

С. К. ДУБРОВО

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ КРЕМНЕВОЙ
КИСЛОТЫ***(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 11 II 1939)*

Многочисленные исследования (^{1,2,3,4}) над гелями кремневой кислоты доказали, что структура гелей и связанные с ней физико-химические свойства зависят от различных факторов: способа получения, кислотности среды, условий сушки, термической обработки, наличия примесей и т. д.

Единого мнения по вопросу о факторах, влияющих на формирование молекулярной структуры силикагелей, не существует (^{5,6,7,8}).

В целях проверки начала процесса кристаллизации гелей кремневой кислоты, влияния рН среды и влияния наличия примесей на строение их, нами были изготовлены 2 серии гелей. 1-я серия *A* была получена взаимодействием 5% раствора чистого, перекристаллизованного силиката натрия с соляной кислотой. После очистки диализом через пергамент до отрицательной реакции на Cl^- к отдельным порциям слегка скоагулированного золя были прибавлены растворы различных электролитов: BaCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 и др. из расчета 10% на сухой остаток. Одна порция оставалась без примеси; рН очищенного, скоагулированного золя, измеренное стеклянным электродом, было равно 5.55.

Вторая серия *B* была приготовлена гидролизом четыреххлористого кремния по методу Эблера и Феллнера (⁹). До очистки диализом к отдельным порциям этого золя были прибавлены те же электролиты, что и к серии *A*. Одна порция также оставалась без примеси. После прибавления электролитов эти золи подвергались диализу до отрицательной реакции на Cl^- . рН очищенного, скоагулированного золя было равно 4.50. В дальнейшем обе серии гелей подвергались изотермическому испарению при 25° в термостате над концентрированной серной кислотой до постоянного веса. После высушивания в гелях еще оставалось от 6.5 до 17% воды.

Таким образом первые стадии формирования структуры гелей типа *A* происходили в отсутствии примесей. В случае гелей типа *B* уже с самого начала коагуляции присутствовали электролиты. Могущая появиться разница в структуре гелей кремневой кислоты типа *A* и *B* должна быть обусловлена либо различным их происхождением (возможность наличия в типе *A* адсорбированных ионов натрия, различная кислотность среды в момент коагуляции и т. д.), либо различным способом прибавления электролитов.

Вычисление угла рассеяния θ порентге

Наименование образца	Диаметр камеры	I кольцо		II кольцо		III кольцо		IV кольцо		V кольцо	
		2 r	θ в	2 r	θ в	2 r	θ в	2 r	θ в	2 r	θ в
		в мм	град.	в мм	град.	в мм	град.	в мм	град.	в мм	град.
Кварц кристал. . .	30.55	13.7	—	21.0	—	26.2	—	32.0	—	39.2	—
Гель кремневой кислоты A (из силиката натрия) . . .	30.0	9.0	8°38'	—	—	—	—	19.5	18°37'	—	—
Гель кремневой кислоты B (из четыреххлор. кремния)	30.0	9.0	8°38'	—	—	—	—	19.3	18°25'	—	—
Гель кремн. кислоты A прокаленный . . .	29.52	10.0	9°55'	—	—	—	—	—	—	—	—
Гель кремн. кислоты B прокаленный . . .	30.55	11.0	10°11'	15.0	14°5'	17.0	15°56'	19.0	17°49'	23.0	21°35'
Гель кремневой кислоты A+10% BaCl ₂	30.55	10.4	9°45'	15.0	14°5'	—	—	19.2	18°0'	—	—
Гель кремневой кислоты A+10% CuCl ₂	29.52	9.1	8°49'	—	—	—	—	19.3	18°44'	—	—
Гель кремневой кислоты + 10% CuCl ₂ прокаленный . . .	30.55	9.3	8°50'	—	—	—	—	—	—	22.8	21°23'
Гель типа B со следами хлористого калия, прокаленный	30.55	10.0	9°23'	—	—	—	—	—	—	—	—
β -кристобалит * . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	17°49'	—	21°01'
β -тридимит *	—	—	10°10'	—	14°54'	—	—	—	17°48'	—	21°25'

Высушенный, растертый в порошок образец геля помещался в трубочку из целлюлоида** диаметром 0.7 мм и подвергался исследованию рентгеновским методом. Рентгеносъемка производилась по методу порошков Дебая-Шеррера. Источником рентгеновских лучей служила электронная трубка Кулиджа с медным антикатодом. Применявшееся напряжение ок. 25 kV, сила тока 10 mA. Камеры Дебая с приспособлением для вакуума имели радиус около 15 мм, который был рассчитан на основании рентгенограмм меди. Нами были получены рентгенограммы следующих препаратов: 1) кварц кристаллический, 2) гель кремневой кислоты типа A, содержащий 16,8% влаги, 3) гель кремневой кислоты типа B, содержащий 6,58% влаги, 4) тот же гель кремневой кислоты типа A, прокаленный на газовой горелке в платиновом тигле до постоянного веса в течение 2 часов при температуре 900—940°, 5) гель кремневой кислоты типа B, прокаленный в тех же условиях, что и образец № 4, 6) гель типа A с содержанием 10% BaCl₂ и 10% H₂O, 7) гель типа A с содержанием 10% CuCl₂ и 16,2% H₂O, 8) гель типа A с содержанием 10% CuCl₂, прокаленный в тигельной печи до постоянного веса при температуре 800°, 9) гель типа B со следами хлористого калия, прокаленный в тигельной печи до постоянного веса при температуре 800°.

* Данные для кристобалита и тридимита взяты из отчета Госуд. оптического института за 1934 г.

** Специально проведенные опыты по выбору материала для трубочек (рентгеносъемка пустых трубочек из целлюлоида и коллодия) выявили пригодность целлюлоида для наших целей.

нограммам гелей кремневой кислоты

VI кольцо		VII кольцо		VIII кольцо		IX кольцо		X кольцо		XI кольцо		XII кольцо	
2 r вмм	θ в град.	r вмм	θ в град.	2 r вмм	θ в град.	2 r вмм	θ в град.	2 r вмм	θ в град.	2 r вмм	θ в град.	2 r вмм	θ в град.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	29.0	27°40'	—	—	—	—	—	—	36.8	35°0'	—	—
—	—	29.0	27°40'	—	—	—	—	—	—	36.5	34°44'	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25.0	23°27'	29.0	27°12'	30.5	28°36'	32.7	31°23'	35.0	32°48'	37.0	34°40'	40.2	37°42'
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	28.7	27°51'	—	—	—	—	—	—	37.0	35°55'	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	28°8'	—	31°59'	—	—	—	34°11'	—	37°43'
—	23°33'	—	27°51'	—	28°27'	—	31°59'	—	33°01'	—	34°10'	—	37°42'

Для гелей время экспозиции составляло 36 часов, для препаратов типа кварц—кристобалит 14—15 часов. На основании промера расстояния 2 r между двумя симметричными по отношению к направлению первичных лучей участками дебаевского кольца были рассчитаны θ-углы рассеяния. Расчет производился по формуле: $\operatorname{arc} 2\theta = \frac{2r}{2A}$, где A—радиус камеры. Данные сведены в таблице.

На рентгенограммах чистых гелей кремневой кислоты типа A и типа B (обр. № 2 и № 3) получились 4 дифракционных, несколько размытых кольца. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в гелях кристалликов размеров $<10^{-5}$ см. Тем самым подтверждается предположение вышеуказанных исследователей о том, что кристаллизация в геле начинается на первых стадиях формирования его. Рентгенограммы чистых гелей типа A и B, различающихся по величине pH, не обнаруживают видимой разницы. Равенство углов рассеяния (см. таблицу) подтверждает тождественность положения всех 4 дебаевских колец. Рентгенограммы прокаленных чистых гелей кремневой кислоты типа A и B (обр. № 4 и № 5) дали различную картину. В то время как на рентгенограмме геля A хорошо заметно лишь одно кольцо, на рентгенограмме геля B появилось около 20 узких, резких дебаевских колец. Это обстоятельство свидетельствует о том, что мы имеем дело с типично кристаллическим веществом, размер кристаллов которого находится в пределах 10^{-3} — 10^{-5} см. Очевидно, что превращение геля кремневой кислоты в типично кристаллическое вещество может происходить уже при температурах 900—950°. Прокаленный при 800° гель типа B со следами KCl (обр. № 9) дал рентгенограмму с одним кольцом. Следовательно недостаточное прокаливание ведет к исчезновению трех колец на

рентгенограмме. Возможно, что такое явление связано с удалением при этих температурах химически-связанной воды (разрушение гидратов). В то же время температура 800° недостаточна для продолжения кристаллизации.

Как указывалось выше, ряд исследователей придерживается того взгляда, что силикагели содержат кристаллы β -кристобалита, и лишь в особых условиях получается и тридимит. При сопоставлении углов рассеяния на полученных нами рентгенограммах и рентгенограммах, вычисленных для плоскостей кристобалита и тридимита (см. табл.), становится очевидным, что прокаленный силикагель В (обр. № 5) представляет смесь β -кристобалита с β -тридимитом. Непрокаленные силикагели, высушенные при комнатной температуре, содержат кристаллиты тех же веществ. Рентгенограмма геля кремневой кислоты, содержащего примесь 10% CuCl_2 (обр. № 7), аналогична рентгенограмме чистого геля: число колец и положение их одинаковы. Рентгенограмма прокаленного геля с примесью CuCl_2 (обр. № 8) отличается от таковой непрокаленного: наблюдаются всего лишь 2 кольца, причем угол рассеяния, соответствующий второму дебаевскому кольцу, совершенно иной. Рентгенограмма геля кремневой кислоты с примесью 10% BaCl_2 (обр. № 6) отличается от рентгенограммы соответствующего чистого геля. Появляются 3 отчетливых, сравнительно более узких, дебаевских кольца, характеризующих большую степень кристаллизации. Характер влияния BaCl_2 на процесс кристаллизации силикагеля может быть решен при более детальном исследовании.

В ы в о д ы: 1) Гели кремневой кислоты, полученные из чистого силиката натрия и четыреххлористого кремния, различающиеся по значению рН, высушенные при комнатной температуре, имеют одинаковую молекулярную структуру. Они содержат кристаллиты β -кристобалита и тридимита размером $< 10^{-5}$ см. 2) Превращение чистого геля в типично кристаллическое вещество может происходить уже при температурах 900—950°. Прокаленный гель, полученный из четыреххлористого кремния представляет смесь β -кристобалита с тридимитом. Прокалка до 800° ведет к исчезновению диффракционных колец на рентгенограммах. 3) Примесь в гелях кремневой кислоты 10% CuCl_2 не вызывает изменения молекулярной структуры его. Наличие в геле 10% BaCl_2 в качестве примеси влияет в сторону дальше идущей кристаллизации. Механизм влияния BaCl_2 еще не выяснен.

В заключение выражаю благодарность академику И. В. Гребенщикову за предложение настоящей темы, проф. А. А. Лебедеву и В. П. Букшеву за консультацию при выполнении ее.

Группа технической химии.
Отделение технических наук.
Академия Наук СССР.

Поступило
13 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Van-Bemellen, ZS. f. anorg. Chem., **13**, 303 (1897); **18**, 14 (1898); 59, 225—247 (1908); 1—23 (1909). ² R. Zsigmondy, ZS. f. anorg. Chem., **71**, 356 (1911); ZS. f. anorg. Chem., **75**, 183—187 (1912). ³ Patrick a. Mac Gаваск, Journ. Amer. Chem. Soc., **42**, 946 (1920); **44**, 1—8 (1922); Patrick a. Jones, Journ. Phys. Chem., **29** (1925). ⁴ А. П. Окатов, Журн. прикл. хим., **II**, 21—84 (1929). ⁵ М. О. Хармадарьян и В. К. Марков, Журн. физ. хим., **V**, вып. 2—3 (1934). ⁶ Journ. phys. Chem., **31**, 1511 (1927). ⁷ Journ. phys. Chem., **35**, 2061 (1931). ⁸ Journ. Proc. Roy. Soc., New-South Wales, **67**, 420—428 (1934). ⁹ Ber., **44**, 1911 (1915—1918).