

К. Г. МИЕССЕРОВ

ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ АЛЮМИНИЯ НА СИЛИКАГЕЛЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 23 IX 1952)

Изучение обменной адсорбции алюминия на силикагеле было принято нами с целью установления механизма появления обменной способности и каталитических свойств при активации силикагеля окисью алюминия. Методика опытов заключалась в следующем. Измельченный и прокаленный силикагель подвергался многократной обработке в течение суток растворами азотнокислого алюминия различных концентраций или же растворами с искусственно повышенным содержанием основных форм алюминия. После отмывки от избытка соли образец высушивался и прокаливался при 450—500° в течение 3 час. Для получения некоторых образцов силикагель пропитывался концентрированным раствором азотнокислого алюминия с последующим его высушиванием и прокаливанием.

У полученных образцов определялась обменная кислотность по NaCl и гидролитическая кислотность по CH_3COONa . Содержание алюминия определялось по разработанной нами методике, которая заключалась в том, что алюминий извлекался кипячением измельченного образца с нормальным раствором соляной кислоты с последующим определением алюминия в солянокислой вытяжке по методу Тредвелла (1) потенциометрическим титрованием 0,1 N раствором NaF в присутствии ионов окисного и закисного железа. Зависимость между величиной обменной и гидролитической кислотности образца мелкопористого силикагеля и количеством нанесенного на него алюминия приведена в табл. 1.

Таблица 1

Обменная и гидролитическая кислотность образца мелкопористого силикагеля, поглотившего различные количества алюминия (в мэкв/100 г)

Образец	Содерж. алюминия	Обменная кислотность	Гидролитич. кислотность
Исходный	0	0,6	21,2
Обработан 0,1 N раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	11,4	2,6	21,6
" 0,2 N "	14,7	3,3	21,9
" 1,0 N "	19,2	5,5	22,2
Пропитан 2,86 N	210,0	12,6	40,8
Обработан 1 N раствором AlCl_3 , нейтрализован- ным частично раствором NaOH	225,0	17,1	48,4

Мы видим, что исходный образец силикагеля практически не обладал обменной кислотностью. Обработка силикагеля раствором азотнокислой соли алюминия сопровождалась поглощением алюминия и появлением обменной кислотности. Гидролитическая кислотность по сравнению с исходным образцом практически не изменялась. Прокаливание силикагеля, пропитанного концентрированным раствором азотнокислого алюминия или раствором с повышенным содержанием основных форм алю-

миния, приводило к значительному увеличению как обменной, так и гидrolитической кислотности.

При объяснении результатов исследования мы исходили из предложенного Карманом (2) строения решетки силикагеля в виде трехмерной неправильной решетки, образованной тетраэдрами SiO_4 (рис. 1). Пограничные атомы кремния для завершения своей тетраэдрической координации присоединяют молекулы воды, в результате чего у одного атома кремния образуются две гидроксильные группы.

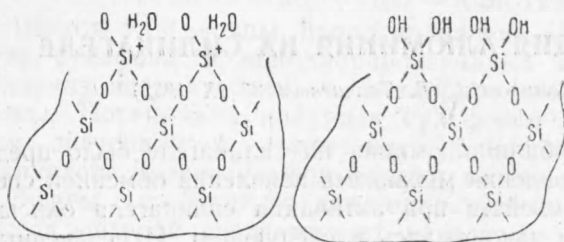


Рис. 1

Согласно предложенному Карманом строению, силикагель можно рассматривать как слабую двухосновную кислоту, степень диссоциации которой в первой стадии значительно больше, чем во второй.

Обработка силикагеля раствором ацетата натрия приводит к замещению на натрий водорода только в одной из парных групп OH . (Гидроксильные группы, водород которых оказывается способным замещаться на натрий при обработке раствором ацетата натрия, были названы нами гидrolитическими гидроксильными группами.) Полученный Na -силикагель, вследствие большей подвижности ионов натрия по сравнению с ионами водорода, уже обладает обменной способностью, и ион натрия способен замещаться на катионы других нейтральных солей. Вследствие большей подвижности ионов алюминия по сравнению с ионами водорода, обменная способность появляется при замещении водорода в гидrolитических гидроксильных группах и на алюминий. Гидrolитическая кислотность при этом не изменяется, так как в раствор ацетата натрия вместо ионов водорода вытесняется такое же количество ионов алюминия. Если не весь водород в гидrolитических гидроксильных группах замещен на алюминий, то гидrolитическая кислотность дает сумму вытесненных ионов H^+ и Al^{+++} .

Дальнейшее поглощение алюминия сопровождается замещением атома водорода во второй гидроксильной группе на алюминий. Этот алюминий, вследствие своей большей подвижности, способен частично замещаться на натрий при обработке раствором CH_3COONa . Принимая на себя часть сродства соседнего атома кислорода, он тем самым увеличивает подвижность алюминия, заместившего водород первой гидроксильной группы. При достаточно большом общем количестве поглощенного алюминия весь алюминий, заместивший водород в первой гидроксильной группе, делается обменноспособным, а алюминий, заместивший водород во второй гидроксильной группе, становится способным замещаться на натрий при обработке раствором ацетата натрия. Как показывают данные табл. 2, обменная кислотность такого Al -силикагеля приближалась к гидrolитической кислотности исходного силикагеля.

Число гидроксильных групп в испытывавшемся образце силикагеля, рассчитанное по величине поверхности, составило 1100 экв/100 г. Найденное нашими опытами максимальное количество активных гидроксильных групп не превышало 29 экв/100 г.

Такое незначительное количество активных гидроксильных групп по сравнению с общим числом гидроксильных групп мы объяснили тем, что при образовании решетки силикагеля не все пограничные атомы кремния приобретают по две гидроксильные группы. Предложенное Карманом строение силикагеля представляет собой идеальный случай образования решетки. В действительности образование решетки идет, вероятно, таким

образом, что некоторые пограничные атомы кремния оказываются связанными только с одной гидроксильной группой (рис. 2).

Такая единичная гидроксильная группа будет обладать значительно меньшей активностью, чем одна из парных гидроксильных групп, так как связь Si—OH у атома кремния, связанного с двумя гидроксильными группами, заменится

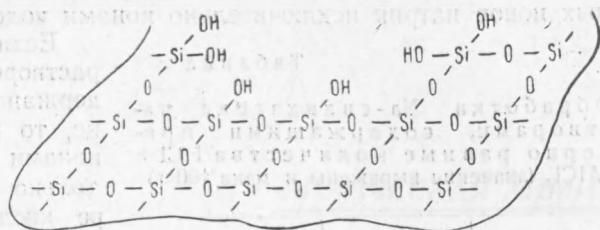


Рис. 2

более прочной связью Si—O—Si. Это приведет к тому, что на атом кислорода единичной гидроксильной группы придется меньшая доля сродства атома кремния, а потому более прочной окажется связь OH в гидроксильной группе, и подвижность водорода уменьшится. Водород единичной гидроксильной группы не способен выделяться в раствор

Таблица 2

Обменная и гидролитическая кислотность образцов Al-силикагелей и гидролитическая кислотность исходных образцов силикагеля (в мэкв/100 г)

Образец силикагеля	Гидролитич. кислотность исходн. образца силикагеля	Обменная кислотность получ. Al-силикагеля	Гидролитич. кислотность получ. Al-силикагеля
СМ-1 . .	28,8	27,4	62,4
КСМ . .	28,2	24,0	61,2
МСМ . .	25,2	24,0	52,8
АСК . .	13,8	12,6	55,2
КСК . .	9,9	9,6	41,4

Примечание. Образцы Al-силикагеля получались обработкой исходных образцов раствором хлористого алюминия, частично нейтрализованного щелочью.

При этом известен только один из гидроксидов в каждой парной группе OH, и активность силикагеля вполне определяется величиной его гидролитической кислотности. При приготовлении силикагеля должны быть созданы такие условия, которые способствовали бы получению максимально большого числа парных гидроксильных групп.

Изложенный механизм появления обменной кислотности показывает, что для получения максимальной активности катализатора на силикагель нужно нанести только такое количество алюминия, которое необходимо для взаимодействия с содержащимися в силикагеле активными группами OH. Следовательно, активность получаемых катализаторов ограничивается свойствами самого силикагеля, т. е. условиями приготовления его.

Сам механизм поглощения силикагелем алюминия может быть представлен таким образом, что происходит не вытеснение ионов водорода ионами алюминия, а взаимодействие между гидроксильными группами силикагеля и содержащимися в растворе основными формами алюминия с выделением молекулы воды. Вытеснение ионов водорода ионами алюминия маловероятно, так как ионы водорода имеют с силикагелем зна-

Однако алюминий, заместивший водород в единичных гидроксильных группах, повидимому, оказывается способным частично вытесняться ионами натрия при обработке раствором CH_3COONa , чем и следует объяснить то обстоятельство, что гидролитическая кислотность Al-силикагелей (табл. 2) немного более чем вдвое превышала гидролитическую кислотность исходных образцов.

Таким образом, изучение обменной адсорбции алюминия на силикагеле позволило прийти к заключению о неравноценности гидроксильных групп на поверхности силикагеля. Активным в силикагеле должен быть при-

чительно больше сродства, чем ионы алюминия. Как показывают данные табл. 2, обработка Na-силикагеля раствором, содержащим равные количества HCl и AlCl₃, приводила к вытеснению поглощенных ионов натрия исключительно ионами водорода.

Таблица 3

Обработка Na-силикагеля растворами, содержащими примерно равные количества HCl и AlCl₃ (значения выражены в мэкв/100 г)

Содержание в исходн. растворе		Содержание в растворе после обработки		Количество, исчезнувшее в результате обработки	
HCl	AlCl ₃	HCl	AlCl ₃	свободной кислоты	алюминия
13,9	16,1	0,5	11,5	13,4	4,6
50,4	55,2	33,6	55,2	16,8	0

с гидролитическими основными формами алюминия, присутствующими в растворе солей алюминия. Повышение содержания основных форм алюминия в растворе сопровождалось значительным поглощением алюминия. Последнее обстоятельство не могло быть объяснено повышением pH раствора; как показывают данные табл. 4, увеличение количества поглощаемого алюминия с повышением содержания основных форм алюминия в растворе имело место и в том случае, когда pH раствора падало.

Аналогичным путем может быть представлено поглощение силикагелем и других катионов, например ионов натрия. Обработка силикагеля раствором хлористого натрия не приводит к образованию Na-силикагеля вследствие того, что раствор NaCl практически не гидролизован. При обработке силикагеля раствором ацетата натрия поглощенные ионы натрия происходят за счет взаимодействия гидроксильных групп силикагеля со щелочью, образовавшейся в результате гидролиза.

Изложенный механизм поглощения силикагелем катионов и высокая степень гидролиза водных растворов солей алюминия позволяют объяснить энергичную поглощаемость алюминия силикагелем, несмотря на сильно кислую среду раствора соли.

Если количество кислоты в растворе было меньше, чем содержание ионов натрия в образце, то вытеснение ионов натрия ионами алюминия начиналось только после того, как в растворе кислота полностью исчезала. Такая точка зрения на механизм поглощения силикагелем алюминия подтверждается также тем, что увеличение концентрации азотной соли алюминия приводит лишь к незначительному увеличению количества поглощаемого алюминия. Поглощение алюминия в этом случае идет, по видимому, за счет взаимодействия гидроксильных групп силикагеля

Таблица 4

Поглощение алюминия силикагелем из растворов CH₃COONa

Концентр. основных форм алюминия в растворе	Поглощено алюминия в мэкв/100 г	pH раствора	
		исходного	после обработки
0,064	12,5	6,49	6,21
0,135	24,6	6,23	6,02
0,206	36,8	6,09	5,9
0,312	42,0	5,86	5,74

Примечание. Алюминий вносился в раствор ацетата натрия в виде раствора Al(NO₃)₃. Благодаря высокому значению pH раствора азотнокислая соль алюминия гидролизовалась, давая растворимые основные формы алюминия.

Поступило
22 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. D. Treadwell, *Helv. Chem. Acta*, **13** (1930). ² П. Карман, *Усп. хим.*, **11**, 53 (1942).