

Авторы, в согласии с представлениями Веселовского и Селяева [43], объясняют полученные результаты с точки зрения влияния изученных ими факторов на прочность каркаса геля. Так, мелкопористые структуры являются следствием большей эластичности скелета геля (незавершенный синерезис), обусловленной большей гидратацией частиц. Увеличение общей емкости и размеров пор под влиянием пропитки геля электролитами объясняется их дегидратирующим действием, приводящим к укреплению скелета геля.

Как видно из приведенного обзора литературы, особая роль в образовании пористости силикагеля принадлежит реакции среды при коагуляции, длительности синерезиса, условиям промывки (температура промывной воды, наличие в ней электролитов и др.) и сушки (температура, присутствие паров органических веществ). Вместе с тем в большинстве цитированных работ отсутствуют надежные характеристики структуры силикагеля (величина поверхности и размеры пор), что не давало возможности составить достаточно полное представление об эффектах, вызываемых различными факторами. В ряде случаев высказывались противоречивые точки зрения по поводу объяснения этих эффектов. Так, Поляков считал, что увеличение пористости в случае гелей, обработанных растворами аммиака и соляной кислоты, объясняется разрыхлением структуры геля газами, выделяющимися в процессе сушки. Хармадарьян и Копелевич полагали, что при обработке электролитами происходит пептизация кремнекислоты с последующим ее вымыванием, из-за чего увеличивается объем пор. Окатов, Боресков и Киселев связывали такого рода активирующее действие электролитов с их дегидратирующей способностью.

Не существовало единого мнения по поводу причин, обуславливающих увеличение пористости силикагелей при сушке геля в присутствии органических веществ. Веселовский и Селяев, Неймарк и Хацет объясняли это явление уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. В отличие от названных авторов, Поляков связывал действие органических веществ на структуру силикагеля с размерами их молекул.

Таким образом, можно было констатировать наличие противоречивых представлений по вопросу механизма активирования геля на стадии обработки его до сушки и в процессе последней. Между тем, в этих фазах процесса формирования структуры можно изменять ряд факторов и получать ксерогели, отличающиеся общей пористостью, величиной и распределением пор и, следовательно, сорбционной способностью.

Отсутствие определенного мнения по поводу влияния различных факторов на пористую структуру ксерогеля ограничивало возможность решения проблемы получения силикагелей с наперед заданными адсорбционными свойствами.

Таким образом, к 1948 г. было известно, что структура силикагелей зависит от условий их формирования. Однако механизм формирования этой структуры оставался невыясненным. В производстве силикагелей еще господствовала эмпирика, лишенная теоретического обоснования.

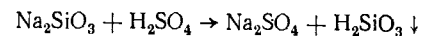
Новый период в изучении влияния различных факторов на пористую структуру и адсорбционные свойства силикагелей практически начал в 1948 г. с появлением методов адсорбционно-структурного анализа, благодаря которым оказалось возможным исследовать характер пористости сорбентов.

Для понимания механизма формирования пористой структуры силикагелей необходимо иметь ясное представление о генезисе силикагеля и его строении. В следующей главе рассмотрены эти вопросы.

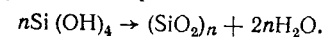
ГЕНЕЗИС И СТРОЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Процесс приготовления стекловидного силикагеля состоит из получения золя кремнекислоты и застудневания его, созревания, синерезиса, промывки и сушки геля.

Золи кремневой кислоты получают различными способами: взаимодействием щелочного силиката с кислотами или кислыми солями [22, 29, 30, 33, 34], гидролизом четыреххлористого кремния [45, 48—52], омылением метилового или этилового эфиров кремневой кислоты [53, 54], окислением силана SiH_4 озоном в водном растворе [51, 52], электролизом щелочных силикатов [55—57] и пропусканьем водного раствора силиката натрия через колонку, заполненную катионитом в водородной форме [58—61]. Все эти методы, за исключением первого, применяются, главным образом, в лабораторных условиях. Мировая промышленность в основном изготавливает силикагель из растворимого стекла действием на него серной кислоты. Получение кремнекислоты по этому методу схематически изображается реакцией



Первой стадией процесса, независимо от способа приготовления, является образование истинно растворенной SiO_2 [49, 62—68]. Затем простые кремниевые кислоты конденсируются до поликремневых кислот, молекулярный вес которых постепенно увеличивается. Развитие процесса полимеризации приводит к образованию коллоидного раствора [49, 63, 65—71]. Укрупнение молекул кремневой кислоты многими исследователями трактуется как процесс полимеризации, общее уравнение которого представляется следующим образом:



По поводу механизма протекания указанного процесса существует много мнений [72]. Авторы сходятся на том, что первоначально образовавшиеся молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$

укрупняются благодаря процессу конденсации вплоть до застудневания.

Берестнева, Каргин и сотрудники [66, 70, 71] провели детальное электронномикроскопическое изучение золя кремневой кислоты и тех изменений, которые в нем происходят в процессе старения. По данным этих авторов, на электронномикроскопическом снимке свежеприготовленного золя, в котором заведомо преобладает истинно-растворенная кремневая кислота, нельзя различить какие-либо частицы или агрегаты SiO_2 . Относительно крупные частицы, обычно шарообразной формы, размером от нескольких сотых до 0,1 мк, характерные для типичных коллоидов, появляются лишь в процессе старения золя.

Александр и Айлер [73] произвели определение диаметров частиц стабилизированных силиказолей как в самих золях, методом рассеяния света, так и после высыхания на пленке электронномикроскопическим путем и измерением удельной поверхности по адсорбции паров азота, полученных из золей сухих порошков. Все три способа измерений привели к близким величинам диаметров частиц. Это позволило сделать вывод о том, что частицы исследованных золей непористы, шаровидны и настолько уплотнены, что при высыхании золя уже не сжимаются. Размеры частиц зависят от способа приготовления золя и колеблются от 20—30 до 150 Å, а в специально приготовленных стабилизированных золях достигают 600 Å.

Поверхность этих частиц [74] покрыта гидроксильными группами, сохранившимися при конденсации орто-кремневой кислоты. Наличие на поверхности силикагеля гидроксильных, связанных с атомами кремния, было позже обосновано Карманом [69], который приходит к строению коллоидной кремнекислоты исходя из реальных структур кремнезема, состоящих из сетки тетраэдров SiO_4 и соответствующих по составу SiO_2 . Сохранение структурных единиц SiO_2 в этом случае предполагает наличие на пограничной поверхности коллоидной кремнекислоты незавершенных тетраэдров. Стремление поверхностных атомов кремния к завершению тетраэдрической координации с кислородом обуславливает при контакте с влагой гидратацию поверхности кремнезема с образованием ОН-группы. Как указывается в [75—77], упаковка кремнекислородных тетраэдров внутри частиц золя и геля кремнекислоты отличается от их упаковки в кристалле и близка к тако-

вой в стекле. Аморфное строение частиц золя в дальнейшем было подтверждено электроннографическими данными [78].

Таким образом, можно считать установленным, что частицы силикогидрозоля шаровидны, состоят из неправильно упакованных кремнекислородных тетраэдров, поверхностный слой которых заканчивается гидроксильными. Схематически строение такой частицы изображено на рис. 2.

Силиказоль не представляет собой истинно равновесной системы. Стремление последней к уменьшению свободной энергии проявляется в самопроизвольном переходе золя в студень. Гидрогель с течением времени также претерпевает изменения в результате тех же конденсационных процессов, которые приводят к дальнейшему укрупнению и срастанию первичных частиц.

Как показали многочисленные работы, посвященные изучению образования гидрогеля кремневой кислоты, скорость застудневания зависит от целого ряда факторов и, в первую очередь, от концентрации SiO_2 в золе, температуры, рН среды и природы минеральной кислоты.

Обобщая все имеющиеся сведения по этому вопросу, можно прийти к заключению, что с повышением концентрации SiO_2 в золе скорость его застудневания значительно возрастает. Такое же действие оказывает нагревание в случае кислых золей кремнекислоты; противоположный эффект наблюдается при коагуляции сильно щелочных золей (рН $\approx 10,5$), для которых время застудневания с повышением температуры увеличивается [79, 80]. Особенно влияет на время застудневания гидрозоля кремневой кислоты рН среды.

Желатинизация золя кремневой кислоты ускоряется ионами H^+ и OH^- , причем скорость процесса пропорциональна концентрации ионов водорода в области ниже рН 2, а выше этого значения — концентрации гидроксильных ионов [72]. Дальнейшие исследования в области

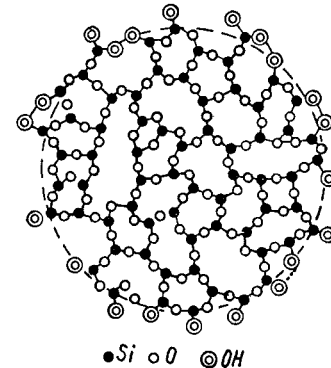


Рис. 2. Схематическое строение глобулы скелета силикагеля.

изучения желатинизации золя кремниевой кислоты показали, что при pH ниже 1,5—2 скорость процесса катализируется не только одними водородными ионами, но и небольшими количествами иона фтора, присутствующими в золе как примесь [73].

Различные исследователи установили, что имеется область значений pH, в которой устойчивость силиказоля минимальна. Эта область лежит вблизи нейтральной точки при pH 5—8 [30, 68, 56, 81, 82—84]. Наблюдаемые в ряде случаев некоторые отклонения от указанных величин обусловлены, по-видимому, тем, что их значения относятся к различным концентрациям SiO_2 в золе [84].

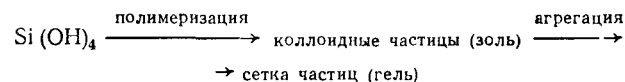
Значительное влияние на скорость застудневания оказывает не только концентрация водородных ионов в золе, но и природа добавляемой кислоты. Так, застудневание золя быстрее всего происходит в присутствии азотной кислоты, медленнее — при добавлении серной и еще медленнее — фосфорной кислоты [82, 85]. Ускорение застудневания наблюдается также при переходе от серной к соляной кислоте [86].

Вопросу гелеобразования кремниевой кислоты посвящено много работ, тем не менее механизм этого процесса полностью еще не выяснен. Наибольшее распространение и признание получила мицеллярная или фибриллярная теория [63, 68, 79, 80, 87, 88], по которой кремнегель образуется в результате последовательной химической конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот, сопровождающейся выделением воды. Цепи конденсированных поликремниевых кислот, в свою очередь, соединяются между собой перекрестными связями, образуя эластичную структуру, способную, благодаря капиллярным силам, удерживать большое количество воды или разбавленного раствора силиката. По этой гипотезе структурной основой всей гелеобразной системы являются частицы высокополимера, взаимно связанные между собой.

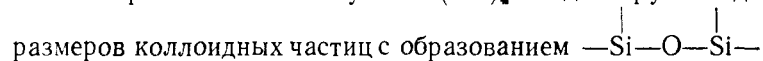
Конденсационный механизм гелеобразования лучше других объясняет такие свойства коллоидной кремнекислоты, как нечувствительность золя к малым добавкам солей, влияние концентрации водородных ионов, на скорость застудневания, возрастание pH в процессе застудневания, необратимость геля, эластичность и др. [68, 82, 83, 89].

Большинство приведенных в литературе гипотез, обосновывающих конденсационный механизм гелеобразования, отличаются между собой рядом несущественных деталей. Поэтому мы остановимся лишь на тех из них, которые дают наиболее наглядное представление о постепенном формировании скелета гидрогеля и позволяют связать структуру ксерогеля с его генезисом.

Согласно Карману [69], процесс получения геля может быть изображен следующей схемой:



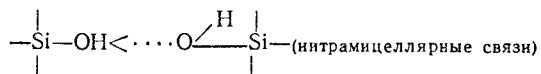
На первом этапе молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ конденсируются до



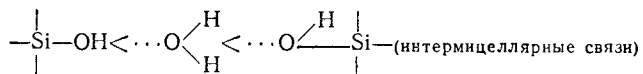
связей. На втором этапе такая же конденсация между первичными частицами ведет к образованию геля. Различие между этими стадиями заключается в том, что на первой из них конденсация приводит к сплошным массивным частицам кремнезема, а на второй они смыкаются только в отдельных местах. При этом получается «очень открытый, но непрерывный скелет, распространяющийся по всей среде и поэтому придающий всей системе некоторую степень твердости». Представляя скелет геля состоящим из агрегированных частиц коллоидного кремнезема, Карман приходит к очень важному выводу, что свойства геля зависят от истории его получения, в частности от концентрации реагирующих растворов. Уподобив процесс гелеобразования процессу кристаллизации, Карман связывает структуру геля с условиями роста первичных частиц. Так, гели, полученные из разбавленных растворов, где образующиеся первичные частицы достигают больших размеров, обладают рыхлой структурой. Наоборот, более прочной структурой характеризуется гель, полученный из концентрированных растворов. Однако, правильно оценив значение генезиса для структуры геля, Карман ничего не говорит о его влиянии на пористую структуру ксерогеля.

Особый интерес для теории формирования пористой структуры силикагеля представляет гипотеза Планка [83]. Как и многие другие исследователи, Планк предполагает, что в основе гелеобразования кремниевой кислоты

лежит реакция конденсации с образованием кислородных мостиков между атомами кремния. Однако этой реакции предшествует промежуточная стадия образования водородных связей. Картина гелеобразования с такой точки зрения представляется следующим образом. На первой стадии образуются мицеллы (первичные частицы сферической формы), состоящие из коротких цепей SiO_2 , соединенных между собой в трехмерную пространственную сеть. При этом предполагается, что связи, соединяющие короткие цепи в мицелле, представляют собой водородные связи типа



Мицеллы соединяются в цепи во время коагуляции посредством водородных связей через молекулы воды, образуя структуру типа



Влияя на прочность обоих видов связей на стадиях застудневания, синерезиса и промывки гидрогеля, можно управлять размерами первичных частиц и мицеллярных цепей и, следовательно, структурой ксерогеля. Так, любой фактор, вызывающий разрыв водородных связей между мицеллами (пептизация интермицеллярных связей), приводит к образованию коротких мицеллярных цепей. В результате они ориентируются в более плотную упаковку и получается мелкопористый силикагель. В том же направлении влияет пептизация интрамицеллярных связей, приводя к уменьшению размеров частиц.

Таким образом, Планк и Дрейк [46] пришли к заключению, что пористая структура силикагеля определяется размерами и плотностью упаковки составляющих гель частиц.

Аналогичный вывод вытекает из более ранней работы Манегольда [90], также представляющего себе структуру геля кремневой кислоты в виде агрегата шаровидных частиц. В качестве главного параметра, характеризующего разнообразие структур, автор выбрал «координационное число» частиц, определяющее плотность их упаковки.

В дальнейшем предположение о сферической форме частиц силикагеля было подтверждено электронномикроскопическими исследованиями [78, 91, 92, 93]. Непосред-

ственное подтверждение глобулярного строения крупнопористых силикагелей было дано в работах [78, 91]. В [91] проведено электронномикроскопическое исследование силиказолей и силикагелей. Микрофотографии исходных золей показали, что первичные шарообразные частицы размером 50—100 Å образуются на ранних стадиях существования коллоидной кремнекислоты до образования гидрогеля. Переход в гидрогель, как следует из микрофотографии высушенных частиц золя, сопровождается агрегированием первичных частиц без существенного изменения их размеров. Превращение гидрогеля в ксерогель также сохраняет индивидуальность частиц и не меняет существенно их размеров. Переходу от мелкопористых к крупнопористым силикагелям, наряду с увеличением среднего диаметра частиц, соответствует уменьшение координационного числа упаковки этих частиц. Результаты электронномикроскопического и адсорбционного методов исследования ксерогелей находятся в качественном согласии: крупнопористым силикагелям по электронномикроскопическим данным соответствует рыхлая структура скелета, мелкопористым — плотная. Определенная электронномикроскопическим методом удельная поверхность близка к величине, найденной адсорбционным методом.

Шапиро и Кольтгофф [94] пришли к аналогичному выводу на основе изучения термического старения ксерогелей, а Элкин, Шулл и Росс [95] — исследуя свежеприготовленный силикагель с помощью метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Последние из указанных авторов определили, что размеры первичных частиц этого геля составляют 30—60 Å. Частицы такого же диаметра были найдены Планком и Дрейком [46] из величины удельной поверхности силикагеля.

Попытка связать свойства ксерогелей с условиями гелеобразования была предпринята в работе Вейля и Хаузера [96], которые полагают, что в процессе старения ортокремневой кислоты идут одновременно две реакции: полимеризация и конденсация. Первая основана на насыщении электрического поля Si^{4+} , т. е. на удовлетворении координационного числа кремния. При этом получаются цепи, длина которых зависит от скорости полимеризации. Вторая ведет к уплотнению и обрыву цепей с выделением воды. Пользуясь различной скоростью указанных реакций,

РОЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ

зависящих от pH раствора, температуры и др., по мнению авторов, можно получить силикагели с различными свойствами. Гипотеза Вейля и Хаузера [96] по существу также связывает структуру силикагеля с размерами частиц геля, однако она не содержит конкретных указаний в отношении условий преимущественной реализации той или иной стадии реакции.

Положительной стороной описанных гипотез является то, что все они основаны на правильной идее о корпускулярном строении силикагеля, получившей прямое экспериментальное подтверждение [78, 91, 97, 98].

Обобщая изложенное, основы корпускулярной теории строения кремнегеля можно сформулировать следующим образом:

1. Полимеры, вырастающие при конденсации кремневой кислоты в виде цепочек и сеток кремнекислородных тетраэдров, сростаются в частицы шаровидной формы.

2. Эти частицы не теряют своей индивидуальности на стадиях превращения золь — гель — ксерогель.

3. Ксерогели представляют собой ансамбль соприкасающихся шаровидных частиц, размеры и плотность упаковки которых зависят от способа приготовления.

4. Пористость определяется размерами и плотностью упаковки составляющих ксерогель частиц.

Эти представления были сформулированы и развиты Киселевым [99—103], подтвердившим с помощью метода моделирования корпускулярное строение силикагеля. В качестве модели силикагеля автор использовал порошок кремнезема с заведомо сферическими однородными частицами, подвергая последний различным степеням уплотнения. Сопоставление адсорбционных свойств силикагеля и его модели подтвердило правильность теоретических предпосылок корпускулярной теории.

Одним из существенных факторов, как указывалось выше, влияющих на пористую структуру силикагеля, является отмеченное многими исследователями [33—36, 38, 39, 46, 47, 104] действие на гидрогель электролитов. Результаты, полученные при промывке и пропитке гидрогеля электролитами, объясняются различными причинами (пептизация, дегидратация и др.). При этом игнорируются специфические особенности их действия. На основании литературных данных, часто несопоставимых (разные условия получения гидрогелей и обработки их электролитами, а также сушки), не представлялось возможным сделать заключение о природе эффектов, производимых электролитами при промывке и пропитке ими гидрогеля. Это обусловило необходимость специальной постановки работ по изучению роли электролитов в формировании пористой структуры силикагелей.

Характер промывной жидкости

Нами было установлено [105], что промывка геля, осажденного в кислой среде, подкисленной водой (pH 3,5—5,5) приводит к образованию однородно тонко-

Таблица I

Зависимость структуры силикагеля от характера промывной жидкости

Номер образца	pH промывной воды	Предельный сорбционный объем пор $V_s, \text{см}^3/\text{г}$	Эффективный радиус пор $r_s, \text{А}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
200	3,5	0,35	12	(700)
207	> 7 (водопродная)	0,72	35	400

пористых силикагелей с большой удельной поверхностью. При промывке геля водопроводной водой получены сравнительно крупнопористые силикагели с большой адсорбционной емкостью и значительно меньшей удельной поверхностью (табл. 1). Из изотерм, приведенных на рис. 3, видно, что для образца, промытого подкисленной водой,

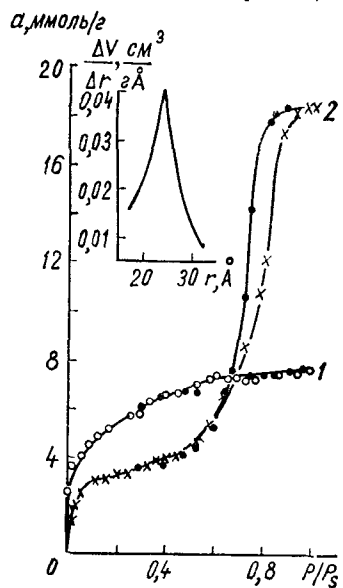


Рис. 3. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях 200 (1) и 207 (2). Вверху кривая распределения объема пор силикагеля 207 по радиусам. Черные точки здесь и далее — десорбция.

характерен крутой подъем кривой в области низких относительных давлений и отсутствие гистерезисной петли. Это позволило сделать вывод, что поры данного адсорбента однородны по размерам, очень тонки и заполняются в первичном адсорбционном процессе.

В случае образца, промытого водопроводной водой, изотерма обнаруживает гистерезис, свидетельствующий о капиллярной конденсации адсорбата в порах переходных размеров.

Полученные результаты мы объяснили, пользуясь известными представлениями о корпускулярном строении коллоидной кремнекислоты и ее химических свойствах. При этом также учитывались свойства кремнегеля как капиллярно-пористого тела, формирование которого в процессе сушки в значительной степени определяется прочностью скелета [43]. Прочность каркаса геля, в свою очередь, связывали с влиянием электролитов на процесс агрегирования частиц геля. В соответствии с этим формирование мелкопористой структуры силикагеля из гидрогеля, промытого подкисленной водой, мы объясняли большей эластичностью его скелета, легко деформирующегося в процессе сушки; эффект водопроводной воды относили за счет увеличения жесткости каркаса геля вследствие

образования на поверхности его мицелл гидрофобных участков, способствующих ускорению слипания первичных частиц.

Мы предположили, что частичная гидрофобизация частиц связана с наличием на их поверхности нерастворимого силиката кальция, нарушающего связь между водой, окружающей мицеллу, и водой, проникающей в мицеллу [106]. В дальнейшем было установлено, что в наших

Таблица 2

Влияние условий промывки гидрогеля на структуру силикагеля

Промывная жидкость	pH среды	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$
Вода:		
водопроводная	7,5	0,67
дистиллированная	5,5	0,34
Раствор в дистиллированной воде:		
CaCl ₂ (мг/л)		
218	5,5	0,35
300	5,5	0,35
400	5,5	0,35
Ca(HCO ₃) ₂	7,5	0,67

условиях опыта при промывке геля водопроводной водой (pH \approx 7,5) кремневая кислота вовлекается и в реакцию ионного обмена с катионами промывной жидкости (106—110). При промывке гидрогеля подкисленной (pH 3,5) или дистиллированной водой (pH \approx 5,5) частицы обладают наибольшей гидрофильностью [107—109], так как в этих условиях подавляется диссоциация кремневой кислоты и емкость ионного обмена невелика. Усиление связи с водой затрудняет взаимное сближение частиц и дальнейшую их агрегацию, что обуславливает эластичность скелета геля и образование при сушке мелкопористого силикагеля.

Для проверки этого предположения провели опыты по промывке гидрогеля дистиллированной водой с различным содержанием ионов Ca²⁺, вводимых в виде хлористого кальция и бикарбоната. Полученные данные (табл. 2) указывают на отсутствие различий в структуре (одинаковые объемы пор) силикагелей, образованных при промывке геля чистой дистиллированной водой и с добавками

CaCl₂. В то же время промывка геля дистиллированной водой с растворенным в ней бикарбонатом кальция (в количестве, соответствующем его содержанию в водопроводной воде) приводит к такому же изменению в пористой структуре, как и водопроводная вода.

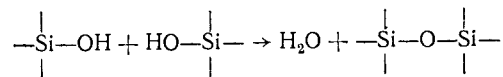
Высоцкий и Шаля [111] высказали предположение, что влияние адсорбированных катионов металлов промывной жидкости на пористую структуру силикагеля не ограничивается облегчением агрегации мицелл и укреплением скелета гидрогеля. Адсорбция катионов влечет за собой, по мнению этих авторов, уменьшение стягивающего действия капиллярных сил, зависящих не только от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, но также и от интенсивности смачивания ею мицелл. Свое заключение они основывают на обнаруженной ими связи между структурой силикагеля и теплотами гидратации катионов: чем меньше теплота гидратации в ряду исследованных ими катионов $H^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$, тем более крупнопористым получается силикагель, тем меньше его поверхность.

В [112] приводятся результаты исследования ксерогелей поликремневой кислоты, приготовленных из различных ионообменных форм гидрогелей. Авторы [112] полагают, что при обработке гидрогеля гидроокисью кальция ионы Ca^{2+} занимают, наряду с другими, и «мостиковые» положения, в которых ионы Ca^{2+} связывают две различные частицы в глобуле. При замещении иона Ca^{2+} на иной ион могут наблюдаться различные явления в зависимости от соотношения ионных радиусов Ca^{2+} и замещающего иона Me^{n+} .

Комаров и Дубницкая [113], изучая влияние катионов промывной жидкости на пористую структуру гидроокиси алюминия и алюмосиликагеля, пришли к заключению, что структура в значительной степени зависит от гидратного объема иона. При этом они рассматривали структурные изменения в связи с влиянием гидратации иона на агрегативную устойчивость геля и его структурно-механические свойства. Уменьшение гидратации ионов, по мнению авторов, увеличение их поляризуемости, т. е. условия, приводящие к сжатию двойного электрического слоя, уменьшают агрегативную устойчивость геля и упрочняют его пространственную структуру. С увеличением

прочности скелета геля уменьшается деформация его при сушке и образуется все более крупнопористый адсорбент.

По мнению Гольдербитера [114], адсорбированные катионы приводят к образованию более крупнопористой структуры благодаря тому, что в этом случае становится невозможным процесс конденсации кремневой кислоты по схеме



Такое объяснение не нашло экспериментального подтверждения и было подвергнуто справедливой критике в работе [111].

Изучение взаимодействия между коллоидной кремневой кислотой и солями кальция показало, что эта реакция

Таблица 3

Изменение структуры силикагеля при промывке гидрогеля водами с радиоактивным кальцием

Номер образца	Условия промывки гидрогеля, осажденного при pH 3,5	Количество импульсов, мин/г силикагеля	Суммарный объем пор V_{Σ} , см ³ /г
1	Водопроводная вода: pH > 7	0	0,78
2	с Ca ⁴⁵ (NO ₃) ₂	2750	0,71
3	Образец 2 после обработки кислотой	0	0,45
4	Дистиллированная вода: pH 6	0	0,45
5	с Ca ⁴⁵ Cl ₂	740	0,45

носит характер обратимого ионного обмена [115]. Такая точка зрения еще ранее была выдвинута Гольдербитером, экспериментально установившим наличие ионного обмена на поверхности гидрогеля при обработке последнего растворами солей. Обменным характером адсорбции им также была объяснена обратимость структуры силикагеля. Оба положения, основанные на косвенных экспериментальных данных, доказаны с помощью прямого радиометрического метода в работе Янковской, Пионтковской и Неймарка [116]. Последние показали (табл. 3), что при промывке геля водопроводной водой с pH > 7, в которой имеются

ионы радиоактивного кальция, образуется крупнопористый силикагель. При промывке гидрогеля дистиллированной водой, в которой растворен $\text{Ca}^{45} \text{Cl}_2$, силикагель имеет незначительную радиоактивность вследствие того, что ионы Ca^{45} в данной среде слабо обмениваются с ионами водорода. Полученный в таких условиях силикагель оказался тонкопористым и по своей структуре мало отличался от силикагеля, промытого чистой дистиллированной

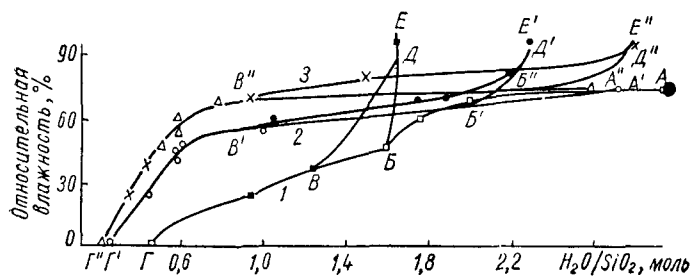


Рис. 4. Тензиметрические кривые оводнения и обезвоживания геля, промытого:

1 — подкисленной водой pH 2,5; 2 — водопроводной водой pH 7,8; 3 — аммиачным раствором pH 8,6.

водой. Удаление ионов Ca^{45} из геля, промытого водопроводной водой, путем обработки его кислотой воспроизводит тонкопористую структуру силикагеля.

Для проверки предполагаемого влияния pH промывной воды на степень эластичности скелета гидрогеля Неймарк и Слинякова [117] применили тензиметрический метод оводнения и обезвоживания гидрогелей. Известно, что такой критерий степени деформируемости гелей был принят Ван-Беммеленом [26, 27]. Авторы обнаружили смещение «точек поворота» с уменьшением pH промывной воды в сторону меньших значений влажности (рис. 4)*. Из рисунка следует, что при одинаковой влажности воздуха содержание воды в гидрогеле, промытом кислотой водой, гораздо больше, чем в геле, промытом водопроводной водой и аммиачным раствором. Таким образом, эти данные

* Обозначения точек на кривых: A, A', A'' — начало обезвоживания, B, B', B'' — прекращение изменения объема гидрогеля при обезвоживании; B, B', B'' — точки, ниже которых дегидратация обратима; Г, Г', Г'' — содержание структурной воды.

подтверждают ранее высказанное предположение [105] о различиях в степени гидрофильности кремнегелей, промытых водами с различным pH.

Систематическое исследование влияния pH промывной жидкости на пористую структуру силикагеля было проведено Неймарком и Слиняковой [117]. Изменяя pH среды осаждения гидрогеля и промывной жидкости, они установили ряд закономерностей, значительно расширивших возможности регулировки пористой структуры силикагелей. Ими было показано, что промывка кислых гелей* водами с pH от 1,8 до 4,5—5 приводит к образованию тонкопористого силикагеля. По мере дальнейшего увеличения pH промывной жидкости они наблюдали постепенное увеличение объема и радиуса пор.

Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными Стражеско и Янковской [118], установивших наличие ионного обмена на силикагелях при $\text{pH} \approx 4$. Изменением pH промывной жидкости кислого геля от 2 до 10, как показали Неймарк и Слинякова [117], можно постепенно увеличить объем пор от 0,27 до 0,80 $\text{см}^3/\text{г}$ при одновременном уменьшении удельной поверхности от 700 до 360 $\text{м}^2/\text{г}$. В то же время при промывке нейтрального геля водами с разным pH объем пор изменяется в более узких пределах от 0,52 до 0,79 $\text{см}^3/\text{г}$. Возрастание объема пор силикагеля при промывке гелей водами с $\text{pH} > 5$ авторы связывают с увеличением жесткости каркаса геля вследствие обмена ионов водорода поверхностных гидроксильных групп мицелл кремниевой кислоты на находящиеся в окружающей среде катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} и др. Закономерное изменение пористой структуры силикагелей с повышением pH гидрогеля иллюстрируется данными табл. 4

Таблица 4
Влияние pH гидрогеля на пористую структуру силикагеля, полученного из чистого силиката натрия

pH	δ^* , г/см ³	V_S , см ³ /г	S_1 , м ² /г
2,9	1,13	0,44	696
5,6	0,90	0,66	608
6,75	0,82	0,76	565
8,1	0,77	0,84	326
9,3	0,77	0,84	247

* Кажущаяся плотность.

* Для удобства изложения здесь и далее мы будем называть гели, осажденные в кислой, нейтральной и щелочной среде, соответственно кислыми, нейтральными и щелочными.

и рис. 5. Увеличение объема пор с ростом рН гидрогеля сопровождается уменьшением удельной поверхности и увеличением радиуса пор. Аналогичные данные об изменении пористой структуры силикагеля с увеличением рН среды осажденного гидрогеля были получены в [46, 119, 120, 121].

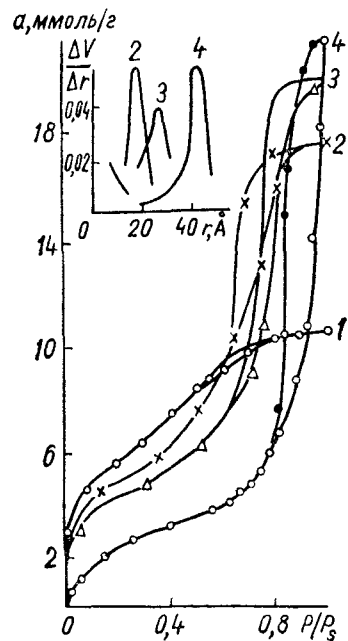


Рис. 5. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях, промытых жидкостями с различным рН (1 — 2,9; 2 — 5,6; 3 — 6,8; 4 — 9,3). Вверху кривые распределения объема пор по радиусам.

дой, в отличие от щелочной, формирует силикагель с высокопористой удельной поверхностью. Как видно из табл. 5 и рис. 6, полученные образцы обладают близкими величинами объемов пор, но разным характером распределения их по величинам эффективных радиусов. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных из гелей, промытых подкисленной водой, расположены выше в области низких относительных давлений адсор-

При осаждении геля кремниевой кислоты в условиях избытка силиката натрия получают так называемые «щелочные» силикагели. Получение и свойства этих гелей изучались в работах [34, 39, 46]. В [34] было установлено, что гели, осажденные в щелочной среде, обладают крупнопористой структурой. Марков и Нагорная [39] заметили, что промывка щелочных гелей подкисленной водой приводит к увеличению количества мелких пор. Цитированные авторы основывали свои выводы на изучении статической активности, которая, как известно, не может характеризовать полностью пористую структуру.

Применив современные методы исследования пористой структуры адсорбентов, Слинякова и Неймарк [122] установили, что промывка щелочного геля подкисленной водой, формирует силикагель с высокопористой удельной поверхностью. Как видно из табл. 5 и рис. 6, полученные образцы обладают близкими величинами объемов пор, но разным характером распределения их по величинам эффективных радиусов. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных из гелей, промытых подкисленной водой, расположены выше в области низких относительных давлений адсор-

Таблица 5
Характеристика структуры силикагелей, получаемых из щелочных сред

Серия	рН золя	рН промывной воды	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_S, \text{см}^3/\text{г}$	$V_A, \text{см}^3/\text{г}$	$r_s, \text{Å}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
I	8,2	2,0	0,70	0,74	0,47	15	570
		10,2	0,72	0,72	0,14	22	280
II	8,5	2,0	0,74	0,72	0,44	14	687
		10,2	0,83	0,80	0,10	26	357
III	8,6	2,0	0,87	0,88	0,39	17	695
		8,6	0,83	0,80	0,26	26	495
IV	9,2	2,1	0,70	0,70	—	23	—
		10,3	0,76	0,75	—	31	398
V	10,3	2,1	0,84	0,84	—	20	522
		10,3	0,74	0,74	—	37	304

бата, что свидетельствует о наличии в этих образцах более тонких пор. Об этом также говорит сдвиг резкого подъема изотермы в области капиллярной конденсации паров в сторону меньших значений P/P_s . Соответственно кислая промывная вода, по сравнению со щелочной, приводит к образованию силикагеля со значительно большим объемом адсорбционного пространства (V_A).

Увеличение удельной поверхности силикагелей при переходе от щелочной к кислой промывной воде авторы объясняют доосаждением в порах кремниевой кислоты, образуемой при взаимодействии остающегося в межцеллярном пространстве силиката натрия с кислотой промывной жидкости.

При промывке щелочного гидрогеля подщелоченной водой образуются крупнопористые силикагели вследствие агрегации мицелл в частицы большего размера и упрочнения скелета гидрогеля. Справедливость

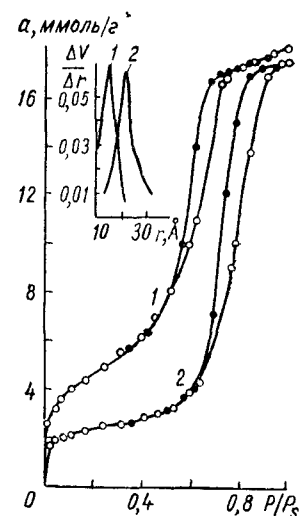


Рис. 6. Изотермы сорбции паров метилового спирта на щелочных силикагелях, промытых жидкостями с различным рН (1 — 2,0; 2 — 10,2). Вверху кривые распределения объема пор по радиусам.

представлений о связи между степенью агрегирования частиц геля, зависящей от рН среды гелеобразования и промывной жидкости, и структурой ксерогеля доказана с помощью электронномикроскопического исследования [91].

В целом материалы этого раздела свидетельствуют о том, что пористая структура силикагеля зависит от рН промывной жидкости и рН осаждения гидрогеля. Варьируя эти условия, можно получать однородно тонкопористые силикагели, адсорбенты смешанной структуры, в которых наряду с развитой микропористостью содержатся поры переходных размеров и, наконец, крупнопористые образцы.

В развиваемых ныне взглядах на процесс застудневания золя кремневой кислоты отдается предпочтение химическому фактору. Скорость застудневания золя связывают с каталитическим влиянием ионов гидроксила и водорода на процесс поликонденсации кремневой кислоты [72]. Основываясь на этом положении, Оккерзе и Де-Бур [120] объясняют изменения в структуре силикагеля, вызываемые различиями в рН среды осаждения гидрогеля, разной скоростью поликонденсации кремневой кислоты. При этом в условиях минимальной скорости поликонденсации при рН 2 образуется наиболее тонкопористый силикагель. Изменение рН среды в одну и другую стороны от рН 2 приводит к увеличению объема пор силикагеля.

Накопленный в последние годы экспериментальный материал по влиянию среды старения гидрогеля на пористую структуру силикагеля (см. гл. 5) действительно свидетельствует, что изменение пористой структуры определяется факторами, влияющими на процесс поликонденсации кремневой кислоты. Однако нам представляется, что такой подход не исчерпывает полностью вопроса о влиянии этих факторов на пористую структуру силикагеля. С нашей точки зрения, необходимо учитывать при этом роль коллоидно-химических процессов (агрегация частиц, рост частиц полидисперсной системы вследствие частичной растворимости дисперсной фазы и др.).

Кислотная обработка гидрогеля

Как указывалось выше, обработка гидрогеля кремневой кислоты электролитами перед его обезвоживанием является одним из возможных путей изменения пористой структуры силикагелей. Наряду с другими электролита-

ми перспективными в этом смысле являются минеральные кислоты. Литературные сведения о влиянии последних на пористую структуру силикагеля весьма скудны и носят отрывочный характер. Авторы с сотрудниками попытались восполнить пробел в данном вопросе постановкой специальных исследований, результаты которых являются содержанием данного раздела.

К моменту этих исследований было известно, что пропитка геля растворами соляной [47] и серной [31, 32]

Таблица 6
Изменение структуры силикагеля при обработке гидрогеля кислотами

Номер образца	Способ обработки	$\delta, \text{г/см}^3$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		$r_s, \text{Å}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Диаметр частиц, $D, \text{Å}$
			V_{Σ}	V_s		скелета, S	пленки, S^1	
1	Промывка водой:							
	подкисленной (рН 3,5)	1,23	0,36	0,36	10	670	—	40
2*	водопроводной (рН 6,6)	0,86	0,71	0,71	21	290	—	94
	Пропитка кислотами							
3	HCl**	0,82	0,77	0,77	19	550	—	49
4	HNO ₃ **	0,66	1,06	1,09	24	625	—	44
5	1,5-н. H ₂ SO ₄	0,86	0,71	0,71	21	390	360	70
6	4-н. H ₂ SO ₄	0,81	0,78	0,79	33	288	290	94
7	6-н. H ₂ SO ₄	0,68	1,02	1,07	52	260	230	105
8	8-н. H ₂ SO ₄	0,60	1,21	1,21	59	275	240	99
E	H ₂ SO ₄ **	0,47	1,67	1,66	100	315	275	86

* Исходный гидрогель для получения последующих образцов.
** Концентрированная.

кислот увеличивает объем пор. Предполагалось, что проникающий в межмицеллярное пространство электролит дегидратирует мицеллы гидрогеля, обуславливая упрочнение скелета геля и меньшую его деформируемость при окончательной сушке; в результате объем пор силикагеля возрастает. При этом не учитывалась специфика природы кислоты, концентрация ее раствора и, наконец, первоначальная структура гидрогеля.

Шейнфайн [123] изучила влияние пропитки гидрогеля соляной, азотной и серной кислотами на пористую структуру

силикагеля. В качестве исходного образца ею был использован гидрогель, осажденный в кислой среде и отмытый от солей проточной водопроводной водой с рН 6,6. Гель, пропитанный кислотами, сушился до полного затвердевания при 250° С, а затем подвергался длительной промывке дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде анионов соответствующих кислот.

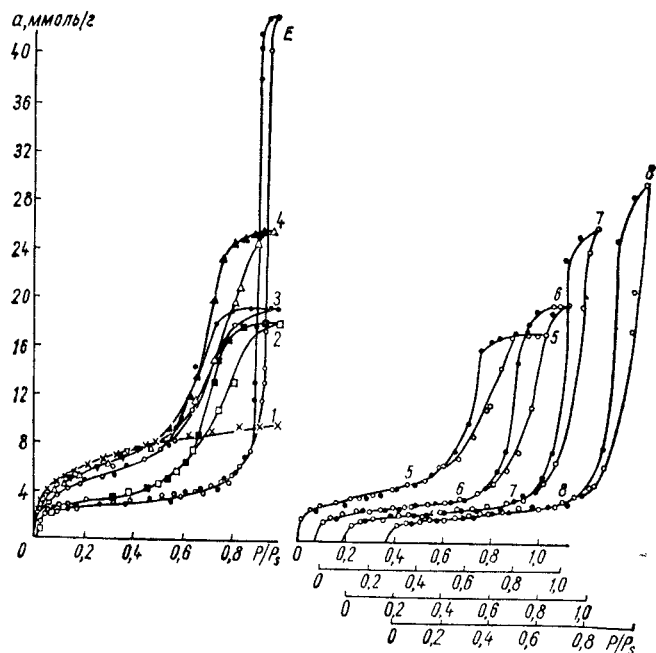


Рис. 7. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях; номера кривых соответствуют обозначениям образцов табл. 6.

Результаты исследования пористой структуры полученных образцов приведены в табл. 6 и иллюстрированы изотермами адсорбции паров метилового спирта (рис. 7).

Как следует из данных таблицы и рис. 7, пропитка гидрогеля концентрированными соляной и азотной кислотами приводит к увеличению удельной поверхности ксерогелей и соответственно к уменьшению размера частиц по сравнению с исходным образцом 2. При этом соляная кислота почти не влияет на общий объем пор, азотная его увеличи-

вает. Обработка геля концентрированной серной кислотой, оставляя неизменной величину удельной поверхности, вызывает, однако, резкое увеличение радиуса пор и их общего объема (V_{Σ}). Наибольший эффект увеличения пористости при обработке концентрированными минеральными кислотами дает серная кислота, затем азотная и, наконец, соляная.

Из сопоставления данных для ксерогелей, гидрогель которых обрабатывался растворами серной кислоты, можно

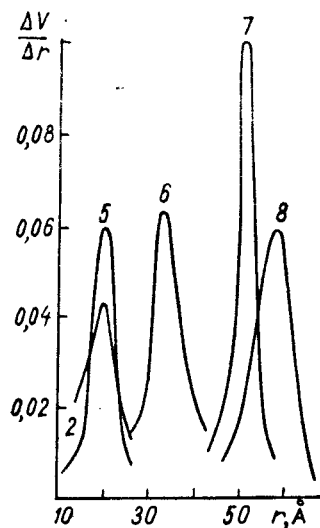


Рис. 8. Кривые распределения объемов пор по величинам их эффективных радиусов, вычисленные из изотерм 5, 6, 7 и 8 рис. 7.

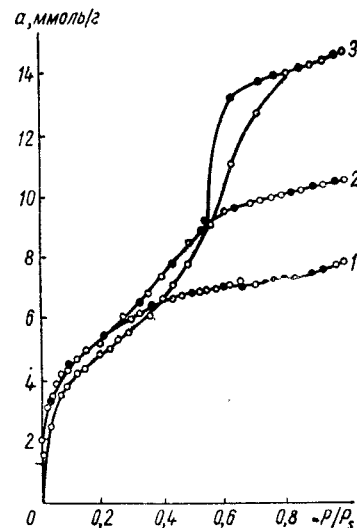


Рис. 9. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах силикагелей, полученных из контрольного тонкодисперсного геля (1) и после пропитки его 1-н. (2) и 11-н. (3) соляной кислотой.

сделать вывод о том, что с повышением концентрации кислоты увеличивается как радиус пор, так и суммарная адсорбционная емкость (V_{Σ}) образцов. Все силикагели этого ряда, за исключением образца 5, обладают величинами удельной поверхности (следовательно, размерами частиц), не отличающимися от исходного образца 2.

Как видно из рис. 7, для силикагелей 6, 7, 8 и E характерна резко выраженная капиллярная конденсация, на

долю которой падает от 77 до 89% общего объема сорбированного метилового спирта. Кривые распределения объема пор (рис. 8) по величинам эффективных радиусов обладают резким максимумом. Величины поверхности пленки (S') практически равны величине поверхности скелета геля (S), что свидетельствует об отсутствии в этих образцах мелких пор, плотно заполняющихся в первичном адсорбционном процессе. Все эти признаки позволяют

Таблица 7

Влияние кислотной обработки тонкодисперсного гидрогеля на структуру ксерогеля

Номер образца	Кислота	Концентрация раствора, г-экв/л	V_s^* , см ³ /г	S , м ² /г	R_s^{**} , Å	D^{***} , Å
10*	—	—	0,30	610	10	45
11	HCl	1	0,43	660	13	41
12	HCl	4	0,52	—	—	—
13	HCl	5	0,60	620	20	44
14	HCl	11	0,60	610	21	45
15	H ₂ SO ₄	0,1	0,32	610	10	45
16	H ₂ SO ₄	0,5	0,36	475	15	58
17	H ₂ SO ₄	1	0,50	450	22	61
18	H ₂ SO ₄	2	0,61	410	30	67
19	H ₂ SO ₄	16	1,42	430	66	63

* Контрольный.

** Рассчитывали по формуле $R_s = 2V_s/S$.

*** Рассчитывали по формуле $D = 27300/S$.

отнести описанный ряд силикагелей к однородно крупнопористым адсорбентам. Представитель этого ряда силикагель E [124] оказался наиболее крупнопористым из описанных в литературе стекловидных силикагелей; он был всесторонне исследован различными независимыми методами [125, 126, 127], вошел в эталонный ряд силикагелей [125, 126] и благодаря однородному распределению пор использован в качестве модельного адсорбента для выяснения некоторых положений теории адсорбции. При его помощи решен вопрос о применимости различных методов оценки пористой структуры адсорбентов [125, 126, 127], обоснована корпускулярная теория строения ксерогеля кремне-

вой кислоты [127, 99] и выяснена роль капиллярной конденсации в процессе адсорбции [128, 129], внесена некоторая ясность в представления об адсорбционной активности гидроксильного покрова силикагеля [130, 131] и т. д.

В работе [132] в качестве объекта кислотной обработки был использован кислый гель, именуемый тонкодисперсным. Условия обработки этого геля были такими же, как в [123]. Сравнение изотерм адсорбции, приведенных на рис. 9 и данных табл. 7, показывает, что повышение концентрации раствора соляной кислоты приводит к возрастанию объема и радиуса пор силикагеля, оставляя практически неизменной величину удельной поверхности. Это означает, что в соответствии с теорией корпускулярного строения силикагеля действие кислоты вызвало уменьшение плотности упаковки частиц, оставив неизменными их размеры.

Несколько иное влияние оказывает серная кислота. При пропитке тонкодисперсного геля названной кислотой (табл. 7, рис. 10) увеличение объема и радиуса пор, с повышением концентрации раствора, сопровождается уменьшением удельной поверхности. Значительное сокращение последней наблюдается уже при пропитке геля 0,5-н. H₂SO₄, в случае 1—2-н. раствора она практически достигает значения, соответствующего величине удельной поверхности грубодисперсного контрольного геля. Дальнейшее повышение концентрации кислоты вызывает лишь увеличение объема и радиуса пор.

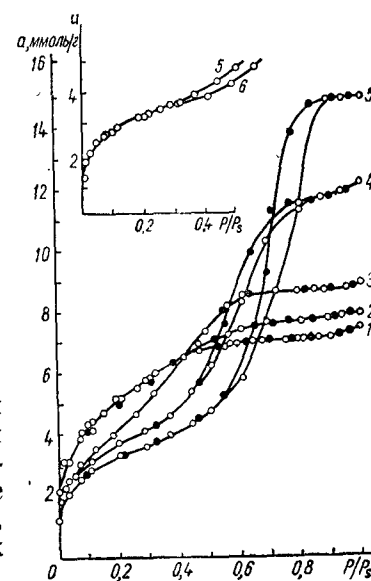


Рис. 10. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных из контрольного тонкодисперсного геля (1) и после пропитки его H₂SO₄ 0,1-н. (2), 0,5-н. (3), 1-н. (4) и 2-н. (5). Вверху начальные участки изотерм адсорбции на образце 18 (5) и контрольном грубодисперсном (20).

Шейнфайн [123] полагала, что при пропитке гидрогеля кислотами имеют место два противоположно действующих эффекта — гидрофилизация частиц и их дегидратация. Структурные особенности силикагелей определяются в этом случае преобладанием того или иного из них в зависимости от концентрации и природы кислоты. Гидрофилизирующее

Таблица 8

Изменение пористой структуры силикагелей при обработке щелочного гидрогеля кислотами

Номер образца	рН промывной воды	Кислота	V_s , см ³ /г	R_s , Å	S , м ² /г	
					по БЭТ	по Киселеву
2 (контрольный)	9,8	—	0,72	22	280	319
40	9,8	6-н. HCl	0,96	31	518	522
43	9,8	10-н. HCl	0,94	30	568	578
38	9,8	10-н. H ₂ SO ₄	1,00	35	536	534
4 (контрольный)	10,0	—	0,83	26	357	420
51	10,0	6-н. H ₂ SO ₄	1,01	35	640	660
1 (контрольный)	2,0	—	0,70	15	570	580
36	2,0	6-н. H ₂ SO ₄	0,78	19	550	553
39	2,0	10-н. HCl	0,78	18	595	594
3 (контрольный)	2,0	—	0,74	14	687	668
43	2,0	6-н. H ₂ SO ₄	0,76	17	700	684

действие кислоты, обуславливающее усиление связи частиц с дисперсионной средой, проявляется в увеличении удельной поверхности силикагеля; возрастание объема и радиуса пор, по мнению автора, связано с преобладанием дегидратирующего действия.

В дальнейшем (см. главу V) Чертов и Гиренко [133] показали, что изменение пористой структуры силикагелей при обработке их кислотами зависит от температуры и продолжительности процесса. Чем больше продолжительность этой операции и чем выше температура, тем меньше удельная поверхность образцов и тем больше объем и радиус пор. В связи с этим можно полагать, что более глубокие изменения в структуре силикагеля под действием серной кислоты являются результатом большей продолжительности сушки, чем в случае легко летучих соляной и азотной

кислот. В более поздних работах (см. главу V) Шейнфайн и сотрудники пришли к заключению, что изменения в структуре, вызываемые обработкой гидрогеля минеральными кислотами, в значительной степени определяются процессами, обуславливающими перекомденсацию кремневой кислоты с поверхности малых частиц на частицы боль-

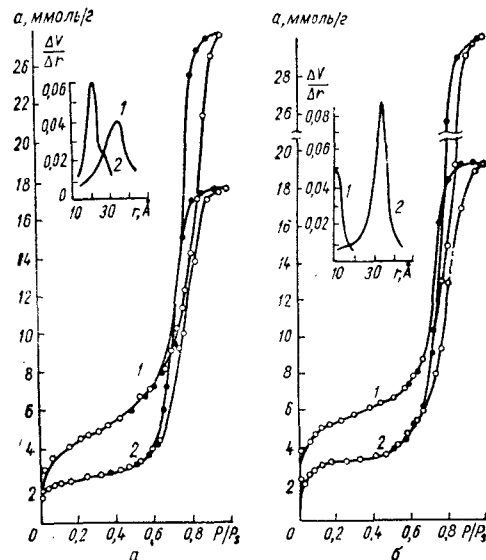


Рис. 11. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на щелочных силикагелях, промытых аммиачной водой:

а) 1 — образец 2, контрольный; 2 — образец 38, обработанный 10-н. H₂SO₄; б) 1 — образец 4, контрольный; 2 — образец 51, обработанный 6-н. H₂SO₄. Вверху кривые распределения объема пор по радиусам.

шего размера. На эти процессы влияют концентрация кислоты, продолжительность обработки ею гидрогеля и температура [134].

В [122] объектом кислотной обработки служил гидрогель, осажденный в щелочной среде. В этих опытах, в отличие от ранее описанных в [123], выдержанный в концентрированных кислотах гидрогель перед сушкой отмывали от них. Как видно из табл. 8, обработка гидрогеля кислотами увеличивает объем пор и удельную поверхность силикагеля. Последняя возрастает примерно в два раза.

Это хорошо видно из изотерм адсорбции паров метилового спирта на этих образцах (рис. 11). Увеличение удельной поверхности силикагеля после пропитки геля кислотой авторы [122] объясняют вторичной коагуляцией кремневой кислоты. Последняя, по их мнению, образуется в межмиллярном пространстве при пептизации геля аммиачной промывной водой.

Таким образом, изменяя концентрацию кислоты и ее природу, а также условия осаждения гидрогеля, подвергаемого кислотной обработке, можно получать силикагели с разнообразной пористой структурой.

Данными этого раздела не исчерпываются сведения о роли кислотной обработки гидрогеля в формировании пористой структуры силикагеля. К этому вопросу мы еще возвратимся в главе V.

Глава V

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СТАРЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

В главе IV мы рассмотрели влияние pH промывной жидкости и условий кислотной обработки гидрогеля на пористую структуру силикагеля. Изучение этих вопросов проводилось без учета влияния, которое может оказать на процесс формирования пористой структуры возраст гидрогеля.

При хранении студней и гелей в них происходят изменения, связанные с агрегацией частиц, увеличением их размеров, изменением степени гидратации и непрерывным уплотнением пространственного каркаса. Характер этих изменений зависит от природы взятых коллоидов и взаимодействия элементов их структуры с дисперсионной средой. Глубокое влияние на старение оказывают условия внешней среды, изменяя которые можно задерживать или ускорять этот процесс.

В случае геля кремниевой кислоты физическое старение сопровождается химическим, что обусловлено наличием на поверхности частиц геля реакционноспособных гидроксильных групп. На скорость синерезиса и дальнейшего старения геля влияют те же факторы и в том же направлении, что и на скорость застудневания золя, а именно: pH среды, температура, присутствие в интермиллярной воде растворимых в ней органических веществ и др.; они определяют изменения в пористой структуре силикагелей как на стадии застудневания золя, так и на стадии старения гидрогеля.

pH среды старения

Первое систематическое исследование по влиянию pH среды синерезиса геля на пористую структуру силикагеля было выполнено Планком и Дрейком [46]. Подвергая стареющий гидрогель обработке растворами электролитов с pH от 5 до 0,6, они установили, что кислая среда тормозит

процесс старения, причем стабилизирующее действие кислоты проявляется в тем меньшей степени, чем старше гель. Авторы предположили, что главным содержанием синерезиса геля кремневой кислоты является медленно протекающая реакция конденсации силанольных групп; прерывание ее воздействием на гель кислой среды ведет к образованию более мелких частиц (увеличению удельной поверхности) и более плотной их упаковке (уменьшению объема и радиуса пор).

Гольдербитер [114] нашел, что увеличение глубины синерезиса с повышением рН от 1,9 до 7 сопровождается возрастанием суммарной пористости. Зависимость глубины синерезиса от рН среды автор также связывает с взаимодействием гидроксильных групп гидрогеля.

Боресков с сотрудниками [47] объяснили изменение структуры силикагеля в процессе синерезиса дегидратацией частиц гидрогеля, определяющей его деформацию при сушке. Согласно концепции этих авторов образование тонкопористого силикагеля, получаемого из свежеприготовленного геля, вызвано сильной гидратацией его частиц, что обеспечивает легкую деформируемость скелета геля в процессе сушки. Чем дальше зашел процесс дегидратации, тем прочнее образовавшийся при этом первичный скелет и тем больше сопротивляется сжатию первоначальная структура. В результате получается адсорбент с большим объемом и радиусом пор. При этом также высказывалось предположение, что увеличение объема пор может быть следствием укрупнения мицелл, протекающим параллельно с дегидратацией.

Таким образом, было установлено, что старение гидрогеля играет существенную роль в формировании пористой структуры силикагелей. Данные результаты представляют интерес с двух точек зрения. Во-первых, они показывают принципиальную возможность регулировать пористую структуру силикагеля, влияя изменением условий внешней среды на ход процесса старения гидрогеля. С другой стороны, из этих результатов видно, что при анализе причин структурных изменений ксерогеля, вызываемых разными видами обработки гидрогеля перед сушкой, нельзя пренебрегать его возрастом. Указанные предпосылки были положены нами в основу дальнейших исследований по выяснению роли старения гидрогеля кремневой кислоты в формировании пористой структуры силикагелей.

Как указывалось, структура силикагеля зависит от рН среды синерезиса, длительности и температуры его проведения. Липкин с сотрудниками [135] установили, что кривая нарастания объема пор силикагеля в процессе созревания гидрогеля располагается тем выше, чем больше рН последнего. При этом наиболее резко возрастает объем пор при малых временах созревания. К росту суммарного объема пор приводит также повышение температуры созревания и концентрации сухого вещества в геле.

Таблица 9
Фиксация возраста гидрогеля кислотой и пористая структура силикагеля

Длительность старения гидрогеля, сутки	Старение в воде (контрольные образцы)			Стабилизация гидрогеля 0,1-н. HCl		
	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_s, \text{ \AA}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_s, \text{ \AA}$
0,5	0,62	440	28	0,35	720	10
3	0,72	435	32	0,51	670	15
10	0,85	400	42	0,92	560	33

Методом регулирования глубины созревания гидрогелей, осажденных в нейтральной и щелочной среде, был получен набор силикагелей с объемами пор от 0,22 до 1,22 $\text{см}^3/\text{г}$ и со средним радиусом соответственно от 10 до 70 \AA [135]. Основой этого метода является фиксация структуры гидрогеля, претерпевшего синерезис в нейтральной или щелочной среде, кислотой с сохранением кислой среды при отмывке его от солей.

Дальнейшим развитием работ в направлении изучения влияния условий старения гидрогеля на пористую структуру силикагеля являются главным образом исследования авторов с сотрудниками [136—139, 141].

В работе [136] был использован метод фиксации структуры кислотой для изучения процесса старения гидрогеля, осажденного в кислой среде и отмывого от солей водопроводной водой с рН 6,8, служившей в дальнейшем средой старения.

Результаты данного исследования (табл. 9) показали, что старение контрольного гидрогеля приводит к возрастанию объема и радиуса пор ксерогелей без существенного

изменения удельной поверхности. При пропитке гидрогеля на разных этапах старения кислотой картина несколько изменяется. В начальной стадии старения (12 ч) кислота фиксирует параметры пористой структуры силикагеля, которыми обычно обладает адсорбент, получаемый из геля, осажденного и отмытого в кислой среде.

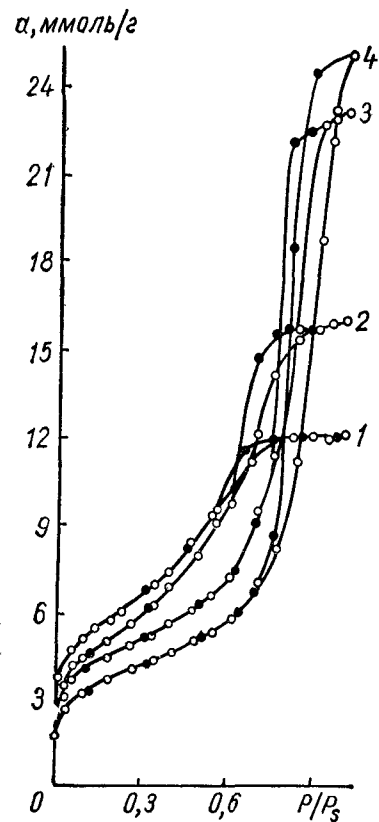


Рис. 12. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных обработкой гидрогеля 1-н. HCl через 1/2 (1); 3 (2); 10 (3) и 30 (4) суток старения.

С дальнейшим углублением процесса старения объем и радиус пор увеличиваются, а удельная поверхность уменьшается (рис. 12). Таким образом, с возрастом геля постепенно стирается разница в структуре силикагелей, полученных из контрольных гидрогелей и их аналогов, стабилизированных кислотой.

Аналогичная закономерность в изменении пористой структуры силикагелей наблюдается в случае старения гелей, осажденных в нейтральной и щелочной среде [137]. Изучение кинетики созревания «нейтрального» и «щелочного» гелей показало, что с возрастанием продолжительности процесса прирост радиуса и объема пор становится менее заметным, стремясь к некоторому предельному значению (рис. 13, а, б). С повышением pH кривая зависимости V_s и r_s

текания синерезиса. Из сопоставления рис. 13, а, б видно, что независимо от pH осаждения гидрогеля возрастание V_s от 0,35 до 0,70 $см^3/г$ происходит при незначительном уменьшении удельной поверхности; при дальнейшем увеличении объема пор удельная поверхность резко уменьшается.

Таким образом, можно прийти к заключению о наличии двух стадий процесса старения. Рассмотрение приведенных результатов [136—139] с позиций глобулярной теории строения силикагеля позволило сделать следующие выводы.

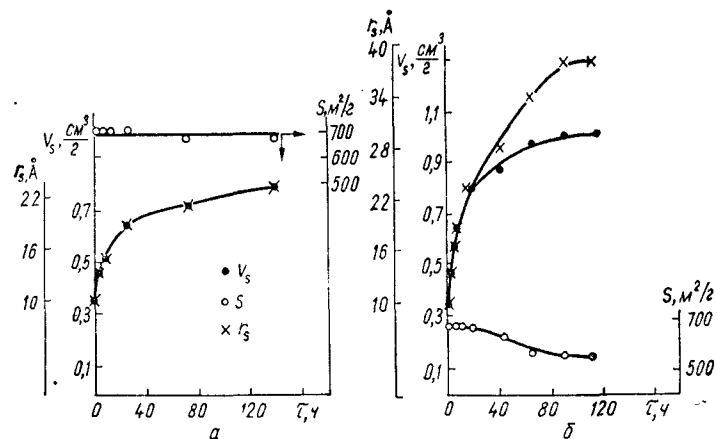


Рис. 13. Зависимость объема (V_s), радиуса пор (r_s) и удельной поверхности (S) ксерогеля от длительности созревания гидрогеля при pH = 6,5 (а) и pH = 8,5 (б).

Действие кислоты на ранней стадии старения гидрогеля фиксирует частицы, сравнимые по размеру с частицами гидрогеля, осажденного и отмытого от солей в слабокислой среде. Следовательно, независимо от pH осаждения гидрогеля его образование связано с появлением частиц определенного размера (первичные частицы), которые затем агрегируются во вторичные частицы, что подтверждено электронмикроскопическими данными [140].

На ранней стадии старения геля каждая из частиц агрегата не теряет индивидуальности и функционирует как самостоятельная единица. Это и обуславливает получение структуры тонкодисперсного геля при воздействии на «нейтральный» и «щелочной» гели кислой среды. При дальнейшем старении сближение первичных частиц в

пределах каждого из агрегатов прогрессирует. При этом частицы хотя и остаются практически неизменными (близкие величины S), при соединении с другими теряют свою самостоятельность. Объем пор в данном случае определяется прочностью агрегатов, возрастающей с длительностью старения. Чем прочнее скелет геля, тем в большей степени он сопротивляется сжатию при сушке, тем большим объемом и радиусом пор обладают силикагели. Второй этап старения геля заключается в постепенном уменьшении дисперсности его частиц, приводящей к дальнейшему упрочнению скелета*.

Обнаруженная далее [141] аналогия во влиянии концентрации гидроксильных ионов и HF на процесс старения гидрогеля и, следовательно, на пористую структуру силикагеля позволила заключить, что увеличение размера частиц с ростом pH и длительности старения может быть обусловлено растворением мелких частиц с последующим пересаживанием перешедших в раствор кремневых кислот на поверхность более крупных частиц. Этот вывод хорошо согласуется с повышением растворимости кремнезема с возрастанием концентрации ионов OH^- , начиная от pH 2, отвечающего максимальной устойчивости кремнезема к растворению [143]. Каталитическое влияние OH^- сказывается также в ускорении химической реакции между растворенной низкомолекулярной и коллоидной кремниевой кислотой [144, 145]. Вполне вероятным представляется объяснение роста первичных частиц за счет оставшихся в геле непрореагировавших низкомолекулярных форм двуокиси кремния [140, 145].

Рассмотрение старения гидрогеля при комнатной температуре с точки зрения перераспределения кремнезема (переконденсации) позволяет объяснить изменения в пористой структуре силикагеля с позиций авторов [146, 147], изучивших геометрическое модифицирование ксерогеля и гидрогеля при гидротермальной обработке. Согласно [146] незначительное изменение S при старении гидрогеля является результатом отложения растворенной SiO_2 в местах срастания частиц, что может быть причиной увеличения прочности геля в первый период старения. Шарыгин, Чухланцев и Бакина [148] проследили за старением гидрогеля кремневой кислоты, фиксируя изменения в структуре гид-

* Уплотнение скелета геля при старении было обнаружено в [142].

рогеля путем его замораживания. Заметим, что метод замораживания гидрогеля с последующей сублимационной сушкой был использован для выяснения ряда теоретических вопросов [149] и применен Высоцким и Шалей [150] для получения порошкообразного силикагеля.

Замораживание позволяет более строго фиксировать изменения, происходящие в геле на стадиях, предшествующих замораживанию, так как обезвоживание при этом процессе происходит при отрицательных температурах. В опытах Шарыгина с сотрудниками [151] гидрогель выдерживали в течение 24 ч в термостате при 0, 25, 50, 92° С, после чего замораживали в воздушно-холодильном термостате до температуры —6°, выдерживали при этой температуре в течение 12 ч и оттаивали. Из полученных ими данных следует, что увеличение температуры старения приводит к непрерывному уменьшению удельной поверхности силикагелей (увеличение размера частиц), сопровождающемуся увеличением объема и диаметра пор. Такое изменение структуры авторы объясняют возрастанием прочности каркаса гидрогеля, обусловленного увеличением размера частиц.

Из выведенного ими уравнения, связывающего прочность дисперсного тела с диаметром частиц, следует, что при неизменной плотности упаковки частиц увеличение их размера с повышением температуры выдержки геля должно приводить к возрастанию его прочности. Так как плотность упаковки геля при замораживании определяется достижением равновесия между силами сжатия и структурной прочностью, то для старевшего геля, обладающего большей механической прочностью по сравнению с менее старевшим, равновесие будет достигнуто при меньшей плотности упаковки. Последнее обстоятельство и обуславливает образование более крупнопористого образца.

Старение в минеральных кислотах

Как указывалось, факторы, ускоряющие застудневание золя кремневой кислоты, действуют в том же направлении при старении гидрогеля. Известно [72], что застудневание золя кремневой кислоты ускоряется ионами H^+ и OH^- , причем ниже pH 2 скорость процесса пропорциональна концентрации гидроксильных ионов. При $\text{pH} < 2$ застудневание ускоряется также небольшими количествами иона фтора [152, 153]. Учитывая близость кристалло-

химических свойств ионов OH^- и F^- , авторы [152, 153] высказали предположение о сходном механизме их каталитического действия. Мы предполагали, что сходство во влиянии этих ионов на скорость застудневания распространится и на скорость старения гидрогеля и соответственно

Таблица 10

Структурные характеристики силикагелей, полученных при старении гидрогеля в HF и HCl (время обработки 24 ч)

Номер образца	Концентрация, г-экв/л	pH	V_s , см ³ /г	S , м ² /г	r , Å
1	0,01	2,58	0,46	695	13
2	0,1	2,08	0,80	635	24
3	1,0	1,58	0,99	490	39
4	0,01	2,00	0,31	630	10
5	(исходный гидрогель) 1,0*	0,11	0,40	660	12

* HCl.

отразится на изменении пористой структуры. Полученные результаты [141] находятся в полном согласии с нашими ожиданиями.

Так, зависимость структуры силикагеля от концентрации раствора фтористоводородной кислоты (табл. 10, рис. 14) сходна с закономерностью, полученной ранее [46, 117, 119—121] при изменении среды гелеобразования в области pH 2—9. Повышение концентрации кислоты, как и увеличение pH раствора, уменьшает удельную поверхность и увеличивает объем пор. Такую закономерность можно было связать с уменьшением pH среды старения, основываясь на известном факте увеличения объема пор с понижением pH гелеобразования в области значений от 2 до —1 [120]. Однако сравнение структурных характеристик силикагелей, полученных из гидрогеля под воздействием HCl и HF, позволяет заключить, что влияние HF на структуру связано не столько с концентрацией ионов водорода, сколько со специфическими особенностями иона фтора или молекул HF.

Действительно, при одинаковом значении pH раствора названных кислот равном двум (0,1-н HF и 0,01-н HCl) (табл. 10) пропитка геля фтористоводородной кислотой

приводит к образованию ксерогеля с объемом пор, превышающим в 2,7 раза объем пор образца, полученного пропиткой HCl. Такое же несоответствие структуры со значением pH растворов наблюдается при сравнении образцов 3 и 5, когда более низкому pH раствора соляной кислоты

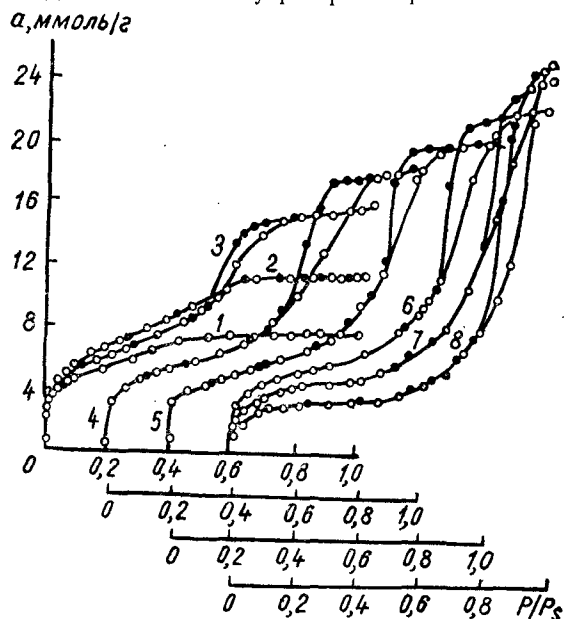


Рис. 14. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных обработкой «кислого» геля (1) растворами фтористоводородной кислоты различных концентраций. Номера кривых 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 отвечают концентрациям 0,017, 0,06, 0,14, 0,26, 0,46, 0,88, 1,3 г. экв/л соответственно.

отвечает значительно меньший объем пор силикагеля.

Аналогия в действии HF и OH^- обнаруживается также для зависимости пористой структуры от длительности старения гидрогеля в растворах фтористоводородной кислоты (табл. 11). Как и в случае гидроксильного иона, с увеличением длительности старения гидрогеля в растворах фтористоводородной кислоты объем и радиус пор силикагелей возрастают. При этом вначале с ростом V_s примерно от 0,5 до 0,7 см³/г удельная поверхность изменяется мало, а затем заметно уменьшается. При старении геля замечается предел

в изменении величины предельно-сорбционного объема пор, близкий к 1,0—1,1 см³/г. Этот предел достигается тем быстрее, чем выше концентрация фтористоводородной кислоты.

В описанных опытах воздействию HF подвергали гидрогель, осажденный и отмытый от солей в кислой среде

Таблица 11

Старение «кислого» геля в HF

Длительность выдерживания в растворе	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	0,1-н. HF			1-н. HF		
		$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$	
1 час	0,50	720	14	0,70	710	20	
3 часа	0,61	700	17	0,85	600	28	
1 сутки	0,77	690	22	1,00	490	41	
15 суток	1,06	530	41	1,08	390	57	
30 суток	1,07	490	44	1,10	330	67	

(«кислый» гель). В табл. 12 и на рис. 15 приведены результаты аналогичного исследования с тем же гидрогелем, но отмытым от солей водопроводной водой с pH 6,4 («нейтральный» гель). Как и в предыдущих случаях, образцы

Таблица 12

Старение «нейтрального» геля в HF (время обработки 24 ч)

Номер образца	Концентрация кислоты, г-экв/л	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$
1	0,01	0,84	640	26
2	0,1	0,90	634	29
3	1,0	0,95	490	39
4	4,0	1,02	380	54
5	6,0	1,04	320	65
6	0,01*	0,82	680	24

* HCl.

перед сушкой отмывали от фтористоводородной кислоты. Из таблицы 12 видно, что пропитка «нейтрального геля» (образец 7*) 0,01 и 0,1-и растворами фтористоводородной кислоты приводит к увеличению поверхности силикагеля, приближая ее к удельной поверхности образца, полу-

* $V_s = 0,73 \text{ см}^3/\text{г}$; $S = 400 \text{ м}^2/\text{г}$; $r_s = 37 \text{ \AA}$.

ченного из «нейтрального» геля после обработки его 0,01-и раствором соляной кислоты (образец 6). Следовательно, фтористоводородная кислота при малых концентрациях раствора, подобно соляной, препятствует росту первичных частиц. Это хорошо согласуется с фактом незначитель-

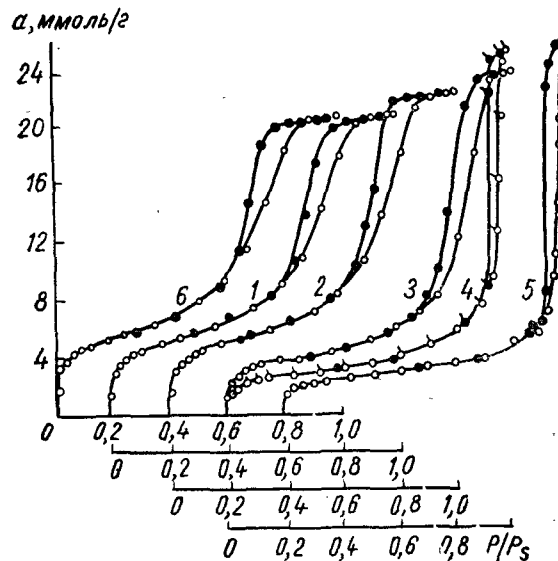


Рис. 15. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных обработкой нейтрального геля растворами фтористоводородной кислоты различных концентраций, номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 12.

ного изменения удельной поверхности при пропитке «кислого» геля теми же растворами фтористоводородной кислоты (см. табл. 10).

Дальнейшие превращения в структуре, вызванные увеличением концентрации HF и длительности старения в ней гидрогеля, дают картину, аналогичную полученной в тех же условиях с кислым гелем.

Отмеченная аналогия во влиянии концентрации ионов OH^- и F^- (в кислой среде) на пористую структуру силикагеля согласуется с экстремальной зависимостью изменения скорости поликонденсации и растворимости кремнезема с минимумом при pH 2 [143].

При низком рН растворимость повышается в присутствии ионов фтора [144]*, она также увеличивается с возрастанием концентрации фтористоводородной кислоты. Поэтому мы склонны считать, что в растворах фтористоводородной кислоты имеет место явление переконденсации кремневой кислоты, обусловленное растворимостью дисперсной фазы в дисперсионной среде. Старение гидрогеля,

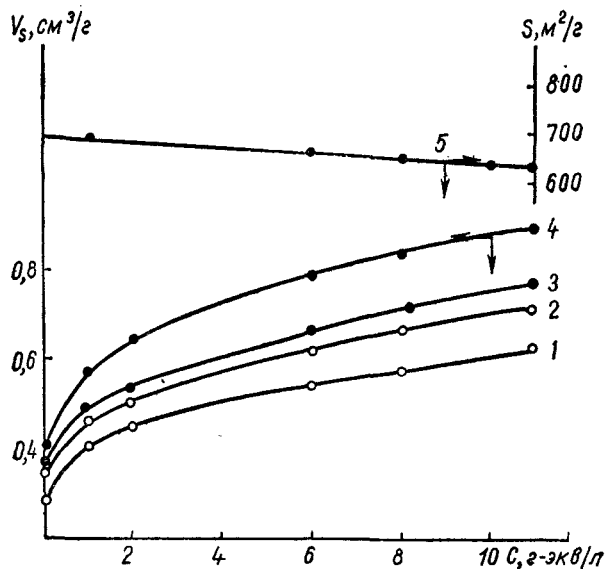


Рис. 16. Кривые зависимости предельно-сорбированного объема пор силикагеля от концентрации H₂SO₄ и длительности старения в ней гидрогеля:

1, 2, 3, 4 — продолжительность старения 17, 46, 86, 198 суток соответственно; 5 — изменение удельной поверхности.

по-видимому, может ускоряться не только вследствие повышения растворимости кремнезема, а и ускорения химической реакции между растворимой низкомолекулярной и коллоидной кремневой кислотой подобно тому, как с каталитическим действием OH⁻ и F⁻ связывают [144, 152, 153] ускорение желатинизации золя. Нельзя также исключить некоторого влияния на пористую структуру частиц-

* Согласно [144] общее количество растворимого кремнезема при низком рН является суммой кремнезема, присутствующего при равновесии в виде Si(OH)₄ и SiF₆⁻.

ного уноса кремневой кислоты из геля при воздействии на него HF и последующей ее отмывке.

Подобным образом изменяются параметры пористой структуры силикагеля при старении гидрогеля в растворах соляной, азотной, серной и фосфорной кислот [154]. Как установили Шейнфайн, Стась и Маковская [154], повышение концентрации кислоты или увеличение продолжительности ее воздействия на гидрогель приводит в возрастанию объема пор ксерогеля, сопровождающегося небольшим

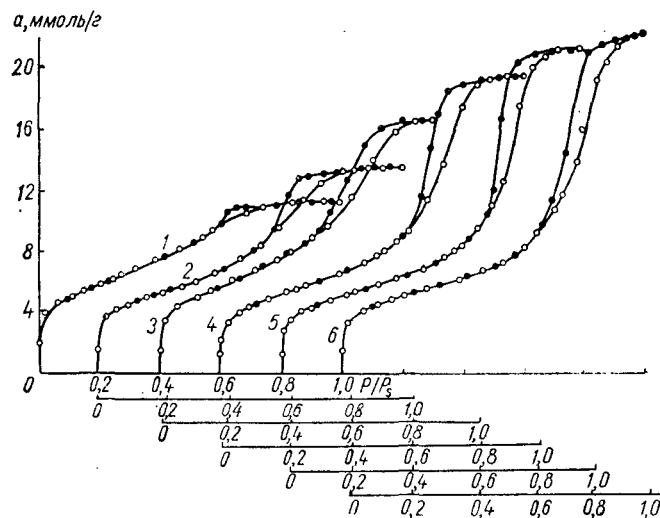


Рис. 17. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных из гидрогелей, состаренных в течение 198 суток в растворах H₂SO₄ различной концентрации:

1 — 0,01-н.; 2 — 1-н.; 3 — 2-н.; 4 — 6-н.; 5 — 8-н.; 6 — 11-н.

уменьшением удельной поверхности. Иллюстрацией указанных изменений в структуре служат рис. 16 и 17. При изучении старения гидрогеля в растворах одинаковой нормальности соляной, серной и фосфорной кислот установлено, что по ускоряющему влиянию на процесс старения гидрогеля названные кислоты располагаются в ряд: HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄. Факт замедленного старения гидрогеля в сернокислых и фосфорнокислых растворах авторами [154] объяснен меньшей активностью иона водорода в них, по сравнению с солянокислыми растворами одинаковой нормальности. Этот вывод подтвержден получением

идентичных пористых структур из гидрогелей, подвергшихся воздействию разных минеральных кислот с одинаковой кислотностью среды, характеризующей функцией кислотности Гаммета [155]. Следовательно, при старении гидрогеля в растворах соляной, азотной, серной и фосфорной кислот решающую роль играет кислотность среды, а не природа аниона.

Сложность явлений, происходящих в геле при старении в «агрессивных» средах, не позволяет однозначно интерпретировать экспериментальные данные на основе одних лишь адсорбционных характеристик. Следует иметь в виду результаты работы [156], в которой показано, что способ расчета размера частиц гидрогеля из адсорбционных данных не всегда является надежным. Необходимо также знать условия, при которых преимущественно реализуется тот или иной процесс (поликонденсация, растворение, растворение — переосаждение).

Старение в органических средах

Известно [157—161], что добавление в гидрозоль кремневой кислоты ряда растворимых в воде органических соединений (спирты, кетоны и др.) тормозит его застуд-

Таблица 13

Старение гидрогеля в органических жидкостях и пористая структура силикагеля

Гель	Среда старения	Длительность старения, сутки	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	Длительность старения, сутки	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
I	Вода	67	0,99	550	168	1,03	420
	Этанол		0,72	700		0,67	680
	Глицерин		0,66	720		0,66	740
	Диоксан		0,66	720		0,68	700
II	Вода	2	0,67	725	15	0,85	580
	Ацетон		0,33	660		0,42	720
	Диоксан		0,33	680		0,38	700

невание. Поскольку факторы, определяющие скорость желатинизации золя и синерезиса геля, действуют в одном направлении [162], то можно было предположить, что данные органические среды являются ингибиторами процесса

старения гидрогеля. Действительно, нами установлено [163], что примененные в качестве среды старения ацетон, диоксан, глицерин и этиловый спирт в течение длительного времени предохраняют структуру исходного гидрогеля от старения. Как видно из табл. 13, старение гидрогеля в указанных средах в течение 67 и 168 суток приводит к образованию

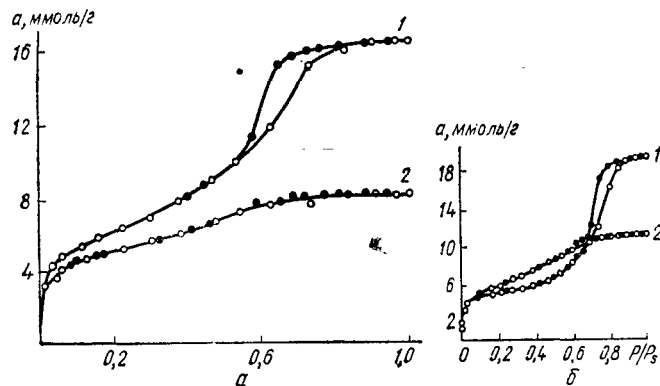


Рис. 18. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных из гидрогеля II, состаренного в воде (1) и ацетоне (2) в течение двух суток (а) и 15 суток (б).

силикагелей со значительно большей удельной поверхностью и меньшим объемом пор, чем у соответствующих образцов, состаренных в воде. Эти различия выступают тем ярственнее, чем старшегель.

Характерно, что при выдерживании геля в контакте с органической жидкостью воспроизводится пористая структура силикагеля, полученного обработкой свежего исходного гидрогеля I (отмытого от солей) 0,01-н. раствором кислоты. Аналогичным образом действуют органические растворители при старении в них геля, не отмытого от солей (гидрогель II). В табл. это проиллюстрировано на примере ацетона и диоксана. Старение гидрогеля II в данных средах приводит к образованию однородно тонкопористых силикагелей (рис. 18). Заметим, что образцы такой структуры обычно получают при воздействии минеральной кислоты на свежесажженный гель в нейтральной или близкой к нейтральной среде [46, 135, 137].

Таким образом, органические соединения при старении выполняют ту же функцию, что и кислота с рН 2, т.е.

препятствуют росту частиц. Стабилизирующее действие этих веществ объясняется теми же причинами, что и стабилизация золя, т. е. образованием вокруг частиц геля

Таблица 14

Возраст гидрогеля перед заменой воды органической жидкостью и пористая структура силикагеля

Продолжительность старения гидрогеля, сутки	Вода *		Метанол		Уксусная кислота	
	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$
3	0,70	430	1,30	770	1,33	840
8	—	—	1,40	570	1,86	760
14	—	—	1,53	490	—	—
55	0,76	420	1,77	420	2,30	430

* Контрольные гели старелись в нейтральной среде.

адсорбционно-сольватных оболочек в связи с возникновением комплексов между электроннодонорными атомами кислорода молекул органических веществ и водородом

Таблица 15

Стабилизация гидрогеля кислотой перед заменой воды органической жидкостью и пористая структура силикагеля

Номер образца	Время старения гидрогеля, ч	Вода (контрольные образцы)			Уксусная кислота		
		$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$
1	0,6	0,31	725	8,6	0,76	910	17
2	4	0,45	830	11	1,42	870	32
3	20	0,56	780	14	1,67	815	41
4	52	0,71	660	21	2,20	670	66
5	75	0,76	650	23	2,24	620	72
6	190	0,88	580	30	2,30	560	82
7	240	0,90	420	43	2,36	420	110

поверхностных силанольных групп. Возможно, что роль органических оболочек связана с торможением реакции между силанольными группами на поверхности частиц. Можно также предположить, что наличие таких оболочек

препятствует росту частиц вследствие замедления или предотвращения растворения кремневой кислоты [72].

Стабилизирующее действие органических жидкостей было также замечено при использовании их для регулировки пористой структуры силикагелей. В этом случае замена воды гидрогеля органической жидкостью с последующим удалением ее при сушке приводила к увеличению

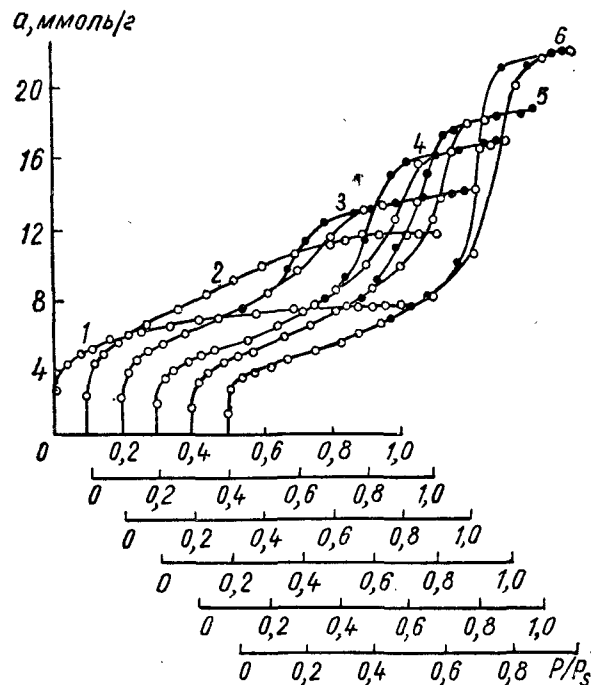


Рис. 19. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на контрольных образцах с длительностью старения гидрогеля:

1 — 6 — 0,6; 4; 20; 52; 75 и 190 ч соответственно.

удельной поверхности [164—168]. Поскольку размер частиц и прочность скелета гидрогеля определяются его возрастом, то влияние последнего должно было проявиться и на пористой структуре силикагелей, получаемых методом вытеснения воды гидрогеля органической жидкостью. Это предположение было нами подтверждено в [139].

В табл. 14 приведены данные, характеризующие зависимость пористой структуры силикагелей от возраста

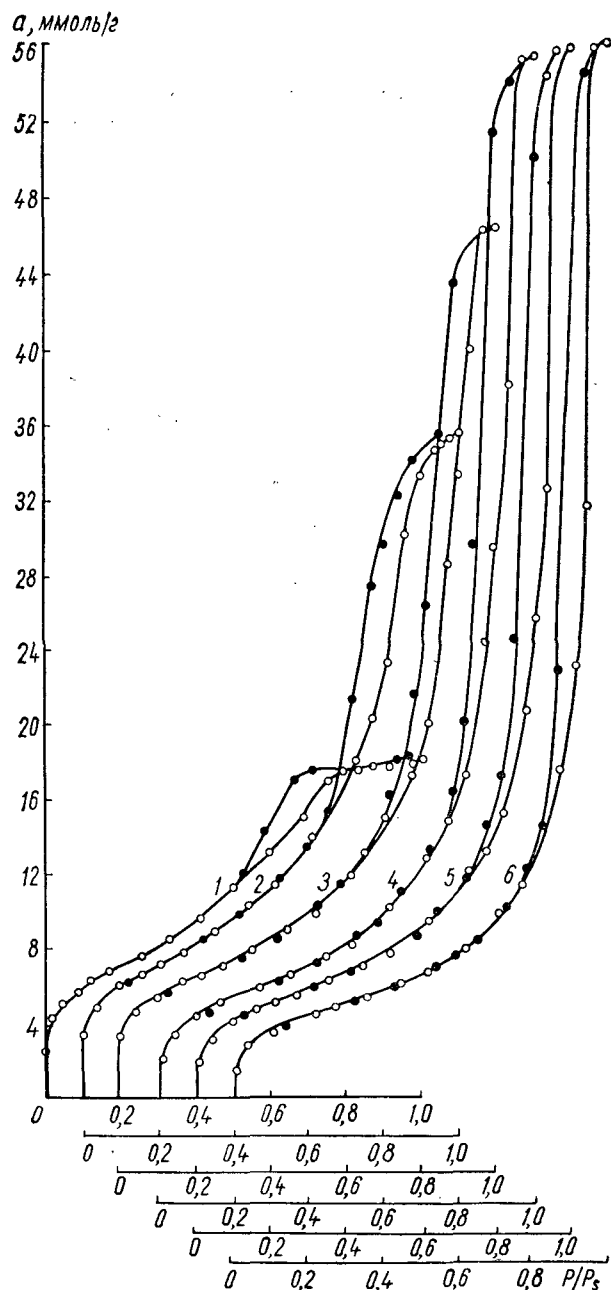


Рис. 20. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных заменой воды уксусной кислотой в гидрогелях разного возраста:

1 — 6 — 0,6; 4; 20; 52; 75 и 190 ч соответственно.

гидрогеля перед заменой воды на органическую жидкость. Заметим, что контрольным образцом в этих опытах служил гидрогель, осажденный в кислой среде и отмытый от солей водопроводной водой с рН 6,8. Замену интермицеллярной воды на органическую жидкость проводили методом декантации. Полученные образцы сушили при 170—180° С. Из данных таблицы следует, что наиболее высокой дисперсностью обладают частицы в начальном периоде старения, что обуславливает получение силикагелей с высокоразвитой удельной поверхностью. При дальнейшем старении геля удельная поверхность постоянно снижается, достигая при определенном его возрасте поверхности контрольного образца. Объем пор в этих условиях увеличивается в связи с уменьшением плотности упаковки выросших в процессе старения частиц гидрогеля.

Такая же картина наблюдается в случае гелей, осажденных в нейтральной или щелочной среде и зафиксированных на разных этапах старения кислотой [138]. Иллюстрацией этого служат табл. 15 и изображенные на рис. 19 и 20 изотермы. Таким образом, структура силикагелей, получаемых способом замены интермицеллярной воды органической жидкостью зависит от возраста гидрогеля.

На основании приведенных данных можно прийти к заключению, что органическая жидкость в процессе формирования пористой структуры силикагелей обладает двойственной функцией: с одной стороны, она стабилизирует данную дисперсность частиц геля, с другой — определяет степень его сжатия под действием капиллярных сил при сушке. Детально этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Гидротермальное старение гидрогеля

Термодинамически уже давно обосновано явление растворения мелких частиц и рост крупных, находящихся в растворе, насыщенном по отношению к мелким частицам. Процесс повторяется до перехода системы в устойчивое термодинамическое равновесие. Однако в обычных условиях такой процесс протекает очень медленно. Интенсивность его возрастает с увеличением температуры, повышающей растворимость дисперсной фазы. Чем больше растворимость дисперсной фазы, тем процесс идет быстрее. Это явление было положено в основу регулировки пористой структуры

силикагеля методом гидротермального старения (выдерживание гидрогеля в воде при разных температурах в автоклаве).

К числу первых работ в области гидротермального старения гидрогеля кремневой кислоты можно отнести работы Брунса и Костиной, Хармадарьяна и Копелевича, Вольфа и Бейера [35, 45, 164], наблюдавших падение величины поверхности и расширение пор силикагеля при промывке геля горячей водой. Такой же эффект наблюдали Акшинская и Никитин [169] при обработке гидрогеля водяным паром при высоких температурах и давлении. Однако в указанных работах гидротермальный синтез силикагелей не являлся предметом специального изучения. Систематическое исследование этого вопроса было проведено одним из авторов с сотрудниками [147, 170 — 175].

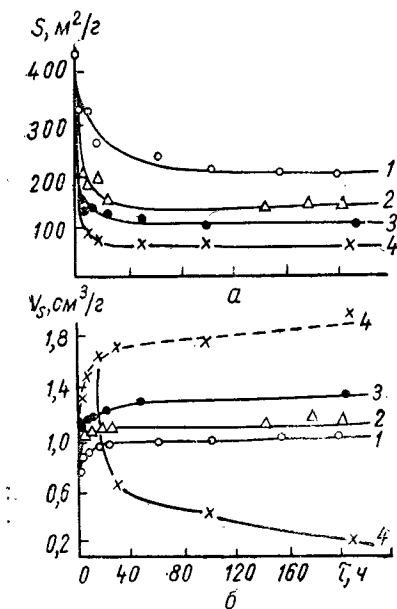


Рис. 21. Влияние условий гидротермальной обработки силикагидрогеля на удельную поверхность (а) и предельный сорбционный объем пор (б) при 90° (1); 120° (2); 160° (3); 215° С (4); пунктир — суммарный объем пор.

ксерогеля. Полученные ими результаты приведены на рис. 21. Как видно из рисунка, по мере увеличения длительности и температуры гидротермального старения гидрогеля удельная поверхность ксерогелей уменьшается, а предельный сорбционный объем пор увеличивается. При этом основные изменения в структуре происходят в первые 20—40 ч, после чего структура ксерогелей изменяется весьма незначительно. Дальнейшие ее изменения достигаются лишь с повышением температуры старения. Гидротермальная об-

работка гидрогелей при 215° С в течение первых восьми часов увеличивает предельно-сорбционный объем пор от 0,76 до 1,50 cm^3/g , более длительное старение резко его снижает до 0,21 cm^3/g . В то же время суммарный объем пор силикагелей продолжает увеличиваться, что свидетельствует об образовании в них макропор. Для всех же остальных ксерогелей суммарный объем пор совпадает с предельным сорбционным объемом.

Полученные результаты авторы [170] объясняют увеличением первичных глобул исходного гидрогеля и уменьшением плотности их упаковки в процессе гидротермальной обработки. Укрупнение частиц гидрогелей в ходе гидротермальной обработки наблюдали Эшли и Иннес [176] под электронным микроскопом.

Укрупнение глобул при гидротермальном старении является следствием повышения растворимости SiO_2 с ростом температуры [176, 177, 97]. Это представляется таким образом, что вода расщепляет силоксановую связь на поверхности частиц гидрогеля и диаметр глобул возрастает за счет растворения самых малых из них и переноса кремневой кислоты на поверхность более крупных. Так же растворяются и большие глобулы гидрогеля, главным образом в местах с наибольшей кривизной поверхности [178], вследствие чего происходит сглаживание ее геометрической неоднородности.

Механизм этих процессов, очевидно, такой же, как и при гидротермальной обработке алюмосиликагеля [179] и аэросила [180, 181]. Таким образом, при гидротермальном старении гидрогеля его глобулы, увеличиваясь в размерах, становятся более однородными по всей величине, более сферическими и менее «шероховатыми», более однородной становится и их упаковка.

Это находит отражение в структуре получаемых ксерогелей: их удельная поверхность уменьшается, объем и диаметр пор увеличиваются, они становятся все более однородно пористыми.

В последующих работах Чертов и др. [171, 172] исследовали кинетику гидротермального старения гидрогеля кремневой кислоты в нейтральной, щелочной и кислой средах в широком диапазоне температур. Авторы установили (см. табл. 16), что наиболее быстро процесс гидротермального старения происходит в щелочной среде. Так, полупериод процесса в щелочной среде (время, в течение которого

Таблица 16

подвергались гидротермальной обработке в различных средах

Структурно-сорбционные характеристики ксерогелей, гидрогели которых
($S_{\text{исходного образца}} = 796 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\Sigma} = 0,33 \text{ см}^3/\text{г}$)

Длительность обработки, ч	90° С			130° С		
	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$
Нейтраль						
0,75	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	0,56	670
2,0	—	—	—	—	0,67	639
3	—	0,44	720	0,76	0,77	563
6	—	0,80	655	0,88	0,87	495
12	—	0,86	610	0,92	0,94	400
25	—	0,94	555	1,02	1,04	336
50	—	0,88	450	1,03	1,07	316
200	—	0,94	380	1,08	1,07	224
Щелоч						
0,25	—	—	—	—	—	363
0,5	—	—	450	—	—	348
1,0	—	—	—	—	—	284
3	0,80	0,81	342	0,77	0,79	245
6	0,82	0,90	298	0,76	0,75	225
12	0,80	0,87	285	0,67	0,68	178
25	0,63	0,66	276	0,60	0,62	164
50	0,93	0,90	256	0,62	0,59	150
100	0,71	0,74	216	0,47	0,50	150
200	0,65	0,68	185	0,43	0,41	134
Кис						
3	—	0,40	790	—	0,39	776
6	—	0,39	765	—	0,41	745
12	—	0,41	790	—	0,45	725
25	—	0,41	790	—	0,59	675
50	—	0,43	750	—	0,62	670
100	—	0,50	750	—	0,72	610

* Исследовалось также старение гидрогеля при pH 2 и в 1,0-н. H_2SO_4 . При старении несколько ускоряется.

удельная поверхность уменьшается вдвое) при 90° составляет 1 ч, а в нейтральной — 90 ч. При этом гидрогель переходит в золь. С ростом температуры обработки гидрогеля в щелочной среде удельная поверхность ксерогелей уменьшается. В отличие от нейтральных гелей суммарный объем пор (V_{Σ}) ксерогелей уменьшается, становясь практи-

	170° С			250° С			300° С		
	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$
ная									
—	0,83	516	—	—	—	—	—	—	195
—	0,91	453	—	—	—	222	—	—	154
—	—	—	—	—	—	171	—	—	—
0,93	0,96	336	1,20	1,20	156	1,36	0,54	95	
0,95	0,96	345	1,24	0,92	143	1,38	0,34	86	
0,99	1,0	258	1,29	0,91	126	1,51	0,31	71	
1,05	1,06	245	1,34	0,79	107	1,93	0,32	57	
1,05	1,07	213	—	—	—	—	—	—	
—	—	148	—	—	—	—	—	—	
ная									
—	—	272	—	—	205	—	—	—	
—	—	245	—	—	182	—	—	—	
—	—	200	—	—	168	—	—	—	
0,65	0,66	161	0,45	0,46	120	—	—	—	
0,66	0,65	150	0,37	0,37	112	0,20	0,19	42	
0,49	0,49	136	0,30	0,30	90	0,20	0,19	42	
0,44	0,44	120	0,27	0,26	85	0,20	0,18	40	
0,40	0,39	112	0,24	0,25	86	0,20	0,17	36	
0,35	0,37	105	0,22	0,21	84	0,20	0,17	41	
0,29	0,29	103	0,26	0,24	79	—	—	—	
лая*									
—	0,51	735	0,74	0,74	602	1,00	1,00	300	
0,60	0,63	660	0,83	0,81	525	1,04	1,09	222	
0,64	0,65	635	0,93	0,90	435	1,09	1,11	204	
0,81	0,81	515	0,96	0,95	398	1,11	1,12	185	
0,84	0,87	445	1,01	1,04	325	1,18	1,16	135	
0,91	0,90	390	1,22	1,20	266	1,30	1,24	125	

pH 2 результаты практически такие же, как и при pH 1. В 1,0-н. H_2SO_4 процесс

практически равным предельному сорбционному объему (V_S). В кислой среде кинетика процесса гидротермального старения сильно замедляется. Так, при 90° С процесс практически не идет и лишь при 170° С происходит уже достаточно интенсивно. Полупериод процесса при 170° С и pH 1 составляет 90 ч, в

то время как при рН 6 — примерно 2 ч, а при рН 11 — меньше 0,25 ч.

Полученные данные о кинетике старения гидрогеля в разных средах согласуются с известными данными о скорости растворения кремнезема в этих средах и позволяют прийти к заключению о важной роли процесса деконденсации кремневой кислоты (расщепления силоксановой связи) при высокотемпературной обработке гидрогеля в жидкой среде.

Существенное влияние на скорость гидротермального старения гидрогеля кремневой кислоты оказывают минеральные соли [173]. Старение в растворах солей происходит значительно быстрее, чем в воде. Так, если при старении геля в дистиллированной воде для получения ксерогеля с поверхностью $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ необходима обработка гидрогеля в автоклаве в течение 50 ч при 300°C , то, например, в 1,0-н. растворе Na_2SO_4 для этого требуется лишь 3 ч при 250°C . При 90°C время, необходимое для уменьшения исходной поверхности вдвое, составляет 90 ч, в 0,1 и 1,0-н. NH_4F соответственно только 2 и 1 ч.

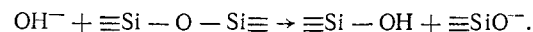
Весьма важным является и тот факт, что присутствие солей исключает переход геля в золь, что, как указывалось выше, имеет место в условиях нагрева гидрогеля в слое воды при температуре выше 200° . Таким защитным действием солей можно воспользоваться при получении силикагелей с малой величиной удельной поверхности ($50\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г}$), когда приходится применять высокие температуры обработки гидрогеля. С другой стороны, используя каталитическое действие растворов солей, можно существенно снизить температуру обработки гидрогеля.

Связывая кинетику процесса гидротермального старения гидрогеля со скоростью расщепления $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ связей его скелета, Чертов и др. [173] рассматривают расщепление силоксановых связей как реакцию нуклеофильного бимолекулярного замещения, скорость которой должна зависеть от природы аниона соли. Это предположение хорошо согласуется с полученными ими результатами: по каталитическому эффекту анионы располагаются в порядке $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Такой порядок расположения анионов, в общем, находится в соответствии с их нуклеофильной активностью.

В дальнейшем, анализируя влияние рН среды и анионов на кинетику гидротермального старения гидрогеля, Чертов

[174] рассматривает расщепление силоксановой связи как гетерогенную реакцию, аналогичную протекающим обычно в растворах реакциям нуклеофильного бимолекулярного замещения типа $\text{S}_{\text{N}}2$.

Эта реакция представляется следующим образом:



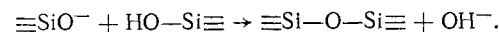
В нейтральной и кислой средах анион $\equiv \text{SiO}^-$ взаимодействует с H^+ , образуя силоксановую группу, которая вступает затем в реакцию конденсации. В щелочной среде, где

Таблица 17

Гидротермальное старение гидрогеля в растворах электролитов

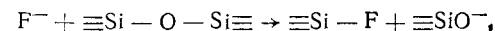
Реагент	рН раствора	Температура обработки геля, $^\circ \text{C}$	Полупериод реакции $\tau_{1/2}$, ч
H_2O	5,9	90	90
0,01-н. HCl	2,0	170	90
NaOH	10	90	12
1,0-н. NaCl	5,8	90	50
0,1-н. NH_4Cl	5,7	90	60
0,1-н. NH_4F	6,5	90	2
0,1-н. HF	2,1	90	7
0,1-н. HF в 1,3-н. HCl	0	90	2

возможно существование ионов кремневой кислоты, реконденсация может осуществляться также согласно уравнению

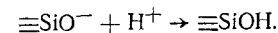


Доказательством бимолекулярного расщепления силоксановых связей в гидрогеле служат результаты опытов (табл. 17), проведенных в 0,1-н. растворах NH_4F и HF , свидетельствующие о значительном ускорении процесса в присутствии ионов фтора — активного нуклеофильного агента.

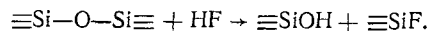
Реакцию с участием F^- Чертов представляет следующим образом:



одновременно идет гидролиз связи $\equiv \text{Si} - \text{F}$



При обработке геля плавиковой кислотой помимо действия F^- разрыв $\equiv Si-O-Si \equiv$ связи идет также вследствие его гидрофторолиза молекулами HF:



Это было подтверждено опытами, в которых гель подвергался воздействию раствора 0,1-н. HF в 1,3-н. NH_4Cl , где диссоциирована только одна тысячная часть молекул HF. И в таких случаях реакция идет так же быстро, как и при обработке геля 0,1-н HF. Таким образом, F^- и HF являются катализаторами процесса гетеролитического рас-

Таблица 18

Содержание внутриглобульных и поверхностных силанольных групп в ксерогелях *

Удельная поверхность, m^2/g	Структурная вода по потерям при прокаливании, $mэкв OH/g$	Поверхностные по реакции				Внутриглобульные, $mэкв OH/g$
		ионного обмена с $Ca(OH)_2$		с $LiAlH_4$		
		$mэкв OH/g$	$mэкв OH/m^2$	$mэкв OH/g$	$mэкв OH/m^2$	
864	9,52	—	—	—	—	—
634	7,34	—	—	0,40	10,1	0,94
368	4,56	3,54	9,6	3,27	8,9	1,02
166	2,74	1,67	10,1	1,61	9,7	1,07
91	1,98	0,91	10,0	0,90	9,9	1,07
73	1,70	0,64	8,8	0,62	8,5	1,00
36	1,32	0,35	9,7	0,29	8,1	0,97
21	1,14	0,19	9,0	0,20	9,5	0,95
425	5,24	4,25	10,0	—	—	0,99
237	3,83	2,93	10,2	—	—	0,90

* Все данные отнесены к 1 г безводного SiO_2 .

щепления силоксановой связи, не расходясь и участвуя только в промежуточных стадиях реакции. Каталитическое действие F^- и молекул HF в процессе гидротермальной обработки гидрогеля автор связывает с аналогичным каталитическим действием F^- на процессы полимеризации и гелеобразования кремневой кислоты [174].

В работе [170] было установлено, что образцы силикагелей, полученные гидротермальной обработкой гидрогеля, содержат поверхностные и внутриглобулярные гидроксильные группы. Определение концентрации поверхностных гидроксильных групп этих образцов при помощи независимых методов [182] (реакции ионного обмена с $Ca(OH)_2$ и взаимодействия с $LiAlH_4$) показало, что у всех

ксерогелей, независимо от величины удельной поверхности (табл. 18), концентрация поверхностных силанольных групп практически постоянна. Средняя величина степени гидратации силикагелей, полученных гидротермальной обработкой гидрогеля в автоклаве, равная $\sim 9,5$ $mэкв OH/m^2$, хорошо совпадает с концентрацией поверхностных гидроксильных групп обычных ксерогелей. Точно так же концентрация внутриглобульных силанольных групп практически постоянна (1,0 $mэкв OH/g$) и, в отличие от гидротермально обработанных аэросила и силикаксерогеля, остается такой же, как у исходного образца.

Как показано было в [183], при гидротермальной обработке ксерогелей кремневой кислоты в них образуются ультрапоры, доступные для молекул воды, но недоступные для более крупных молекул криптона, азота, бензола и метанола. У силикагелей, полученных гидротермальной обработкой гидрогеля, ультрапоры не обнаружены [170].

Такое различие в структуре образцов, полученных из ксерогелей и гидрогелей при их гидротермальной обработке (наличие ультрапор у первых и отсутствие вторых), связано, по мнению авторов [175], с некоторыми различиями в условиях переосаждения кремнезема в ходе гидротермальной обработки. При этом важным обстоятельством является разная плотность упаковки скелета гидро- и ксерогелей.

Таким образом, метод гидротермальной обработки гидрогеля дает возможность в широких пределах изменять величину удельной поверхности силикагеля от 800 до 50 m^2/g , не влияя на ее химическую природу. При этом получают однородно крупнопористые адсорбенты, лишенные ультрапор.

Из результатов исследований, описанных в настоящей главе, видно, что, изменяя скорость старения гидрогеля путем изменения среды старения и температуры, можно целенаправленно регулировать пористую структуру силикагеля. На скорость старения гидрогеля влияют факторы, от которых зависит скорость поликонденсации кремневой кислоты или растворимость коллоидного кремнезема; они же определяют изменения в пористой структуре силикагеля.

Глава VI

РОЛЬ ИНТЕРМИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ И ПРЕДЫСТОРИИ ГИДРОГЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТЕЛЕЙ

Природа интермицеллярной жидкости

Как указывалось, влияние природы интермицеллярной жидкости на сжатие скелета геля кремневой кислоты при его обезвоживании было известно уже давно. В основу исследований в этой области была положена открытая Гремом [21] возможность замещения воды гидрогеля спиртом, уксусной кислотой, глицерином, концентрированной серной кислотой и рядом других веществ. Ван-Беммелен [27] получил ацетогель, обрабатывая гидрогель уксусной кислотой. Зигмонди, Бахман и Стевенсон [28] установили, что высушивание алкогеля и бензогеля, полученных вытеснением воды гидрогеля соответственно спиртом и бензолом, приводит к значительно меньшему сжатию геля по сравнению с гидрогелем. Иначе говоря, при замене воды гидрогеля названными органическими растворителями образуется продукт с большим размером капиллярных пустот.

В 1931 г. Кистлер [42] получил силикоаэрогель замещением воды в геле спиртом с последующим удалением жидкости нагревом ее выше критической температуры.

Поляков с сотрудниками [40, 41] выявили возможность регулирования пористой структуры силикагелей обезвоживанием гидрогеля в присутствии различных органических веществ. При этом изменения в структуре они связывали с размером молекул последних (см. гл. II).

Веселовский и Селяев [43] полагали, что на пористую структуру силикагеля влияют поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости и прочность скелета геля.

Идея о главенствующей роли поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости в формировании пористой структуры силикагелей в дальнейшем была положена в основу проводимых нами исследований. Убедительными в этом отношении оказались данные, полученные одним из авторов с Хацет [44] о влиянии на структуру силикагеля

поверхностно-активных веществ, вводимых в гель на стадии желатинизации.

В [184] мы исследовали возможность регулирования пористой структуры силикагелей путем замены воды гидрогеля жидкостями с различным поверхностным натяжением. При этом лиогели получались замещением воды

Таблица 19

Поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости и пористая структура силикагеля

Серия	Образец	Интермицеллярная жидкость	σ , дин/см	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г	S , м ² /г
I	1-В	Вода	72,8	0,84	0,84	440
	2-А	Анилин	42,9	1,85	1,81	460
	Ж	Уксусный ангидрид	32,6	4,09	2,60	560
	4-Б	Бензол	28,88	1,43	1,43	—
	5-Э	Этиловый спирт	22,75	1,63	1,65	—
	6ИА	Изоамиловый спирт	24,4	1,99	2,10	465
	7-И	Изобутиловый спирт	23,0	2,67	2,55	—
II	8А	Анилин	42,9	1,86	1,80	—
	9-У	Уксусная кислота	27,8	2,49	2,46	—
	10-ИА	Изоамиловый спирт	24,4	2,89	2,77	—
	11-И	Изобутиловый спирт	23,0	2,58	2,60	—

гидрогеля на органическую жидкость методом кипячения с непрерывным отгоном воды (дистилляционный метод) или путем многократной декантации. В качестве объекта исследования был выбран гидрогель, осажженный в кислой среде и отмытый от солей водопроводной водой с рН 7. Полученные лиогели сушили при 250° С.

В табл. 19 приведены структурные характеристики силикагелей, полученных заменой воды в гидрогеле на органическую жидкость при помощи дистилляционного метода, а на рис. 22 — изотермы адсорбции паров метилового спирта на некоторых из этих образцов. Из данных таблицы видно, что замена воды на органическую жидкость приводит к значительному увеличению общего объема и радиуса пор ксерогеля. При этом также несколько возрастает и удельная поверхность образцов.

Анализируя приведенные в табл. 19 структурные характеристики силикагелей, можно заключить, что полного параллелизма между пористостью силикагеля и поверхностным натяжением (σ) дисперсионной среды кремнегеля не наблюдается. Так,

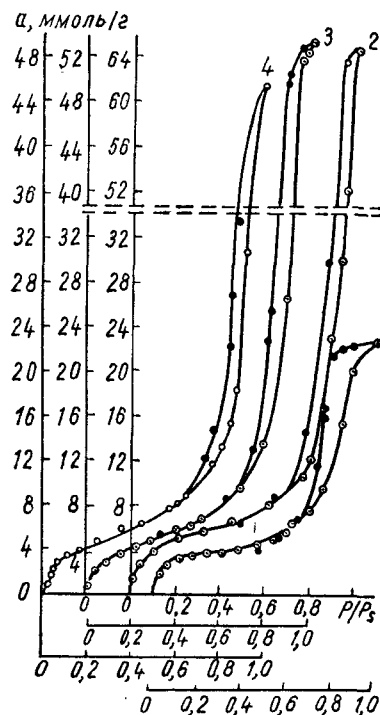


Рис. 22. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях: 1—4 образцы В, Ж, 6И, 2А соответственно.

разным величинам σ соответствуют сходные структуры (образцы 2А и 5-Э) или близким значениям их отвечают разные структуры (образцы 5-Э и 7-И). Не согласуется с ожидаемой закономерностью повышение пористости, вызванное уксусным ангидридом. Подобное несоответствие между объемом пор силикагеля и σ интермицеллярной жидкости было отмечено в более ранних и поздних исследованиях других авторов.

Так, при сушке гидрогеля в парах бензола, толуола и ксилола [40]—веществ с близкими значениями σ , получают силикагели, отличающиеся пористой структурой. Имеются данные о незначительном влиянии на структуру алюмосиликагеля внесенных в интермицеллярную жидкость малых количеств поверхностно-активных веществ [185]. В то же время в работе [186] отмечается существенное влияние последних на структуру магний-силикатных катализаторов. Вольф и Байер [164] обнаружили увеличение объема пор силикагеля при замене воды гидрогеля спиртами от метилового к пропиловому, хотя названные вещества обладают одинаковым σ (табл. 20). Они пришли к заключению, что пористость силикагеля возрастает с увеличением размера молекул интермицеллярной жидкости. При этом

уксусная кислота рассматривается ими как ассоциированная жидкость. Эти авторы полагают, что увеличение размера молекул интермицеллярной жидкости оказывает тормозящее влияние на стягивание геля при сушке.

Вместе с тем нет пока оснований сделать обобщение относительно связи структуры силикагеля с размерами молекул интермицеллярной жидкости. Такая связь проявляется в гомологическом ряду спиртов и не оправдывается для веществ других классов органических соединений.

Таблица 20
Природа интермицеллярной жидкости и пористая структура силикагеля [164]

Интермицеллярная жидкость	Пористость, %	$S, м^2/г$	$r, \text{Å}$
Метанол	49,5	611	20
Этанол	58,2	648	25
Пропанол	66	637	52
Ацетон	57,1	617	25
Уксусная кислота	68,2	757	44
Эфир	70,1	579	60

Совокупность экспериментальных данных ряда работ [43, 44, 186—192], выполненных до и после нашего исследования [184], убеждает в справедливости общих представлений о роли поверхностного натяжения в проявлении капиллярных сил при высыхании дисперсных систем. Однако при этом нельзя не считаться с влиянием на процесс формирования пористой структуры силикагеля особенностей химического строения органических растворителей и с коллоидно-химическими свойствами мицелл кремнекислоты. В частности, можно было ожидать известного влияния природы интермицеллярной жидкости на степень агрегирования частиц геля, что неизбежно должно сказаться на пористой структуре. Нельзя, очевидно, пренебрегать возможными различиями в интенсивности взаимодействия дисперсионной среды с дисперсной фазой [193, 150, 185]. Действительно, Высоцкий и др. [166] обнаружили связь между изменением пористости силикагелей, полученных из ряда алкогелей, и теплотами смачивания геля соответствующими спиртами. Результаты данного исследования приведены в табл. 21.

Структура силикагелей, полученных из разных алкогелей

Интермицеллярная жидкость	σ , эрг/см ²	μ_y^* , 10^{-18}	Q , кал/г	Q , эрг/см ²
Вода	72,75	—	16,1	—
Метанол	22,55	1,30	14,9	250
Этанол	22,32	2,30	14,8	205
n-пропанол	23,70	2,92	14,1	185
Изопропанол	21,24	2,84	—	—
n-бутанол	24,57	3,51	13,0	170
Изобутанол	22,98	3,48	12,4	—

* μ_y — Условный дипольный момент, характеризующий полярность интермицеллярной жидкости [194].

I серия			II серия		
V_s , см ³ /г	r , Å	S , м ² /г	V_s , м ³ /г	r , Å	S , м ² /г
0,32	12	620	0,35	14	500
0,69	16	640	0,78	15	—
1,00	19	770	0,79	15	630
1,13	21	720	0,87	17	650
1,15	20	810	1,04	18	900
1,35	22	820	1,30	21	750
1,49	22	830	1,46	31	840

ной жидкости [194].

Наряду с теплотами смачивания, непосредственно определяющими эффект сродства, авторы [166] связывают интенсивность взаимодействия с полярностью дисперсионной среды, характеризуемой, в частности, ее условным моментом [194]. В таком случае, как нам казалось, можно было также связать изменения в структуре с истинным дипольным моментом жидкости [195]. Для этого мы заменили воду гидрогеля веществами разных классов органических соединений, их гомологов и изомеров, отличающихся теплотами смачивания силикагеля, величинами дипольных моментов, но обладающих близкими величинами поверхностного натяжения на границе с воздухом.

Так как в литературе еще нет справочника по теплотам смачивания силикагеля различными веществами, то в некоторых случаях в качестве характеристики интенсивности взаимодействия мы использовали экспериментально найденные ряды адсорбируемости.

В первой серии опытов мы применили жидкости, составляющие элюотропный ряд растворителей [196], для которого порядок адсорбируемости согласуется с теплотами смачивания силикагеля; во второй — вещества, адсорбирующиеся в определенной последовательности на силикагеле из растворов в гептане [103, 197], в третьей — характеристикой интенсивности взаимодействия служила теплота смачивания [166]. Замену воды гидрогеля органической жидкостью проводили путем многократной декантации. Вна-

чале воду вытесняли метиловым спиртом, затем последний заменяли хорошо растворимым в ней органическим веществом. Для введения в гель четыреххлористого углерода и циклогексана применяли бензогель, полученный вытеснением спирта из алкогеля. Лиогели сушили при 120—150° С, а затем прокачивали в течение трех часов при 350° С. В табл. 22 приведены данные, характеризующие зависимость структуры силикагелей от величины дипольных моментов (μ) и адсорбируемости жидкостей, заполняющих капиллярные пространства геля.

В каждой серии опытов эти жидкости расположены в порядке уменьшения адсорбируемости на силикагеле. Данные таблицы указывают на отсутствие закономерной связи между объемом пор названного сорбента и дипольным моментом интермицеллярной жидкости. Так, увеличение пористости происходит как при переходе от метанола к ацетону, обладающему большим, по сравнению с первым, дипольным моментом, так и при переходе к неполярным веществам. Нельзя связать с дипольным моментом ощутимые изменения в пористости, вызванные заменой спиртов нормального строения их изомерами.

Для ароматических углеводородов связь между этими характеристиками оказывается в одном случае симбатной (бензол, толуол, о-ксилол), а в другом — антибатной (изомеры ксилола), что также не дает возможности установить однозначную зависимость структуры от дипольного

момента жидкости. Вместе с тем изменение предельно-сорбционного объема пор каждой серии образцов находится в хорошем согласии с рядами адсорбируемости примененных жидкостей на силикагеле. Чем слабее адсорбируется жидкость, т. е. чем меньше интенсивность ее взаимодействия со скелетом геля, тем более пористым получается сорбент. Следовательно, чем меньше сходство интермицеллярной

Таблица 22

Структура силикагелей, полученных из разных лиогелей

Серия опытов	Интермицеллярная жидкость	$\mu \cdot 10^{18}$	$\sigma, \text{ эрг/см}^2$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$
I	Метанол	1,73	22,55	1,36	650	42
	Ацетон	2,79	23,7	1,60	650	49
	Бензол	0	28,87	1,79	650	55
	Четыреххлористый углерод	0	25,68	2,00	650	62
	Циклогексан	0,2	24,95	2,20	650	68
II	Бензол	0	28,87	1,68	620	53
	Толуол	0,37	28,53	1,80	610	59
	o-Ксилол	0,52	30,03	1,98	620	64
	m-Ксилол	0,37	28,68	2,20	650	68
	p-Ксилол	0	28,31	2,37	650	73
III	n-Пропанол	1,69	22,9	1,70	650	52
	Изопропанол	1,58	21,2	1,88	650	58
	n-Бутанол	1,66	24,6	2,08	650	64
	Изобутанол	1,63	22,7	2,35	650	72

жидкости к скелету геля, тем меньше величина капиллярного давления, сжимающего гель при сушке, тем более адсорбционноемким получается силикагель. Заметим, что различия в адсорбируемости не сказываются на величине удельной поверхности ксерогеля.

Аналогичная связь между сорбируемостью интермицеллярной жидкости и структурой силикагеля наблюдалась ранее при применении гомологического ряда спиртов от метилового к бутиловому [166]. Продление этого ряда до гептилового спирта подтвердило указанную зависимость. Так, теплота смачивания аэросила спиртами [198], как и адсорбируемость последних на данном сорбенте, убывает с ростом числа углеродных атомов в углеводородной цепочке спирта от одного до пяти, а затем остается практически постоянной. Соответственно этому меняется пористость,

возрастая при переходе от метилового к амиловому спирту, а затем оставаясь почти неизменной с дальнейшим ростом молекулярного веса спирта.

В то же время условный момент жидкости, принятый в работе [166] в качестве характеристики интенсивности взаимодействия, закономерно возрастающий с увеличением молекулярного веса спирта, не может объяснить предела изменения объема пор.

Таким образом, приведенные нами результаты со всей очевидностью подтверждают необходимость учета при форми-

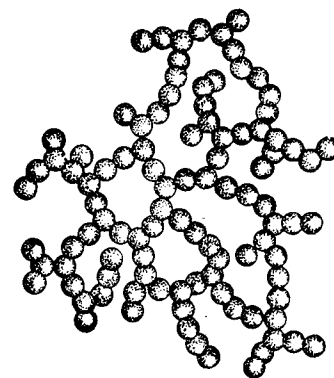


Рис. 23. Схематическое изображение скелета аэрогеля Ж.

ровании пористой структуры силикагелей интенсивности взаимодействия интермицеллярной жидкости со скелетом геля. При этом ни дипольный момент жидкости, ни условный момент как характеристики полярности не могут быть приняты в качестве количественного критерия интенсивности взаимодействия, хотя это не исключает возможности привлечения их в отдельных случаях для объяснения частных закономерностей.

При замене воды гидрогеля уксусным ангидридом с последующей сушкой при 200° С был получен высокеемкий силикагель с общим объемом пор 4,0 см³/г (образец «Ж») [184]. По своей структуре он относится к классу аэрогелей, которые обычно получают из алко- или эфилогеля при нагревании их в автоклаве выше критической температуры

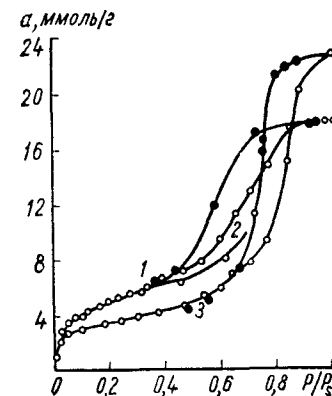


Рис. 24. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на аэрогеле (2) и ксерогелях, полученных из аэрогеля (1) и гидрогеля (3).

органической жидкости. Таким образом, нам удалось получить аэрогель безавтоклавным методом.*

Согласно электронномикроскопическому исследованию, скелет аэрогеля Ж образован шаровидными частицами (рис. 23), сцепленными между собой в нити, которые переплетаются, образуя рыхлую структуру, наподобие сетчатой, с сохранением значительного объема свободного пространства. По своей структуре аэрогель обнаруживает сходство с

Таблица 23
Деформация аэрогеля Ж под действием различных жидкостей

Жидкость	σ , дин/см	ϵ	V_{Σ} , см ³ /г
Вода	72,8	81	0,72
Глицерин	63,4	56,2	1,33
Анилин	42,9	7,2	1,85
Толуол	28,43	2,29	3,01

гидрогелем, отличающимся от последнего газообразной дисперсионной средой [42]. Подобно гидрогелю, он обладает эластичным скелетом и, будучи смочен водой, сильно сжимается при ее испарении. На рис. 24 представлены изотермы адсорбции паров метилового спирта на аэрогеле (адсорбционная ветвь до $P/P_s = 0,6$) и ксерогелях, один из которых получен высушиванием смоченного водой аэрогеля, другой — обезвоживанием гидрогеля (В). Как видно из сопоставления изотерм, сжатие аэрогеля сопровождается значительным уменьшением объема пор (почти в четыре раза), образуя сравнительно мелкопористую структуру ксерогеля. При этом адсорбционно-десорбционные изотермы в области низких относительных давлений совпадают, указывая тем самым на близкие величины удельной поверхности обоих образцов. Аналогичное явление наблюдалось в работе [200]. Ксерогель, полученный обезвоживанием гидрогеля, отличался от образца Ж-1 несколько большим объемом пор и меньшей удельной поверхностью (440 м²/г). Основываясь на этих данных, мы можем констатировать сходство структуры аэрогеля со структурой первоначально образовавшегося влажного геля.

В связи с этим аэрогель Ж был использован в качестве

* Идентичным методом был получен аэрогель путем замены воды гидрогеля кремниевой кислоты трикрезолом [199].

модельного образца для выяснения роли капиллярных сил в формировании пористой структуры силикагелей. В табл. 23 представлены структурные характеристики силикагелей, полученных из аэрогеля Ж путем пропитки его различными жидкостями с последующим их испарением. Из данных таблицы следует, что наибольшее стягивание скелета аэрогеля и, следовательно, уменьшение объема пор происходят при пропитке его водой, затем эффект ослабевает с уменьшением поверхностного натяжения жидкости. Между

Таблица 24
Сжатие аэрогеля под действием водных растворов уксусной кислоты

I серия		II серия	
σ , дин/см	V_{Σ} , см ³ /г	σ , дин/см	V_{Σ} , см ³ /г
32,3	3,33	27,8	2,53
43,7	1,40	46,4	1,72
52,7	1,06	58,2	1,21

тем эти результаты можно связать с изменением диэлектрической проницаемости жидкой фазы ϵ [201].

Таким же образом поддаются интерпретации изменения в пористой структуре аэрогеля, вызванные пропиткой его растворами различной концентрации уксусной кислоты. Как видно из табл. 24, с увеличением поверхностного натяжения жидкой фазы или увеличением диэлектрической проницаемости среды суммарный объем пор силикагеля уменьшается. Такая же картина наблюдается для водно-спиртовых растворов.

Как показали дальнейшие исследования [138], все силикагели, получаемые из органогелей, обладают такими же свойствами, как образец Ж. Будучи высушены после пропитки водой, они возвращаются к структуре силикагелей, соответствующей исходным гидрогелям.

Мицюк и Высоцкий [202, 203] установили, что лабильный скелет ксерогелей, полученных из алкогелей, претерпевает сжатие в процессе снятия изотерм адсорбции паров метанола, воды и бензола. Авторы пришли к заключению, что сжатие скелета геля происходит при десорбции капиллярно-сконденсированной в порах жидкости. Свои результаты

они объясняют исходя из предположений, что изученные ими силикагели состоят из неплотноупакованных агрегатов первичных частиц, пронизанных порами. Эти поры доступны для воды, в меньшей степени — для метанола и практически недоступны для молекул бензола, что обуславливает различия в характере изотерм. При последовательном проведении адсорбционных и десорбционных циклов под действием капиллярных сил сжатия агрегаты уплотняются. В результате этого уменьшается удельная поверхность, увеличиваются зазоры между сжимающимися частицами при незначительном уменьшении сорбционного объема пор.

Следует заметить, что сжатие силикагеля с лабильным скелетом при удалении капиллярно-сконденсированной в порах жидкости было ранее установлено нами [184] в опытах по постепенному насыщению образца Ж водяными парами в статических и динамических условиях.

В [165, 168, 204, 205] замечено, что увеличение объема пор силикагеля при замене воды в гидрогеле органическими жидкостями сопровождается увеличением удельной поверхности (S) силикагеля. Было высказано предположение, что большая S (или более высокая степень дисперсности частиц) связана со стабилизацией частиц гидрогеля вследствие ориентированной адсорбции молекул органических веществ на поверхности мицелл кремнекислоты [168, 206]. Образование адсорбционно-сольватных оболочек вокруг частиц препятствует дальнейшей поликоиденсации кремневой кислоты или растворению кремнезема [163].

В работе Высоцкого и др. [168] указывалось, что чем сильнее молекулы органических веществ связаны с частицами кремнекислоты (сольватирующее действие), тем меньше эти частицы агрегируются в процессе созревания гелей и формирования их структуры и тем большей удельной поверхностью обладают соответствующие ксерогели. При этом подчеркивалось, что влияние органических веществ на пористую структуру ксерогеля не ограничивается структурообразующим действием на стадии геля, а оказывает также влияние на величину капиллярных сил (через смачиваемость скелета геля) при сушке.

Комаров и Дубницкая [113] рассматривают сольватацию как фактор, влияющий на пористую структуру силикагеля главным образом на стадии структурообразования геля. Их точка зрения сводится к тому, что чем выше сред-

ство интермицеллярной жидкости к поверхности глобул лиогеля, т.е. чем выше их сольватация, тем выше их агрегативная устойчивость. При таких условиях глобулы гелей обладают определенной относительной подвижностью, вследствие чего при сушке они под действием сил поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости наиболее плотно упаковываются в объеме, образуя мелкопористые адсорбенты.

Таким образом, по Комарову, интермицеллярная жидкость является агентом, формирующим структуру адсорбентов на стадии геля. Структурирующую (сольватирующую) способность жидкости он связывает с ее полярностью. Чем выше полярность жидкости, тем более мелкопористой структурой обладает адсорбент и, наоборот, с уменьшением ее полярности образуются адсорбенты с более крупнопористой структурой. В качестве меры полярности им использована диэлектрическая постоянная (ϵ) интермицеллярной жидкости.

Мы полагаем, что диэлектрическая постоянная жидкости, как и σ и μ , не является единственной характеристикой, определяющей изменения в пористой структуре. Совершенно очевидно, что нельзя пренебречь влиянием σ жидкости на стягивающее действие капиллярных сил в процессе сушки. Кроме того, необходимо учесть, что диэлектрическая постоянная жидкости не может служить критерием ее сольватирующей способности [207]. Более надежны в этом случае ряды сольватирующей способности жидкости, составленные на основании данных об электроннодонорных свойствах органических веществ, характеризующих их адсорбируемость силикагелем.

Критическое рассмотрение обширного экспериментального материала о влиянии природы интермицеллярной жидкости на пористую структуру силикагеля показывает, что полученные результаты недостаточны для окончательного решения вопроса.

Возраст гидрогеля и степень вытеснения воды органической жидкостью

В [184] нами было замечено, что пористая структура силикагеля зависит от степени вытеснения воды органической жидкостью. Чем выше степень вытеснения воды, тем больше объем пор.

Границы изменения пористости в этом случае зависят от природы органического растворителя, предыстории гидрогеля (рН среды осаждения и промывной жидкости) и его возраста. Чем старше гидрогель, тем больший размер частиц фиксирует органический растворитель, тем большим объемом и радиусом пор обладает ксерогель.

Таблица 25

Изменение структуры силикагеля при постепенном вытеснении воды гидрогелем органическими жидкостями

Серия	Длительность старения, сутки	Степень замещения воды, %	V_s , см ³ /г	S , м ² /г	r , Å
Уксусная кислота					
I	2	45	0,89	810	22
		64	1,19	810	29
		78	1,27	870	29
II	55	97	1,42	870	33
		26	1,55	410	76
		55	1,85	415	88
		99	2,30	450	100
Метиловый спирт					
III	2	75	1,08	720	30
IV	14	98	1,33	760	35
		60	1,10	490	44
		80	1,24	490	51
V	55	97	1,53	490	64
		50	0,95	405	47
		75	1,21	405	60
		99	1,84	405	90

Данные табл. 25 иллюстрируют изменения в структуре силикагеля, обусловленные возрастом гидрогеля и степенью вытеснения в нем воды органическим растворителем [139]. Из приведенных структурных характеристик видно, что, изменяя степень вытеснения воды примененными органическими жидкостями, для каждого возраста геля можно получить ряд структур, отличающихся объемом и радиусом пор при близких значениях величин удельных поверхностей. Постоянство удельной поверхности при регулировке пористости алюмосиликагелей этим методом было ранее обнаружено в работе [205].

Отличительной особенностью силикагелей, сформированных на основе состаренного геля, является их однородная пористость, о чем свидетельствуют характер изотерм адсорбции паров метилового спирта на этих образцах и соответствующие кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов (рис. 25).

Как следует из данных табл. 26, замена воды на уксусную кислоту, независимо от рН гидрогеля, приводит к

Таблица 26

рН гидрогеля перед заменой воды на органическую жидкость и пористая структура силикагеля

Образец	Жидкость	V_s , см ³ /г	S , м ² /г
В — контрольный (рН 6,8)	Вода	0,72	420
В — у	Уксусная кислота	1,76	830
П — контрольный (рН 3,5)	Вода	0,32	725
П — у	Уксусная кислота	0,64	835

увеличению удельной поверхности силикагелей, достигающей в обоих случаях одинаковой величины. При этом образец, полученный на основе геля В, обладает в 2,7 большим объемом пор, чем из геля П. Эти данные могут быть объяснены, если принять во внимание, что частицы геля В — вторичные образования, представляющие собой агрегат первичных частиц, составляющих скелет геля П. Иначе говоря, в случае кислого геля П пористая структура определяется пустотами между первичными частицами, а в случае нейтрального геля В образуется еще и вторичная структура — поры между агрегатами этих частиц.

Таким образом, пользуясь для регулировки пористой структуры силикагелей методом вытеснения воды в гидрогеле органической жидкостью, необходимо учитывать предысторию гидрогеля, в частности рН его осаждения [139].

Степень дегидратации гидрогеля перед заменой воды органической жидкостью

Как показано в работе [208], предварительная дегидратация гидрогеля перед заменой воды органической жидкостью позволяет получать силикагели с бидисперсной

структурой. Сущность метода заключается в следующем. Гидрогель, отмытый от солей водопроводной или подкисленной водой, сушат определенное время при комнатной температуре или при 100° С. По мере испарения воды происходит частичное формирование пористой структуры. За-

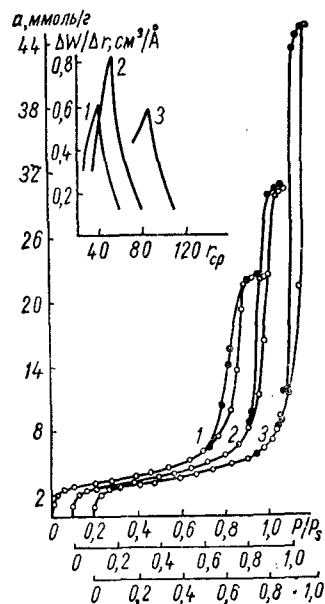


Рис. 25. Изотермы адсорбции паров метилового спирта и вверху кривые распределения объема пор по эффективным радиусам силикагелей:

1, 2, 3 — 50, 75 и 99% воды гидрогеля вытеснено метиловым спиртом соответственно.

тем остаток воды в гидрогеле заменяют дистилляционным методом на изобутиловый спирт, в присутствии которого в процессе сушки заканчивается формирование конечного продукта.

Из данных табл. 27 и изотерм (рис. 26) видно, что увеличение длительности подсушивания гидрогеля перед заменой воды на спирт уменьшает объем и радиус пор силикагелей. При этом чем менее дегидратирован гель, тем большей удельной поверхностью обладает адсорбент.

Приведенные в главе результаты показывают, что изме-

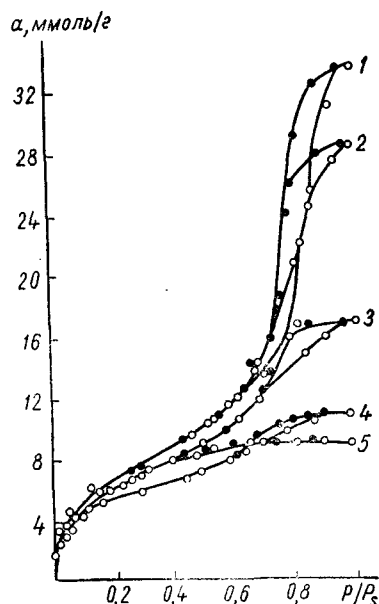


Рис. 26. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях: 1 — образец 408; 2 — (410); 3 — (411); 4 — (412); 5 — (К-200) — контрольный.

тем остаток воды в гидрогеле заменяют дистилляционным

нением природы интермицеллярной жидкости можно в широких пределах изменять пористость силикагелей (V_s от 0,84 до 4,5 $см^3/г$). Дополнительные возможности этого метода заключаются в изменении способа и степени замещения воды органической жидкостью с учетом рН гидрогеля и его возраста. Указанный метод дает возможность получать адсорбенты, обладающие, наряду с большой адсорбционной емкостью, высокоразвитой удельной поверхностью.

Таблица 27

Степень дегидратации гидрогеля перед заменой воды спиртом и пористая структура силикагеля

Номер образца	Длительность подсушивания геля, ч	Потеря влаги, %	V_s , $см^3/г$	S , $м^2/г$	r , Å
408	0	0	1,38	772	32,5
110	2	78,3	1,16	772	27,5
411	3	86,5	0,69	735	27,5
412	4	87,3	0,44	591	12,5
200	5	—	0,31	700	8
(контрольный)					

Такие образцы могут найти широкое применение в качестве катализаторов и носителей каталитически активных веществ. Метод вытеснения воды органической жидкостью с успехом использован для получения широкого набора пористых структур других гидрофильных адсорбентов (титаносиликагелей, титаногелей, алюмосиликагелей, ферригелей, гелей гидроокисей никеля и магния) [204, 205, 208, 209]. Благодаря этому представилась возможность проведения систематических исследований по изучению роли геометрической структуры катализаторов и носителей в каталитическом процессе. Впервые осуществлен безавтоклавный способ получения аэрогеля [184, 199], представляющего собой ценный теплоизоляционный материал.

Глава VII

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЕЙ

В предыдущих главах были рассмотрены пути регулирования пористой структуры силикагеля, основанные на изменении рН гелеобразования, последующей обработки гидрогеля перед сушкой и условий старения. Между тем пористая структура силикагеля зависит также от способа получения золя и превращения его в студень или коагель. При этом имеется в виду природа взаимодействующих растворов кремнесодержащего соединения и коагулятора, среда, в которой происходит процесс застудневания, и др. В данной главе показано, как влияют некоторые из перечисленных факторов на пористую структуру силикагеля.

Силикагели из силиката натрия и легко гидролизующихся солей

При взаимодействии растворов силиката натрия и легко гидролизующихся солей происходит мгновенное выпадение хлопьевидного осадка — коагеля кремневой кислоты и нерастворимого гидрата окиси металла. Осадок отфильтровывают, подсушивают до определенного содержания влаги, удаляют из него гидрат окиси металла кипячением в кислоте, отмывают от солей и сушат. Полученные таким путем ксерогели кремневой кислоты, в отличие от рассмотренных ранее стекловидных силикагелей, непрозрачны. Их принято называть меловидными. В процессе осаждения меловидного силикагеля, в связи с непрерывным изменением рН смеси, образующийся гель неоднороден как по составу, так и по дисперсности, что, несомненно, должно отразиться на конечной пористой структуре ксерогеля.

Меловидные силикагели исследовались Холмсом [31, 32, 210, 211], Григорьевым [212], Боресковым, Киселевым и их сотрудниками [47]. В этих работах показано, что меловидные силикагели характеризуются весьма размытым

распределением пор по их радиусам. Наряду с тонкими порами они содержат переходные и макропоры самых различных размеров. Вопросы регулировки пористости в указанных исследованиях не затрагиваются.

Способ получения меловидных силикагелей создает условия для образования агрегатов самых различных размеров, что обуславливает формирование в них пор различной величины, от весьма тонких до макропор. Об этом свидетельствуют электронномикроскопические исследо-

Таблица 28
Структурная характеристика меловидных силикагелей

Серия	Номер образца	рН суспензии	V_{Σ} см ³ /г	V_s см ³ /г	$V_{ма}$ см ³ /г
I	1	0,37	0,66	0,42	0,25
	2	1,2	0,85	0,52	0,33
	3	7,8	1,55	0,88	0,67
	4	11,0	2,11	1,16	0,95
	11	0,6	0,47	0,48	—
II	12	2,5	0,59	0,60	—
	13	4,5	0,64	0,64	—
	14	8,4	0,71	0,71	—
	15	9,7	1,0	0,92	0,08
	16	10,9	1,40	1,06	0,34

вания Радушкевича и Лукьяновича [213], согласно которым размеры частиц меловидного силикагеля колеблются от 500 до 1000 Å. Сцепления отдельных частиц образуют пористую структуру, причем пустоты играют роль пространственного расположения пор, диаметры которых лежат в пределах 100—600 Å.

Неймарк и Слиякова [214, 215] изучили влияние рН среды осаждения на пористую структуру меловидных силикагелей.

При использовании в качестве коагулятора раствора хлористого железа (табл. 28) увеличение рН суспензии приводит к возрастанию объема всех указанных в таблице разновидностей пор.

Сравнивая между собой изотермы сорбции на образцах, осажденных в кислой среде (кривая 1 на рис. 27) и в щелочной (кривая 2 и 3 на рис. 27), можно заметить значительное различие в характере их пористости. В первом

случае петля гистерезиса невелика, что указывает на небольшой объем переходных пор. Кривая 1 при малых и средних относительных давлениях расположена выше кривых 2 и 3. Образцы, осажденные в щелочной среде, обладают более крупнопористой структурой. На изотермах

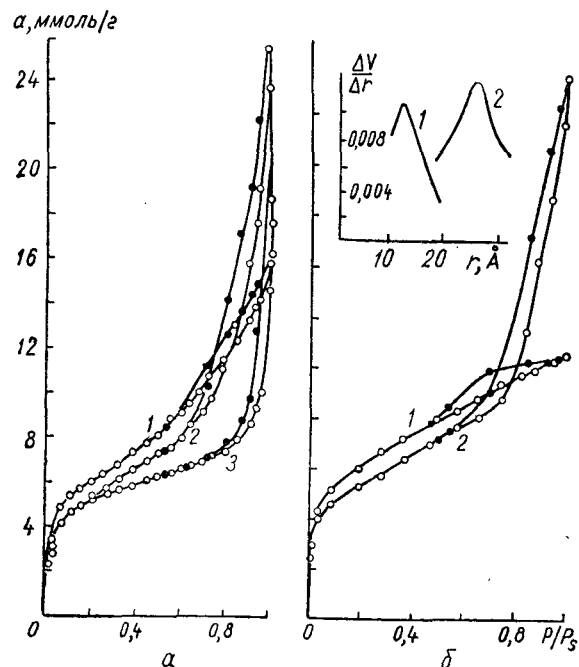


Рис. 27. Изотермы сорбции паров метилового спирта на меловидных силикагелях, осажденных FeCl_3 с различными рН суспензий. Вверху кривые распределения объема пор по эффективным радиусам:
а) 1 — рН 0,43; 2 — рН 8,2; 3 — рН 10,9; б) 1 — рН 0,44; 2 — рН 10,9.

наблюдается узкая петля гистерезиса. Предельно-сорбционный объем пор этих силикагелей при $p/p_s = 1$ велик.

Влияние рН среды на пористую структуру меловидных силикагелей, полученных из силиката натрия и хлористого никеля, наглядно иллюстрирует рис. 28. Как и в предыдущем случае, при переходе от кислой среды осаждения к щелочной кривая изотермы сорбции располагается значительно ниже. С увеличением рН суспензии от 0,5 до

10,5 суммарный объем пор возрастает от 0,23 до 0,88 $\text{см}^3/\text{г}$, а отношение предельно-сорбционного объема пор к объему макропор уменьшается от 7,4 до 1,4.

Изменять структуру меловидных силикагелей можно также добавкой гидрофилизаторов к реагирующим веществ-

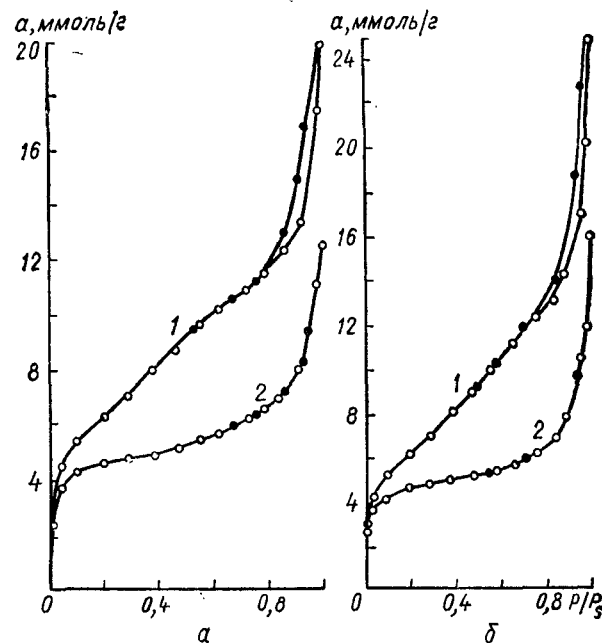


Рис. 28. Изотермы сорбции паров метилового спирта на меловидных силикагелях, осажденных NiCl_2 с различными рН суспензий:

а) 1 — 0,5; 2 — 10,5; б) 1 — 0,6; 2 — 11,2.

вам в процессе осаждения. В качестве гидрофилизующего вещества в работе [214] была применена глюкоза. Как следует из данных, представленных в таблице 29 и 30, присутствие в суспензии незначительных количеств глюкозы вызывает резкое повышение адсорбционной емкости силикагелей. Так, если меловидный силикагель (исходный образец контрольный), полученный без добавки глюкозы, имел адсорбционную емкость 0,69 $\text{см}^3/\text{г}$, то добавка 0,1% глюкозы увеличила ее почти вдвое (1,23 $\text{см}^3/\text{г}$). Объем макропор при этом уменьшился с 0,83 до 0,21 $\text{см}^3/\text{г}$. Дальнейшее

Таблица 29

Изменение пористой структуры меловидных силикагелей под действием глюкозы

Номер образца	Количество глюкозы в суспензии, %	V_s , см ³ /г	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{ма}$, см ³ /г
40 (контрольный)	0	0,69	0,50	1,52	0,83
45	0,05	1,0	0,54	1,37	0,37
44	0,10	1,23	0,52	1,44	0,21
44	0,10	1,17	0,54	1,37	0,20
50	0,15	1,20	0,53	1,40	0,20
51	0,30	1,26	0,49	1,56	0,30
41	1,0	1,27	0,57	1,27	0,00

возрастание содержания глюкозы в суспензии практически не отражается на адсорбционной емкости силикагеля.

В работе [214] подробно было изучено влияние концентрации и природы кислоты, применяемой для удаления

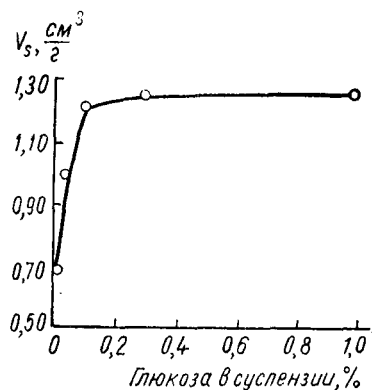


Рис. 29. Изменение адсорбционной активности меловидного силикагеля в зависимости от количества добавляемой глюкозы в процессе осаждения.

гидроокисей металлов. Установлено, что природа кислоты не влияет на структуру конечного продукта.

Химизм образования меловидных силикагелей, полу-

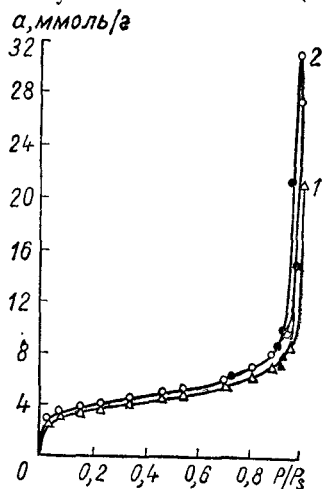
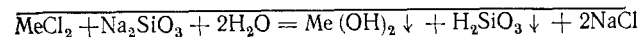
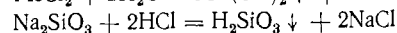
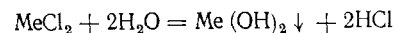


Рис. 30. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях, полученных без добавления глюкозы (1) и с добавкой 0,1% глюкозы (2).

чаемых из жидкого стекла и легко гидролизующейся соли, до сих пор остается неясным. Холмс [31] предположил, что образование кремневой кислоты является следствием двух последовательно протекающих реакций по схеме

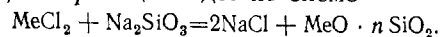


Патрик [29], однако, показал, что при добавлении к силикату натрия соляной кислоты в количестве, равном количеству выделившейся кислоты в результате гидролиза соли, осадок не выпадает. Следовательно, схема Холмса, по-видимому, не соответствует действительности. Однако трудно представить, чтобы в осадке в щелочной среде гидрат окиси металла и кремневая кислота находились бы в несвязанном состоянии. Вероятней всего, они должны образовывать химическое соединение.

Для проверки этого предположения в работах [214, 215] была приготовлена гидроокись железа при действии аммиака на раствор FeCl_3 и для сравнения осажден меловидный гель путем смешения растворов силиката натрия и FeCl_3 . Чтобы установить, присутствует ли в этом осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в чистом виде или она химически связана с H_2SiO_3 , проверена растворимость в кислотах чистой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образованного осадка меловидного геля. Обнаружено, что свежая $\text{Fe}(\text{OH})_3$ хорошо растворялась в 6-н. соляной и 8-н. уксусной кислотах и плохо — в 4-н. уксусной кислоте. Железо осадка, выпавшего при смешении растворов FeCl_3 и Na_2SiO_3 , растворялось в 6-н. HCl и совершенно не растворялось в 6-н. уксусной кислоте. По-видимому, кроме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в чистом виде железо осадка связано с кремневой кислотой. После обработки такого осадка 6-н. HCl это соединение разрушается и в осадке остается только гель кремневой кислоты.

Рэй и Генгули [216] измеряли количество тепла, выделяющегося при полной реакции одной граммолекулы FeCl_3 с растворами разной концентрации силикатов щелочных металлов; они обнаружили, что при возрастании содержания Na_2O в растворах количество тепла, выделяющегося на граммолекулу FeCl_3 , заметно падает. Этот факт может свидетельствовать об образовании ионов при возрастании содержания в растворе кремнезема.

Более правильно подошел к объяснению химизма получения меловидных силикагелей [Григорьев [212]; он предположил, что реакция идет по схеме



Неймарк и Слиякова [215] дополнили эту схему, вводя в состав комплексов окись натрия.

Ставя перед собой задачу увеличить объем мелких пор в меловидном силикагеле, авторы [214] осаждали в макропор-

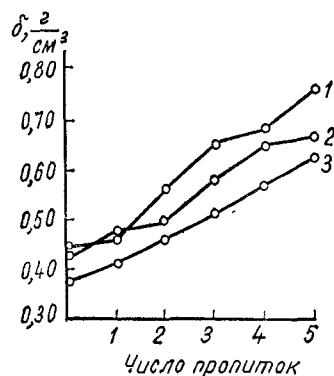


Рис. 31. Изменение кажущегося удельного веса меловидных силикагелей разной пористой структуры от числа их пропиток золем кремневой кислоты. Силикагель с объемом макропор, $\text{см}^3/\text{г}$:
1 — 1,50; 2 — 1,46; 3 — 1,21.

рах последнего стекловидный силикагель. Для этого меловидные силикагели предварительно сушили при температуре 200°C и заливали свежеприготовленным золем в течение 3 ч, после чего золь сливали, силикагель ополаскивали водой и оставляли на одни сутки при комнатной температуре для созревания. Затем гель промывали от солей и сушили. По мере увеличения числа пропиток меловидного силикагеля золем кремневой кислоты кажущийся удельный вес увеличивается (рис. 31). Изотермы сорбции на пропитанных силикагелях лежат выше, чем на исходном (рис. 32). Следовательно, стекловидный силикагель, осаждающийся в макропорах меловидного, увеличивает объем мелких пор.

Таким образом, влияя на степень гидрофильности частиц кремневой кислоты путем изменения реакции среды при

осаждении геля, применения специальных гидрофилизующих добавок, можно изменять пористую структуру и, следовательно, сорбционные свойства меловидных силикагелей.

Силикагели из концентрированных золей кремневой кислоты

Одним из возможных путей регулирования пористой структуры силикагелей является путь, основанный на использовании в качестве исходного сырья концентрированных золей кремневой кислоты, размер коллоидных частиц которых поддается регулированию в процессе получения силикагели, приготовленные из концентрированных водных золей кремневой кислоты (КВЗК), содержащих от 20 до 50% SiO_2 . В основу получения КВЗК был положен способ Бехтольда — Снайдера [219]. Согласно [219] вначале получают разбавленный золь со значением рН 3,0 пропуская раствор жидкого стекла через катионит в водородной форме и доводят рН золя до 7,3 введенным в него щелочи. Один объем щелочного золя кипятят определенное время, после чего добавляют к нему второй объем холодного щелочного золя-питателя при продолжающемся кипячении всей массы золя в сосуде. При этом полагают, что на первой стадии при кипячении золя происходит поликонденсация первичных относительно мелких частиц и увеличение их размеров; на второй стадии — дальнейший рост частиц происходит уже в основном за счет конденсации добавляемых поликремневых кислот из холодного золя-питателя на образовавшихся в первой стадии ядрах конденсации. Студни, приготовленные выпариванием водных золей, сушат при температуре $80-100$ и затем $180-200^\circ\text{C}$.

Основными факторами, определяющими пористую структуру силикагелей, полученных из КВЗК, являются дисперсность кремнезолей и концентрация их застудневания (табл. 30). С повышением последней размер глобул $r_{\text{гл}}$ и координационное число (n) возрастают, а суммарная пористость образцов уменьшается соответственно увеличению их кажущегося удельного веса. Таким образом, рост глобул сопровождается все большим их уплотнением. Характерно, что радиус пор в этих случаях остается без изменения.

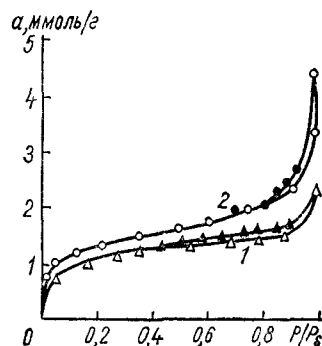


Рис. 32. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях: контрольном (1) и пропитанном золем кремневой кислоты (2).

Детальный анализ [218] адсорбционно-структурных характеристик силикагелей, полученных из КВЗК, позволяет отнести их к однородно-переходно-пористым адсорбентам.

Авторы [217, 218] полагают, что свойства и особенности ксерогелей из КВЗК определяются в основном способом и условиями получения золь и студня. Последние образуются не вследствие поликонденсации сильногидратированных

Таблица 30

Характеристики силикагелей и исходных зелей

δ , $г/см^3$	V_{Σ} , $см^3/г$	V_s , $см^3/г$	S , $м^2/г$	$r_{гд}$, Å	r_s , Å	n	$C_{застуд. золь}$, %
—	—	0,56	177	49	36	—	—
1,11	0,45	0,44	197	69	32	5,6	33
1,29	0,32	0,30	150	90	28	6,6	44
1,37	0,28	0,26	132	103	31	7,1	48

поликремневых кислот, содержащихся в относительно мало-концентрированных неустойчивых золях, а в результате выпаривания высококонцентрированных зелей, устойчивых к застудневанию. Эти студни отличаются большим содержанием SiO_2 (около 30—50%), при старении не проходят через стадию синерезиса, состоят из относительно мало-гидратированных жестких частиц (глобул), «постаревших» в процессе приготовления. Они мало сокращаются в объеме при дегидратации, что связано с жесткостью образовавшейся структуры.

Характерным свойством ксерогелей, синтезированных из КВЗК, является их термическая неустойчивость [220], обусловленная содержанием в них щелочи, введенной в кислый золь для его стабилизации (1% от веса SiO_2). Как было установлено в [220], удаление Na_2O из силикагелей обработкой их кислотой значительно повышает их устойчивость к воздействию высоких температур.

Силикагели из спирто-водных зелей

В [217] был получен спирто-водный золь кремневой кислоты, содержащий 20% SiO_2 , гидролизом этилового эфира ортокремневой кислоты с использованием соляной

кислоты в качестве катализатора гидролиза. Застудневание золь в данном случае происходит через трое и четверо суток; в дальнейшем наступает синерезис с выделением интермицеллярной жидкости. Силикагель, приготовленный из спиртоводного золь, по сорбционным свойствам резко отличается от силикагелей из водных зелей кремневой кислоты. Его истинная плотность по бензолу ($2,07 г/см^3$) меньше истинной плотности аморфного SiO_2 ($2,2 г/см^3$), что свидетельствует о недоступности части объема его пор для молекул бензола. Вследствие этого адсорбционная емкость образца по бензолу меньше, чем по воде. В нем практически отсутствуют переходные поры (обратимость изотерм адсорбции паров воды), динамическая активность по парам воды приближается к динамической активности цеолитов и составляет $86 мг/см^3$ при точке росы осушающего воздуха ниже $-70^\circ C$. Эти характеристики свидетельствуют о том, что из концентрированного спиртоводного золь кремневой кислоты образуется микропористый силикагель с порами молекулярных размеров. Аналогичный эффект достигается при сушке на воздухе гидрогеля, осажденного и отмытого в кислой среде [105]. Для данной цели может быть также использован ионообменный способ, не требующий отмытки гидрогеля от солей [221]. Золь кремневой кислоты по этому способу получают пропусканием жидкого стекла через катионит в водородной форме.

Силикагели, полученные карбонизацией раствора силиката натрия (углекислотный метод)

Исследование процесса карбонизации растворов силиката натрия [222] показало, что в зависимости от условий карбонизации и дальнейшей обработки осажденной кремневой кислоты последняя может иметь различную структуру и различные физико-химические свойства. Карбонизация в диапазоне низких температур и в отсутствие электролита приводит к образованию структурированного осадка — геля, после соответствующей обработки которого может быть получен активный и прочный силикагель.

При этом методе карбонизацию заканчивают при рН 9,5—9,8. Осажденную кремниевую кислоту после синерезиса отфильтровывают, обрабатывают 2-н. H_2SO_4 до рН 4, промывают дистиллированной водой до удаления следов иона SO_4

и сушат при температуре 180° С. Пористость полученных таким образом силикагелей зависит от температуры карбонизации и содержания SiO₂ в растворе. Как видно из данных табл. 31, с повышением температуры и концентрации SiO₂ объем пор и их радиус возрастают, а удельная поверхность практически не меняется.

Таблица 31

Адсорбционно-структурная характеристика силикагелей, полученных методом карбонизации силиката натрия

Номер образца	Условия опыта		V _S , см ³ /г	S, м ² /г	r _S , Å
	Концентрация SiO ₂ , %	Температура осаждения, °С			
1	4	10	0,54	507	14
2	4	40	0,62	488	14
3	4	60	0,54	452	31
4	4	85	1,0	376	49
5	8	10	0,61	457	24
6	8	20	0,82	480	31
7	8	60	1,51	450	46

В последние годы получили широкое развитие работы по изучению механизма формирования пористой структуры силикагелей со специфической адсорбционной способностью по данному веществу. Первой в этом направлении была появившаяся в 1931 г. работа Полякова [40]. Согласно Полякову, микрорельеф поверхности адсорбента формируется адсорбированными молекулами органического вещества-формователя, оставляющего после их удаления как бы отпечатки на этой поверхности, которые и являются ответственными за специфичность адсорбции. Эта специальная область исследования, нашедшая развитие в работах Дикки [223] и других исследователей [224—226], выходит за рамки задач настоящей книги и поэтому детально нами не освещается.

Внедрение новых адсорбционных процессов требует разработки высокоактивных и высокопрочных адсорбентов. В ряде случаев адсорбент должен отвечать определенным требованиям по структурным характеристикам, иметь однородную в химическом и адсорбционном отношении поверхность и обладать высокой механической прочностью. Эти требования не всегда можно удовлетворить, получая силикагели способом осаждения.

Одним из перспективных направлений получения сорбентов с желаемыми параметрами структуры является геометрическое модифицирование силикагеля. Это можно осуществить путем удаления вещества с поверхности, используя, например, процессы травления в жидкой или газообразной среде, частичного растворения и т.п. Второй путь основан на диспергировании силикагеля с последующим формированием тонкодисперсного порошка при помощи связующего в механически прочные гранулы (конструирование бидисперсных адсорбентов).

В настоящей главе мы остановимся на наиболее важных результатах исследования в этой области.

Гидротермальная обработка силикагелей

Успешные исследования в области регулирования пористой структуры силикагелей методом гидротермальной обработки проведены Киселевым, Никитиным и их сотрудниками [227—229]. Они детально изучали механизм изменения пористой структуры при гидротермальной обработке и разработали основные положения синтеза силикагелей с крупнопористой структурой и с низкими поверхностями. В [227, 228] установлено, что обработкой промышленного силикагеля водяным паром в автоклаве при давлении 50—280 атм (от 140 до 350° С) можно изменять удельную поверхность адсорбентов от 280 (исходный образец) до 5 м²/г, а размер пор от 100 до 7000 Å. Чем выше температура и,

соответственно, давление пара, тем меньше удельная поверхность и больше диаметр пор. При этом суммарный объем пор остается постоянным, а предельно-сорбционный, определенный по адсорбции насыщенного пара бензола, значительно снижается и у образцов с удельной поверхностью $20 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет всего $0,01\text{—}0,07 \text{ см}^3/\text{г}$.

Электронномикроскопическое исследование показало [230], что снижение удельной поверхности промышленного силикагеля ШСК от 300 до $40 \text{ м}^2/\text{г}$ при гидротермальной обработке обусловлено главным образом ростом глобул. При снижении S до $20\text{—}30 \text{ м}^2/\text{г}$ глобулы срстаются в червеобразные частицы, а затем при еще большем сокращении S (до $8 \text{ м}^2/\text{г}$) глобулярная структура переходит в губчатую. Превращение в губчатую структуру происходит при температуре 250°С и выше после длительной обработки в автоклаве ($10\text{—}15 \text{ ч}$) [231]. Согласно адсорбционным данным [232], снижение S и расширение пор сопровождается уменьшением однородности структуры. Особенно резкое уменьшение однородности структуры при температуре обработки 250°С и выше авторы [233] связывают с образованием в кремнеземе вторичной глобулярной структуры и кристаллической фазы. Они усматривают причину неоднородности структуры в быстром и неодинаковом росте частиц. Как выяснилось [232], чем ниже температура и больше длительность процесса, тем более однородной пористостью обладают образцы.

Основываясь на адсорбционных и электронномикроскопических данных, Киселев, Никитин с сотрудниками [230—233] предложили механизм изменения структуры пор силикагеля при гидротермальной обработке, который заключается в следующем. При гидротермальной обработке происходит растворение кремнезема в местах наибольшей кривизны (мелкие глобулы, шероховатость поверхности глобул) и переосаждение (конденсация) кремниевых кислот в местах отрицательной или малой кривизны (контакты между глобулами, крупные частицы). Перераспределение кремнезема приводит к росту более крупных глобул, заростанию промежутков между ними и, одновременно, к уменьшению их числа, а также к расширению пор. Рост частиц определяется растворимостью кремнезема; чем она больше, т. е. чем выше концентрация кремниевых кислот в растворе при постоянной температуре гидротермальной обработки, тем быстрее растут частицы.

Концентрация этих кислот в растворе, в свою очередь, зависит от дисперсности частиц, образующих скелет силикагеля. По этой причине наиболее сильно изменяется структура пор и скелета силикагеля в первые часы обработки, так как исходный образец обладает наибольшей дисперсностью и концентрация кремнезема в растворе высока. В данных условиях растворенный кремнезем осаждается на глобулах разного размера, наряду с ростом глобул и пор это приводит к уменьшению однородности распределения пор по размерам. При дальнейшей обработке при 250°С концентрация кремнезема в растворе становится меньше и процесс геометрического модифицирования протекает медленнее, чем при обработке исходного силикагеля. В этих условиях кремнезем отлагается из раствора главным образом в местах контакта между частицами, что приводит к их срастанию без существенного увеличения размеров. В конечном счете крупные глобулы срстаются в червеобразные частицы и глобулярная структура превращается в губчатую. Полный переход крупноглобулярной структуры в губчатую достигается в процессе длительной обработки в автоклаве.

Изучением гидротермально обработанных силикагелей адсорбционным и спектроскопическим методами [183, 146, 234] было установлено, что силикагели с низкими поверхностями наряду с очень крупными порами размерами около 1000 \AA содержат внутриглобулярные тонкие поры, неоднородные по размерам (ультрапоры), доступные молекулам воды и недоступные более крупным молекулам метанола, бензола и криптона. Авторы [146] пришли к заключению, что эти поры появляются при удалении очень большого количества воды из внутренних частей крупных глобул, образуемых в результате гидротермальной обработки силикагеля. Оказалось, что особенности внутренней структуры глобул практически не сказываются на адсорбционных свойствах их поверхности по отношению к большим молекулам бензола. В то же время адсорбция воды, отнесенная к поверхности глобул силикагеля, определенной по адсорбции азота, в несколько раз превышает величину адсорбции бензола при соответствующих давлениях пара. Повышенная адсорбция воды гидротермальным* силикагелем по сравнению с ее адсорбцией только на

* Для удобства здесь и далее силикагели, полученные гидротермальной обработкой, будем называть «гидротермальными».

наружной поверхности глобул является следствием проникновения маленьких молекул воды в тонкие каналы внутрь глобул силикагеля.

Исследование поверхностной и внутриглобулярной «структурной» воды методом дейтерообмена с масс-спектроскопическим контролем и методом инфракрасной спектроскопии [146] показало, что помимо групп ОН на поверхности глобул гидротермально обработанного силикагеля содержится большое количество групп ОН внутри глобул. Характерно, что величины средней поверхностной концентрации гидроксильных групп гидротермальных силикагелей $\alpha_{\text{OH}} \approx 8,0 \text{ мк} \cdot \text{моль}/\text{м}^2$ или 4,8 групп ОН на 100 \AA^2 , т. е. совпадают с величинами средней концентрации гидроксильных групп на предельно-гидроксилированной поверхности других широкопористых и непористых кремнеземов [146].

Силикагели с низкой поверхностью успешно применяются как адсорбенты и носители неподвижных фаз в газовой хроматографии. Наличие ультрапор в силикагеле в ряде случаев является помехой при использовании их для указанных целей [235, 236]. Так, ультрапоры не оказывают заметного влияния на адсорбцию и газовую хроматографию больших молекул углеводов, но могут ухудшать разделение молекул с выдвинутыми звеньями типа $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$. Избыток влаги за счет дополнительной адсорбции воды в ультрапорах может приводить к ухудшению процесса разделения.

Специальным исследованием было установлено, что ультрапоры можно устранить прокаливанием силикагеля [179]. Они начинают спекаться уже при 450°C и полностью исчезают при 900°C . Полное и эффективное спекание ультрапор достигается и при более низкой температуре (750°C), но в среде водяного пара [183]. Межглобулярные поры спекаются лишь при 1000°C . В то же время после длительного прокаливании образца при 1000°C начинается кристаллизация аморфного кремнезема и растрескивание крупных глобул силикагеля с появлением новых ультрапор [182]. Характерно, что сокращение объема пор при спекании сопровождается уменьшением их размера.

Как было показано, получение образцов с удельной поверхностью порядка $4-5 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор $d = 5000-7000 \text{ \AA}$ требует очень жестких условий ($P = 285 \text{ атм}$, температура 350°C , продолжительность обработки 11 ч). Оказалось [229], что такой же результат достигается в

более мягких условиях (более низких температуре и давлении), если применяют в качестве объектов гидротермальной обработки силикагели, полученные высушиванием не отмытых от солей гидрогелей, осажденных в нейтральной или слабо щелочной среде при рН 6,8 до 7,7. Сильно ослабляет стабильность силикагеля введение в него окиси натрия [237], которая даже при низких давлениях пара в автоклаве (до 40 атм) снижает S до $16 \text{ м}^2/\text{г}$.

В последние годы появились работы по приготовлению адсорбентов на основе очень чистого высокодисперсного непористого кремнезема, по адсорбционным свойствам и химии поверхности не отличающихся от силикагелей [238].

В [239] показана возможность применения таких адсорбентов в хроматографии. Для геометрического модифицирования структуры аэросилогелей применяют низкотемпературную прокалку на воздухе и в атмосфере пара.

Воздействие агрессивных сред

На растворимости кремнезема основаны также методы регулировки пористой структуры силикагеля обработкой его щелочью и плавиковой кислотой [240]. Ранее [241]

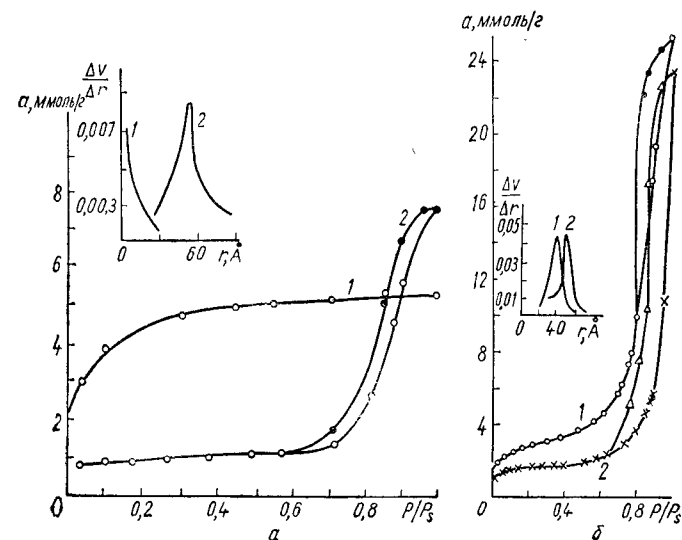


Рис. 33. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на тонкопористом (а) и крупнопористом (б) силикагелях: 1 — контрольные образцы; 2 — после обработки щелочью. Вверху кривые распределения объемов пор по радиусам.

Жданов обнаружил, что воздействие щелочи на пористые стекла приводит к полному или частичному разрушению их тонкой структуры. Такой же результат был получен

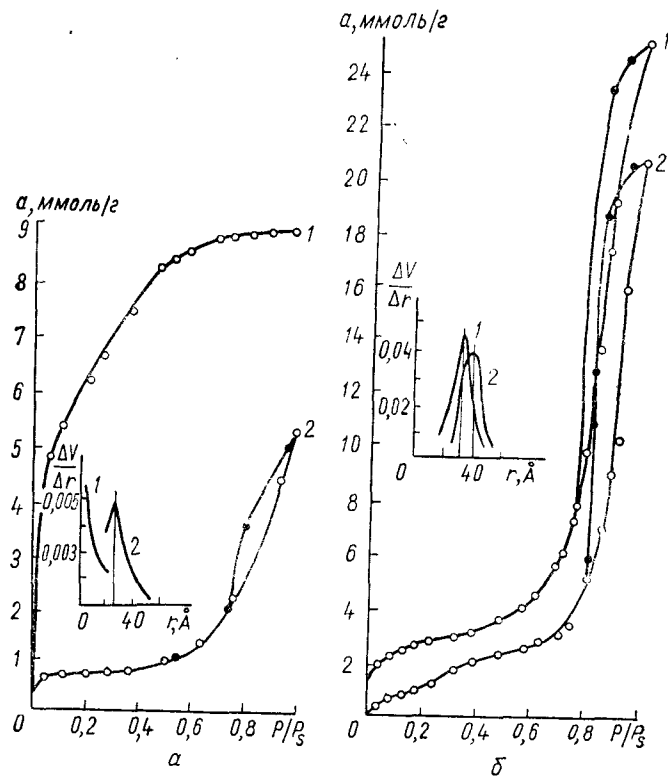


Рис. 34. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на тонкопористом (а) и крупнопористом (б) силикагелях: 1 — контрольные образцы; 2 — после обработки фосфорной кислотой. Вверху кривые распределения объемов пор по радиусам.

Неймарком и Слияковой [240] при обработке щелочью тонко- и крупнопористого силикагелей. В первом случае радиус пор возрастает от 7 до 37 Å (рис. 33 а), а во втором — с 37 до 47 Å (рис. 33 б). Аналогичным образом изменяется структура силикагеля под воздействием фосфорной кислоты (рис. 34). Характерно, что увеличение радиуса пор при обработке силикагеля фосфорной кислотой сопро-

вождается уменьшением предельно-сорбционного объема пор и появлением небольшого объема макропор.

В [242] дается математическое описание процесса модифицирования структуры силикагеля путем равномерного удаления вещества (кремнезема) с поверхности глобул при травлении в щелочной среде. При этом автором обнаружено хорошее согласование данных опыта с предвычисленными параметрами структуры. Следует отметить, что указанные пути регулировки пористой структуры не претендуют на универсальность. Вместе с тем применение их в некоторых случаях приводит к улучшению хроматографических свойств силикагеля.

Одним из методов геометрического модифицирования силикагеля может служить прокаливание его с небольшими добавками соды. По сравнению с гидротермальной обработкой в автоклаве данный способ модифицирования значительно проще, однако полученные таким образом макропористые силикагели обладают менее однородной структурой.

Конструирование пористой структуры из порошков силикагелей

Метод формирования пористых структур из ксерогелей при помощи связующих приобретает большой интерес в связи с возможностью конструирования весьма эффективных в катализе бидисперсных структур катализаторов и носителей и, с другой стороны, как способ придания силикагелю водоустойчивости. Применение этого метода еще связывают с изысканием путей управления механическими свойствами контактов и адсорбентов — прочностью и износостойкостью зерен. Метод состоит в склеивании частиц заданного размера, обладающих внутренней пористостью, с помощью связующих. При этом размолотый силикагель определенного гранулометрического состава смешивают со связующим вручную, затем на вальцах и, наконец, в смесителе до получения однородной эластичной массы. Пасту формируют и сушат. Впервые применили этот метод для формирования бидисперсных структур Дэзиско с сотрудниками [243]. Они использовали в качестве связующих для склеивания частиц адсорбента гидрогель SiO_2 и силикат калия. Ими установлено, что введение в гидрогель частиц размолотого силикагеля (размером 500—100 мк)

даже в сравнительно небольшом количестве (20%) обуславливает возникновение макропор.

Структура силикагелей, полученных методом склеивания, рассматривается в [243] как биглобулярная, т. е. состоящая из частиц двух размеров, 50—200 Å, и макроглобул, являющихся конгломератами первых. При этом объем тонких пор определяется структурой исходных частиц, а объем и радиус крупных пор — размером и плотностью упаковки последних. Объем и размер крупных пор, а также общий объем пор определяются влажностью пасты; чем выше влажность пасты, тем больше общий объем пор и тем больше радиус крупных пор. Применение в качестве связующего силиката калия приводит к уменьшению поверхности бидисперсного силикагеля вследствие исчезновения части тонких пор, разрушаемых силикатом.

Авторы [243] также исследовали влияние способа приготовления бидисперсных силикагелей на их прочностные свойства. Они установили, что прочность адсорбентов зависит от размеров твердых частиц, их содержания в пасте, влажности последней и интенсивности смешения. Образование прочной структуры Дзисько объясняет возникновением в процессе сушки силоксановых связей между близко расположенными гидроксильными группами геля и твердого силикагеля (ксерогеля).

Способ склеивания твердых частиц адсорбентов при помощи связующих был использован Белоцерковским [244—247] для приготовления водостойких силикагелей. Известно [244], что одним из недостатков силикагелей промышленного изготовления является их малая механическая устойчивость по отношению к жидкой фазе. Гранулы силикагеля растрескиваются не только при полном погружении их в воду или при частичном смачивании, но и при применении их для осушки газов при цикловой работе. В последнем случае регенерация силикагеля сопровождается конденсацией части десорбируемой воды, контакт с которой и приводит к растрескиванию гранул.

Белоцерковский, Сасин и Плаченев [245] полагают, что разрушение гранул и зерен ксерогеля при их контакте с водой в значительной степени определяется напряжениями, возникающими в ксерогеле в процессе его получения при дегидратации исходного гидрогеля. Снятие основной части этих напряжений, по их мнению, может быть достигнуто путем тонкого измельчения ксерогеля с последующим

формованием высокодисперсных частиц при помощи различных связующих.

В работах [244—247] детально изучено влияние природы связующего, дисперсности частиц исходного измельченного силикагеля на водоустойчивость гранулированного силикагеля, его механическую прочность, динамическую активность по парам воды. В результате этих исследований выявлены оптимальные условия получения водоустойчивого гранулированного механически прочного силикагеля формованием тонкодиспергированных частиц с помощью различных связующих (Al_2O_3 , вводимого в формируемую массу в виде основных солей или переосажденной гидроксиды алюминия, пептизированной азотной кислотой, и тонкодисперсного кремнезема, вводимого в виде золя кремнекислоты). Как показано [243], применение в качестве связующего водного и спиртоводного золя кремневой кислоты приводит к формированию структур, характеризующихся наличием двух максимумов. Первый из них свидетельствует о наличии в образцах макропор (промежутков между формируемыми дисперсными частицами силикагелей); второй является вкладом пористой структуры самого связующего и промежутков между связующим и частицами. С повышением дисперсности исходных порошков первый максимум смещается в сторону меньших размеров. Увеличение содержания Al_2O_3 — связующего приводит к уменьшению объема макропор и к повышению механической прочности силикагелей.

Адсорбенты, полученные по методу склеивания, обычно характеризуются большой прочностью, которая тем выше, чем выше степень измельчения исходного адсорбента до склеивания. Прочность таких адсорбентов зависит от числа контактов между частицами [248, 249].

Глава IX.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МАРКИ СИЛИКАГЕЛЯ

В мировой промышленной практике широко распространены две технологические схемы производства силикагеля, отличающиеся условиями застудневания золя (рН среды) и грануляции студня. По первой схеме застудневание золя происходит в кислой среде в виде сплошной массы. Затем эту массу дробят, отмывают от солей и сушат. Так осуществляется производство кускового силикагеля. По второй — получают короткоживущий золь при рН, близком к нейтральному. При пропускании его через слой масла гидрогель формируется в виде сферических частиц, которые подвергают дальнейшей обработке в зависимости от поставленной цели. Такие силикагели называют шариковыми.

Регулирование пористой структуры шариковых силикагелей подчиняется тем же закономерностям, что и кусковой.

Промышленность СССР выпускает два сорта силикагелей различной пористой структуры — мелкопористый и крупнопористый. Каждый сорт в зависимости от размера зерен имеет три марки. Мелкопористый — КСМ (крупнозернистый силикагель мелкопористый), ШСМ (шихта силикагель мелкопористый) и МСМ (мелкозернистый силикагель мелкопористый). Крупнопористый — КСК (крупнозернистый силикагель крупнопористый), ШСК (шихта силикагель крупнопористый) и МСК (мелкозернистый силикагель крупнопористый).

Кроме этих марок силикагелей выпускают шариковый мелкопористый силикагель с упрочняющей добавкой глинозема (до 10%). Такой силикагель меньше растрескивается при соприкосновении с водой.

В зависимости от размера шариков гранулированные силикагели также делятся на две марки — мелкопористые КСМ и ШСМ и крупнопористые — КСК и ШСК.

Выпускаются силикагели специального назначения — силикагель индикатор влажности (СИ) и силикагель для бытовых холодильников. Мелкопористый силикагель,

Таблица 32

Показатели	Характеристика техни		ческих силикагелей					
	КСМ	ШСМ	МСМ	АСМ	КСК	ШСК	МСК	АСК
Величина зерен, мм	2,8—7	1,5—8,5	0,25—2	0,2—0,5	2,8—7	1,5—3,5	0,25—2	0,2—0,5
Предельное содержание зерен, %:								
более мелких, чем нижний предел	5	5	3	3	10	5	3,5	3,5
более крупных, чем верхний предел	10	5	5	5	3,5	3,5	3,5	2,0
Насыпной вес в пересчете на сухое вещество, не менее, г/л	670	670	670	670	400—500	400—500	400—500	400—500
Статическая активность по парам воды при 20° С и относительной влажности, не менее, %:								
20	9	9	8	8	—	—	—	—
40	18	18	18	18	—	—	—	—
60	24	24	24	24	—	—	—	—
100	28	28	28	28	70	70	70	70
Содержание:								
диоксида кремния в пересчете на сухое вещество, не менее, %	99,2	99,2	99,2	98	98	98	98	98
соляной кислоты	Следы	Следы	Следы	Следы	—	—	—	—
Потери при прокаливании при 600—700° С, не более, %	18	18	18	18	8	8	8	8

пропитанный солями кобальта, может служить индикатором влажности в замкнутом пространстве. Для оценки относительной влажности используется шкала цветности. Последняя может быть применена также для наблюдения за степенью насыщения влагой окрашенного силикагеля во время его работы в качестве осушителя. В табл. 32 указаны требования, предъявленные к техническим маркам силикагелей (ГОСТ 3956—54, 8994—59, ТУ 4267—54).

Производство ряда силикагелей аналогичной пористой структуры осуществляют и за рубежом («Силика Гель» фирмы «Давидсон» Кемикел Корпорейшин, США; «Супергель», «Кизельгель» завода Фарбенфабрик ГДР и др.).

Наряду с промышленными марками силикагелей в СССР разработаны и выпускаются в полупромышленном масштабе семь марок силикагелей разной пористой структуры. К ним относятся:

Мелкопористые силикагели (МСМ6П, МСМ6С), пригодные для глубокой осушки реагентов. При осушке воздуха с относительной влажностью 30—40% они превосходят промышленный силикагель МСМ на 30—40%. Силикагель МСМ-6 проверен в процессах глубокой осушки углеводов и обеспечивает обезвоживание газа до точки росы — (—67), (—70)° С. Являясь высокоэффективным осушителем, он выгодно отличается от цеолитов большей механической прочностью, относительно низкой температурой регенерации и меньшей стоимостью.

Среднепористые силикагели (КСС-3, КСС-4) имеют большой объем пор и сравнительно высокую удельную поверхность. Благодаря этому они обладают более высокой, чем промышленный силикагель КСК, влагоемкостью и адсорбционной активностью при низких относительных давлениях. КСС-3 и КСС-4 могут быть рекомендованы для глубокой осушки углеводородных газов в качестве адсорбентов первой ступени, консервирования оборудования, хранящегося в среде с относительной влажностью выше 50%, регенерации трансформаторных масел, разделения углеводов, как носители катализаторов.

Крупнопористые силикагели (КСК-2, КСК-2,5) предназначены в основном для осушки реагентов с относительно высокой влажностью. Они обладают на 40—50% большей влажностью, чем промышленный силикагель КСК. Наряду с повышенной влагоемкостью эти силикагели имеют и большую удельную поверхность, чем промышленный.

Крупнопористые силикагели получают химически более чистыми, они содержат меньше полуторных окислов железа и алюминия, а также окислов щелочноземельных и щелочных металлов. Чистота силикагелей имеет важное значение для применения их в ряде процессов, в частности,

Таблица 33
Техническая характеристика полупромышленных образцов силикагелей

Показатели	КСК-2	КСК-2,5	КСС-3	КСС-4	КСМ-5	КСМ-6П	КСМ-6С
Насыпной вес с утряской, г/см ³	0,89	0,46	0,50	0,58	0,66	0,87	0,87
Кажущийся удельный вес, г/см ³	0,61	0,70	0,73	0,83	0,98	1,35	1,21
Удельная поверхность, м ² /г	333	376	522	650	715	527	624
Объем пор, см ³ /г	1,19	0,97	0,92	0,76	0,57	0,29	0,35
Средний радиус пор, Å	70	51,6	35,4	23,4	16,1	11,2	11,6
Пористость, %	72,7	67,4	67,4	62,8	56,4	40,0	44,1
Влагоемкость при относительной влажности воздуха, вес. %:							
20	2,5	2,2	2,6	2,4	4,4	5,7	11,3
40	4,6	4,6	5,7	7,4	15,5	15,2	20,5
60	7,8	8,7	13,5	20,1	34,9	24,7	33,1
100	119	97,7	87,1	70,4	56,8	26,9	34,8

как носителей катализаторов и при осушке продуктов, содержащих непредельные углеводороды.

Силикагель КСМ-5 имеет высокую удельную поверхность и значительный объем пор и может быть рекомендован в качестве носителя некоторых катализаторов.

В табл. 33 дана структурная характеристика семи марок силикагелей, выпускаемых в полупромышленных условиях (МРТУ 6—09—65).

В полупромышленных условиях изготавливается макропористый силикагель с малой удельной поверхностью типа силохрома. Такой силикагель можно применять как адсорбент и носитель неподвижных фаз в газовой хроматографии, в катализе, при адсорбции высокомолекулярных соединений и полимеров из растворов.

КЛАССИФИКАЦИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ ПО ИХ СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ

В зависимости от пористости и распределения пор по их размерам свойства адсорбентов резко различаются. В связи с этим важное значение приобретает классификация адсорбентов по их структурным типам. Такая классификация может помочь предсказать адсорбционные свойства сорбентов по отношению к самым различным веществам на основании измерения адсорбции лишь нескольких веществ и позволит судить об областях практического применения данного адсорбента.

Попытка классифицировать адсорбенты была сделана еще в 1939 г. Келинг [250], предложившей все адсорбенты разбить на четыре группы:

1. Тонкопористые с радиусом пор $< 0,1$ мкм. Изотермы адсорбции всех веществ на таких адсорбентах не имеют гистерезиса вследствие отсутствия капиллярной конденсации.

2. Адсорбенты с порами, радиус которых лежит вблизи $0,8—1,0$ мкм. Гистерезис на изотермах обнаруживается только при адсорбции веществ с малыми размерами молекул.

3. Крупнопористые адсорбенты с радиусом пор $6—13$ мкм. Изотермы показывают гистерезис для паров всех веществ.

4. Адсорбенты с радиусом пор > 40 мкм. В этом случае капиллярная конденсация наступает лишь вблизи давления насыщения и часто проследить за гистерезисной петлей невозможно.

Классификация адсорбентов по Келинг, в основу которой положено значение средних размеров пор, в настоящее время удовлетворить нас не может, так как само понятие радиуса тонких пор условно. Все же она сыграла определенную положительную роль при дальнейшей разработке классификации адсорбентов по их структурным типам.

Дубинин, Заверина и Радушкевич [251, 252] классифицировали адсорбенты на основании исследования структуры микропор. Они выделили два предельных структурных типа адсорбентов. К первому относятся адсорбенты с мелкими порами, в которых адсорбционный потенциал повышен; адсорбция на таких адсорбентах описывается уравнением

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B_0 \frac{T}{\beta^2} (\lg \frac{P_s}{P})}$$

Второй структурный тип составляют крупнопористые адсорбенты. В порах этих адсорбентов наложения адсорбционного потенциала противоположных стенок пор практически не наблюдается. Изотерма адсорбции удовлетворяет уравнению

$$a = \frac{W'_0}{V} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg \frac{P_s}{P}}$$

Таким образом, для адсорбентов первого структурного типа характерна линейная зависимость в координатах $\lg a - \left(\lg \frac{P_s}{P}\right)^2$, а для второго $\lg a - \lg \frac{P_s}{P}$. Другие сорбенты занимают промежуточное положение между указанными двумя предельными типами. Такая классификация основана на чисто адсорбционных процессах.

Более общая классификация сорбентов по их структурным типам, учитывающая не только адсорбцию, а и капиллярную конденсацию, дана Киселевым [253, 254]. Она является единой для всех пористых адсорбентов, так как адсорбционные свойства как гидрофильных, так и гидрофобных адсорбентов в значительной мере определяются их структурой.

Киселев [261] предложил разделить адсорбенты на четыре основные структурные типы: непористые, крупно- и однороднопористые, тонко- и однороднопористые, смешанные.

Непористые сорбенты характеризуются S-образной формой изотермы без гистерезисной петли и толщиной адсорбционного слоя, не превышающей двух—пяти молекул до относительного давления паров, равного 0,9. Поверхность такого адсорбента S равна поверхности адсорбционной пленки S' вблизи $P/P_s = 1$.

Адсорбционные свойства крупно- и однороднопористых адсорбентов похожи на свойства непористых веществ.

Дополненная классификация сорбентов

Таблица 34

Номер структурного типа	Характер пористости	Подгруппа	Форма изотермы
I	Непористые	—	S-образная без гистерезисной петли
II	Однородно-крупнопористые	а) Адсорбенты с жесткой структурой скелета	Малый подъем — в области низких относительных давлений и резкий — в области давлений, близких к насыщению
		б) Адсорбенты с нежесткой структурой скелета	То же
III	Однородно-мелкопористые	а) Однородноультрапористые	Резкий подъем в области низких p/p_s и быстрое достижение насыщения. Сорбционное равновесие обратимо для всех веществ, включая вещества с малым размером молекул
		б) Однороднотонкопористые	Гистерезисная петля для веществ с крупными молекулами отсутствует, появляется только при переходе к веществам с малыми молекулами
IV	Смешанной структуры	а) Адсорбенты смешанной структуры, обладающие двумя разновидностями однородных пор	Резкий подъем — в области низких и второй резкий подъем — в области средних относительных давлений
		б) Смешанной структуры, у которых развиты мелкие поры	Резкий подъем в области низких и второй, менее резкий, в области средних относительных давлений
V	Однородно-среднепористые	в) Смешанной структуры, у которых преобладают крупные поры	Небольшой подъем в области низких и резкий в области средних относительных давлений
		—	За начальным адсорбционным процессом наступает резко выраженная капиллярная конденсация

Форма кривой распределения	$\frac{V_a}{V_s}$	Сравнение величин S и S'
Резкий максимум, соответствующий величинам эффективных радиусов 50—120 Å	$\ll 1$	$S = S'$
То же	$\ll 1$	$S = S'$
Переходные поры отсутствуют. Резко выраженный эффект ультрапористости	1	$S \gg S'$
Максимум, соответствующий величинам радиусов 10—20 Å	~ 1	$S \gg S'$
Два максимума	$V_a \leq V_{пер}$	
То же	$V_a > V_{пер}$	$S > S'$
Размытый максимум	$V_a < V_{пер}$	$S \approx S'$
Резкий максимум при средних значениях радиусов пор	< 1	$S \neq S'$

Характеристика силикагелей разных структурных типов

Структурный тип	Подгруппа	Номер образца	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /г
Однородномелкопористые	а) Однородноультрапористые	204	1,50	0,23
		337	1,42	0,25
		С-200	1,23	0,37
Однородносреднепористые	б) Однороднотонкопористые	СМ-2	1,22	0,37
		340	0,94	0,61
		336	0,76	0,85
		75	0,79	0,82
Смешанной структуры	а) Обладающие двумя разновидностями однородных пор	84	1,08	0,47
		82	0,94	0,61
	б) Развиты мелкие поры	61	0,70	0,98
		62	0,64	1,11
		в) Преобладают крупные поры	а) С жестким скелетом	Е
б) С эластичным скелетом	Ж		0,22	4,05

За адсорбционным процессом на образцах с такой структурой наступает резко выраженная капиллярная конденсация паров, о чем свидетельствует наличие на изотерме капиллярно-конденсационного гистерезиса. Поверхность их скелета и адсорбционной пленки практически совпадают ($S = S'$). Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов обладают резким максимумом.

Особенностью третьего структурного типа адсорбентов является однородность размеров мелких пор. При малых относительных давлениях они плотно заполняются, а капиллярная конденсация в них наблюдается лишь при адсорбции полярных веществ с малым размером молекул (метилового спирта, воды). При поглощении органических неполярных веществ гистерезиса нет, поверхность скелета гораздо больше поверхности адсорбционной пленки.

Адсорбенты со смешанной структурой отнесены Киселевым к четвертому типу. В них, наряду с мелкими порами, имеются в большом количестве переходные и даже макропоры. Для них не наблюдается равенства S и S' .

Таблица 35

V_s , см ³ /г	V_a по адсорбции спиртов, см ³ /г		$V_{пер}$	$\frac{V_a}{V_{\Sigma}}$	Поверхность, м ² /г	
	бутилового	метилового			S	S'
0,22	0,17	0,23	—	1	510	28
0,25	—	0,25	—	1	527	28
0,37	0,29	0,34	0,03	0,92	750	42
0,37	—	0,34	0,03	0,93	800	80
0,61	—	0,26	0,35	0,42	560	—
0,95	—	0,21	0,64	0,25	460	—
0,81	0,26	0,27	0,45	0,33	725	450
0,47	0,29	0,30	0,17	0,64	580	226
0,61	0,23	0,26	0,34	0,43	625	338
0,98	0,17	0,16	0,81	0,17	435	462
1,10	0,12	0,13	0,94	0,12	300	290
1,67	—	0,10	1,57	0,07	320	320
4,05	—	0,32	3,70	0,12	—	350

Классификация адсорбентов Киселева выгодно отличается от классификации Келинга, так как она позволяет на основании сравнительно небольшого числа испытаний предсказать адсорбционные свойства адсорбентов. Однако первая, как это считает и сам ее автор, несколько условна и подлежит уточнению и расширению по мере совершенствования методов исследования и накопления новых данных.

Анализируя адсорбционные свойства более широкого набора образцов различных гидрофильных сорбентов, Неймарк [255] пришел к выводу, что классификация Киселева может быть дополнена и уточнена разделением основных трех структурных типов на подгруппы (см. табл. 34).

Быков [256, 257] считает целесообразным выделить внутри четвертого типа две предельные группы, необходимые для более полной характеристики природных сорбентов.

В табл. 35 приведена структурная характеристика типичных силикагелей, полученных и исследованных в нашей лаборатории, а на рис. 42—49 изотермы сорбции метилового

спирта на этих образцах. Из табл. 35 и рис. 35, а следует, что в образцах первой подгруппы однородномелкопористых сорбентов (С-204, С-337), переходные поры отсутствуют. Объем пор равен объему адсорбционного пространства $V_a/V_\Sigma = 1$. Они характеризуются резко выраженным эффектом ультрапористости уже по отношению к молекулам бутилового спирта. Вследствие заполнения пор при адсорбции поверхность скелета этих гелей гораздо больше поверхности адсорбционной пленки ($S \gg S'$). Поры таких адсорбентов однородны и узки.

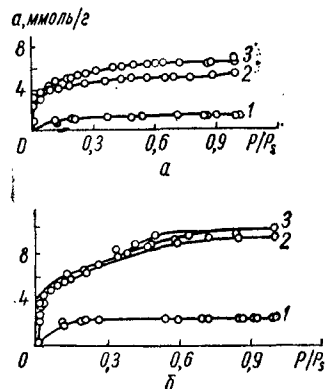


Рис. 35. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах: а — 204 (2) и С — 337 (3); б — 200 (2) и СМ2 (3); 1 — адсорбция гептана на образцах 204 и 200.

капиллярной конденсации остается лишь незначительное пространство незаполненных пор. Здесь уже наблюдается меньший эффект ультрапористости по сравнению с однородноультрапористыми силикагелями. Объем адсорбционного пространства несколько меньше суммарного объема пор.

Как было показано А. В. Киселевым [254], для адсорбентов этой подгруппы наблюдается еще большее влияние размеров молекул адсорбируемого вещества на предельную адсорбцию из растворов. Так, олеиновая кислота не в состоянии проникнуть в узкие поры этих сорбентов.

Для адсорбентов, отнесенных к однородно среднепористым (образцы 340, 336), кривые распределения объема пор по величине их эффективных радиусов имеют резкий максимум в области 20—30 Å. За начальным адсорбционным процессом наступает резко выраженная капиллярная кон-

денсация (рис. 36, а). Поверхность адсорбционной пленки несколько меньше поверхности скелета.

Образец силикагеля 75, отнесенный к адсорбентам смешанной структуры, обладает двумя разновидностями од-

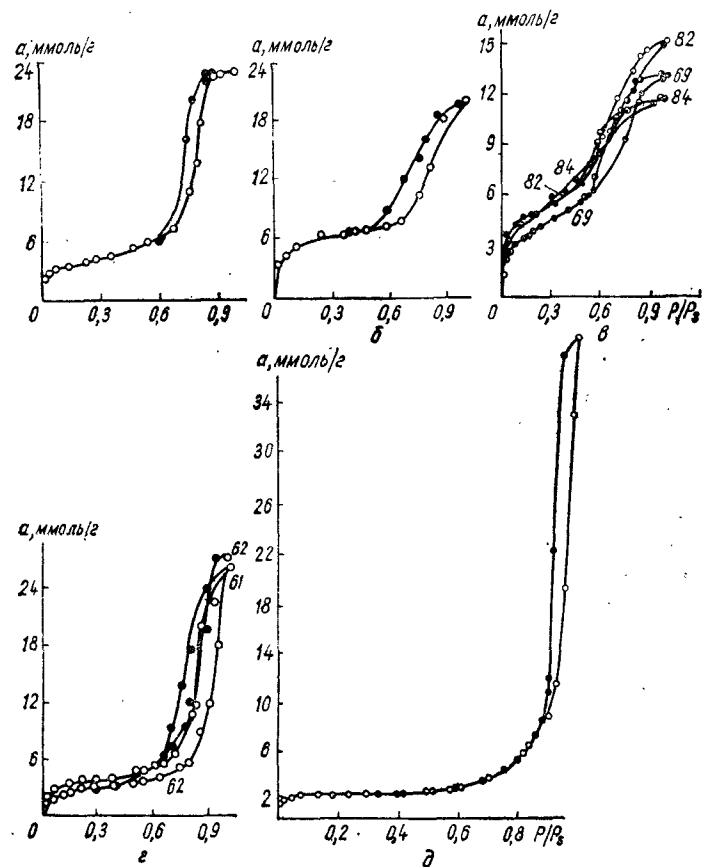


Рис. 36. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях: а) однородносреднепористом 336; б) смешанной структуры с двумя разновидностями пор 75; в) смешанной структуры, у которых развиты мелкие поры 69, 82, 84; г) смешанной структуры, у которых преобладают крупные поры 61, 62; д) однороднокрупнопористом Е.

нородных пор: мелкими и широкими (рис. 36, б). Из табл. 35 и рис. 36, б следует, что из общего объема пор, равного 0,82, 0,27 см³/г приходится на долю мелких пор и

0,55 см³/г — на долю переходных пор. Несмотря на большую предельно-адсорбционную емкость, поверхность такого силикагеля значительна и равна 725 м²/г. Силикагели этого типа могут широко применяться, так как они пригодны для адсорбции паров при низких и высоких концентрациях. Используя такие силикагели в качестве носителей катализаторов, можно обеспечить быстрый перенос реагирующих веществ к большой поверхности катализатора. Благодаря наличию большого количества мелких пор, которые заполняются в адсорбционном процессе, поверхность скелета такого силикагеля не равна поверхности адсорбционной пленки.

Силикагели 82 и 84, у которых развиты мелкие поры, относятся к подгруппе смешанной структуры. Для них характерен большой объем адсорбционного пространства (рис. 36, в) и, следовательно, некоторые черты мелкопористых адсорбентов, например медленное достижение равновесия в области малых относительных давлений и др. Поверхности скелета и адсорбционной пленки не равны ($S > S'$). Кривая распределения объема пор по их эффективным радиусам сильно размыта.

К образцам смешанной структуры, у которых преобладают крупные поры, относятся образцы силикагелей 61 и 62. У них также наблюдается размытое распределение пор, но преобладают крупные поры (рис. 36, г), и поэтому для них характерны черты крупнопористых адсорбентов. Поверхность их скелета близка к поверхности адсорбционной пленки.

Силикагель Е отнесен нами к подгруппе однороднокрупнопористых силикагелей с жестким скелетом, а силикагель Ж — с эластичным скелетом. На рис. 36, д представлена изотерма сорбций метилового спирта на образце силикагеля этого структурного типа. Крутой подъем кривой изотермы начинается при больших относительных давлениях. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов обладают резким максимумом в области больших радиусов. Поверхности адсорбционной пленки и скелета совпадают ($S = S'$). Для сорбентов этого типа характерно быстрое достижение сорбционного равновесия. Из табл. 37 следует, что 80—90% пара сорбируется на образцах в процессе капиллярной конденсации.

Силикагель Е представляет собой наиболее однороднокрупнопористый из всех описанных в литературе образцов

этого структурного типа. Структура его доступна для непосредственного наблюдения под электронным микроскопом, а также может быть исследована методами вдавливания ртути под разными давлениями в поры капилляров, рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и адсорбционными методами [258, 259].

В нашей лаборатории были получены крупнопористые стекловидные силикагели с эластичным скелетом [184]. Суммарный объем пор одного из таких силикагелей равен более чем четырем миллилитрам на грамм (силикагель Ж).

При обработке силикагеля Ж водой, а затем ее удалении наблюдается сильное уменьшение его объема, в результате чего он приобретает структуру мелкопористого адсорбента [105]. В самом процессе адсорбции паров воды силикагель Ж меняет свою структуру. Естественно, что при изменении структуры изменяются и его адсорбционные свойства.

Таким образом, на основании изучения структуры и адсорбционных свойств большого числа синтезированных нами силикагелей, представляющих собой наиболее широкий из описанных в литературе набор образцов, дополнена и расширена классификация сорбентов по структурным типам, предложенная А. В. Киселевым. Эта дополненная классификация позволяет более рационально подбирать адсорбенты и носители для различных сорбционных и каталитических процессов.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ, ХРАНЕНИИ И ОЧИСТКЕ ОТ ПРИМЕСЕЙ

Температура прокаливания

Силикагель часто используется как носитель катализатора химических реакций, протекающих при сравнительно высоких температурах. Поэтому вопросы регенерации и активации силикагеля при таких температурах приобретают большую актуальность. Есть ряд работ, посвященных вопросу изменения адсорбционных свойств силикагеля при его нагревании [74, 210, 60—263]. Однако результаты,

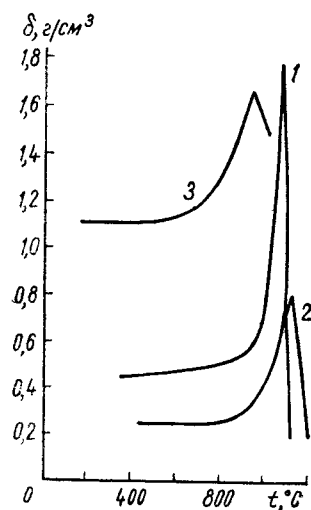


Рис. 37. Зависимость кажущегося удельного веса крупнопористых Е (1), Ж (2) и среднепористого (3) силикагелей от температуры прокаливания.

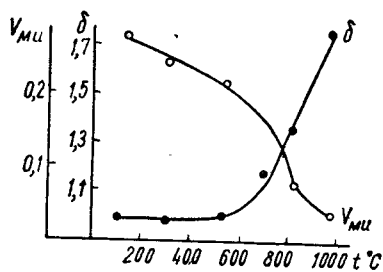


Рис. 38. Зависимость объема микропор и кажущегося удельного веса силикагеля от температуры прокаливания.

об истинной картине изменения структуры силикагеля при его термической обработке. В работах [264—268] исследовалось влияние температуры прокаливания на структуру силикагелей разных типов. Авторами [264, 265] изучена зависимость кажущегося удельного веса и суммарного объема пор силикагелей разных структурных типов при их нагреве от 200° до 1100° С.

Как видно из рис. 37, прокалывание силикагелей до определенной температуры не отражается заметно на изменении кажущегося удельного веса. При дальнейшем повышении температуры последний увеличивается, на кривых вырисовывается максимум, положение которого зависит от первоначальной структуры образца. Наиболее термостойкие крупнопористые силикагели Е и Ж, их можно нагревать до 900° С, при этом их структура практически не изменяется. Кривые изменения микропор и кажущегося удельного веса силикагелей в зависимости от температуры прокаливания антибатны (рис. 38). Такая симметричность кривых указывает на хорошее совпадение результатов, полученных двумя различными методами. По-видимому, при повышении температуры нагрева силикагеля, благодаря начавшейся кристаллизации, а возможно, и частичной перекристаллизации (превращении α -кварца в β -кварц), начинают разрушаться стенки пор малых радиусов и образуются более крупные поры; удельная поверхность силикагелей при этом уменьшается. Падение кажущегося удельного веса при прокаливании выше 950° С, вероятно, связано с перемещением частиц в результате рекристаллизации. Последнее приводит к закрытию части пор.

Подтверждением такой трактовки служат данные [269] по адсорбции золя золота из ксилола (рис. 39) силикагелями, прокаленными при разных температурах. Характерно, что уменьшение адсорбции крупных частиц золя золота силикагелем происходит при температуре, соответствующей уменьшению кажущегося удельного веса.

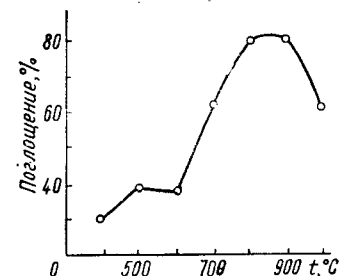


Рис. 39. Адсорбция золя золота из ксилола силикагелем, прокаленным при разных температурах (по данным Б. Неймана).

полученные различными авторами, и их трактовка различны. Большинство указанных авторов судили о структуре силикагеля на основании косвенных результатов, а именно по данным изменения теплоты смачивания в зависимости от содержания воды в силикагеле. Такой подход в настоящее время не может служить критерием суждения

На рис. 40 представлены изотермы сорбции паров метилового спирта для силикагеля, прокаленного при 110, 500 и 800° С. Как видно из рисунка, резкое падение активности силикагеля наблюдается при температуре его прокалывания выше 500° С.

Аналогичные результаты получены в работах [266, 267], в которых изучены мелкопористый (А), среднепористый (Б) и крупнопористый (В) силикагели.

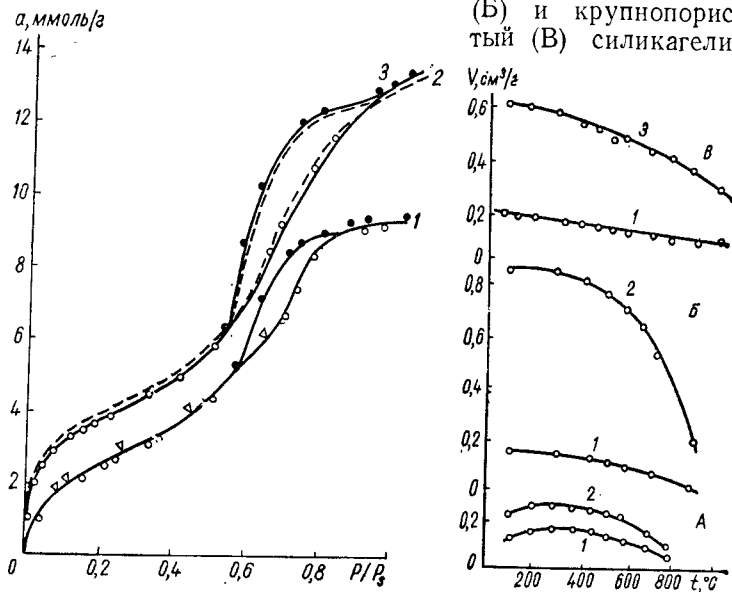


Рис. 40. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях, прокаленных при разных температурах, °С: 1 — 800; 2 — 110; 3 — 500.

Изменение их пористой структуры при прокаливании показано на рис. 41. При повышении температуры до 300—350° С адсорбционный объем мелкопористого силикагеля немного возрастает, вероятно, за счет удаления воды из тонких пор и освобождения в них новых мест для адсорбции, но затем объем пор начинает быстро уменьшаться и при 800° С силикагель частично превращается в кварцевое стекло. Среднепористый силикагель Б является более стабильным по отношению к температуре

Рис. 41. Зависимость объема поглощенного метилового спирта силикагелями серий А, Б и В от температуры прокалывания при P/P_s : 0,2 (1), 1 (2) и 0,9 (3).

прокалывания, чем тонкопористый силикагель А. Крупнопористый меловидный силикагель В оказался еще более стабильным. Уменьшение сорбционного объема пор этого образца гораздо медленнее, чем у стекловидных силикагелей.

Таким образом, адсорбционные свойства силикагелей разных структурных типов по мере увеличения температуры их прокалывания изменяются различно. Наименее термостойкими являются мелкопористые силикагели, наиболее термостойкими — крупнопористые.

Детальное изучение изменения пористости силикагелевых катализаторов разных структурных типов при их термической обработке [270] показало, что характер их пористости, адсорбционные и каталитические свойства изменяются различно по мере увеличения температуры их нагрева. Термостабильность этих катализаторов тем больше, чем больше в них объемы переходных пор.

Длительность хранения

Шейнфайн и Стась [271] замечено, что хранение ксерогелей кремниевой кислоты в условиях комнатной температуры приводит к постепенной потере их адсорбционной спо-

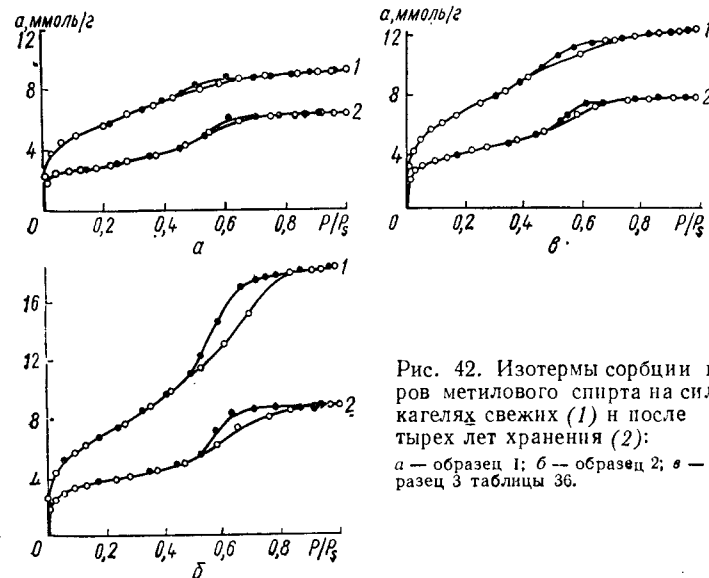


Рис. 42. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях свежих (1) и после четырех лет хранения (2): а — образец 1; б — образец 2; в — образец 3 таблицы 36.

способности. Вместе с тем, вероятно, нередки случаи, когда исследователи сталкиваются с невоспроизводимостью данных адсорбционной или каталитической активности силикагелей, примененных для одних и тех же целей в течение длительного времени, не зная, чему приписать такое явление. Поэтому сведения об изменении свойств силикагелей при их длительном хранении в обычных условиях представляют большой интерес.

Таблица 36
Изменение структуры силикагелей при их хранении

Образец	Длительность хранения (годы)	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$r, \text{Å}$
1	0,1	0,37	680	11,6
	4	0,25	370	13,0
2	0,1	0,73	840	17,0
	4	0,37	480	16,0
3	0,1	0,48	820	12,0
	4	0,30	490	12,0
4	0,1	1,44	870	33,0
	4	0,77	550	28,0

Образцы 1 и 3 отличаются продолжительностью старения гидрогеля.

В этом разделе приведены данные [271] об изменении адсорбционных свойств ряда образцов силикагелей, хранившихся долгое время в неплотно закрытых пробирках. Исследуемые образцы ксерогелей (1; 3) были получены из гидрогелей, а образцы 2 и 4 — из соответствующих ацетогелей. Гидрогель кремниевой кислоты получали из жидкого стекла и серной кислоты при pH 7, затем стабилизировали минеральной кислотой и отмывали от солей подкисленной водой (pH 3). Образцы сушили при 200° С. Адсорбционно-структурные характеристики силикагелей определяли из изотерм адсорбции паров метилового спирта, снятых при 20° С. Перед снятием изотерм образцы сушили при 200° С.

На рис. 42 приведены изотермы адсорбции паров метилового спирта из свежих и состаренных образцов силика-

гелей. Как видно из рисунков, длительное хранение силикагелей независимо от их первоначальной структуры приводит к снижению величины адсорбции во всей области относительных давлений адсорбата, следовательно, к уменьшению объема пор и величины удельной поверхности (табл. 36).

Переход к менее адсорбционно-емким образцам авторы [271] связывают с уплотнением структуры в процессе старения. Аналогичные изменения в структуре силикагелей, полученных из ацетогелей, они объясняют сжатием каркаса при удалении адсорбированной в порах атмосферной влаги. Такое предположение хорошо согласуется с данными работ [105, 166].

Очистка от примесей минеральными кислотами

Известно, что силикагель промышленного изготовления содержит примеси. Это окислы железа, алюминия, ионы натрия и кальция, которые часто являются нежелательными при использовании силикагеля в качестве адсорбента, катализатора или носителя. Их действие проявляется в ухудшении хроматографических свойств силикагеля, в снижении термостойкости, уменьшении селективности приготовленных на его основе катализаторов и др.

Для освобождения силикагеля от примесей его кипятят в соляной или азотной кислоте, произвольно выбирая концентрацию раствора и длительность контакта с ними адсорбента.

Как замечено в [272, 273], обработка силикагеля кислотами при нагревании уменьшает его удельную поверхность и увеличивает радиус пор. Мы установили, что эти изменения в структуре тем существеннее, чем больше длительность контакта силикагеля с кислотой, выше концентрация ее раствора и степень дисперсности образца (удельная поверхность).

В табл. 37 приведены данные о влиянии длительности кислотной обработки на пористую структуру трех марок силикагеля (КСМ, КСС и КСК) производства Горьковской опытной базы ВНИИНИ. Такая же закономерность найдена при термической обработке ксерогеля водой в автоклаве [229].

Учитывая частичную растворимость кремнегеля в горячих минеральных кислотах [134], мы объяснили полу-

Изменение структуры силикагеля при очистке от примесей

Марка силикагеля	Длительность нагрева в концентрированной азотной кислоте, ч	V_s , см ³	S , м ² /г	r , Å
КСМ	—	0,30	630	9
	1	0,32	580	11
	3	0,32	560	11
	6	0,32	500	13
	23	0,34	450	15
	43	0,32	400	16
КСС	65	0,32	340	19
	130	0,32	310	21
	—	0,66	530	25
	10	0,66	470	28
КСК	23	0,67	460	29
	43	0,67	440	31
	—	0,96	340	56
КСК	23	0,96	340	56
	43	0,96	335	56

ченные результаты переконденсацией кремниевой кислоты с мелких глобул на поверхность более крупных.

Из наших данных следует, что при нагреве в кислоте удельная поверхность силикагеля уменьшается быстрее, чем в тех же условиях обработки водой; следовательно, кислота ускоряет процесс растворения и пересадения кремнезема.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТОВ

Характеристика пористости

Для измерения пористой структуры адсорбентов пользуются следующими методами: адсорбционным, электронномикроскопическим, ртутно-порометрическим и методом рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами.

Особенно часто применяются методы адсорбционно-структурного анализа, разработанные Дубининым, Киселевым и их сотрудниками [274—278]. Они являются наиболее простыми и широко распространенными. Их основное преимущество перед другими — возможность расчета важнейших параметров пористой структуры только на основании одной лишь изотермы адсорбции — десорбции. Однако вычисленные по этим методам характеристики структуры являются усредненными [279] и основаны на ряде упрощающих допущений. Тем не менее указанные недостатки существенно не снижают ценности адсорбционно-структурных методов, так как получаемые с их помощью результаты согласуются с данными других независимых методов [280].

Эти методы позволяют определять размер и объем пор, построить кривую распределения объема по их эффективным радиусам и рассчитать удельную поверхность адсорбента.

Представления о пористости адсорбентов можно иметь, определяя их плотности. Различают три разновидности плотностей:

- кажущаяся — вес единицы объема пористого тела, включая его поры;
- истинная — вес единицы объема плотноупакованного (не содержащего пор) вещества;
- насыпной (гравиметрический) вес — вес единицы объема слоя сорбента, включающего объем плотного вещества тела, объема его пор и объема промежутков между зернами.

Согласно классификации Дубинина [274], различают следующие виды пор:

а) макропоры ($V_{ма}$) с величиной диаметра больше 200—500 Å;

б) переходные поры ($V_{пер}$) с диаметром, равным 20—200 Å;

в) микропоры ($V_{ми}$) с диаметром порядка молекулярных размеров.

Названные разновидности пор выполняют различную роль в адсорбционном процессе. Микро- и переходные поры являются адсорбирующими порами. Микропоры [281—283] объемно заполняются сжиженным паром в результате действия адсорбционных сил. В переходных порах протекают два процесса: собственно адсорбция и капиллярная конденсация. Однако такое разделение весьма условно, так как сколько-нибудь резкой границы между ними не существует. Для тонкопористых адсорбентов она зависит от размеров адсорбирующихся молекул [284], а для крупнопористых адсорбирующими порами являются поры переходных размеров [279]. Макропоры не имеют значения для адсорбции в связи с тем, что их удельная поверхность ничтожно мала. Капиллярная конденсация в них не происходит из-за отсутствия мениска, и они заполняются только при пропитке жидкостью.

Объем пористого пространства, или суммарный объем пор, можно выразить

$$V_{\Sigma} = V_{ми} + V_{пер} + V_{ма},$$

сорбирующих пор

$$V_s = V_{ми} + V_{пер}.$$

Суммарный объем пор определяют, зная кажущуюся и истинную плотности адсорбента

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{d},$$

где δ — кажущаяся плотность, $г/см^3$; d — истинная плотность, $г/см^3$.

В стекловидных силикагелях макропоры почти отсутствуют, и поэтому суммарный объем пор принадлежит сорбирующим порам

$$V_{\Sigma} = V_s.$$

На основании большого числа экспериментальных данных мы пришли к выводу, что величина истинной плотности силикагеля не зависит от его структуры и равна в среднем $2,2 г/см^3$. Это хорошо согласуется с выводами других исследователей [285].

Остановимся на методах определения разновидностей плотностей и объемов пор пористых сорбентов. Наиболее распространенный метод измерения кажущейся плотности основан на заполнении ртутью промежутков между зернами адсорбента, помещенного в специальный вакуумный сосуд. На таком принципе основан прибор Хербста [2, 286]. Применение ртути в качестве пикнометрической жидкости обусловлено тем, что она не смачивает поверхность адсорбента и поэтому не проникает в его поры.

Растрененко [287] и Горошко [288] предложили более удобные приборы для определения кажущейся плотности, основанные на том же принципе. Прибор Растрененко состоит (рис. 43) из вакуумного эксикатора 1, в боковое отверстие которого вставлена резиновая пробка с двумя отверстиями. В одно из отверстий пропущен ввод от капельной воронки 3, заполненной ртутью, в другое — ввод от вакуумного насоса и ртутного манометра 4. Существенной частью прибора является пробирка 2 с тщательно шлифованным краном 5. В отверстие болванки крана впаяно доннышко с отверстиями диаметром 1 мм.

Измерение кажущейся плотности производят следующим образом. Пробирку взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем вынимают болванку крана и насыпают в пробирку около 1 г пористого вещества и вновь взвешивают. По разности весов пробирки с веществом и без него рассчитывают навеску. После этого пробирку помещают в эксикатор. Для того, чтобы воздух, находящийся в пробирке, не препятствовал проникновению в нее ртути, в одно из отверстий доннышка крана вставляют капилляр. При помощи насоса

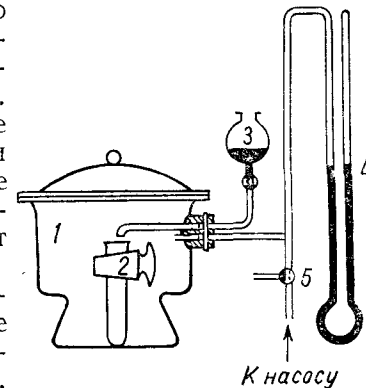


Рис. 43. Схема прибора для определения кажущейся удельной плотности.

создают разрежение в эксикаторе и заполняют из капельной воронки пробирку ртутью до краев крана 2. При помощи трехходового крана 5 впускают воздух в эксикатор, вынимают капилляр из пробки крана и закрывают его. Избыток ртути в воронке крана выливают в эксикатор и пробирку, наполненную ртутью с испытуемым веществом, взвешивают. Затем ртуть вместе с сорбентом удаляют из пробирки и пробирку таким же образом заполняют ртутью в вакууме. Заполненную пробирку со ртутью взвешивают с точностью до 0,01 г.

Кажущаяся плотность δ находится по формуле

$$\delta = \frac{13,546 \cdot A}{(g_1 - g_2) + A},$$

где 13,546 — плотность ртути; A — навеска; g_1 — вес пробирки со ртутью; g_2 — то же с навеской адсорбента.

Истинная плотность также измеряется пикнометрическим способом. Наиболее правильные результаты получают, применяя в качестве пикнометрической жидкости бензол, с малым коэффициентом сжимаемости и обладающий способностью наиболее полно проникать во все поры адсорбента (1,289). Более точно рассчитывают истинную плотность, применяя вместо жидкости газ гелий, атомы которого не адсорбируются сорбентом и легко проникают во все его поры.

Определение истинного удельного веса производят следующим образом. Образец адсорбента 1,0—1,5 г измельчают в агатовой ступке, высушивают при 120—150° С в течение 2 ч и помещают в пикнометр, который заливают бензолом так, чтобы над образцом находился небольшой слой бензола, и нагревают на водяной бане при 60° С в течение 2—3 ч. После выдерживания пикнометра с содержимым при комнатной температуре в течение 12—16 ч его доливают до метки бензолом и взвешивают на аналитических весах. Предварительно взвешивают пикнометр с бензолом при той же температуре.

Истинный удельный вес рассчитывают по формуле

$$d = \frac{d_{C_6H_6} \cdot a}{(g_1 - g_2) - (g_3 - g_4)},$$

где $d_{C_6H_6}$ — плотность бензола; a — навеска адсорбента; g_1 ; g_2 ; g_3 ; g_4 — вес пикнометра с бензолом, самого пикнометра, пикнометра с адсорбентом и бензолом, пикнометра с адсорбентом соответственно.

Существует несколько методов определения объема микропор [279, 276, 285]. Одним методом рассчитывают предельно-сорбированные объемы спиртов и жирных кислот из их растворов в неполярных растворителях (для гидрофильных сорбентов), а вторым — из данных изотерм адсорбции паров метилового спирта или бензола. В последнем точка начала гистерезиса капиллярно-конденсационной части изотермы отвечает заполнению тонких пор. Произведение величины адсорбции, соответствующее данной точке, на молярный объем жидкости дает объем микропор. Для большинства сорбентов эта точка при адсорбции метилового спирта отвечает относительному давлению пара 0,53, а для бензола — 0,17.

М. М. Дубинин и его сотрудники [281] разработали теорию объемного заполнения микропор адсорбентов. Согласно [281], для микропористого адсорбента, поры которого соизмеримы с размерами молекул адсорбата, существует вполне определенная величина объема адсорбционного пространства, где адсорбируемое вещество располагается не последовательными слоями, а образует объемную фазу. Это обстоятельство исключает возможность расчета удельной поверхности таких адсорбентов общепринятыми методами. Параметры микропористой структуры этих сорбентов целесообразно характеризовать основными структурными константами теории объемного заполнения.

В соответствии с основным уравнением теории объемного заполнения

$$a = \frac{W_0}{V^*} [-\exp \cdot B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg P_s/P)^2],$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства; V^* — мольный объем адсорбированного вещества; β — коэффициент аффинности характеристической кривой; B — константа, зависящая от размера пор и определяющая форму изотермы. Для расчета констант W_0 и B по экспериментальным точкам применяют уравнение

$$\lg a = C - D (\lg P_s/P)^2,$$

где $C = \lg \frac{W_0}{V^*} = \lg a_0$; a_0 — предельная величина адсорбции.

Предельный объем адсорбционного пространства является эффективной характеристикой объема микропор тонкопористого адсорбента $V_{\text{мин}}$. В связи с малой сжимаемостью жидкостей плотность вещества в адсорбированном

состоянии существенно не отличается от плотности жидкости в объемной фазе. В связи с этим для тонкопористых адсорбентов W_0 и $V_{\text{ми}}$ практически совпадают. Следовательно, параметрами микропористой структуры адсорбентов являются величины W_0 и B или $V_{\text{ми}}$ и B .

Таким образом, для мелкопористых сорбентов, для которых формальный расчет приводит к величинам эффективных радиусов $r < 15 \text{ \AA}$, $S \gg S'$, значительная доля объема пор в общем сорбционном объеме представлена микропорами. Удельная поверхность скелета таких сорбентов, вычисленная по методу БЭТ или другому, а также кривая распределения объемов пор по размерам, являющаяся типичной характеристикой переходных пор, теряют физический смысл и совершенно не дают представления об адсорбционных свойствах мелкопористых минеральных адсорбентов. Для характеристики их адсорбционных свойств необходимо знать объемы различных разновидностей пор и константы уравнения теории объемного заполнения.

В теории объемного заполнения предполагается узкое распределение микропор по размерам. Однако некоторые силикагели обладают более сложными микропористыми структурами, в которых имеются микропоры разных размеров. Параметры силикагелей характеризуются константами W_{0_1} , B_1 и W_{0_2} и B_2 двухчленного уравнения Дубинина:

$$a = W_{0_1}/V^* [\exp B_1 \frac{T^2}{P^2} (\lg P_s/P)^2] + \\ + W_{0_2} [V^* [\exp - B_2 \frac{T^2}{P^2} (\lg P_s/P)^2]].$$

Значение V_s дает представление об объеме сорбирующих пор. Научное обоснование физического смысла этой величины как объема всех пор, заполняемых в процессе адсорбции и капиллярной конденсации при упругости насыщенного пара, дано впервые Гурвичем [290]. По Гурвичу величина V_s в пересчете на обычную жидкость не зависит от природы адсорбируемого пара. Объем адсорбционного пространства V_s может быть рассчитан либо по изотерме сорбции, беря величину адсорбции в ммоль/г при $P/P_s = 1$ (a_s), умножив ее на молярный объем адсорбата в жидком состоянии (V_m), либо эксикаторным методом $V_s = a_s V_m$.

Объем макропор определяется по разности суммарного и сорбционного объемов пор, а переходных — по разности величин предельно-сорбционных пор и микропор.

Для полной характеристики адсорбционных свойств сорбента необходимо иметь представление также о распределении объема пор по величинам их радиусов. Такую структурную кривую можно получить из изотермы адсорбции, воспользовавшись теорией капиллярной конденсации. В основу этого расчета положено уравнение Томсона, связывающее радиус кривизны вогнутого сферического мениска с равновесной упругостью пара над ним

$$r = \frac{2\sigma V_0}{RT \ln P_s/P},$$

где r — радиус кривизны мениска, принимаемый равным радиусу капилляра; V_0 — молярный объем адсорбированного вещества в виде жидкости; P_s — давление пара, насыщающего пространство при температуре опыта над плоской поверхностью жидкости; R — газовая постоянная, σ — поверхностное натяжение жидкости.

Так как структура реальных пористых тел, в том числе и силикагелей, не может быть образована порами правильной цилиндрической формы, то расчеты по уравнению Томсона дают некоторые эффективные значения радиусов пор. Однако хорошее согласие между результатами расчета размеров пор из представления о капиллярной конденсации и другими независимыми методами [280] (электронная микроскопия, ртутная порометрия и др.) указывает на то, что эффективные радиусы пор, вычисляемые из уравнения Томсона, имеют вполне реальный смысл.

Для получения кривой распределения объема пор по эффективным радиусам поступают следующим образом. На оси ординат откладывают объем адсорбированного пара в жидком состоянии (т. е. величины aV_0), а на оси абсцисс — значения r , рассчитанные из формулы при соответствующем данному значению P/P_s . При этом используются данные десорбционной «ветви» изотермы [291]. Таким образом строят интегральную кривую распределения, радиусов пор $V = f(r)$. Наклон отдельных участков этой кривой дает величины $\Delta V/\Delta r$. Откладывая их относительно r , получают кривую распределения объема пор по значениям эффективных радиусов (дифференциальная структурная кривая). Максимум этой кривой соответствует величине преобладающего эффективного радиуса пор, к которой прибавляют толщину адсорбционной пленки, рассчитан-

ной по формуле

$$\tau = \frac{aV_0}{S},$$

где a — количество адсорбированного вещества (в точке, соответствующей началу гистерезисной петли); V_0 — молярный объем адсорбированного вещества в виде жидкости; S — величина удельной поверхности.

Верхним пределом размеров пор, определяемых с достаточной точностью, являются радиусы 100—200 Å, ниж-

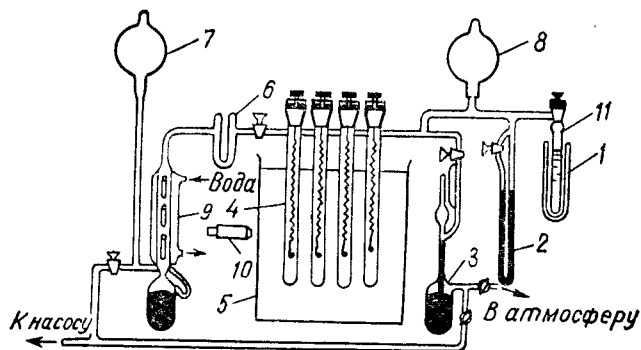


Рис. 44. Схема вакуумной установки для измерения изотерм сорбции.

ним пределом (в случае применения маленьких молекул азота, аргона и метанола) — радиусы 10—15 Å.

Пытались экспериментально установить распределение объема пор по их радиусам. Так, Дубинин и Киселев предложили метод «молекулярных щупов», дающий возможность судить о размерах тонких пор по их доступности для адсорбции молекул разного размера.

Основные параметры пористой структуры сорбентов получают из изотерм адсорбции паров. Существует два метода экспериментального измерения адсорбции газов и паров: весовой и объемный. При весовом методе определяют увеличение веса адсорбента в результате адсорбции при данном давлении пара и заданной температуре, а при объемном — равновесное давление газа или пара; величина адсорбции в этом случае вычисляется согласно газовым законам по известному объему прибора и температуре.

Для снятия изотерм сорбции паров на пористых сорбентах весовым методом служит высоковакуумная установка

с пружинными кварцевыми весами Мак-Бена-Бакра. Сущность метода заключается в следующем: к кварцевой спирали подвешивают чашечку с адсорбентом и по удлинению спирали после адсорбции судят о количестве адсорбированного вещества. Установка (рис. 44) состоит из измерительной и форвакуумных частей. К измерительной относятся сорбционные трубки 4, спирали из плавленного кварца, чашечки для навесок адсорбента, манометр Мак-Леода — для контроля степени откачки и измерения малых давлений 3, U-образный манометр, позволяющий измерять упругость пара до его насыщения 2, пробирки с адсорбентом 11, катетометр 10 и термостаты (1 и 5). Форвакуумная часть имеет насос (на рисунке не указан), ртутный диффузионный трехступенчатый насос Ленгмюра 9, ловушки для жидкого воздуха 6, форвакуумные колбы 7, 8.

При снятии изотерм сорбции по веществам, растворяющим смазку кранов, применяют специальные ртутные затворы. Рассмотрим некоторые наиболее ответственные детали вакуумной установки и принцип их действия. Затворы заменяют вакуумные двухходовые краны. Они представляют собой U-образную трубку, концы которой припаиваются к двум емкостям установки (рис. 45). Емкости сообщаются между собой, пока трубка пуста. Если их необходимо разъединить, то трубку заполняют ртутью, которая поступает снизу из круглого резервуара. Оба конца трубки и нижний круглый резервуар запирают стеклянными клапанами, которые представляют собой поплавки из стекла с овальным шлифом. В концах U-образной трубки и резервуара впаяны шлифы для этих поплавков. Заполнение трубки ртутью и удаление из нее ртути производят впуском воздуха в нижний резервуар и откачиванием его. Ртуть для затворов должна быть тщательно очищена. Особенно большое внимание нужно обратить на очистку от механических примесей, так как пылинки, всплывая

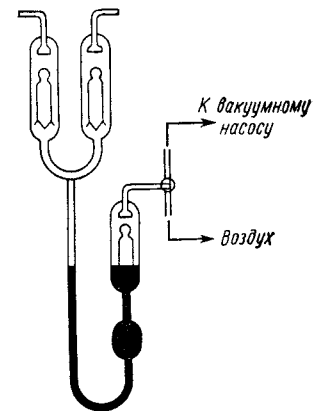


Рис. 45. Ртутный затвор.

на поверхность ртути, могут попасть в шлиф клапана, и он плотно не закроется.

Манометр Мак-Леода состоит из баллончика, снабженного в верхней части капилляром. К отводной трубке, соединяющей манометр с измерительной частью установки, припаян боковой капилляр, предназначенный для сравнения высот столбиков ртути в капиллярах. Опускание и подъем ртути в манометре производят откачиванием воздуха из резервуара и впуском его.

Если известен объем баллончика и радиус капилляра, то можно рассчитать давление в установке по показаниям манометра Мак-Леода

$$P = \frac{\pi r^2}{1000V} h^2,$$

где P — давление, мм Hg; r — радиус капилляра, мм; V — объем баллончика, см³; h — расстояние от мениска ртути в капилляре до верха капилляра в момент отсчета, когда уровень ртути в параллельном капилляре находится на высоте верха основного капилляра.

Калибровку манометра Мак-Леода производят еще до монтажа установки. Необходимо определить диаметр его капилляра и величину запираемого объема. Диаметр капилляра определяют по длине и весу залитого в него столбика ртути. Капилляры калибруются до их припайки к манометру.

Для измерения всего запираемого объема необходимо запаять конец манометра, ведущий к клапану. Затем манометр перевертывают нижним концом вверх, незапаянный конец капилляра погружают в ртуть, которая засасывается в запираемый объем при помощи вакуума, присоединенного к поднятому нижнему концу. Величина запираемого объема зависит от веса ртути, заполняющей пространство от незапаянного конца капилляра до конца трубки. При запаивании конца капилляра длина его несколько уменьшается. Поправку на уменьшение объема можно внести, сделав на капилляре метку и измерив расстояние от метки до конца капилляра до и после запайки. Калибровку повторяют несколько раз.

Давления от 1 мм и выше измеряют U-образным манометром. Для избежания поправок на капиллярность оба колена манометра изготавливают из трубки диаметром 20—25 мм. Манометр заполняют ртутью, поступающей из специального резервуара.

Кварцевая спираль из плавленного кварца отличается тем, что ее растяжение подчиняется закону Гука в весьма большом интервале нагрузок, не давая никаких остаточных деформаций после снятия нагрузки. Благодаря этому имеется возможность непосредственного измерения любой известной нагрузки предварительно прокалиброванной спиралью посредством определения линейного удлинения или укорачивания пружины. Техника изготовления кварцевой спирали описана в [292].

Чашечки для навесок адсорбента изготавливают из тонкостенного стекла. На боковой поверхности обычной пробирки выдувают несколько пузырьков, которые при помощи острого пламени делают плоскостонными. Затем пузырьки срезают раскаленной платиновой проволокой и к ним припаивают ручку из стеклянной нити, заканчивающуюся крючком.

Для данного пара и единицы массы адсорбента количество адсорбированного вещества является функцией только равновесного давления и температуры. Количество поглощенных паров выражается обычно в миллимолях на один грамм исследуемого адсорбента.

Для нанесения каждой точки изотермы необходимо знать: относительное давление пара в момент равновесия, общее количество адсорбированного пара к моменту достижения этого равновесия, навеску адсорбента после удаления из нее всех летучих примесей.

Перед тем как приступить к снятию изотермы кварцевые спирали тщательно калибруют. Жидкость, пар которой служит адсорбатом, предварительно очищают, сушат и заливают в пробирку вакуумной установки. Для снижения упругости пара над жидкостью пробирку погружают в охлаждающую смесь. Температура охлаждающей среды должна быть выше температуры замерзания взятой жидкости. Доводить жидкость до замерзания не рекомендуется, так как изменение удельного объема вещества при замерзании может привести к разрыву ампулы. Когда жидкость охлаждена, откачивают воздух из пробирки.

После подвода определенного количества пара к адсорбенту ампулу с веществом отделяют ртутным затвором и в таком положении навеску выдерживают до наступления равновесия. Зафиксировав равновесие (о чем судят по прекращению растяжения спирали), производят отсчет положения спирали и давления. Далее таким же образом в

адсорбционную часть вводят вторую порцию пара, затем третью и т. д., вплоть до насыщения ими адсорбента при данной температуре, т. е. до относительного давления $P/P_s = 1$. Затем производят десорбцию, при которой последовательно небольшими порциями адсорбированный пар из образцов удаляют.

Количество адсорбированного пара в ммоль/г определяют из соотношения

$$a = \frac{b \cdot k}{Mm},$$

где k — чувствительность спирали (мг/деление); b — удлинение спирали (число делений); M — молекулярный вес адсорбируемого вещества; m — навеска адсорбента.

Чувствительность спирали и навеску адсорбента (50—100 мг) подбирают с учетом предполагаемой адсорбционной активности силикагеля. Растяжение пружины измеряют катетометром.

Адсорбционные методы определения удельной поверхности адсорбентов

Длительное время не было надежных методов измерения удельной поверхности пористых тел. Некоторые исследователи [293—294] предлагали оценивать величину адсорбирующей поверхности сорбентов по теплоте смачивания органическими жидкостями, по предельной адсорбции различных красителей и спиртов из водных растворов [295—297], основываясь на представлении об образовании мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента. Однако Киселев и его сотрудники [298] показали, что само представление о мономолекулярном строении адсорбционного слоя в случае адсорбции из растворов является неверным. Надо полагать, что полученные указанными методами значения не дают правильной оценки величин удельной поверхности пористых тел.

Более надежные методы определения удельной поверхности, в основе которых лежит изучение экспериментальных изотерм сорбции паров, можно разделить на две группы [276]. Одна из них основывается на представлениях полимолекулярной теории сорбции и требует нахождения объема пара или газа, соответствующего покрытию поверхности адсорбента молекулярным слоем [299—303]; другая —

на представлениях о капиллярной конденсации пара при высоких относительных давлениях и требует определения изотерм сорбции и десорбции одного или двух паров [298, 304, 305].

К методам, основанным на теории многослойной адсорбции, относятся методы Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [301, 306, 307]. Задачей их является нахождение тем или иным путем величины адсорбированного газа, отвечающей сплошному заполнению поверхности 1 г сорбента мономолекулярным слоем a_m . Зная величину a_m , легко определить удельную поверхность из уравнения

$$S = a_m \cdot N \cdot \omega_0,$$

где N — число Авогадро, ω_0 — площадка, занимаемая одной молекулой при плотной упаковке.

Величину ω_0 для простых молекул, форма которых мало отличается от сферических, вычисляют по формуле:

$$\omega_0 = 1,531V^{2/3},$$

где V — молярный объем вещества, см³/моль для конденсированной жидкой фазы.

Эмпирический метод Эммета и Брунауэра основан на выделении характерной точки изотермы. Авторы приняли, что линейный участок s-образной изотермы соответствует образованию второго адсорбированного слоя, и поэтому величина адсорбированного пара, отвечающая переходу к прямолинейному участку изотермы, в наибольшей степени удовлетворяет предположению о соответствии монослою. Это предположение об образовании монослоя никакого теоретического обоснования не имеет.

В 1938 г. Брунауэром, Эмметом и Теллером [306] выведено уравнение полимолекулярной адсорбции

$$\frac{P}{a(P_s - P)} = \frac{1}{C \cdot a_m} + \frac{C - 1}{Ca_m} P/P_s,$$

где P/P_s — относительное давление пара, a — адсорбированное количество пара при этом давлении; a_m — емкость мономолекулярного слоя; C — константа, характеризующая энергию адсорбции. Емкость мономолекулярного слоя находят графическим нанесением на оси ординат величин

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)},$$

а на оси абсцисс P/P_s . Тогда

$$a_m = \frac{1}{tg \alpha + b},$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — угловой коэффициент прямой; b — отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Зная площадку ω_0 , занимаемую молекулой адсорбата в адсорбционном слое, рассчитывают величину удельной поверхности.

Обычно уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) выполняется в интервале относительных давлений от 0,05

Таблица 38

Величины молекулярных площадок разных адсорбатов для фторированных силикагелей

Силикагель	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	ОН, мэкв/г	$\omega_0, \text{ \AA}^2$		
			Ag, -195° C	$\text{C}_6\text{H}_6, 20^\circ \text{ C}$	$\text{H}_2\text{O}, 20^\circ \text{ C}$
Не фторированный	326	3,03	17,6	52,7	31
Фторированный, %					
24	276	2,44	18,4	135	72
44	236	1,69	18,8	292	93

до 0,3—0,35. Уравнения БЭТ хорошо оправдывается только для адсорбентов с энергетически однородной поверхностью [308].

Так, при изменении химической природы поверхности силикагеля (замена ОН-группы — фтором) величины молекулярных площадок могут изменяться в несколько раз. В табл. 38 даны результаты вычисления молекулярных площадок для фторированного силикагеля [309]. Недостатком метода является неточность установления величины a_m и трудность выбора значения для площадки, занимаемой одной молекулой в адсорбционном слое ω_0 .

Метод определения поверхности по БЭТ, несмотря на отмеченные недостатки, дает хорошо совпадающие результаты с другими применяемыми методами для средне- и крупнопористых адсорбентов. Он не применим в случае тонкопористых адсорбентов или незначительной адсорбции, когда взаимодействие между молекулами адсорбата велико по сравнению с взаимодействием адсорбат — адсорбат.

В 1943 г. Гаркинс и Юра [303] предложили уравнение изотермы

$$\lg P = B - \frac{A}{a^2},$$

где a — величина адсорбции, отнесенная к 1 г адсорбента, см^3 , P — равновесное давление пара, *мм. рт. ст.*, B — константа интегрирования; A — константа, пропорциональная S^2 .

Строя изотерму в координатах $\lg P - \frac{1}{a^2}$ и измеряя наклон линейного участка A , можно вычислить S . Величина коэффициента K неизвестна, поэтому авторы назвали этот метод относительным. Для расчета K необходимо измерение изотерм адсорбции на адсорбентах с известной поверхностью. Определение удельной поверхности по БЭТ гораздо проще метода Гаркинса и Юра, поэтому последний не получил широкого распространения.

К группе способов измерения удельной поверхности, основанной на представлениях о капиллярной конденсации, следует отнести методы Кистлера, Киселева и Дубинина [304, 305].

Метод Киселева — Кистлера, использующий также капиллярную конденсацию, основан на вычислении интегральной работы сорбции паров. Киселев дал термодинамическое уравнение капиллярной конденсации

$$-\sigma da = A_a da,$$

где $A_a = RT \ln P_s/P$ — дифференциальная работа адсорбции пара; σ — поверхностное натяжение на границе пленка — пар; a — величина сорбции; S' — поверхность пленки.

Для нахождения величины поверхности пленки S' уравнение нужно проинтегрировать от некоторой величины сорбции a_h , при которой начинается капиллярная конденсация (точка начала гистерезисной петли), до предельного значения сорбции a_s .

$$S' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_h}^{a_s} A_a da,$$

где a_h — количество адсорбированного вещества в начале капиллярной конденсации; a_s — то же при полном насыщении.

Чтобы определить интеграл, строят график зависимости A от a . Графически подсчитывают величины интегралов из кривых адсорбции и десорбции. При вычислении удельной поверхности берут среднее из этих значений. Начало капиллярной конденсации находят по точке начала гистерезиса.

В 1951 г. Киселев [285] установил, что величины адсорбции, отнесенные к 1 м^2 поверхности паров азота и метилового спирта (абсолютные изотермы), практически совпадают для кварца и силикагелей различных структурных типов. На этом основании он предложил простой способ нахождения удельной поверхности силикагелей по одной точке изотермы адсорбции. Для этого достаточно измерить величину адсорбции (a , ммоль/г) при одном значении P/P_s (в области монослоя) и умножить его на постоянный коэффициент K , рассчитанный из абсолютных изотерм

$$K = \frac{10^3}{\alpha},$$

где α — абсолютная величина адсорбции при том же значении P/P_s , при котором производили определение величины a . Например, при относительном давлении паров метилового спирта $P/P_s = 0,1$ величина K имеет значение 145 и удельная поверхность находится следующим образом:

$$S = 145 \cdot a.$$

Метод определения удельной поверхности по Дубинину [281] основан на измерении смещения структурных кривых для различных паров. В области капиллярной конденсации объем жидкости W выражается суммой объемов жидкой пленки W_a , образующейся при адсорбции паров на стенках пор, и объема сконденсированного в результате капиллярной конденсации пара W_k

$$W = W_a + W_k.$$

Следовательно, объемы пор, откладываемые на оси структурной кривой, завышены на величину объема адсорбированной пленки. С другой стороны, по уравнению Томсона вычисляют неистинные значения радиусов пор, а их величины, уменьшенные на толщину адсорбированного слоя nd , где d — толщина монослоя, n — число адсорбированных слоев. Так как различные поры при адсорбции могут давать неодинаковую толщину адсорбирован-

ного слоя и неодинаковый объем адсорбированной пленки, то структурные кривые для различных паров будут смещены на разность объемов адсорбированных слоев

$$\Delta W = W_a'' - W_a' = S(n_2 d_2 - n_1 d_1),$$

где S — удельная поверхность сорбента; ΔW — разность объемов пленки, $n_2 d_2 - n_1 d_1$ — разность средних величин адсорбированной пленки.

$$\text{Отсюда } S = \frac{\Delta W}{\Delta r}.$$

К недостаткам этого метода относится необходимость определения изотерм сорбции и десорбции двух различных паров и относительно невысокая точность.

Таким образом, адсорбционные методы позволяют рассчитывать константы характеристических уравнений, размеры мелких пор на основании их доступности для адсорбции молекул разного размера, поры диаметром от 10—15 до 200 Å, и построить кривую распределения объема пор по их эффективным радиусам. При помощи адсорбционных методов можно определить удельные поверхности адсорбентов. Однако адсорбционно-структурный метод имеет ряд ограничений. Так, при помощи этого метода невозможно вычислить поры молекулярных размеров, а также поры размером выше 200 Å. Последние ограничения восполняются электронномикроскопическим и порометрическим методами.

Метод ртутной порометрии [126, 310—314] основан на явлении капиллярности. Он позволяет рассчитывать структурные характеристики адсорбента, замеряя давление, при котором заполняются несмачивающей жидкостью (ртутью) поры соответствующих радиусов. Каждому значению радиуса заполняемых ртутью пор адсорбенту, а следовательно и их объему, соответствует определенное значение равновесного давления. Получаемые таким образом зависимости объема вдавненной ртути от приложенного давления (интегральные и дифференциальные структурные кривые) позволяют определять интегральный и дифференциальный объем пор для любого интервала радиусов в пределах макро- и переходных пор и их удельную поверхность.

Разрешающая способность метода ртутной порометрии связана с величиной максимального давления, создаваемого порометром, и с прочностью скелета сорбента. Ртут-

ная порометрическая установка П-3М Плаченова позволяет определять порогамму пористого тела с эквивалентными радиусами пор от 25 до 350 000 Å.

Электронномикроскопический метод [315—317] позволил впервые обнаружить и изучить структуру переходных пор активированного угля, заполняющихся в результате капиллярной конденсации при сорбции паров. Особенно эффективным этот метод оказался для исследования структуры силикагелей с крупными порами. При его помощи можно измерять поры с радиусом 75—100 Å и выше, а также строить кривые распределения объема пор по их размерам. Этот метод имеет определенные ограничения, связанные с разрешающей способностью микроскопа, качеством и способом подготовки объекта.

Метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [318, 319] дает возможность определять размер частиц или пор от 10 до 700—800 Å. С помощью этого метода можно предположить форму частиц или пор и получить кривые распределения пор по их размерам. Однако без независимых определений другими методами пока нельзя установить, относятся ли эти величины к размерам частиц или к размерам пор.

На основании изложенного можно предложить следующую схему расчета параметров пористой структуры силикагелей. По экспериментально определенным величинам кажущейся и истинной плотностей рассчитывают суммарный объем пор. По изотерме адсорбции или эксикаторным методам находят предельно адсорбционный объем пор (V_s). Разность величин суммарного и предельного сорбционного объемов пор дает значение объема макропор. Объем микропор $V_{ми}$ вычисляют двумя способами: непосредственно по изотерме адсорбции для точки начала капиллярной конденсации (при P/P_s , соответствующем $r = 15$ Å) или по константе уравнения Дубинина — Радушкевича.

Объем переходных пор $V_{пер}$ рассчитывают по разности

$$V_{пер} = V_{\Sigma} - (V_{ми} + V_{ма}).$$

По методу Брунауэра, Эммета и Теллера вычисляют удельную поверхность скелета силикагеля S и по уравнению Киселева — удельную поверхность адсорбционной пленки S' . Сопоставление величин S и S' служит основанием для отнесения силикагеля к тому или иному структурному типу. В том случае, если объем микропор силикагеля

незначителен, S практически совпадает с S' и рассчитанная по БЭТ величина удельной поверхности имеет определенный физический смысл. Если $S \gg S'$, то в таком образце много тонких пор и определяемая величина поверхности носит формальный характер. Тогда для характеристики мелкопористого образца следует вычислить параметры W_0 и B по уравнению Дубинина — Радушкевича.

Средний эффективный радиус пор находят по десорбционной ветви изотермы в области капиллярной конденсации по уравнению Кельвина — Томсона.

Описанные в этой главе способы определения пористой структуры силикагелей не претендуют на полный охват всех существующих методов. Мы подробно описали лишь те из них, которые не требуют специальной сложной аппаратуры и могут быть осуществлены в любой лаборатории. Следует отметить, что наиболее полная адсорбционно-структурная характеристика пористой структуры может быть получена при комплексном изучении адсорбентов независимыми методами.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗНОЙ
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
ДЛЯ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ АДсорБЦИИ И В КАТАЛИЗЕ**

Основным итогом исследований в области изучения условий геометрического модифицирования силикагелей (главы III—VII) явилось создание большого набора адсорбентов с разнообразной хорошо воспроизводимой пористой структурой.

Широкий набор силикагелей с однородной пористостью позволил выяснить важные особенности адсорбции на пористых телах. С появлением такого набора образцов представилась возможность изучить влияние структуры силикагелей на адсорбцию веществ разной химической природы, отличающихся размерами и строением молекул [103, 320]. В результате установлено возмущающее влияние сужения пор на форму изотерм адсорбции [100, 103, 320—322]. Это имело большое значение для развития теории адсорбционной связи, в частности для решения вопроса о сфере действия адсорбционных сил и о роли отдельных их составляющих в общей энергии адсорбции.

С помощью полученных нами силикагелей уточнены возможности и границы применения различных методов исследования и оценки пористой структуры [125, 128], детально выяснен вопрос о роли капиллярной конденсации в процессе адсорбции [128, 129, 323], о строении скелета силикоксерогеля [78, 99, 102, 98], об адсорбционной роли гидроксильного покрова его поверхности [130, 131] и др.

Благодаря наличию силикагелей разной пористой структуры уточнена и расширена существующая классификация адсорбентов по структурным типам [255], сделаны некоторые заключения о роли пористости в процессе хроматографического разделения смесей [129, 324—327] и в катализе [17, 18, 11, 328—330], уточнены условия термической дезактивации силикагелей [330, 264] и др.

Ниже мы остановимся более подробно на конкретных примерах использования полученных силикагелей для вы-

яснения ряда вопросов, связанных с теорией адсорбции, строения силикагеля, методов исследования его структуры и др.

**Выяснение надежности различных методов
исследования структуры силикагелей**

Одним из критериев правильности того или иного метода определения структуры адсорбентов является сравнение полученных результатов с данными других независимых методов. Сопоставление структурных характеристик,

Таблица 39
Структурные характеристики силикагеля Е, вычисленные из изотерм адсорбции

Адсорбируемый пар	$S, м^2/г$	$S', м^2/г$	$V_s, см^3/г$	$d, \text{Å}$
Метилловый спирт	330	300	1,73	220
Бензол	—	330	1,72	190
Гептан	—	330	1,72	190
Среднее:	330	320	1,72	200

найденных применением различных методов исследования, позволяет оценить пригодность и точность последних и, следовательно, допустимость ряда упрощений, лежащих в основе их расчета. Это обстоятельство предопределило большой интерес к изучению структуры адсорбентов независимыми методами.

В работе [125] в качестве модельного образца выбран силикагель Е, пористость которого доступна изучению тремя наиболее распространенными независимыми методами — адсорбционно-структурным, порометрическим и электронномикроскопическим. На этом образце были исследованы адсорбционно-десорбционные изотермы для паров бензола, гептана и метилового спирта, из которых определены величины удельной поверхности скелета S и адсорбционной пленки S' , образующейся на стенках пор к началу гистерезиса [125] (табл. 39). Как видно из таблицы, величины поверхностей пленок S' , образовавшихся к началу гистерезиса на стенках пор, и величины объемов жидкостей V_s , адсорбируемых из паров при полном

насыщении, не зависят от природы пара. Кроме того, величины S и S' практически равны величине поверхности самих стенок. Это показывает, что силикагель Е не содержит мелких пор, плотно заполняемых в первичном, чисто адсорбционном процессе.

Из десорбционных ветвей изотермы по уравнению Томсона вычислены кривые распределения объема пор по ве-

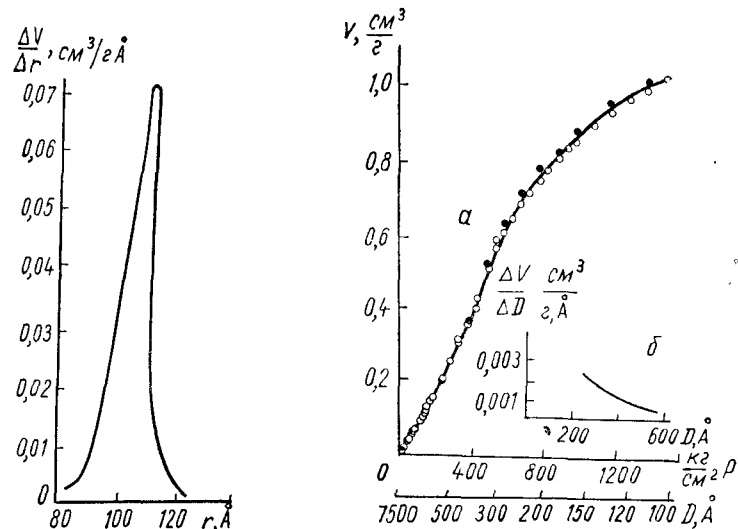


Рис. 46. Кривая распределения объема пор силикагеля Е по эффективным радиусам, вычисленная из изотермы адсорбции.

Рис. 47. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров по порометрическим данным.

личинам их эффективных радиусов (рис. 46). Они указывают на весьма однородную пористость образца. Наиболее вероятные величины эффективного диаметра пор, соответствующие максимумам кривых с поправкой на толщину адсорбционного слоя, удовлетворительно совпадают для весьма различных по природе и размерам молекул веществ (см. последний столбец табл. 39).

На рис. 47 изображена кривая распределения объема пор, полученная при помощи порозиметра. При повышении давления до 500 атм, что соответствует эффективному диаметру в 300 Å, в поры входит только 0,4 см³/г ртути

или всего около 25% от общего объема пор силикагеля. Образец этот не имеет пор крупнее 600 Å в сколько-нибудь заметном количестве. Это подтверждается также совпадением величины суммарной пористости, определенной по данным кажущейся и истинной плотностей (1,68 г/см³) с приведенной в табл. 39 величиной объема жидкости, сорбируемой при насыщении парами.

Об однородной пористости образца Е также свидетельствует кривая распределения объемов пор по диаметрам, рассчитанная из электронномикроскопических данных. В этом случае максимум кривой соответствует диаметру пор 220 Å (рис. 48). Таким образом, видно, что все три независимых метода дали согласующиеся результаты.

Известно, что большинство адсорбционных характеристик пористых тел можно получить из данных капиллярно-конденсационной части изотермы (S', r, V_s). Произведенные таким образом расчеты, основанные на теории капиллярной конденсации, содержат ряд упрощающих допущений. Важно было выяснить, насколько последние оправдываются для оценки пористой структуры. Для этого исследованы [128] адсорбционно-десорбционные изотермы паров многих веществ, резко отличающихся по своим химическим свойствам и молекулярным константам (разные молярные объемы, величины поверхностного натяжения и др.), на наиболее крупнопористом образце эталонного ряда — силикагеле Е. Надежность адсорбционно-структурного метода проверяли сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами.

На основании анализа данных табл. 40 авторы [125] пришли к следующим выводам:

1. Величины V_s для всех паров близки друг к другу (правило Гурвича), а также к объему пор, полученному из измерения кажущейся и истинной плотностей (табл. 43). Никакого определенного хода этих величин с изменением молекулярных констант жидкостей не наблюдается.

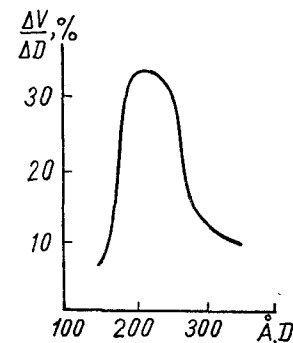


Рис. 48. Кривая распределения объема пор по их диаметрам для силикагеля Е, вычисленная из электронномикроскопических снимков.

2. Рассчитанные величины поверхности адсорбционной пленки по формуле $S' = \int_{a_h}^a \frac{A_a da}{\sigma}$ для разных по природе

веществ мало отличаются между собой ($S' = 305 \pm 10$), что говорит о допустимости сделанных при расчете упрощений — a_h соответствует началу гистерезиса, σ не зависит от a в области капиллярной конденсации. С другой

Таблица 40

Капилляро-конденсационные характеристики структуры силикагеля E

Жидкость	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	Толщина адсорбционного слоя к началу гистерезиса, Å	Наиболее вероятный диаметр пор, Å	
				d	$d + 2\tau$
Вода	1,66	275	2	226	230
Азот	1,76	315	10	200	220
Метиловый спирт	1,73	290	5	248	258
Бензол	1,70	305	4	168	176
Изопентан	1,67	315	8	164	180
Триэтиламин	1,64	310	1	196	210
<i>n</i> -гептан	1,74	330	5	176	186

стороны, этот вывод подтверждается близостью величины $S' = 305 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ к поверхности скелета $S = 315 \text{ м}^2/\text{г}$, определенной независимым методом по начальной чисто адсорбционной части изотермы адсорбции паров азота ($S = 315 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ).

3. Вычисленные по уравнению Томсона диаметры пор d_T образца E с поправкой на толщину адсорбированного слоя ($d_T + \tau$) близки между собой (210 ± 25) и к величине $d = 215 \text{ Å}$, рассчитанной из соотношения $d_s = \frac{4V_s}{S}$, также к величинам, полученным неадсорбционными методами (табл. 47). Хорошее согласие приведенных данных подтверждает пригодность адсорбционных методов для оценки пор однородно-крупнопористых адсорбентов, хотя они и основаны на упрощенном представлении об их форме (цилиндрические).

Таким образом, использование в качестве адсорбента

силикагеля E позволило сделать заключение о надежности изучения структурных характеристик пористых тел методами теории капиллярной конденсации.

Роль капиллярной конденсации при адсорбции

В ряду сорбционных явлений капиллярная конденсация представляет собою заполнение объема пор пористого тела сжиженным паром, конденсирующимся вследствие понижения его упругости над вогнутым мениском жидкости в капиллярах.

О роли капиллярной конденсации в явлениях адсорбции существовали разные точки зрения [1, 294, 331—333]. Неймарк и Хацет [129], Киреев и Сологуб [334] предложили прямой метод, дающий ответ на этот вопрос. Они использовали известный факт различия в составе жидкой двухкомпонентной смеси и равновесного пара над ней, проводя адсорбцию этих паров на силикагелях различной структуры и при различных заполнениях поверхности адсорбента.

По составу адсорбированного вещества жидкости и пара в равновесной системе авторы судили об относительной роли поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации в процессе поглощения на пористых адсорбентах. Они исходили из того, что капиллярно-конденсированное вещество обладает свойствами нормальной трехмерной жидкости.

Адсорбцию бинарных жидких смесей из паровой фазы в [129] проводили в статических условиях. Навески силикагелей разной структуры, предварительно прогретые при температуре 400°C , помещали в термостатированную замкнутую систему, в которой находилась бинарная жидкая смесь и ее пары. При таких соотношениях адсорбента и адсорбируемого вещества состав исходной жидкой смеси (a значит, и ее паров) в процессе адсорбции практически не меняется. После насыщения силикагеля парами этой смеси последнюю десорбировали при температуре 400°C до постоянного веса адсорбента и при помощи интерферометра, либо рефрактометра, определяли ее состав. В качестве поглощающей смеси применяли следующие системы: метилциклогексан — *n*-гептан, метилциклопентан — метилциклогексан и *n*-гептан — бензол.

Для первой смеси характерно приблизительное равенство молярных объемов компонентов, величины диэлектри-

ческой постоянной, дипольных моментов, поляризуемости и др., что уменьшает селективность адсорбции того или иного компонента смеси. Вторая смесь была составлена таким образом, чтобы один из компонентов только незначи-

Таблица 41

Состав адсорбированного вещества на силикагелях различной пористой структуры при $t = 20^\circ \text{C}$

Смесь	Отсчет на барабане интерферометра (исходная жидкость и конденсированный пар)	Образец силикагеля	Структурный тип силикагеля	Отсчет на барабане интерферометра	
				Исходная жидкость и адсорбируемое вещество	Конденсированный пар и адсорбированное вещество
Метилциклогексан- <i>n</i> -гептан (мол. % метилциклогексана—39)	74	204	Мелкопористый	75	0
			Среднепористый	37	—
			Крупнопористый	2	73
Метилциклогексан- <i>i</i> -гептан (мол. % метилциклогексана—33,5)	54	204	Мелкопористый	54	—
			Среднепористый	24	—
			Крупнопористый	4	—
Метилциклогексан — метилциклопентан (мол. % метилциклогексана—24)	550	204	Мелкопористый	424	—
			Среднепористый	285	—
			Крупнопористый	39	—

* Указаны жидкости, находящиеся в кюветах интерферометра.

тельно селективно адсорбировался, а третья часть выбиралась такой, чтобы селективная адсорбция одного из компонентов была значительной. В качестве адсорбентов применялись силикагели различного характера пористости.

В табл. 41 приведены результаты исследования состава адсорбированного вещества. Кюветы интерферометра были заполнены исходной жидкостью и десорбированным из силикагеля веществом в виде конденсата (столбец 5, табл. 41). О разнице между составом исходной жидкости

и пара над ней авторы судили по смещению барабана интерферометра, кюветы последнего были заполнены исходной жидкостью и сконденсированным равновесным с ней паром (столбец 2, табл. 41). Как видно из табл. 41, состав адсорбированного слоя на силикагелях различного характера пористости резко различен. Состав адсорбированной смеси на мелкопористом силикагеле для системы метилциклогексан-*n*-гептан близок к составу парообразной фазы, на крупнопористом силикагеле приближается к составу жидкой фазы и состав поглощенного вещества среднепористым силикагелем лежит в промежутке между составом адсорбированного слоя на мелкопористом и крупнопористом силикагелях. Аналогичные результаты получены и для системы метилциклопентан — метилциклогексан, с той лишь разницей, что состав адсорбированного вещества на мелкопористом силикагеле несколько отличается от состава паровой фазы, по-видимому, благодаря лучшей избирательности адсорбции этим силикагелем метилциклогексана.

Полученные результаты дают возможность до некоторой степени судить о состоянии вещества в адсорбированном слое. Так как адсорбированное вещество находится в равновесии с жидкостью и ее парами, то в случае соответствия состава адсорбированного слоя и равновесного состава жидкости можно предположить, что адсорбированное вещество находится в основном в состоянии трехмерной жидкости. Если же состав адсорбированного слоя не соответствует равновесному составу жидкости в объеме, то, вероятно, адсорбированное вещество находится не в виде трехмерной жидкости, а в виде адсорбционной пленки. Близость состава адсорбционной пленки к составу пара, обнаруженная при адсорбции бинарных смесей метилциклогексан — гептан, метилциклопентан — метилциклогексан, является результатом соответствующего соотношения адсорбционных потенциалов, проявляемых силикагелем по отношению к компонентам данных смесей. Вопрос о том, является адсорбционная пленка сжатым паром или двухмерной жидкостью, остается до сих пор открытым.

Если состав адсорбционной смеси находится в промежутке между составом адсорбата на мелкопористом и крупнопористом образцах, то можно, по-видимому, говорить о том, что адсорбированное вещество находится как в виде адсорбционной пленки, так и в виде трехмерной жидкости.

Таким образом, адсорбированное вещество на крупнопористом силикагеле при его насыщении парами находится в виде жидкой фазы, на мелкопористом — в виде адсорбционной пленки, а адсорбированное вещество на силикагелях смешанной структуры в виде адсорбционной пленки и трехмерной жидкости.

Разделительная способность силикагеля в зависимости от пористости

Полнота и скорость разделения смесей зависят от природы адсорбента, от характера его пористости и от распределения пор по их размерам. Знание этой зависимости могло бы указать путь подбора адсорбентов для разделения той или иной смеси. Наличие силикагелей разных структурных типов дало возможность исследовать влияние характера пористости этих адсорбентов на их способность к разделению некоторых веществ, обладающих различной электронной структурой и различными геометрическими свойствами молекул.

В работах [335, 336] проводили исследования влияния пористости силикагелей на разделение смеси бензол — гептан. Разделительную способность оценивали по количеству адсорбированного бензола до его проскока за слоем адсорбента, рассчитанного на 100 г силикагеля по уравнению [377]

$$a = \frac{100 \cdot m \cdot nd}{(100 - n)g},$$

где m — объем выделившегося чистого гептана; n — содержание бензола в растворе; g — навеска силикагеля, в г; d — плотность ароматического соединения.

Разделительная способность силикагеля зависит от его структуры (табл. 42), она тем выше, чем больше в нем мелких пор. Крупнопористые силикагели не обладают способностью к разделению.

Для выяснения вопроса — можно ли связывать разделительную способность силикагеля с величиной его удельной поверхности, были испытаны два силикагеля — мелкопористый и крупнопористый — с одинаковой удельной поверхностью. Результаты испытания показали (табл. 43), что они резко отличаются по способности к разделению смеси бензола и гептана.

Таблица 42

Структурные характеристики силикагелей и их разделительная способность

Серия	Номер образца	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г	V_a , см ³ /г	$V_{пер.}$, см ³ /г	Средняя поверхность, м ² /г	Активность по C ₆ H ₆ , см ³ /100 г
А	119	1,02	0,63	0,49	0,34	0,15	620	15,3
	119а	1,11	0,44	0,44	0,33	0,11	—	15,3
	136	1,11	0,40	0,40	0,29	0,11	—	15,0
	122а	1,16	0,33	0,30	0,30	0,08	—	13,6
	122	1,18	0,41	0,41	0,26	0,15	—	12,8
	121	1,16	0,43	0,43	0,35	0,08	—	13,9
Б	144	1,28	0,36	0,36	0,36	—	600	14,9
	124	1,41	0,27	0,27	0,27	—	—	13,6
	117	1,34	0,28	0,26	0,26	—	—	13,3
	126б	1,32	0,29	0,29	0,29	—	—	14,2
	123	1,31	0,23	0,28	0,28	—	—	13,0
	92	1,36	0,26	0,26	0,26	—	—	12,4
В	70	0,89	0,78	0,70	0,15	0,63	270	6,3
Г	104	0,75	0,99	0,88	—	—	—	6,2
	83	0,75	0,95	0,95	—	—	—	5,8
	71	0,71	1,23	1,19	—	—	—	6,1
Е	116	0,48	1,60	1,60	0,10	1,50	320	1,2

Таблица 43

Разделительная способность силикагелей разной пористости

Структурный тип	S, м ² /г	Активность *	Состав адсорбированного вещества, %	
			C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆
Крупнопористый Однороднотонкопористый	320	1,2	11,2	88,8
	315	10,5	57,0	43,0

* Активность выражается в граммах адсорбированного бензола до его проскока за слоем адсорбента, рассчитанного на 100 г силикагеля.

Известно, что благодаря возможности специфического взаимодействия π -электронных связей бензола с протонизированным водородом гидроксильных групп поверхности силикагеля он адсорбируется лучше, чем гептан. Кроме того, молекулы бензола, как более мелкие, диффундируют

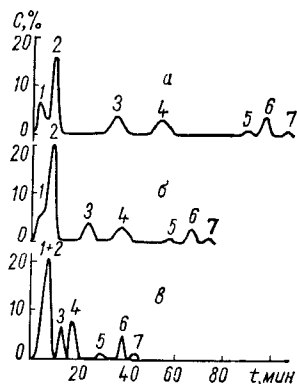


Рис. 49. Выходные кривые компонентов пиролизного газа:

1 — водород; 2 — метан и водород; 3 — этан; 4 — этилен; 5 — пропан; 6 — пропилен; 7 — бутен, полученный на силикагелях разной структуры (а — № 6; б — № 5; в — № 4).

в поры адсорбента быстрее, чем более крупные молекулы гептана.

Существенную роль диффузионных явлений в динамических условиях разделения смесей подтверждают опыты по исследованию разделения системы метилциклопентан — метилциклогексан, *n*-гептан-метилциклопентан, капроновая кислота — пропионовая кислота. При пропуске этих смесей через слой мелкопористого силикагеля в первый момент наблюдается избирательная адсорбция компонента с молекулами меньшего размера. Между тем в статических условиях поглощения лучше адсорбируется компонент с более тяжелыми молекулами.

Вяхирев с сотрудниками [338] исследовал влияние пористой структуры силикагелей на разделение компонентов пиролизного газа. Как видно из выходных кривых компонентов пиролизного газа (рис. 49) и данных табл. 44, раздельная способность силикагеля тем больше, чем меньше диаметр его пор.

Эти авторы показали, что разность теплот адсорбции ΔQ и критерий разделения K_1 для пара этан — этилен заметно возрастают с увеличением удельной поверхности силикагелей (см. табл. 44). Полнота разделения определяется расстоянием между пиками (см. рис. 49). Однако чрезмерное увеличение этого расстояния является в то же время вредным, так как при этом анализ становится более продолжительным. Кроме того, на силикагелях с высокой адсорбционной активностью наблюдается большое размытие хроматографических зон [338]. Поэтому для анализа

смесей выгоднее использовать силикагель с большим диаметром пор, так как в этом случае значительно сокращается время анализа и меньше размываются пики.

Таблица 44

Разность теплот адсорбции этана и этилена на силикагелях разной структуры

Силикагель	δ , г/см ³	S , м ² /г	Диаметр пор, Å	Пористость, %	ΔQ , кал/моль	k_1
1	0,72	264	141,6	68,2	173	0,5
2	0,64	310	144	71,4	234	0,5
3	0,76	324	107	66,0	208	0,5
4	0,76	354	94,4	65,5	225	0,5
6	1,30	427	30,2	42,0	226	0,655

Киселев и Яшин [339] показали, что для каждой области температур кипения анализируемых веществ существует оптимальная пористость адсорбента.

Таким образом, размер пор адсорбента играет существенную роль при разделении компонентов смесей.

Строение скелета силикагелей и влияние сужения его пор на адсорбционные свойства

Для понимания механизма адсорбционных явлений важно иметь четкое представление о строении скелета поглотителя, так как последним определяется структура пор [99]. Долгое время в литературе господствовало мнение, что поры адсорбентов представляют собой пустоты, высверленные в сплошном твердом теле. Киселев [99, 100], исходя из упрощенной модели первичных частиц однородно пористых силикагелей как однородных шариков (глобул), связал представления о структуре пор со структурой скелета ксерогеля.

Автор подтвердил глобулярное строение силикагеля косвенным путем на основе сопоставления адсорбционных данных, полученных на однородно пористых силикагелях (С-337, С-340 и Е) и спрессованных порошках кремнезема,

состоящих из гладких непористых шаровидных частиц. На этом же основании был сделан вывод, что поры ксерогелей являются зазорами между образующими их скелет глобулами и, следовательно, пористость зависит от размеров и плотности упаковки последних. Структуре тонкопористых адсорбентов соответствует плотная упаковка частиц, а крупнопористых — рыхлая. Размеры частиц определяют величину удельной поверхности.

Заключение о корпускулярном строении силикаксерогелей, сделанное на основании адсорбционных данных, было затем подтверждено прямыми независимыми методами (электронномикроскопическим и методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами) [78, 126, 127, 340]. В этих исследованиях был использован силикагель Е, так как обнаружение его структуры, в отличие от тонкопористых адсорбентов, находится в пределах разрешения электронного микроскопа и удовлетворяет требованиям метода рассеяния рентгеновских лучей (собрание идентичных рыхлоупакованных частиц).

Стереоскопические фотографии, приведенные в работе Леонтьева и Лукьяновича [78], указывают на то, что образец Е представляет собой агрегат слипшихся частиц ($D \approx 100 \text{ \AA}$) округлой формы. Подобное однородно-дисперсное строение силикагеля Е было установлено и методом рассеяния рентгеновских [126] лучей под малыми углами.

Таким образом, комплексное изучение структуры образца Е тремя независимыми методами, приведшими к согласующимся результатам, окончательно утвердило представление о корпускулярном строении ксерогеля.

В связи с установлением глобулярной структуры ксерогелей в последнее время получили развитие работы по выяснению специфики механизма сорбционных процессов, протекающих в таких телах [341, 342]. Наличие набора однородно пористых силикагелей позволило изучить влияние сужения пор на адсорбционные свойства при изменении их размеров на целый порядок от 210 (образец Е) до 22 \AA (С-337). На различные виды сорбционного взаимодействия сужение пор влияет по-разному: дисперсионное взаимодействие усиливается, электростатическое в ряде случаев ослабляется, водородные и химические связи, действующие на коротких расстояниях, существенно не изменяются [103].

Для выявления перчисленных эффектов очень плодотворным оказался метод абсолютных изотерм*, предложенный Киселевым [258]. Систематическое изучение абсолютных изотерм было начато с силикагелей Е и 200 [258, 343, 344]. С помощью указанного метода было установлено, что изменение адсорбционного потенциала при сужении пор силикагеля различно у молекул, отличающихся по своей природе и размерам [103, 320]. Это дало возможность судить о природе проявляемых адсорбционных сил.

Исследование абсолютных изотерм имело важное значение для выяснения вопроса о рациональном выборе адсорбата для определения удельной поверхности тонкопористых силикагелей. Изучение адсорбции паров метанола [324, 345], азота [346, 347] и воды [347] образцами названного структурного типа (С-337 и 204) показало отчетливое искажение изотермы адсорбции первых двух веществ за счет увеличения адсорбционного потенциала в тонких порах ($d < 30 \text{ \AA}$). Кроме того, часть объема последних в местах сферических частиц оказалась недоступной для молекул метанола и азота [346, 348]. На этом основании был сделан важный вывод о том, что азот и метанол не могут служить для расчета удельной поверхности образцов с размерами пор $d < 25\text{--}30 \text{ \AA}$. Как установили в [348], от указанных помех свободен метод определения величины удельной поверхности тонкопористых образцов с помощью адсорбции пара воды (малые размеры молекул и малая роль дисперсионных сил при адсорбции).

Таким образом, была обоснована целесообразность применения пара воды в качестве адсорбата для исследования структуры тонкопористых силикагелей.

Образцы 200 и 204 были использованы для разработки ускоренных методов определения величины удельной поверхности пористых тел [258, 343, 344].

Наряду с выяснением роли геометрического фактора (пористости) в адсорбции с помощью некоторых образцов эталонного ряда (Е и 200) удалось обнаружить изменения в адсорбционных свойствах, обязанные химической природе поверхности. Так, при изучении адсорбции паров метанола и бензола на силикагеле Е, подвергнутом термической обработке при различных температурах, была установлена зависимость, причем сходная, этих разных по природе

* Величины адсорбции относятся к единице поверхности.

веществ от поверхностной концентрации гидроксильных групп [130]. В работе [131] было обращено внимание на специфический характер адсорбции триэтиламина образцами 200 и Е. Полученные данные способствовали дальнейшему плодотворному развитию представлений о природе адсорбционных сил.

Характер пористости силикагелей и их каталитические свойства

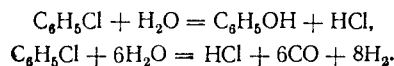
Наличие силикагелей разнообразной пористой структуры позволило провести исследования по выяснению роли пористости в каталитическом процессе. В частности, в наших [349, 350] и совместных работах с Фрейдлиным и др.

Таблица 45
Структурные характеристики силикагелей, примененных в каталитических опытах

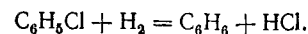
Образец	V_{Σ} , см ³ /г	V_a , см ³ /г	$V_{пер.}$, см ³ /г	S , м ² /г
С-I	0,60	0,23	0,39	390
С-II	0,46	0,26	0,19	450
С-III	0,45	0,32	0,14	560
С-IV	1,23	0,25	0,94	490
С-V	0,93	0,23	0,72	420
С-VI	0,93	0,18	0,76	325
Импортный	0,23	0,22	—	470

[351—353] изучено поведение образцов силикагелей различной пористости в процессе парофазного гидролиза хлорбензола. В результате этих исследований установлено, что пористая структура в сильной степени влияет на каталитические свойства и ее роль в значительной мере определяется температурными условиями проведения процесса.

Как известно [354, 355], реакция парофазного гидролиза хлорбензола может протекать как в направлении образования фенола, так и бензола, окиси углерода, водорода и других продуктов реакции



Образовавшийся водород может затем гидрировать молекулу хлорбензола до бензола



Так как во всех этих случаях продуктом реакции является HCl, о побочных процессах можно судить по превышению выхода хлористого водорода над выходом фенола.

В табл. 45 дана структурная характеристика одной серии образцов силикагеля, а на рис. 50 представлены результаты их каталитизирующего действия на гидролиз хлорбензола при температурах 500 (3), 550 (2) и 600 (1). При сравнительно низких температурах реакции (500° С) наиболее высокая активность наблюдается у мелкопористых силикагелей, у которых отношение $V_{ми}/V_{\Sigma}$ близко к единице, т. е. у силикагелей, обладающих большим объемом тонких пор. Кривые выхода фенола и соляной кислоты растут с повышением отношения $V_{ми}/V_{\Sigma}$. При более высоких температурах реакции кривые зависимости выхода продуктов от соотношения $V_{ми}/V_{\Sigma}$ имеют максимум. Наиболее активными оказались те силикагели, у которых наряду с большим объемом микропор имеется достаточное количество транспортных пор, служащих для подвода реагирующих веществ к внутренней поверхности и встречной диффузии продуктов реакции. С повышением температуры реакции этот максимум смещается в сторону более крупнопористых катализаторов.

Следует отметить, что повышение температуры реакции в присутствии крупнопористого силикагеля приводит к большему увеличению выхода фенола, чем в присутствии мелкопористого. Этот факт указывает на то, что с увеличением скорости реакции часть поверхности мелких пор становится недоступной для реагирующих веществ и наблюдается эффект диффузионного торможения. Следовательно, силикагель-катализатор должен удовлетворять иным

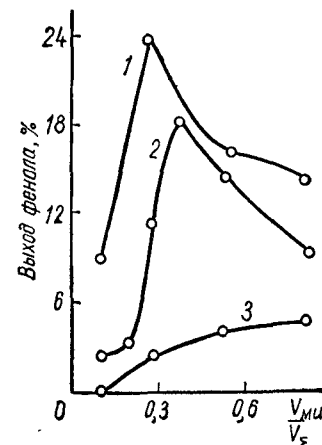


Рис. 50. Зависимость выхода фенола от структуры силикагелевого катализатора.

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

требованиям, чем силикагель-адсорбент, так как в отличие от последнего к его активной поверхности подводятся два или несколько реагирующих веществ и имеет место встречная диффузия продуктов реакции. В этом случае более высокая активность катализатора обеспечивается большой внутренней поверхностью при одновременно развитой системе переходных пор.

В тесной связи с характером пористой структуры силикагелей находится также избирательность каталитическо-

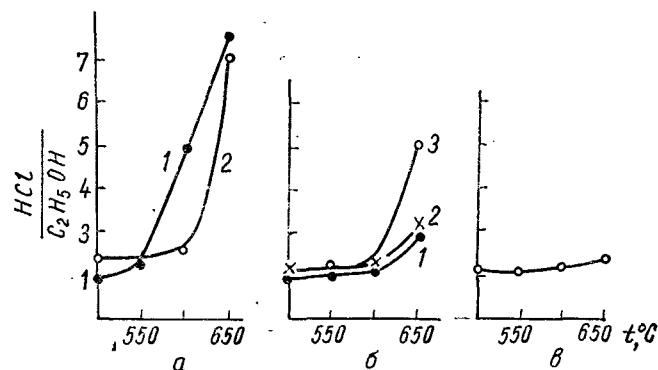


Рис. 51. Зависимость отношения выхода соляной кислоты и фенола от температуры на силикагелях:
а — мелкопористых С II (1), С III (2); б — среднепористых — С V (1), С — IV (2); в — крупнопористом С — IV (2).

го действия. Для реакции, протекающих на тонкопористых силикагелях, процент побочных процессов выше, чем для реакций, протекающих на крупнопористых. Этот факт хорошо согласуется с расчетами Борескова [356—358], из которых следует, что в глубине зерен катализатора концентрация продуктов реакции значительно выше, чем в газовом потоке, и поэтому в тонких порах продукты реакции могут испытывать в дальнейшем нежелательные превращения, как это имеет место в исследуемой нами реакции.

О побочных процессах реакции парофазного гидролиза хлорбензола можно судить, как уже указывалось, по превышению выхода соляной кислоты над выходом фенола. Как видно из рис. 51, наименьшей избирательностью обладают силикагели с наименьшим объемом переходных пор (С-II и С-III), наоборот, силикагели с большим объемом переходных пор обладают большой специфичностью (С-VI).

Наряду с геометрической структурой, химическая природа поверхности адсорбентов, высокодисперсных наполнителей, загустителей смазок в значительной степени определяет их свойства. Химическим модифицированием поверхности можно в значительной степени изменять адсорбционные и технологические свойства важнейших дисперсных систем.

В Институте физической химии АН УССР на протяжении многих лет ведутся систематические исследования влияния различных поверхностных соединений на адсорбционные и другие свойства кремнеземов.

Известно, что поверхность кремнеземов покрыта гидроксильными группами. Наличие этих групп на поверхности силикагеля, пористого стекла и некоторых непористых препаратов кремнезема в настоящее время подтверждено многочисленными экспериментальными данными. Адсорбционные и другие свойства кремнеземов зависят от количества и концентрации на их поверхности гидроксильных групп. Изменение химической природы поверхности кремнезема в результате термической дегидратации, регидратации или вследствие замещения гидроксильных на различные атомы или органические радикалы вызывает резкое изменение свойств кремнезема.

На поверхности кремнезема были проведены реакции: галоидирования, аминирования, присоединения органических радикалов при помощи магнийорганического синтеза, алкоксилирования, сульфирования, реакции с алкил- и арилхлорсиланами [359]. Синтезировано большое число различных химических модифицированных кремнеземов (табл. 46).

К ним относятся фторированные и хлорированные кремнеземы, этерифицированные со связью $—Si—O—C—$, кремнеземы с насыщенными радикалами со связью $Si—C$, кремнеземы, модифицированные радикалами с кислотными и

Таблица 46

Химические поверхностные соединения на кремнеземах

Модифицированные кремнеземы	Поверхностные соединения	Радикалы
I. Галонированные кремнеземы	Si-Hal	$-\text{F}, -\text{Cl}$
II. Этерифицированные кремнеземы	Si-OR	$-\text{OCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{OC}_3\text{H}_7, -\text{OC}_8\text{H}_{17}, \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
III. Кремнеземы, модифицированные насыщенными радикалами, образующими связь	Si-R Si-R_2 Si-R_3	$-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
IV. Кремнеземы, модифицированные радикалами с кислотными функциями	SiRSO_3H SiRCOOH SiRPO(OH)_3	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}, \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \parallel \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{(OH)}_2 \end{matrix}$
V. Кремнеземы, модифицированные радикалами с основными функциями	SiRNH_2 SiRNH SiRN	$-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2; -(\text{CH}_2)_4\text{NH}; (\text{CH}_2)_6\text{N}$
VI. Олефинокремнеземы	SiR_1	$-\text{CH}=\text{CH}_2; -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2;$ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2; \\ \diagup \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ $-\text{CH}_2=\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ \parallel O
VII. Гидридкремнеземы	Si-H	$-\text{H}; \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$

основными функциями, олефинокремнеземы, гидридполисилоксаны и др.

Модифицированные кремнеземы были исследованы адсорбционными методами, методами инфракрасной спектроскопии, ЭПР и др. О влиянии химического состояния поверхности минеральных сорбентов на адсорбционные свойства судили по изотермам сорбции паров воды, метилового спирта, бензола, гептана, азота, аргона, кислот и оснований. Избранные адсорбаты позволяют выявить отношение поверхности к разным видам адсорбционного взаимодействия.

В 1956 г. [360—362] впервые было установлено, что замена гидроксильных групп атомами фтора снижает адсорбцию не только веществ, адсорбирующихся, в основном, в результате электростатических взаимодействий (вода, метанол), но и гептана, адсорбция которого является результатом только дисперсионных сил.

Несколько позже авторы [363] показали, что влияние химического модифицирования поверхности силикагеля фтором сказывается также на изотермах адсорбции азота и аргона. Впоследствии такая же зависимость найдена для кремнезёмов, модифицированных различными органическими радикалами [364—366].

Характерные изобары адсорбции на модифицированных силикагелях с разной степенью замещения (Θ) гидроксильных групп на органические радикалы (метоксильные) представлены на рис. 52. По мере замещения поверхностных гидроксильных групп силикагеля органическими радикалами или фтором адсорбция паров как полярных, так и неполярных веществ уменьшается. Наиболее сильно это уменьшение выражено для паров метилового спирта, в меньшей мере для паров бензола и гептана и еще в мень-

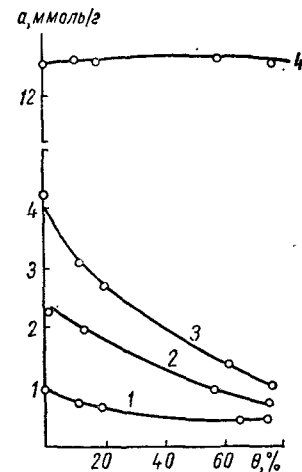


Рис. 52. Изобары сорбции на метоксильрованных силикагелях с разной степенью замещения гидроксильных групп:

- 1 — гептан при $P/P_s = 0,24$;
2 — бензол при $P/P_s = 0,18$;
3 — CH_3OH при $P/P_s = 0,2$;
4 — CH_3OH до $P/P_s = 1$.

органическими радикалами

шей степени для азота и аргона. Предельный сорбционный объем пор при этом практически не изменяется.

В связи с тем, что электронная *d*-оболочка кремния не заполнена, распределение электронной плотности в гидроксильных группах поверхности силикагеля таково, что в них отрицательный заряд сильно смещен к атому кислорода, а атом водорода частично протонизирован, образуя протонный кислотный центр [339—367]. Это обеспечивает специфическое взаимодействие поверхности кремнезема со связями или звеньями молекул, обладающих сосредоточенной на периферии электронной плотностью [339]. Поэтому естественно, что при частичном или полном замещении гидроксильных групп кремнезема атомами фтора или органическими радикалами, благодаря выключению из адсорбционного процесса всех или части гидроксильных групп, наблюдается уменьшение адсорбции веществ, у которых в адсорбционном взаимодействии играет роль донорно-акцепторная компонента.

Исследование при помощи ИК-спектроскопии адсорбции паров ацетонитрила, хлороформа и аммиака на частично фторированной поверхности силикагеля показало [368], что адсорбция этих веществ не приводит к каким-либо изменениям в полосе, соответствующей гидроксильным группам, связанной водородной связью с фтором. Полоса свободных гидроксильных групп при адсорбции изменяется так же, как и на обычных силикатных адсорбентах. Аналогичная картина наблюдалась и для фенилсиликагеля. При адсорбции указанных адсорбатов изменяется полоса только свободных гидроксильных групп, уменьшаясь по интенсивности. Следовательно, только свободные гидроксильные группы принимают участие в адсорбции полярных веществ. Для этих адсорбатов вклад дисперсионной компоненты в адсорбцию не имеет существенного значения.

В [369] показано, что при одной и той же степени замещения гидроксильных групп силикагеля фтором или органическими группами (метильными, этильными, пропильными и другими насыщенными радикалами) падение величин адсорбции полярных веществ не одинаково. Так, на фторированном силикагеле адсорбция метанола примерно в 30 раз меньше, чем на исходном гидроксильном образце, а на метилированном — в 1,4 раза (рис. 53). Такое изменение адсорбции связано с тем, что поглощение полярных веществ на модифицированном кремнеземе происходит

в основном на свободных, не возмущенных взаимодействием с окружением и неэкранированных гидроксильных группах. Роль дисперсионных сил в адсорбции этих веществ мала.

В случае фторированного силикагеля, как удалось установить методом ИК-спектроскопии, свободные гидроксильные группы на поверхности практически отсутствуют [368]. Это объясняется тем, что оставшиеся не замещенными

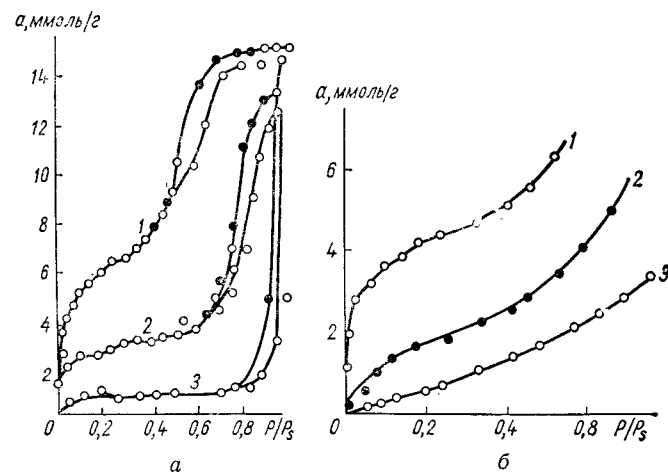


Рис. 53. Изотермы сорбции паров метилового спирта на а) исходном (1), фенилированном (2) и фторированном (3) силикагелях; б) исходном (1), метильном (2) и этильном (3) силикагелях.

на фтор гидроксильные группы возмущены вследствие образования водородной связи $\text{OH}\dots\text{F}$. Адсорбция воды и метанола на частично фторированной поверхности силикагеля значительно меньше, чем на метилированной, где не замещенные метильными радикалами гидроксильные группы остаются свободными и являются центрами адсорбции полярных веществ.

Анализ причин, вызывающих уменьшение адсорбционной активности модифицированных силикагелей по парам веществ, адсорбирующихся за счет дисперсионных сил, был дан в работах [370, 371]. В них проведен оценочный расчет констант дисперсионного взаимодействия модифицированных поверхностей с молекулами адсорбата.

В [370] это сделано для взаимодействия фторированной и метилированной поверхностей силикагеля с молекулами азота, циклогексана, бензола, а в [371] — для взаимодействия ароматических молекул с поверхностью кремнезема, модифицированной триметилсилильными группами. Эти расчеты привели к заключению, что причиной резкого уменьшения адсорбции углеводородов и других неполярных молекул на модифицированных поверхностях является сильное ослабление потенциала дисперсионных сил притяжения. Это ослабление вызвано отодвиганием молекул адсорбата от кремнеземного остова для метилированных силикагелей и малым значением констант дисперсионного взаимодействия для фторированных кремнезёмов.

Представляло интерес изучить зависимость адсорбционных свойств модифицированных силикагелей от природы органического радикала. Проведено [372] модифицирование силикагелей при помощи органохлорсиланов, содержащих радикалы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и др. В модифицированные силикагели внедрено примерно одинаковое количество (*ммоль/г*) органосилильного радикала. Показано, что чем больше ван-дерваальсов радиус радикала, т. е. чем больше расстояние молекул адсорбата от кремнеземного остова, тем ниже адсорбционная способность модифицированного силикагеля (см. рис. 53).

Таким образом, химическое модифицирование поверхности силикагелей фтором или органическими радикалами приводит к резкому уменьшению адсорбции не только полярных веществ, но и неполярных углеводородов. Поэтому такие модифицированные кремнеземы не представляют интереса как адсорбенты, а могут быть с успехом применены как наполнители полимерных материалов, в газоадсорбционной хроматографии, загустители смазок и в случае наличия на их поверхности функциональных групп — как ненабухающие ионообменники.

В связи с этим важно было получить такой силикагель, на поверхности которого вместо гидроксильных групп находились бы атомы, неспособные к образованию водородных связей, обладающие высокой полярностью и по размерам не превышающие размеров гидроксильной группы. Такая замена сделала бы поверхность кремнезема гидрофобной, без существенного снижения адсорбционных свойств по парам веществ, адсорбирующихся по дисперсионному механизму. Этим требованиям отвечает син-

тезированный Слиняковой, Неймарком, Будкевичем гидрофобный водородно-кремнеземистый адсорбент (ксерогель гидридполисилоксана), на поверхности которого вместо гидроксильных групп находятся меньшие по размерам атомы водорода, связанные с атомами кремния и неспособные к образованию водородных связей [373].

Адсорбция паров воды на ксерогеле гидридполисилоксана во всем интервале относительных давлений практически не происходит (рис. 54). Даже при $P/P_s = 1$ на поверхности геля гидридполисилоксана не образуется плотного монослоя воды, что ведет к полному отсутствию капиллярной конденсации. Между тем такой адсорбент является весьма органиophilным, и его адсорбционная активность по парам углеводородов не ниже, чем на гидроксильрованном силикагеле (кривая 2, рис. 54).

Поверхность гидридполисилоксана обладает хорошими восстановительными свойствами [374]. На этой поверхности очень хорошо восстанавливается, даже из сильно кислых растворов, палладий, платина, серебро, ртуть. Никель, свинец и медь могут восстанавливаться из растворов их солей при определенном значении pH раствора. Покрытие поверхности адсорбента различными металлами в виде металлического монослоя представляет значительный интерес для получения катализаторов.

До недавнего времени считали, что химическая природа поверхности адсорбента для физической ван-дерваальсовой адсорбции не существенна и величина адсорбции данного вещества на единицу поверхности любого адсорбента является одной и той же. Поэтому при расчете удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Теллера пользовались табличными данными величин молекулярных площадей без учета расположения и природы адсорбционных

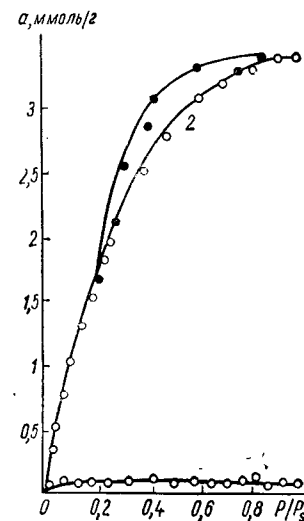


Рис. 54. Изотермы сорбции паров воды (1) и гексана (2) на поверхности геля гидридполисилоксана.

центров. Однако, как было установлено в [359—366, 375—381] на основании анализа большого экспериментального материала, химическое модифицирование поверхности влияет на все виды адсорбционного взаимодействия, в том числе и на дисперсионное.

Уменьшение адсорбции азота, криптона и других адсорбатов на единицу поверхности модифицированных адсорбентов [363, 339] указывает, что принятое ранее при расчете удельных поверхностей адсорбентов допущение о постоянстве молекулярных площадок адсорбата является неверным. На таких адсорбентах не размеры молекулы адсорбата определяют величину молекулярной площадки, а топография самой химической поверхности адсорбента становится определяющим фактором. Молекулярные площадки существенно возрастают по мере замещения ОН-групп на атомы фтора или органические радикалы. Так как удельная поверхность $S = Na_m \omega_0$ при модифицировании мало изменяется, а адсорбция a_m , соответствующая покрытию мономолекулярным слоем, уменьшается, то формальным следствием этого является резкое возрастание молекулярных площадок ω_0 адсорбата. Следовательно, можно говорить лишь о формальном применении уравнения изотермы адсорбции БЭТ для модифицированных адсорбентов. Определение удельной поверхности модифицированных адсорбентов методом БЭТ, даже по адсорбции азота или благородных газов, не является надежным из-за незнания величин молекулярных площадок, которые зависят от природы поверхности.

Согласно Киселеву [382], ослабление специфичности взаимодействия полярных веществ химически модифицированными кремнеземами объясняется уменьшением числа гидроксильных групп на их поверхности. Резкое ослабление неспецифического взаимодействия при адсорбции аполлярных веществ вызвано, по его мнению, отодвиганием адсорбирующихся молекул от кремнеземного остова. При этом мерой вклада специфических взаимодействий в общую энергию взаимодействия служит разность между теплотой адсорбции на специфическом адсорбенте и теплотой адсорбции этих же молекул на неспецифическом адсорбенте [383].

Для прямого экспериментального исследования взаимодействий молекул различного строения с определенными функциональными группами поверхности были синтезированы [373, 384—393] аминоорганокремнеземы, карбоксил-

сульфогидрид, олефиноорганокремнеземы и изучены их адсорбционные и другие физико-химические свойства. Такие поверхности с фиксированными функциональными группами, концентрацию которых можно менять в известных пределах, представляют значительный интерес для специфической адсорбции.

Показано [394, 386, 387], что на аминоорганокремнеземах адсорбция веществ, у которых в адсорбционном взаи-

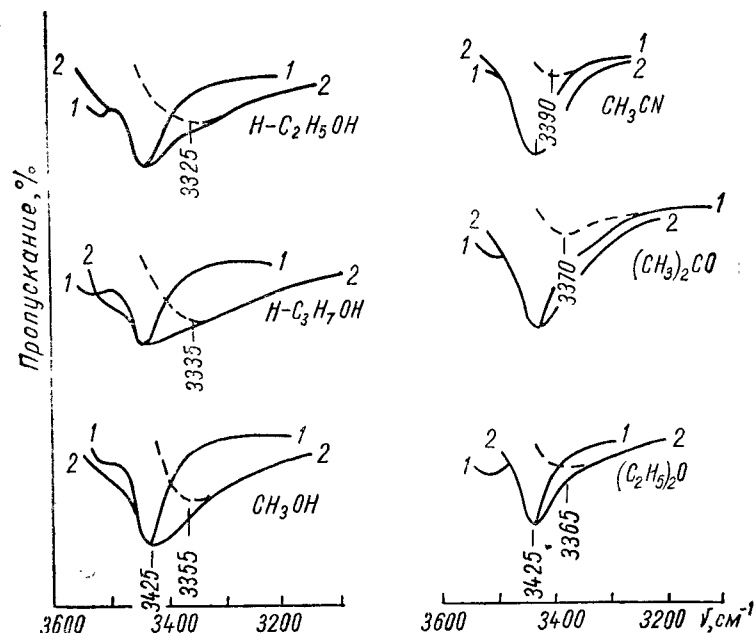


Рис. 55. ИК-спектры поглощения полярных адсорбатов, поглощенных на аминоорганосиле:

1 — исходный образец; 2 — после адсорбции паров адсорбата; пунктирные кривые получены графическим вычислением полуширины полос 1 и 2.

модействии с поверхностью играют существенную роль дисперсионные силы, значительно меньше, чем на исходных силикагелях. Это объясняется так же, как и для силикагелей, модифицированных насыщенными радикалами, отодвиганием молекул этих адсорбентов от кремнеземного остова в результате замены гидроксильных группами. При исследовании методом ИК-спектроскопии взаимодействия невозмущенных

поверхностных аминогрупп на кремнеземе с полярными молекулами алифатических спиртов, диэтилового эфира и ацетонитрила наблюдалось уширение полосы поглощения валентных колебаний N—H (рис. 55). Это уширение является одним из спектральных проявлений образовавшейся водородной связи между молекулами адсорбата и поверхностными аминогруппами.

Величина смещения полосы в длинноволновую часть спектра $\Delta\nu_{N-H}$ зависит от природы алифатического спирта

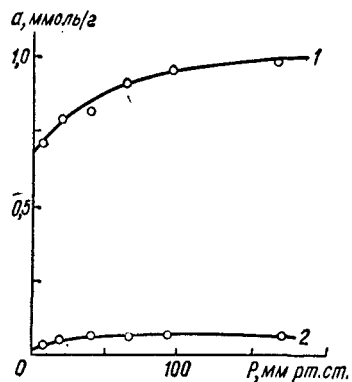


Рис. 56. Изотермы сорбции углекислого газа на исходном кремнеземе (2) и аминокремнеземе (1).

и увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. Следует отметить, что величина $\Delta\nu_{N-H}$ сравнительно слабо зависит от степени заполнения поверхности при адсорбции спиртов. Найдена линейная зависимость между потенциалом ионизации спиртов и величинами смещения $\Delta\nu_{N-H}$ [387]. При адсорбции диэтилового эфира и ацетона смещение меньше, чем в случае спиртов. Для ацетонитрила смещение полосы наименьшее, что хорошо коррелируется с довольно высоким значением потенциала ионизации для этого адсорбата.

Однако следует учесть, что способность NH_2 -групп к образованию водородной связи намного меньше, чем OH-групп. Об этом говорят величины смещения полосы поглощения при адсорбции ацетона и диэтилового эфира, которые на порядок выше [394].

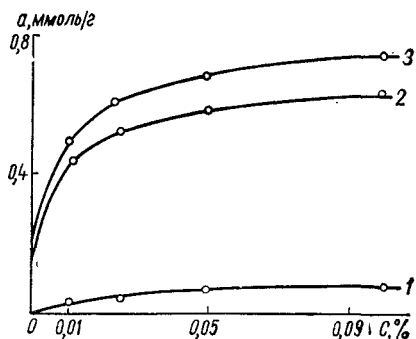


Рис. 57. Изотермы сорбции метакриловой кислоты из водных растворов на аминокремнеземах. На исходном кремнеземе (1), на образцах с СОЕ — 0,4 ммоль/г (2) и СОЕ — 0,7 ммоль/г (3). СОЕ — статическая обменная емкость.

Представляет интерес изучение адсорбции на аминокремнеземах веществ кислого характера. Показано [388], что аминокремнеземы проявляют большую адсорбционную активность к углекислому газу и кислотам (рис. 56—58). Значительное возрастание величины адсорбции в начальных участках изотерм сорбции свидетельствует об интенсивном взаимодействии адсорбат — адсорбент.

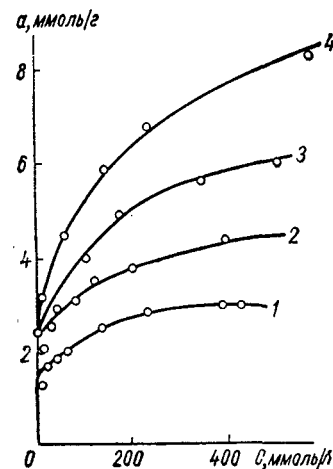


Рис. 58. Изотермы сорбции уксусной кислоты из растворов в CCl_4 на исходном и модифицированном силикагелях: 1 — исходный силикагель; 2 — 1,75 мэкв/г $C_2H_5NH_2$; 3 — 1,5 мэкв/г $(C_2H_5)_2N$; 4 — 3,3 мэкв/г $C_2H_5NH_2$ групп.

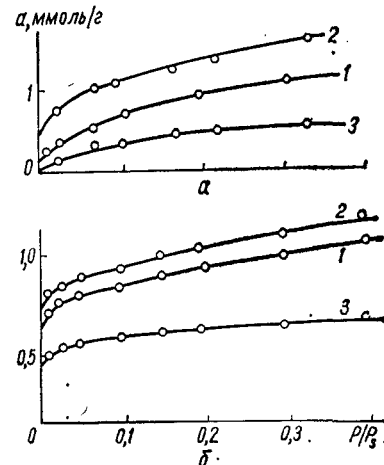


Рис. 59. Изотермы сорбции паров метанола (а) и диэтиламина (б) образцами аэросила:

1 — исходный; 2 — сульфозаэросил; 3 — бензилаэросил.

При адсорбции хлористого водорода и уксусной кислоты в спектрах появляются новые непрерывные полосы поглощения. Спектральная картина восстанавливается лишь после тренировки образцов в вакууме при $250^\circ C$. Образующиеся новые полосы при адсорбции кислот на аминокремнеземах свидетельствуют об образовании солей типа: $NH_3^+ \dots Cl^-$ и $NH_3^+ \dots CH_3COO^-$. Следовательно, сильные специфические взаимодействия перейдут в хемосорбцию.

Исследована [384, 395, 396] адсорбция молекул различной электронной структуры на кремнеземах, поверхность которых покрыта сульфо- и карбоксильными группами. Бензол и гептан адсорбируются на поверхности таких ад-

сорбентов хуже, чем на исходной. Однако адсорбция по отношению к метанолу и диэтиламину существенно увеличивается (рис. 59). Это объясняется тем, что сульфогруппа по способности хемосорбировать метиловый спирт и диэтиламин намного активнее, чем гидроксил.

То же можно сказать и о карбоксилпроизводных кремнезема. Изотермы адсорбции паров метанола, диэтиламина и пиридина на этих адсорбентах лежат выше, чем на исходном гидроксильном кремнеземе. Обнаружен необратимый гистерезис адсорбции, что указывает на интенсивное взаимодействие молекул указанных веществ с поверхностными карбоксильными группами органокремнеземов. Значительная хемосорбция пиридина и диэтиламина, вероятно, объясняется образованием соответствующих химических соединений. Молекулы метанола, по-видимому, удерживаются поверхностными карбоксильными группами за счет водородных связей и, возможно, за счет образования поверхностных эфиров.

Таким образом, модифицирование поверхности кремнеземов органическими радикалами с четко выраженными основными или кислотными свойствами приводит к получению специфических адсорбентов, избирательно поглощающих вещества кислого или основного характера, для которых такие радикалы являются активными центрами адсорбции. Характер адсорбционных свойств модифицированных кремнеземов с функциональными группами определяется как размерами радикалов, так и его химическими свойствами.

Показано [397], что взаимодействие с нитрильной поверхностью увеличивается при переходе от молекул, способных только к неспецифическому взаимодействию, к молекулам, способным к специфическому взаимодействию. Сильнее всего адсорбируются спирты, нитрилы и нитросоединения, обладающие очень большими дипольными моментами.

Представляют интерес кремнеземы, поверхность которых покрыта олефиновыми группами. Исследованы [391—393] метилвинильные, метилаллилльные, винильные, метакрилатные, стирильные кремнеземы. Изучены изотермы сорбции паров метанола, бензола, гептана. Увеличение степени замещения ОН-групп силикагелей органическими радикалами с ненасыщенными связями приводит к уменьшению адсорбционной способности модифицированных си-

ликагелей. Однако адсорбция метанола и бензола на олефинокремнеземах выше, чем на кремнеземах, покрытых насыщенными органическими радикалами такой же величины.

Наблюдается некоторая специфичность в адсорбции на поверхности олефиноорганокремнеземов метилметакрилата и винилацетата. Изучение адсорбции последних при помощи ИК-спектроскопии показало, что в этом случае образуются ассоциаты за счет взаимодействия π -связей поверхностных олефиновых групп с адсорбирующимися молекулами, содержащими двойные связи.

Гидридная поверхность не является строго неполярной. Атомы водорода несут некоторый отрицательный заряд. Как известно, кислород силиксановой связи обладает слабыми электронодонорными свойствами. Однако в зависимости от того, с какими другими атомами связан кремний, полярность силоксановой связи может быть разной. Оче-

видно, она будет не одинакова для связей $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—OH} \\ | \end{array}$

и $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—H} \\ | \end{array}$. Этим, вероятно, объясняется то, что на

поверхности гидридполисилоксана [398] лучше адсорбируются молекулы ароматических соединений с полярными группами (фенол, нитробензол), чем молекулы бензола. Потенциальными центрами, ответственными за специфическое взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью гидридполисилоксана, вероятно, могут быть атомы кремния силоксановой связи с вакантными $3d$ -орбиталями [399—401]. Табл. 47 характеризует влияние природы поверхности на адсорбцию молекул разной электронной структуры.

По классификации Киселева [382], рассмотренные нами химически модифицированные адсорбенты можно отнести к двум группам. К первой принадлежат силикагели с химически насыщенной поверхностью — модифицированные фтором, алкильными и алифатическими группами. Поверхность таких адсорбентов неспецифически взаимодействует не только с молекулами, имеющими π -связи (ароматические углеводороды, азот, ненасыщенные углеводороды), но и с молекулами, имеющими свободные электронные пары (вода, спирты, эфиры и др.). Так как доля дисперсионной компоненты взаимодействия в адсорбции полярных молекул

Таблица 47

Характер взаимодействия молекул разной электронной структуры с модифицированной поверхностью кремнезема

Группы или атомы на поверхности кремнезема	Адсорбция молекул		Полярные молекулы (вода, спирты, аммиак и др.)
	с σ -связями или со сферическими симметричными оболочками (насыщенные углеводороды, благородные газы)	с π -связями и свободными электронными парами (ароматические углеводороды, азот, ненасыщенные углеводороды)	
Атомы фтора	Неспецифическое взаимодействие, определяющееся в основном дисперсионными силами. Адсорбция всех адсорбатов ниже, чем на гидроксильной поверхности вследствие малых значений констант дисперсионного взаимодействия.		
Алкильные радикалы — метильные, этильные, пропильные и др.	Неспецифическое взаимодействие, определяющееся в основном дисперсионными силами. Адсорбция всех адсорбатов ниже, чем на гидроксильной поверхности, вследствие больших расстояний молекул адсорбата от кремнеземного остова.		
Аминогруппы	Неспецифическое взаимодействие	Специфическое + неспецифическое взаимодействие	Очень слабое неспецифическое и сильное специфическое взаимодействия, переходящее в хемосорбцию
Сульфо- и карбоксильные группы	Неспецифическое взаимодействие	Специфическое + неспецифическое взаимодействия	Очень слабое неспецифическое и сильное специфическое по отношению к основаниям, переходящее в хемосорбцию
Нитрильные группы	Неспецифическое взаимодействие	Специфическое + неспецифическое взаимодействия	Слабое неспецифическое и очень сильное специфическое, особенно к нитрилам и нитросоединениям
Алкенильные группы $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-$	Неспецифическое взаимодействие	Неспецифическое взаимодействие по отношению к метилметакрилату и специфическое к винилацетату с образованием ассоциатов	Слабые неспецифическое и специфическое взаимодействия
Водородные атомы	Неспецифическое взаимодействие	Неспецифическое взаимодействие (по отношению к фенолу и нитробензолу слабоспецифическое взаимодействие)	Неспецифическое взаимодействие

мала, то все они на таких поверхностях адсорбируются плохо. В связи с тем что органические радикалы отодвигают молекулы адсорбата от силоксановых групп кремнезема, являющихся основными центрами дисперсионного взаимодействия, то адсорбция молекул, адсорбирующихся только по дисперсионному механизму, на таких поверхностях также меньше, чем на гидроксильной поверхности. Ко второй группе адсорбентов со специфической поверхностью, несущей положительные или отрицательные заряды, могут быть отнесены карбоксил-, сульфо- и нитро-органокремнезема. Для таких адсорбентов адсорбция увеличивается от молекул, способных только к неспецифическому взаимодействию, к молекулам с π -связями и далее к молекулам, имеющим функциональные группы.

Промежуточное положение между этими двумя группами занимают олефиноорганокремнезема и гидридполисилоксаны. Они проявляют слабое специфическое взаимодействие.

Особенно перспективны модифицированные кремнезема, имеющие в радикале функциональные группы, как наполнители полимерных материалов.

Одним из перспективных путей изменения прочностных свойств полимеров является их совмещение с высокодисперсными твердыми телами — наполнителями. Структурирующее действие наполнителей используется в производстве резин, пластических масс и других материалов для улучшения их механических свойств. Процессы структурообразования в таких наполненных полимерах определяются природой поверхности наполнителя. Путем химического модифицирования наполнителей можно управлять процессами структурообразования.

Наличие функциональных групп на поверхности наполнителя приводит к дополнительной химической сшивке полимер-наполнитель, благодаря осуществлению химического взаимодействия функциональной группы наполнителя с функциональной группой макромолекулы полимера [179, 391, 394, 402].

Так, при введении в метилметакрилат при его полимеризации олефинокремнезема механические свойства полиметилметакрилата резко улучшаются (табл. 48). Это обусловлено дополнительным структурированием полимера за счет реакций по двойным связям поверхностных групп наполнителя и макроцепей полимера.

Таблица 48

Физико-механические характеристики наполненных полимерных систем

Наполнитель	Наполнение, %	Макротвердость	Предел на изгиб, $кг/см^2$	Водопоглощение через 24 ч
I. Полиметилметакрилат — олефинопроизводные кремнеземы				
Аэросил	5	25,5	578	0,4
Метилвинилаэросил	5	42,0	796	0,28
Аэросил	10	24,0	460	0,5
Метилвинилаэросил	10	32,0	601	0,28
Метилметакрилатаэросил	10	29	639	0,4

Наполнитель (белая сажа)	Модуль при удлинении, $кг/см^2$					Сопротивление разрыву, $кг/см^2$	Равновесный модуль, $кг/см^2$	Концентрация поперечных связей, $10^{-20} 1/см^3$
	100%	300%	400%	500%	600%			
II. Карбоксилсодержащий каучук — винил и виниламинокремнеземы Время вулканизации — 30 мин, наполнение — 50%								
А	27	57	72	89	107	127	9,5	0,683
А с аминогруппой	37	88	105	126	150	163	15,0	1,023
А с винили аминогруппами	40	90	115	133	154	197	—	—

Наполнитель (белая сажа)	Наполнение, %	Модуль при удлинении, $кг/см^2$				Сопротивление разрыву, $кг/см^2$	Остаточные сопротивление, %
		100%	200%	300%	400%		
III. Винилпиридиновый каучук (СКМВП-15) — карбоксилорганокремнезема							
У-333	30	17	31	41	57	61	8
У с СООН-группой	30	33	51	65	79	82	12
У-333	60	23	38	51	70	79	10
У с СООН-группой	60	43	63	76	88	92	20

Так как в макроцепи карбоксилсодержащего каучука (СКС-30-1) кроме кислых карбоксильных групп имеются еще и ненасыщенные двойные связи, то наиболее эффективным наполнителем для такого полимера будет органо-кремнезем, имеющий на своей поверхности как олефиновые, так и аминогруппы. Такие олефиноорганокремнеземы были получены последовательным модифицированием поверхности SiO_2 при помощи олефино- и аминоорганопроизводных веществ.

При совмещении полученного олефиноаминоорганокремнезема с карбоксилсодержащим полимером протекают соответствующие химические взаимодействия амино- и олефиновых групп наполнителя с карбоксильными и олефиновыми группами полимера, что приводит к более сильному структурированию и усилению системы. Резко улучшаются физико-механические характеристики резин, на основе карбоксилсодержащего каучука, наполненных винильной и виниламинопроизводной белой сажей.

Как видно из табл. 52, динамические модули при различных удлинениях, предел прочности при растяжении, равновесные модули, концентрации поперечных швов резины, наполненной модифицированным кремнеземом, значительно выше соответствующих величин для резины, наполненной немодифицированной белой сажей.

Наполнение винилпиридинового каучука (СКМВП-15), у которого в макроцепи имеются основные группы, карбоксилорганокремнеземами приводит к заметному усилению резины, что также является результатом химического взаимодействия карбоксильных групп наполнителя с основными пиридиновыми группами макромолекул каучука с образованием поперечных химических связей.

Еще большего усиления каучука можно достигнуть при действии на систему полимер — наполнитель ионизирующего излучения. Так, при действии γ -излучения Co^{60} на двухкомпонентную систему СКС-30-олефинокремнезем физико-механические показатели еще более возрастают. Например, при продолжительности облучения 100 ч модуль при 100% удлинении каучука, наполненного винилорганокремнеземом, достигает $80 кг/см^2$, между тем без облучения этот модуль равен $50 кг/см^2$. Вероятно, в результате облучения происходит радикализация олефиноорганокремнезема из-за разрыва химических связей в органических группах модифицированных кремнеземистых наполнителей. Такие ра-

дикалы, рекомбинируя с макрорадикалами полимерных цепей в процессе облучения, могут вызвать дополнительную сшивку, а следовательно, и дополнительное усиление наполненных полимерных систем.

Исследование спектра ЭПР γ -облученных олефинокремнеземов (фенил-, аллил- и винилорганокремнеземы) показало наличие свободных радикалов, связанных с поверхностью

кремнезема связью $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—C—} \\ | \end{array}$. Такие радикализованные

олефиноорганокремнеземы могут быть инициаторами радикальных реакций. В связи с этим совмещение олефинокремнеземов с мономерами в процессе радиационной полимеризации приводит к дополнительной сшивке наполненных полимерных систем [392—393].

Таким образом, приведенные данные показывают, что путем химического модифицирования поверхности можно резко улучшить химические и физические свойства высокодисперсных тел — адсорбентов, наполнителей полимерных материалов, загустителей смазок, носителей жидких и твердых фаз для газовой хроматографии и др. Заменой гидроксильных групп кремнезема органическими радикалами с определенными функциональными группами можно придать кремнезему специфические адсорбционные и ионообменные свойства. Метод химического модифицирования поверхности наполнителя кремнеземов позволяет также в широких пределах изменять физико-химические свойства наполненных ими полимерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно современным представлениям [46, 78, 90, 403] скелет силикагеля образован сферическими частицами, слипшимися в местах контактов. Размер глобул определяет величину удельной поверхности, плотность их упаковки, объем и радиус пор. Поэтому для регулирования текстуры силикагеля необходимо уметь управлять размером глобул и их упаковкой.

Изменение удельной поверхности силикагеля можно осуществлять, варьируя размеры частиц на стадии золя и гидрогеля. С практической точки зрения наиболее удобно получать частицы заданного размера изменением условий обработки гидрогеля.

Известно, что образование геля не заканчивается застудневанием, а продолжается длительное время, в течение которого происходят изменения, связанные с увеличением размера частиц и непрерывно продолжающимся уплотнением пространственного каркаса. Скорость этих процессов зависит от факторов, определяющих поликонденсацию кремневой кислоты или растворимость дисперсной фазы — кремнезема.

Рост частиц в условиях более или менее выраженной растворимости дисперсной фазы в дисперсионной среде осуществляется за счет растворения мелких частиц и пересадки перешедшего в раствор кремнезема на поверхность более крупных частиц. При старении гидрогеля в обычных условиях такой процесс протекает очень медленно. Влияя на растворимость дисперсной фазы путем изменения характера дисперсионной среды или температуры, можно управлять скоростью роста частиц и таким образом получать частицы заданного размера.

К факторам, препятствующим росту частиц (задерживающих старение), относятся кислая среда при образовании и отмывке геля от солей (рН 2—3) или замена интермицеллярной воды органической жидкостью. Причиной стабилизации в этих случаях является замедленный процесс

поликонденсации кремниевой кислоты [72] и минимальная растворимость кремнезема [143]. Полученные в таких условиях силикагели обладают наиболее развитой удельной поверхностью (наименьшим размером частиц).

Росту глобул (уменьшению удельной поверхности) способствуют факторы, ускоряющие поликонденсацию кремниевой кислоты или повышающие растворимость кремнезема:

1. Увеличение рН среды при осаждении гидрогеля, его созревании и отмывке от солей в одну и другую стороны от рН 2 [404]. В кислой среде процесс ускоряется в присутствии ионов фтора [144].

2. Повышение температуры созревания гидрогеля, его старения, отмывки от солей и обезвоживания [404].

3. Пропитка геля перед сушкой растворами минеральных кислот [123], аммиаком, сульфатами аммония и натрия [40, 47].

4. Старение гидрогеля при гидротермальной обработке в автоклаве. Ускорение процесса достигается повышением температуры автоклавирования, увеличением рН дисперсионной среды и растворенными в воде солями [147, 170—175]. При этом по каталитическому эффекту анионы солей располагаются в порядке: $F^- > SO_4^{2-} > Cl^-$.

В перечисленных случаях увеличение размера частиц (уменьшение удельной поверхности) сопровождается уменьшением плотности их упаковки (увеличение объема и радиуса пор).

Широко распространенный путь изменения объема пор силикагеля основан на изменении капиллярного давления интермицеллярной жидкости при сушке геля. Это достигается заменой воды в гидрогеле на органические жидкости [184]. Изменения в пористой структуре силикагеля определяются различиями в поверхностном натяжении этих жидкостей [184] и степени интенсивности взаимодействия их со скелетом геля [150, 166, 185, 193]. Границы изменения объема пор в этом случае зависят от предыстории гидрогеля (рН осаждения и отмывки от солей, возраста и др. [139]). Влиять на стяжение геля при сушке можно также изменением степени вытеснения воды органической жидкостью; чем выше степень вытеснения воды, тем больше объем и радиус пор силикагеля [184].

Предварительная дегидратация гидрогеля перед заменой воды на органическую жидкость приводит к образова-

нию бидисперсной структуры. При этом объем пор и величина удельной поверхности зависят от степени дегидратации гидрогеля.

Для получения крупнопористых силикагелей, сохраняющих структуру исходных гидро-, алкогелей, используют метод сублимирования в вакууме замороженной интермицеллярной жидкости [259]. В основе этого метода лежит идея об устранении действия менисков жидкости, стягивающих частицы геля при обычной сушке. Такая же идея положена в основу получения аэрогеля [42].

Одним из путей регулировки пористости силикагеля — механическая обработка гидрогеля, позволяющая варьировать содержание воды в гидрогеле перед сушкой [12]. Увеличение содержания воды в пасте обуславливает возрастание объема пор.

Изменение пористой структуры силикагелей можно также осуществить изменением размера частиц золя [217, 218]. Для этого в качестве исходного сырья используют концентрированные золи кремниевой кислоты.

Перечисленные пути регулировки пористой структуры силикагеля позволяют изменить удельную поверхность при одновременном изменении пористости или получать адсорбенты с одинаковой удельной поверхностью, но разными объемом и радиусом пор. Наконец, комбинируя целенаправленно эти методы, можно синтезировать силикагели, характеризующиеся одинаковым объемом пор, но отличающиеся величинами их удельной поверхности.

Следовательно, проблема формирования силикагелей с заданной пористой структурой в основном решена. Однако, применяя указанные способы регулировки структуры, не всегда можно получить силикагель с достаточно высокими прочностными свойствами, что ограничивает области и условия его применения.

Увеличения механической прочности зерен можно достичь измельчением готовых зеренных адсорбентов с последующим формированием их в гранулы с помощью связующих [244—247].

Представляют интерес способы получения кремнеземистых адсорбентов методом «молекулярного наслаивания» [403] и обработкой различными солями [404].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники, 2-е изд. ОНТИ, 1935.
2. Алексеевский Е. В. Общий курс химии защиты, ч. I. ОНТИ Химтеорет., Л., 1935.
3. Никитин С. Н. Силикагель и его применение в черной металлургии. Металлургиздат, М., 1941.
4. Hubbard S. S. Encyclopedia of chemical technology, New York, 1954, 12, 345—360.
5. Mantell G. L. Adsorption, 2-nd. ed., N. Y., L., 1951.
6. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А.—Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 100.
7. Михайлова Е. А., Казанский Б. А. Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, 1952, 155.
8. Казанский Б. А. и др.—Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 278.
9. Казанский Б. А. и др.—Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 465.
10. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, М., 1955, 364.
11. Фрейдлин Л. Х. Успехи химии, 1954, 23, 581.
12. Дзисько В. А. Рациональные основы приготовления некоторых окисных катализаторов. Доклад по опубликованным работам, Новосибирск, 1965.
13. Каталитические свойства веществ. Под редакцией В. А. Ройтера. «Наука думка», К., 1968.
14. Беркман С., Морелл Д., Эглофф Г. Катализ в неорганической и органической химии, книга вторая. Госоптехиздат, М.—Л., 1949.
15. Грнссбах Р. Теория и практика ионного обмена. ИЛ, М., 1963.
16. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. «Наука», М., 1967.
17. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.—ЖФХ, 1949, 23, 595.
18. Фрейдлин Л. Х., Неймарк И. Е., Фридман Т. А., Шейнфайн Р. Ю., Хацет Ф. И.—Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 521; Изв. АН СССР, 1951, 86.
19. Боресков Г. К., Дзисько В. А.—ЖФХ, 1950, 24, 1135.
20. Неймарк И. Е.—Усп. химии, 1956, 25, 748; Изв. Болг. Акад. наук, 1, 4, 45, 1968.
21. Th. Graham—Phil. Trans., 1961, 151, 183.
22. Van Bemmelen J. M.—Z. anorg. allg. Chem., 1897, 13, 233.
23. Zsigmondy R.—Z. anorg. allg. Chem., 1911, 71, 356.
24. Bachmann W.—Z. anorg. allg. Chem., 1913, 79, 202.
25. Anderson J. S.—Z. Phys. Chem., 1914, 88, 191.
26. Van Bemmelen J. M.—Z. anorg. allg. Chem., 1908, 59, 225.
27. Van Bemmelen J. M.—Z. anorg. allg. Chem., 1909, 62, 1.
28. Zsigmondy R., Bachmann W. u. Stevenson K.—Z. anorg. allg. Chem., 1912, 75, 189.
29. Patrick W. A., McGawack J.—J. Amer. Chem. Soc., 1920, 32, 946; W. A. Patrick a. Optycke, ibid., 1925, 29, 601; W. A. Patrick a. W. P. Eberman, ibid., 1925, 29, 220.
30. Fells H. A. a. Firths J. B.—J. Phys. Chem., 1925, 29, 241.
31. Holmes H. N. a. Anderson J. A.—Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 280.
32. Holmes H. N., Sullivan R. W. a. Metcalf N. W.—Ind. Eng. Chem., 1926, 18, 386; H. N. Holmes a. A. L. Elder.—J. Phys. Chem., 1931, 35, 82.
33. Окатов А. Б.—ЖПХ, 1929, 2, 21; Коллоидная кремнекислота и ее адсорбционные свойства, Л., Изд-во Военно-технической Академии РККА, 1928.
34. Хармадарьян М. О., Копелевич Е. Л.—Журн. хим. пром., 1930, 7, 1484.
35. Хармадарьян М. О., Копелевич Е. А.—Укр. хим. журн., 1933, 8, книга 1, 32.
36. Хармадарьян М. О., Марков В. К.—Укр. хим. журн., 8, 1933, книга 1, 1.
37. Хармадарьян М. О., Марков В. К.—ЖФХ, 1934, 5, 165.
38. Хармадарьян М. О., Копелевич Е. П.—ЖФХ, 1935, 6, вып. 10, 1425.
39. Марков В. К., Нагорная Н. А.—ЖПХ, 1937, 10, 853.
40. Поляков М. В.—Ж. физ. химии, 1931, 2, 799.
41. Поляков М. В., Кулешина Л. П., Неймарк И. Е.—ЖФХ, 1937, 10, 100; Поляков М. В., Стадник П. М., Парницкий М. В.—ЖФХ, 1938, 4, 454.
42. Kistler S. S.—J. Phys. Chem., 1932, 36, 52.
43. Веселовский В. С., Селяев И. А.—ЖФХ, 1935, 6, 1171.
44. Неймарк И. Е., Хацет Ф. И.—Коллоидн. журн., 1947, 9, 289.
45. Брунс Б. Н., Костина Е. А.—ЖПХ, 1935, 8, 1004.
46. Plank C. J. a. L. C. Drake—J. Coll. Sci., 1947, 2, 399.
47. Боресков Г. К. и др.—ЖФХ, 1948, 22, 603.
48. Ebler E. u. Tellner L.—Ber., 1911, 44, 1915.
49. Brintzinger U. u. Tromer V.—Z. anorg. allg. Chem., 1929, 181, 237.
50. Брунс Б. П., Шатуновская Е. Г.—Журн. хим. пром., 1932, 34.
51. Kargin V. A. a. Rabinovitch A. J.—Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 284.
52. Байбаев А. И., Каргин В. А.—ЖФХ, 1936, 6, 13.
53. Grimaux E. S. r., 1884, 98, 1434.
54. Brintzinger H. W.—Z. anorg. Chem., 1931, 195, 49.
55. Kroger M.—Koll. Z., 1932, 30, 16.
56. Treadwell W. D.—Trans. Faraday. Soc., 1935, 31, 297.
57. Treadwell W. D. u. Kong W.—Helv. Chim. Acta, 1933, 16, 468.
58. Ryznar J. W.—Ind. Eng. Chem., 1944, 38, 281.
59. Hazel F.—J. Phys. a. Coll. Chem., 1947, 51, 45.
60. Alexander J. B.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2887.
61. Karas F. a. Pelikan J. Chemicky Pramysl, 1958, 8, (33), 59.
62. Mylius F. u. Groschuff E.—Ber., 39, 116 (1906).
63. Willstetter R., Kraut H. u. Lobinger K.—Ber., 1925, 58, 2462.

64. Schwarz W. u. Menner E.—Ber., 1924, 57, 1477.
65. Kraut H.—Ber., 1931, 64, 1709.
66. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А.—Коллоидн. журн., 1949, 11, 369.
67. Егорова Е. Н.—Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 16.
68. Hurd Ch. B.—Chem. Rev., 1938, 22, 403.
69. Sargan P. C.—Trans. Farad. Soc., 1940, 36, 954.
70. Берестнева З. Я., Корецкая Г. А., Каргин В. А.—Коллоидн. журн., 1950, 12, 338.
71. Берестнева З. Я., Каргин В. А.—Усп. химии, 1955, 24, 249.
72. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, М., 1959.
73. Alexander G. B., Jler R. K.—J. Phys. Chem., 1953, 57, 932.
74. Киселев А. В.—Коллоидн. журн., 1936, 2, 17.
75. Weyl W. A.—Research, 1950, 3, 230.
76. Hauser E. A. a. Veau D. S.—J. Phys. Chem., 1952, 56, 136.
77. Алесковский В. Б.—В кн.: Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1955, 569.
78. Лукьянович В. М., Леонтьев Е. А.—Докл. АН СССР, 1955, 103, 1039.
79. Spenser R. W., Middleton A. B. a. McGill R. C.—Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 1129.
80. Jler R. K.—J. Phys. Chem., 1953, 57, 604.
81. Batchelor H. W.—J. Phys. Chem., 1938, 42, 575.
82. Hurd Ch. B. a. Magotta A.—J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2767.
83. Plank C. J.—J. Coll. Sci., 1947, 2, 413.
84. Ray R. C. a. Ganguly P. B.—J. Phys. Chem., 1930, 34, 352.
85. Tourky A. Riad—Z. anorg. allg. Chem., 1939, 240, 198.
86. Оборин В. И., Корнеева Л. И., Романкова И. К.—Труды Грозненского нефтяного института, 1948, 5, 157.
87. Hurd Ch. B. u. Friderick J. a. Haunes C. R.—J. Phys. Chem., 1938, 42, 85.
88. Kistler S. S., Fischer E. A., Freeman J. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1909.
89. Hurd Ch. B., Pomatti R. C., Spittle J. H. a. Alois F. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 388.
90. Manegold E.—Koll. Z., 1941, 96, 186.
91. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слинякова И. Б., Чэнь Вэнь — хан.—Коллоидн. ж., 1958, 20, 52.
92. Ashley K. D. a. Innes W. B.—Ine. Eng. Chem., 1952, 44, 2857.
93. Jmelik B., Teichner S., Carteret J.—J. Chim. Phys., 1951, 48, 438.
94. Shapiro J. a. Colthoff J. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 776.
95. Elkin P. B. Shull C. G. a. Roess L. C.—Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 327.
96. Weyl W. A. a. Hauser E. A.—Koll. Z., 1951, 124, 1.
97. Киселев А. В., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С.—ЖФХ, 1956, 30, 2149.
98. Порай-Кошиц Е. А., Калинина А. М., Филиппович В. И.—Докл. АН СССР, 1952, 86, 985.
99. Киселев А. В.—Докл. АН СССР, 1954, 98, 431.
100. Киселев А. В.—В кн.: Труды комиссии по аналитической химии. Изд-во АН СССР, 1955, 6, (9), 46.
101. Киселев А. В.—В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, М., 1956, 30.
102. Джигит О. М., Киселев А. В., Неймарк И. Е.—ЖФХ, 1954, 28, 1804.
103. Киселев А. В.—Усп. химии, 1956, 25, 705.
104. Нейфельд С. А. Производство силикагеля, силиказоля и силипура в Германии, МХП, ГИПИ. Изд-во хим. лит., 1948.
105. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.—Коллоидн. журн., 15, 45 (1953).
106. Каргин П. А.—Усп. химии, 1939, 8, 998.
107. Крестинская В. Н.—Коллоидн. журн., 1946, 8, 401.
108. Крестинская В. Н., Натансон Н. Е.—Коллоидн. журн., 1936, 2, 7.
109. Глазман Ю. М.—Тр. Всес. конф. по коллоидн. химии. Изд-во АН УССР, К., 1950, 349.
110. Парамонова В. И., Матерова Е. А.—Почвоведение, 1956, 6, 219.
Брунс В. П., Бурштейн Р. Х.—ЖФХ, 1938, 11, 7.
111. Высоцкий З. З., Шаля В. В.—Коллоидн. журн., 1958, 20, 29.
112. Стрелко В. В., Мицюк Б. М., Казанцева А. И., Высоцкий З. З.—Докл. АН СССР, 1968, 179, 1392.
113. Комаров В. С., Дубницкая И. Б.—Изв. АН БССР. Серия химич. 2, 1970, 120—123.
114. Гольдербитер М. С.—Автореф. канд. дисс., М., 1952.
115. Янковская Г. Ф.—Автореф. канд. дисс., ИФХ АН УССР, К., 1956.
116. Янковская Г. Ф., Пионтковская М. А., Неймарк И. Е.—Докл. АН УССР, 1955, 1, 87.
117. Неймарк И. Е., Слинякова И. Б.—Коллоидн. журн., 1956, 18, 219.
118. Стражеско Д. Н., Янковская Г. Ф.—Укр. хим. журн., 1959, 25, 471.
119. Sing K. S., Madeley J. D.—J. Appl. Chem., 1953, 3, 549.
120. Okkerse C. de Voeg—J. Chim. Phys. Physikochem. Biol., 1960, 57, 534.
121. Gartner K., Griessbach R.—Koll. Z., 1958, 160, 121.
122. Неймарк И. Е., Слинякова И. Б.—Коллоидн. журн., 1958, 20, 84.
123. Шейнфайн Р. Ю.—Коллоидн. журн., 1961, 23, 756.
124. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Автор. свид. № 88095 от 20.III 1950 г. Бюлл. изобретений, № 1, 19, 51.
125. Авгуль Н. Н. и др.—Докл. АН СССР, 1951, 76, 855.
126. Порай-Кошиц Е. А., Калинина А. М., Филиппович В. И.—Докл. АН СССР, 1952, 86, 985.
127. Леонтьев Е. А., Лукьянович М. В.—В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных тел. Изд-во АН СССР, М., 1958, 29.

128. Авгуль Н. Н., Джигит О. М., Киселев А. В.— ЖФХ, 1955, 29, 316.
129. Неймарк И. Е., Хацет Ф. И.— ЖФХ, 1953, 27, 50.
130. Киселев А. В., Красильников К. Г., Соболева Л. Н.— Докл. АН СССР, 1954, 94, 85.
131. Киселев А. В., Куличенко В. В.— Докл. АН СССР, 1953, 93, 101.
132. Шейнфайн Р. Ю., Кругликова И. С., Стась О. П., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1963, 25, 732.
133. Гиренко Д. Б. Автореф. канд. дисс. ИФХ АН УССР, К., 1967.
134. Егорова Е. И. Аналитическая химия кремневой кислоты. Госхимиздат, Л., 1961.
135. Липкинд Б. А., Капащинский С. В., Кустова Г. Л., Маслова А. М.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Госхимиздат, М., 1959.
136. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Кругликова Н. С., Стась О. П.— Коллоидн. журн., 1964, 26, 595.
137. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1964, 26, 734.
138. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1965, 27, 916.
139. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1967, 29, 256.
140. Otsuwa Higoschi, Ukinaschi Higoschi.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1934.
141. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1970, 32, 104.
142. Высоцкий З. З., Дивнич Л. Ф., Стрелко В. В.— Укр. хим. журн., 1962, 28, 156.
143. Эйтель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, М., 1962, 244.
144. Linsen V. J., de Voer J. H., Okkerse C.— J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 1960, 57, 439.
145. Стрелко В. В.— Коллоидн. журн., 1970, 32, 430.
146. Акшинская Н. В. и др.— Коллоидн. журн., 1964, 26, 529.
147. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е.— Укр. хим. журн., 1965, 11, 1149.
148. Шарыгин Л. М., Чухланцев В. Г., Бакина Г. Ф.— Кинетика и катализ, 1970, 11, 187.
149. Киселев А. В., Погосян Т. А.— Коллоидн. журн., 1960, 22, 314.
150. Высоцкий З. З., Шаля В. В.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов, Госхимиздат, Л., 1959, 125.
151. Шарыгин Л. М., Чухланцев В. Г.— ЖФХ, 1968, 42, 2120.
152. J I e r R. K.— J. Phys. Chem., 1952, 58, 680.
153. A l e x a n d e r C. V.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2094.
154. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Маковская Т. Ф.— Коллоидн. журн. (1972), 34, 1005.
155. Гольбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И.— Докл. АН СССР, 1956, 107, 108.
156. Кайторович С. И. и др.— Докл. АН СССР, 1971, 196, 633.
157. Айлер Р. К.— Колл. хим. кремнеземов и силикатов, 1959, 145, 158.
158. J I e r R. K.— J. Phys. Chem., 1952, 56, 673.
159. Морачевский Ю. В., Егорова Е. Н.— Докл. АН СССР, 1958, 122, 612.
160. Морачевский Ю. В., Егорова Е. Н.— ЖПХ, 1959, 32, 1925.
161. Munro L. A., Pearse J. A.— Canad. J. Research, 1939, 17в, 266.
162. Ferguson J., Appibey M.— Trans. Farad. Soc., 1930, 26, 642.
163. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1970, 32, 451.
164. Wolf F., Beuer H.— Koll. Z., 1959, 165, 151.
165. Wolf F., Тегнов А.— J. Prakt. Chem., 1959, 9, 237.
166. Мицюк Б. В., Высоцкий З. З., Поляков М. В.— Докл. АН СССР, 1964, 155, 1484.
167. Шейнфайн Р. Ю. Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1962.
168. Высоцкий З. З., Дивнич Д. Ф., Поляков М. В.— Коллоидн. журн., 1961, 23, 248.
169. Акшинская Н. В., Никитин Ю. С. Тезисы доклада на пятой Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Изд-во АН СССР, М., 1964, 154.
170. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1965, 27, 279.
171. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1965, 27, 1149.
172. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1965, 27, 1253.
173. Чертов В. М., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1967, 29, 299.
174. Чертов В. М.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. «Наукова думка», 1968, 165.
175. Чертов В. М., Неймарк И. Е.— Укр. хим. журн., 1969, 35, вып. 5, 499.
176. Ashley V. D., J n n e s O. V.— Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 2857.
177. Акшинская Н. В. и др.— ЖФХ, 1964, 38, 488.
178. Акшинская Н. В. и др.— Коллоидн. журн., 1966, 28, 164.
179. Киселев А. В. и др.— ЖФХ, 1966, 30, 2149.
180. Аристов Б. Г.— Коллоидн. журн., 1962, 24, 513.
181. Бабкин И. Ю. Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1962.
182. Чертов В. М. и др.— Докл. АН СССР, 1965, 161, 1149.
183. Акшинская Н. В.— Коллоидн. журн., 1966, 28, 3.
184. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.— Коллоидн. журн., 1953, 15, 145.
185. Мирский Я. В.— Химия и технология топлив и масел, 1957, 12, 45.
186. Ростовцева Н. В. Автореф. канд. дисс., ГрозНИИ, 1954.
187. Остриков М. С.— Коллоидн. журн., 1937, 655.
188. Wa g k a s W. W.— Trans. Farad. Soc., 1946, 92, 157.
189. Каганова Э. М., Шахова Т. Е. Бюллетень изобретений, № 7 (май, № 11889), 1959.
190. Остриков М. С. и др.— Коллоидн. журн., 1960, 22, 443.
191. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Данилова Е. П.— Докл. АН СССР, 1958, 118, 751.

192. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Данилова Е. П.— Докл. АН УССР, 1958, 3, 299.
193. Высоцкий З. З., Шаля В. В.— ЖПХ, 1959, 32, 35.
194. Осипов О. А., Шеломов И. К.— ЖПХ, 1957, 31, 1756.
195. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Самодумова И. М., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1966, 28, 142.
196. Тгарре W.— Biochem. Z., 1940, 305, 150.
197. Михайлова Е. А. и др.— ЖФХ, 1960, 34, 824.
198. Ганиченко Л. Г.— ЖФХ, 1961, 35, 1718.
199. Шейнфайн Р. Ю., Свинцова Л. Г., Неймарк И. Е. Авт. свид. № 560428 от 28/VI—57 г.
200. Johnson M. F. L. a. Ries H. E.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4289.
201. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глины Белоруссии. «Наука и техника», Минск, 1970.
202. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.— Укр. хим. журн., 1966, 32, 697.
203. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.— Докл. АН СССР, 1963, 152, 1166.
204. Неймарк И. Е., Растраниенко А. И., Пионтковская М. А.— Коллоидн. журн., 1957, 19, 324.
205. Топчиева К. В., Антипина Т. В., Ли-Хе-Сунь.— Вестник МГУ, 2, 13, 1960.
206. Эдельман Л. И., Ребиндер П. А.— Коллоидн. журн., 1951, 13, 64.
207. Измайлов Н. А. Избранные труды. «Наукова думка», К., 1967.
208. Неймарк И. Е., Пионтковская М. А.— Укр. хим. журн., 1959, 25, 3, 322.
209. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б.— Коллоидн. журн., 1959, 21, 340.
210. Holmes H. N. a. Elder A. L.— Ind. Eng. Chem., 1929, 21, 230.
211. Holmes H., Ramsay S., Elder A.— Ind. Eng. Chem., 1929, 21, 230.
212. Григорьев А.— J. Prakt. Chem., 1928, 91, 118.
213. Радушкевич Л. В., Лукьянович В. М.— ЖФХ, 1950, 24, 21.
214. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б.— Коллоидн. журн., 1953, 15, 277.
215. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б.— Коллоидн. журн., 1957, 19, 706.
216. Ray R., Ganguly B.— J. Phys. Chem., 1931, 2, 396.
217. Добрускин В. X. и др.— ЖПХ, 1967, 40, 2443.
218. Белоцерковский Г. М. и др.— ЖПХ, 1970, 43, 1380.
219. Vechtold M. F., Snyder O. E.— Патент США 2574902, 1951.
220. Белоцерковский Г. М. и др.— ЖПХ, 1970, 43, 445.
221. Колосенцев С. Т., Белоцерковский Г. М., Плаченок Т. Г.— В кн.: Ионный обмен и иониты. «Наука», 1970, 112.
222. Далматская Е. И., Голодис С. Л.— ЖПХ, 1969, 42, 1758.
223. Dickey J. H.— Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1949, 35, 227.
224. Поляков М. В., Высоцкий З. З.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Госхимиздат, М., 1959, 94.
225. Waksmundzki A., Oscik J., Nasuto R., Rozylo J.— Przem. chem., 1961, 40, 432.
226. Патрикеев В. В. и др.— Докл. АН СССР, 1960, 132, 850.
227. Акшинская и др.— ЖФХ, 1962, 36, 2277.
228. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С.— ЖФХ, 1963, 37, 921.
229. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С.— ЖФХ, 1964, 38, 488.
230. Киселев А. В. и др.— Коллоидн. журн., 1968, 30, 842.
231. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. В.— Коллоидн. журн., 1965, 28, 279.
232. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. В.— Коллоидн. журн., 1969, 31, 525.
233. Киселев А. В. и др.— Коллоидн. журн., 1969, 31, 388.
234. Журавлев Л. Т., Киселев А. В.— ЖФХ, 1962, 36, 22.
235. Киселев А. В., Яшин Я. И.— Нефтехимия, 1969, 9, 634.
236. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Савинова Н. М.— ЖФХ, 1964, 38, 2325.
237. Аристов В. Г. и др.— ЖФХ, 1963, 37, 2372.
238. Бебрис Н. К., Киселев А. В., Никитин Ю. С.— Коллоидн. журн., 1967, 29, 326.
239. Бебрис Н. К. и др.— Нефтехимия, 1968, 8, 481.
240. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б.— Докл. АН УССР, 1955, 5, 469.
241. Жданов С. П.— Докл. АН СССР, 1952, 82, 281.
242. Исирикян А. А.— Докл. АН СССР, 1967, 174, 631.
243. Дзисько В. А. и др.— Кинетика и катализ, 1968, 9, 668.
244. Белоцерковский Г. М. Тез. докл. научно-техн. конференции ЛТИ им. Ленсовета, 1965, 173.
245. Белоцерковский Г. М., Сасин Э. М., Плаченок Т. Г.— ЖПХ, 1965, 52, 25.
246. Белоцерковский Г. М. и др.— ЖПХ, 1969, 52, 1485.
247. Белоцерковский Г. М. и др.— ЖПХ, 1949, 52, 2749.
248. Ребиндер П. А., Марголис Л. Я., Щукин Е. Д.— Докл. АН СССР, 1964, 151, 695.
249. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Вншнякова Г. П.— Кинетика и катализ, 1967, 7, 193.
250. Coeling M. V.— Koll. Z., 1939, 87, 251.
251. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радушкевич Л. В.— ЖФХ, 1947, 21, 1356.
252. Дубинин М. М., Радушкевич Л. В.— Докл. АН СССР, 1947, 55, 331.
253. Киселев А. В.— ЖФХ, 1949, 23, 452.
254. Киселев А. В.— Вестник МГУ, 1949, 11, 111.
255. Неймарк И. Е.— Укр. хим. журн., 1955, 21, 460.
256. Быков В. Т.— Докл. АН СССР, 1951, 79, 621.
257. Быков В. Т.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 6.
258. Август Н. Н. и др.— Докл. АН СССР, 1951, 77, 77.
259. Камакин Н. М., Мирский Я. В.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, М., 1958, 190.

260. Bartell F. a. Almy E.— J. Phys. Chem., 1932, 36, 475.
 261. Patrick W. A., Fraser J. C. W. a. Rush H.— J. Phys. Chem., 1937, 31, 1511.
 262. Neumann V.— Z. angew. Chem., 1930, 43, 250.
 263. Роде Т. В.— Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 211.
 264. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.— Укр. хим. журн., 1949, 14, 24.
 265. Неймарк И. Е. Сообщ. Межд. о-ва, 1947, 2, 41.
 266. Боресков Г. К. и др.— Докл. АН СССР, 1948, 62, 649.
 267. Дзисько В. А., Вишневецкая А. А., Чесалова В. С.— ЖФХ, 1950, 24, 1417.
 268. Milligan O. M., Rachford H. H.— J. Phys. Coll. Chem., 1947, 51, 333.
 269. Neumann V.— Z. anorg. Chem., 1930, 43, 250.
 270. Неймарк И. Е. и др.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 1, 86.
 271. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П.— ЖПХ, 1969, 42, 2363.
 272. Закупра В. А., Лебедев Е. В., Менза И. А. Химия и технология топлив и масел, 1964, 8, 21.
 273. Thorp J. M., Woolf J. V.— Trans. Farad. Soc., 1967, 63, 2068.
 274. Дубинин М. М. Юбилейный сборник, посвященный 30-й годовщине Октябрьской социалистической революции. Изд-во АН СССР, М., т. I, 1947, 562.
 275. Киселев А. В. Проблемы кинетики и катализа. Изд-во АН СССР, М., 1949, 6, 171.
 276. Киселев А. В. Проблемы кинетики и катализа. Изд-во АН СССР, М., 1949, 5, 230.
 277. Киселев А. В.— Вестник МГУ, 1949, 11, 111.
 278. Дубинин М. М.— Вестник АН СССР, 1949, 3, 30.
 279. Киселев А. В. Автореф. докт. дисс., МГУ, М., 1950.
 280. Август Н. Н. и др.— Докл. АН СССР, 1951, 76, 855.
 281. Дубинин М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей, Изд-во ВАХЗ, М., 1965.
 282. Дубинин М. М.— ЖФХ, 1965, 39, 1305.
 283. Дубинин М. М.— Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 1966, 1, 6.
 284. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Порай-Кошиц Е. А.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Л., 1958, 161.
 285. Киселев А. В. и др.— ЖФХ, 1945, 19, 83.
 286. Алексеевский Е. В., Белоцерковский Г. М., Плаченов Т. Г. Практические работы по химии защиты, Госиздат Об. промышленности, 1940.
 287. Растреенко А. И.— Зав. лаборатор., 1955, 21, 626.
 288. Горошко О. Н.— Кинетика и катализ, 5, 1964, 533.
 289. Schwab J. M.— Handbuch der Katalyse. Viena, 1943, 4, 151.
 290. Гурвич Л. Г.— ЖРФХО, 1915, 47, 805 (вып. 4).
 291. Жданов С. П.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1953, 114.
 292. Чмутов К. В. Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, М., 1948.
 293. Волкова З. В.— ЖФХ, 1931, 2, 702.
 294. Ребиндер П. А. Поверхностные явления, адсорбция и свойства адсорбционных слоев, Л., ГНТИ, 1932, 184.
 295. Berl E. u. Herbert W.— Z. angew. Chem., 1930, 43, 904.
 296. Paneth F. u. Radu A.— Ber., 1924, 57, 1221.
 297. Lemake W. u. Hofmann H.— Z. angew. Chem., 1934, 47, 37.
 298. Щербаклова К. Д., Киселев А. В. Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947, 206, 225.
 299. Киселев А. В. и др.— Ученые записки МГУ, 1946, 96, 4.
 300. Bartell F. E. u. Fu J.— J. Phys. Chem., 1929, 33, 676.
 301. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.— J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1723.
 302. Emmett P. H.— Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 639.
 303. Harkins W. S. a. Jura G.— J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1366.
 304. Киселев А. В.— Успехи химии, 1945, 14, 367.
 305. Дубинин М. М. Проблемы кинетики и катализа. Методы изучения катализаторов. Госхимиздат, М.—Л., 1948, 213.
 306. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.— J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
 307. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
 308. Серпинский В. В. Критика теории полимолекулярной адсорбции. Дополнение к гл. VI книги Брунауэра «Адсорбция газов и паров», ИЛ, М., 1948.
 309. Дубинин М. М.— Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 588.
 310. Камакин Н. М., Киселев А. В.— Докл. АН СССР, 1952, 83, 589.
 311. Ritter H. L. a. D race L. C.— Ind. Eng. Chem., 1943, 17, 782.
 312. Плаченов Т. Г. и др.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, М., 1953, 59.
 313. Плаченов Т. Г.— ЖПХ, 1955, 245.
 314. Плаченов Т. Г. и др.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, М., 1958, 251.
 315. Радушкевич Л. В., Лукьянович В. М.— ЖФХ, 1950, 24, 21.
 316. Киселев А. В., Леонтьев Е. А. и др.— ЖФХ, 1956, 30, 2149.
 317. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, М., 1960.
 318. Порай-Кошиц Е. А., Соколов Ю. Г.— Докл. АН СССР, 1950, 72, 477.
 319. Сериков А. С. Автореф. канд. дисс., ДГУ, Днепропетровск, 1951.
 320. Джигит О. М. Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1957.
 321. Соболева Л. Н., Киселев А. В.— ЖФХ, 1958, 32, 49.
 322. Карнаухова А. П., Киселев А. В., Храпова Е. В.— Докл. АН СССР, 1954, 94, 915.
 323. Киселев А. В., Куличенко В. В.— ЖФХ, 1955, 29, 663.
 324. Хацет Ф. И. Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1957.
 325. Слиякова И. Б. Автореф. канд. дисс., ИФХ АН УССР, К., 1956.
 326. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Хацет Ф. И.— В кн.: Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, М., 1952, 98.
 327. Вяхирев Д. А., Черняев И. П., Брук А. И.— ЖФХ, 1960, 34, 1096.

326. Неймарк И. Е. и др.— Докл. АН УССР, 1949, 5, 27.
 329. Неймарк И. Е. и др.— Изв. АН СССР, ОХН, 311, 1951.
 330. Фрейдлин Л. Х. и др.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 86.
 331. Жуховицкий А. А.— ЖФХ, 1948, 22, 584.
 332. Дерягин Б. В., Гольданский В. И., Карасев В. В.— Докл. АН СССР, 1947, 62, 697.
 333. Радужевич Л. В.— Докл. АН СССР, 1947, 57, 471.
 334. Киреев В. А., Сологуб Н. Д.— ЖФХ, 1935, 6, 568.
 335. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Хацет Ф. И.— В кн.: Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, 1952, М., 98.
 336. Неймарк И. Е., Хацет Ф. И.— Докл. АН УССР, 1949, 2, 24.
 337. Казанский Б. А., Михайлова Е. А.— Вестник АН СССР, 1948, 12, 61.
 338. Вяхирев Д. А., Брук А. И., Черняев И. П.— В кн.: Газовая хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1960, 162.
 339. Киселев А. В., Яшин Я. И.— В кн.: Газовая хроматография. Изд-во Дзержинского филиала ОКБА, 1966, 131.
 340. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Порай-Косиц Е. А.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Л., 1958, 161.
 341. Карнаухов А. П.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, М., 1958, 71.
 342. Карнаухов А. П., Киселев А. В.— ЖФХ, 1960, 34, 2147.
 343. Киселев А. В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Л., 1953, 86.
 344. Красильников К. Г., Киселев А. В.— Докл. АН СССР, 1951, 77, 1047.
 345. Соболева Л. Н., Киселев А. В.— ЖФХ, 1958, 32, 49.
 346. Карнаухов А. П., Киселев А. В., Храпова Е. В.— Докл. АН СССР, 1954, 94, 915.
 347. Киселев А. В., Храпова Е. В.— Коллоидн. ж., 1957, 19, 572.
 348. Белякова Л. Д., Джигит О. М., Киселев А. В.— ЖФХ, 1957, 31, 1577.
 349. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.— ЖФХ, 1949, 23, 595.
 350. Неймарк И. Е.— Труды Всесоюзного совещания по катализу. Изд-во АН УССР, К., 1950.
 351. Фрейдлин Л. Х. и др.— Изв. АН УССР, ОХН, 1956, 521.
 352. Неймарк И. Е., Фрейдлин Л. Х., Шейнфайн Р. Ю.— Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 3, 311.
 353. Фрейдлин, Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.— Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 86.
 354. Фрейдлин Л. Х., Лебедева А. И., Фридман Г. А.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 1, 53.
 355. Фрейдлин Л. Х., Фридман Г. А., Лебедева А. И.— Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 2, 154.
 356. Боресков Г. К.— ЖФХ, 1948, 22, 603.
 357. Боресков Г. К.— Хим. пром., 1947, 8, 221.
 358. Боресков Г. К.— Хим. пром., 1947, 9, 257.
 359. Неймарк И. Е.— Нефтехимия, 1963, 3, 149.
 360. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Свицова Л. Г.— В кн.: Методы исследования высокодисперсных тел. Изд-во АН СССР, Л., П., 1958, 128.
 361. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Свицова Л. Г.— Докл. АН СССР, 1956, 108, 87.
 362. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Казанцева А. И.— В кн.: Природные минеральные сорбенты, Изд-во АН УССР, К., 1959, 52.
 363. Дубинин М. М. и др.— Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 4, 588.
 364. Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Госхимиздат, М., 1959, 136.
 365. Киселев А. В., Королев А. Я., Петров Р. С., Щербакова К. Д.— Коллоидн. журн., 1960, 22, 671.
 366. Чертов В. М. и др.— Укр. хим. журн., 1961, 27, 190.
 376. Васил М. Р.— J. Chem. Phys., 1961, 35, 1151.
 368. Сидоров А. Н., Неймарк И. Е.— ЖФХ, 1954, 28, 2753.
 369. Неймарк И. Е.— Вестн АН БССР, 1966, 1, 102.
 370. Дубинин М. М.— Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 10, 1739.
 371. Бабкин И. Ю., Киселев А. В.— Докл. АН СССР, 1969, 129, 357.
 372. Слиякова И. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1962, 24, 220.
 373. Слиякова И. Б., Будкевич Г. Б., Неймарк И. Е.— Докл. АН СССР, 1964, 154, 691.
 374. Слиякова И. Б., Будкевич Г. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1966, 28, 21.
 375. Щербакова К. Д.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, М., 1957, 175.
 376. Щербакова К. Д., Словецкая К. И.— Докл. АН СССР 1956, 111, 855.
 377. Киселев А. В. и др.— Докл. АН СССР, 1959, 129, 131.
 378. Ганиченко Л. Г. и др.— Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 9, 1535.
 379. Киселев А. В., Чуйкина В. К., Щербакова К. Д.— ЖФХ, 1966, 40, 1533.
 380. Васильева В. С.— ЖФХ, 1961, 35, 1889.
 381. Щербакова К. Д.— В кн.: Катализ в высшей школе, том II, Изд-во МГУ, М., 1962, 31.
 382. Киселев А. В.— Ж. физ. химии, 1954, 28, 2753.
 383. Муттик Г. Г. Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1966.
 384. Неймарк И. Е., Чертов В. М.— Докл. АН СССР, 1961, 138, 877.
 385. Чуйко А. А.— Коллоидн. журн., 1965, 27, 909.
 386. Тертых В. А., Чуйко А. А., Неймарк И. Е.— Теорет. и эксп. химия, I, 400.
 387. Тертых В. А. Автореф. канд. дисс., ИФХ АН УССР, К., 1966.
 388. Тертых В. А. и др.— Коллоидн. журн., 1966, 28, 278.
 389. Чуйко А. А. и др.— Труды конференции по молекул. спектроскопии, Л., 1967.
 390. Чуйко А. А., Неймарк И. Е.— Изв. ВУЗов, легкая промышленность, 1962, 5, 32.
 391. Чуйко А. А. Автореф. канд. дисс., ИФХ АН УССР, К., 1963.

392. Шейко Т. Н., Чуйко А. А., Неймарк И. Е.— В кн.: Радиоскопия твердых тел, Атомиздат, М., 1967, 404.
393. Бурушкина Т. Н., Чуйко А. А.— Теоретич. и эксперим. химия, 1965, 1, 394.
394. Сидоров А. Н.— ЖФХ, 1965, 30, 995.
395. Чертов В. М. Автореф. канд. дисс., ИФХ АН УССР, К., 1962.
396. Чуйко А. А. и др.— Укр. хим. журн., 1966, 32, 271.
397. Щербакова К. Д. Автореф. докт. дисс., 1967, М., МГУ.
398. Будкевич Г. Б., Слиякова И. Б., Неймарк И. Е.— Коллоидн. журн., 1967, 29, 100.
399. Noll W.— Angew. Chem., 1963, 75, 123.
400. Рейхсфельд В. О., Саратов И. Е., Губанова Л. Н.— ЖОХ, 1965, 35, 2014.
401. Дейч А. Я., Воронков М. Г.— Изв. АН Латв.ССР, серия хим., 1965, 431.
402. Чуйко А. А. и др.— Каучук и резина, 1931, 6, 31.
403. Киселев А. В.— Докл. АН СССР, 1956, 106, 1046.
404. Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.— Кинетика и катализ, 1967, 8, 433.
405. Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Силикагель. его строение и химические свойства. Госхимиздат, Л., 1963.
406. Душина А. П., Смирнова М. Ф., Алесковский В. Б.— ЖПХ, 1968, 41, 1730.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Основные направления практического применения силикагеля	5
Глава II. Некоторые этапы в развитии представлений о влиянии различных факторов на пористую структуру силикагелей	9
Глава III. Генезис и строение силикагелей	19
Глава IV. Роль электролитов в формировании пористой структуры силикагелей	27
Характер промывной жидкости	27
Кислотная обработка гидрогеля	36
Глава V. Влияние условий старения гидрогеля кремниевой кислоты на пористую структуру силикагеля	45
рН среды старения	45
Старение в минеральных кислотах	51
Старение в органических средах	58
Гидротермальное старение гидрогеля	63
Глава VI. Роль интермицеллярной жидкости и предыстории гидрогеля в формировании пористой структуры силикагелей	72
Природа интермицеллярной жидкости	72
Возраст гидрогеля и степень вытеснения воды органической жидкостью	83
Степень дегидратации гидрогеля перед заменой воды органической жидкостью	85
Глава VII. Влияние некоторых условий получения гидрогелей на пористую структуру силикагелей	88
Силикагели из силиката натрия и легко гидролизующихся солей	88
Силикагели из концентрированных золь кремневой кислоты	95
Силикагели из спирто-водных золь	96
Силикагели, полученные карбонизацией раствора силиката натрия (углекислотный метод)	97
Глава VIII. Геометрическое модифицирование силикагеля	99
Гидротермальное модифицирование силикагелей	99
Воздействие агрессивных сред	103
Конструирование пористой структуры из порошков силикагелей	105
Глава IX. Промышленные марки силикагеля	108
Глава X. Классификация силикагелей по их структурным типам	112

Г л а в а XI. Изменение структуры силикагелей при термической обработке, хранении и очистке от примесей	122
Температура прокаливания	122
Длительность хранения	125
Очистка от примесей минеральными кислотами	127
Г л а в а XII. Методы определения пористой структуры адсорбентов	129
Характеристика пористости	129
Адсорбционные методы определения удельной поверхности адсорбентов	140
Г л а в а XIII. Использование силикагелей разной пористой структуры для развития теории адсорбции и в катализе	148
Выяснение надежности различных методов исследования структуры силикагелей	149
Роль капиллярной конденсации при адсорбции	153
Разделительная способность силикагеля в зависимости от пористости	156
Строение скелета силикагелей и влияние сужения его пор на адсорбционные свойства	159
Характер пористости силикагелей и их каталитические свойства	162
Г л а в а XIV. Адсорбционные свойства химически модифицированных кремнеземов	165
Заключение	183

Израиль Евсеевич Неймарк, Раиса Юльевна Шейнфайн

Силикатель, его получение, свойства и применение

Печатается по постановлению ученого совета ордена Трудового Красного Знамени Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Редактор *М. Н. Котко*. Оформление художника *Д. Д. Грибова*.
Художественный редактор *В. М. Тепляков*. Технический редактор *Н. П. Рахлина*.
Корректор *Е. А. Михалец*.

Сдано в набор 29/VI 1972 г. Подписано к печати 26/XII 1972 г.
БФ 37798. Зак. № 3-595. Изд. № 19. Тираж 1200. Бумага № 1,
84×108^{1/2}. Усл. печ. листов 10,5. Учетно-изд. листов 10,56.
Цена 1 руб. 30 коп.

Издательство «Наукова думка», Репина, 3.

Напечатано с матриц Киевского полиграфического комбината на книжной фабрике «Коммунист» республиканского производственного объединения «Полиграфкинига» Государственного комитета Совета Министров Украинской ССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, Харьков, ул. Энгельса, 11.