

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, А. М. КАЛИНИНА и В. Н. ФИЛИПОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ
УГЛАМИ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 30 VII 1952)

При применении метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для изучения субмикроскопического строения веществ наиболее точные количественные результаты получаются в случае собрания идентичных рыхло упакованных частиц (1). Изучение с помощью этого метода гелей, микропористых стекол, катализаторов и других высокодисперсных материалов, имеющих большое практическое значение, наталкивается на значительные трудности, связанные с возможным разнообразием размеров, формы и пространственного распределения частиц (или пор), которое может привести к неоднозначным результатам. Тем большее значение приобретает изучение таких веществ несколькими независимыми методами.

В связи с этим нами было проведено исследование методом малых углов строения трех следующих силикагелей, которые изучались ранее другими методами (2-5): 1) однородно крупнопористого Е, наиболее вероятный эффективный радиус которого был определен тремя другими методами равным 100 Å; 2) однородно пористого К со средним радиусом пор, по сорбционному исследованию, равным 40 Å, и 3) разнородно пористого (или пестропористого) В, значение радиуса пор которого, по тем же данным, менялось примерно от 15 по меньшей мере до 100—150 Å.

Рентгенографическое исследование проводилось с помощью лучей FeK α ; первичный пучок задерживался свинцовой ловушкой, след от которой виден на всех рентгенограммах в виде светлой вертикальной полосы в центре. Минимальный угол рассеяния для всех рентгенограмм был равен 6,5', максимальный (у образца К) — примерно 2° 30'. Микрофотометрические кривые (рис. 1) были получены при помощи саморегистрирующего микрофотометра, кривые интенсивности определялись по маркам почернения.

На рис. 2 даны кривые зависимости логарифма интенсивности от квадрата угла рассеяния для всех трех образцов. Как известно (6), прямолинейный характер этой зависимости свидетельствует о равновеликости областей неоднородности, которыми могут быть, согласно принципу Бабине, как частицы, так и поры. Как микрофотометрические кривые, так и графики ($\lg I, \varphi^2$) говорят о монодисперсности силикагелей К и Е и полидисперсности образца В. Многообразие размеров областей неоднородности у образца В привело к полной нивелировке возможных интерференционных эффектов (возникающих из-за плотной упаковки этих областей), которые отчасти проявляются на кривых образцов К и Е.

Количественный расчет радиусов областей неоднородности произведен с помощью метода касательных, описанного ранее (6, 7). По

отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат, оценивался относительный объем областей данного радиуса.

Результаты расчета сведены в табл. 1.

Таблица 1

Образец	R_1 в Å	Объем в %	R_2 в Å	Объем в %	R_3 в Å	Объем в %	$R_{\text{средн.}}$ (по объему)	R по сорбц. данным в Å
К	30	87,5	55	10	87	2,5	34	40
Е	55	78	88	14	110	8	64	100
В	52,5	32	126	27	240	41	—	—

Табл. 1 свидетельствует о полном качественном согласии с результатами изучения этих гелей другими методами. Для силикагеля К очень хорошо согласуются также и количественные результаты. Так как общий объем пор в этом образце (по сорбционным данным) был

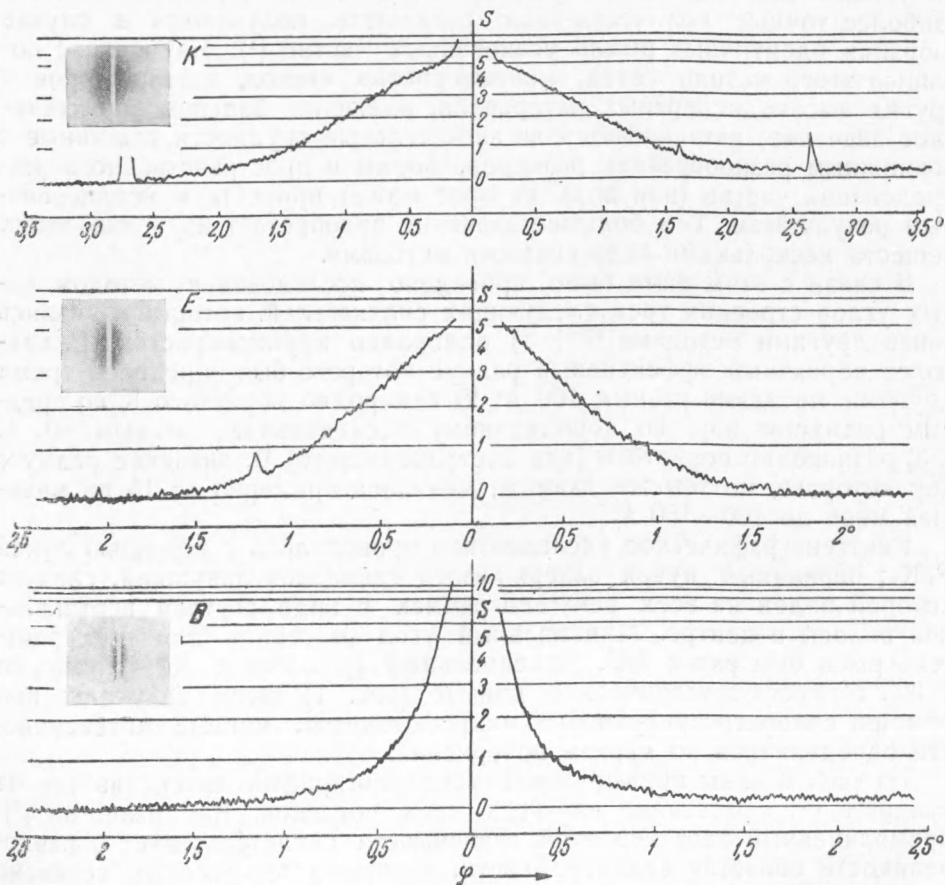


Рис. 1. Рентгенограммы и микрофотометрические кривые силикагелей К, Е и В

вдвое больше общего объема частиц (65 и 35%, соответственно), то можно считать, что рентгенографически был определен радиус пор, а не частиц. Тот же вывод можно сделать и для образцов В, так как существование крупных пор не отвергается сорбционным исследованием, а общий объем пор значительно выше общего объема частиц (70 и 30%, соответственно), и наличие крупных частиц маловероятно.

Но такого вывода нельзя сделать для образца Е, так как радиус, определенный рентгенографически, в $1\frac{1}{2}$ раза меньше радиуса пор, найденного сорбционным методом, а силикагель является самым рыхлым из трех (80% пор и 20% частиц). Строение геля может быть гроздеобразным, с крупными порами и мелкими частицами, и тогда законно предположение, что рентгенографически был определен радиус частиц (8). С другой стороны, однако, значение среднего радиуса пор, определенного при помощи электронного микроскопа и сорбционным методом, может быть несколько завышено (вследствие предельного раздробления образца в одном случае и преувеличенной поправки на толщину адсорбированного слоя — в другом), и тогда вопрос о том, какой радиус определяется рентгенографически, остается нерешенным.

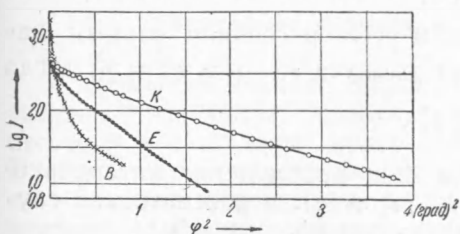


Рис. 2. Графики зависимости логарифма интенсивности от квадрата угла рассеяния для силикагелей К, Е и В

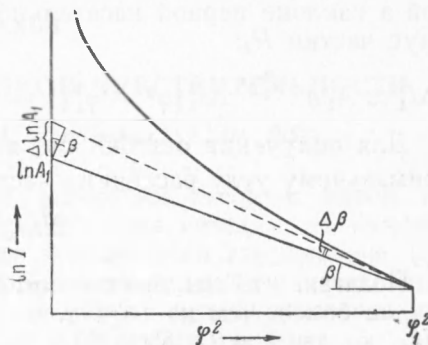


Рис. 3. Ошибка в определении наклона первой касательной

В связи с этим интересно оценить точность рентгенографического определения радиусов областей неоднородности.

При использовании метода касательных для обработки диффракционных картин предлагается экспоненциальный ход кривой интенсивности, и во многих случаях это предположение оправдало себя на практике даже для относительно больших углов рассеяния (9). Коллимационная поправка (компенсирующая отклонения реальных щелей от точечной диафрагмы, предполагаемой теорией) при этом сводится к поправке на ширину щели, а ее высота сказывается лишь на определении относительного объема частиц данного радиуса. И то и другое было учтено в нашей работе с достаточной точностью. Разрешение дублета $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ из-за больших расстояний и благодаря совершенному кристаллу мало сказывалось на форме кривой интенсивности и компенсировалось усреднением по обеим сторонам рентгенограммы. Таким образом, можно считать, что наибольшую ошибку при использовании метода касательных можно сделать при проведении первой касательной или первой прямой, так как при наибольших углах рассеяния интенсивность очень слаба и разброс точек может быть велик. Вычислим влияние такой ошибки, которая является ошибкой в определении интенсивности при наибольших углах, на значение определяемых радиусов.

Интенсивность рассеяния самыми малыми частицами с радиусом R_1

$$I_1 = A_1 e^{-\alpha_1^2 \varphi^2}, \text{ где } \alpha_1^2 = \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} R_1^2;$$

здесь φ — угол рассеяния, λ — длина волны и A_1 — интенсивность при нулевом угле рассеяния, определяемая числом рассеивающих частиц и числом электронов в каждой частице. Ошибка в определении I_1

$$\begin{aligned} \Delta I_1 &= A_1 e^{-\alpha_1^2 \varphi^2} - (A_1 + \Delta A_1) e^{-(\alpha_1^2 + \Delta \alpha_1^2) \varphi^2} = \\ &= A_1 e^{-\alpha_1^2 \varphi^2} \left(1 - e^{-\Delta \alpha_1^2 \varphi^2} \left(1 + \frac{\Delta A_1}{A_1} \right) \right), \end{aligned}$$

так как наиболее вероятный знак ошибки в определении наклона первой касательной положительный. Но ошибка в определении A_1 (рис. 3)

$$\Delta \ln A_1 = \frac{\Delta A_1}{A_1} \approx \varphi_1^2 \frac{\Delta \beta}{\cos^2 \beta} \approx \varphi_1^2 \Delta \alpha_1^2,$$

где $\Delta \beta$ — отклонение от истинного угла β касательной с осью абсцисс, а φ_1 — максимальный угол рассеяния для данного образца (определяемый рассеянием самыми мелкими частицами с радиусом R_1).

Так как $e^{-\Delta \alpha_1^2 \varphi^2} \approx 1 - \Delta \alpha_1^2 \varphi^2$, то нетрудно получить следующую связь между ошибкой в интенсивности при больших углах и ошибкой в наклоне первой касательной, определяющей минимальный радиус частиц R_1 :

$$\Delta I_1 \approx A_1 e^{-\Delta \alpha_1^2 \varphi^2} \Delta \alpha_1^2 [\varphi^2 - \varphi_1^2 (1 - \Delta \alpha_1^2 \varphi^2)] = I_1 [\varphi^2 - \varphi_1^2 (1 - \Delta \alpha_1^2 \varphi^2)] \Delta \alpha_1^2.$$

Для получения ошибки $\Delta \alpha_1^2$ положим угол рассеяния равным максимальному углу рассеяния частицами радиуса R_1 , т. е. $\varphi^2 = \varphi_1^2$; тогда

$$\frac{\Delta I_1}{I_1} = \Delta \alpha_1^4 \varphi_1^4.$$

Полагая, что мы можем ошибиться при определении интенсивности не более, чем на 10%, т. е. что $\Delta I_1 / I_1 = 0,1$, и рассматривая случай, когда $\lambda = 2$, $R_1 = 50 \text{ \AA}$ и, следовательно, $\varphi_1 = 0,02$, найдем

$$\Delta \alpha_1^2 \approx 750. \text{ Но } \Delta \alpha_1^2 = \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{2} (2 R_1 \Delta R_1 + \Delta R_1^2) \approx 3 (2 R_1 \Delta R_1 + \Delta R_1^2),$$

откуда, при рассматриваемых условиях, получим ошибку в определении первого (минимального) радиуса $\Delta R_1 \approx 3 \text{ \AA}$, т. е. порядка 5%.

Можно показать, что влияние этой ошибки на определение следующих по величине радиусов частиц образца R_2, R_3, \dots, R_n мало и не превышает влияния естественных ошибок вследствие разброса точек ΔI_2 на кривой I_2 (который несравненно меньше такого же разброса на кривой I_1) и вследствие наличия в образце хотя бы небольшого количества частиц самых разнообразных размеров, рассеяние от которых мы относим за счет рассеяния частицами с радиусами R_1, R_2, \dots, R_n . Что касается определения объема частиц данного радиуса, то ошибка, сделанная для наименьших частиц, которая может достигнуть 30%, компенсируется затем отчасти изменением объема частиц других размеров и может привести лишь к незначительному искажению характера кривой распределения объема частиц по их размерам.

Всегда также следует иметь в виду, что при помощи метода малых углов нельзя обнаружить в образце наличия очень крупных частиц. Верхний предел размеров частиц, которые еще можно обнаружить, зависит от конкретных экспериментальных условий. Учитывая это, мы вынуждены обрывать кривые распределения объема частиц по их размерам при радиусах порядка 500—700 \AA .

Поступило
7 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. N. Ritland, P. Kaesberg, W. W. Veemann, J. Chem. Phys., 18, 1237 (1950). ² Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 77 (1951). ³ Л. В. Радлушкевич, В. М. Лукьянович, ЖФХ, 24, 21 (1950). ⁴ H. L. Ritter, L. C. Darke, Ind. Eng. Chem., 17, 782 (1945). ⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., 76, 855 (1951). ⁶ Е. А. Порай-Кошиц, Усп. физ. наук, 39, 573 (1949). ⁷ Е. А. Порай-Кошиц, Ю. Г. Соколов, ДАН, 72, 477 (1950). ⁸ H. Brusset, Bull. Soc. Chim. de France, No. 3—4, 319 (1949); C. G. Shull, P. B. Elkin, L. C. Roess, J. Am. Chem. Soc., 70, 1410 (1948). ⁹ G. Fournet, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 74, 37 (1951); B. Imelik, Y. Carteret, C. R., 231, 280 (1950).