Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

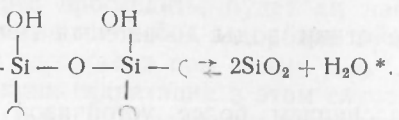
С. П. ЖДАНОВ

ВЛИЯНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ И ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

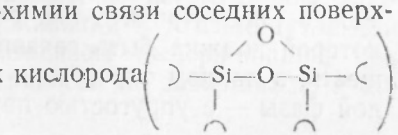
(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 IX 1954)

Изотермы адсорбции воды на гидрофильных адсорбентах типа гелей в том случае, когда подобные адсорбенты не подвергаются прокаливанию при высоких температурах, обратимы в области малых p/p_s и выпуклы относительно оси давлений. В том же случае, когда адсорбенты перед адсорбцией прокаливаются, изотермы адсорбции воды становятся необратимыми в начальной области относительных давлений. Гистерезис изотермы при малых p/p_s усугубляется по мере повышения температуры прокаливания, а изотерма постепенно переходит из выпуклой во все более и более вогнутую, пока на образцах, прокаленных при температурах 600—650°, она не становится вогнутой с самого начала. При повторной адсорбции воды эти явления не наблюдаются, и изотерма приобретает обычный вид с выпуклым и обратимым начальным участком, а гистерезис ограничивается только областью капиллярной конденсации. Для объяснения этих особенностей изотерм, отмеченных в ранее опубликованном сообщении, нами была высказана точка зрения, согласно которой при адсорбции воды на дегидратированной прокаливанием поверхности аморфного SiO_2 имеет место химическое взаимодействие воды с SiO_2 в поверхностном слое, приводящее к восстановлению нарушенной прокаливанием структуры поверхности и OH-групп на ней (1).

Изменения адсорбционных свойств силикагелей и близких к ним по природе пористых стекол, наблюдающиеся при прокаливании и после адсорбции на них воды, следует объяснять в связи с протеканием обратимой реакции дегидратации — гидратации, которую схематически для двух структурных элементов поверхности можно представить так:



Механизм этой реакции, несмотря на ее кажущуюся простоту, не может считаться вполне ясным.

Очевидно, что выделение воды за счет структурных OH-групп должно приводить к образованию на поверхности кремне-кислородных групп, структура и свойства которых должны быть отличными от таковых для нормальных тетраэдров (SiO_4). Эти отличия могут выражаться либо в наличии нескомпенсированных зарядов в поверхностном слое, либо в осуществлении запрещенной в кристаллохимии связи соседних поверхностных тетраэдров (SiO_4) через два общих кислорода 

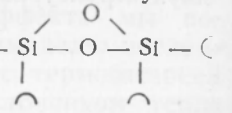
* Значками) обозначены атомы кислорода, только наполовину принадлежащие выделенным структурным элементам.

Вейль ([2]) считает, что обезвоживание силикагеля при прокаливании по вышеприведенной схеме не может происходить именно в силу того, что выделение воды за счет соседних ОН-групп в этом случае должно привести к упомянутому выше нарушению одного из кристаллохимических принципов, согласно которому два соседних атома Si не могут иметь более одного общего атома О. Он допускает, что при прокаливании силикагеля вместе с молекулами воды выделяются также ионы $(H_3O)^+$ и протоны и что поэтому поверхность прокаленного силикагеля должна нести свободный отрицательный заряд.

Если, однако, прокаливание силикагеля приводит к образованию зарядов на его поверхности, то можно ожидать, что его адсорбционная активность по отношению к полярным молекулам должна была бы сильно увеличиваться в результате прокаливания. Ранее опубликованные и вновь полученные экспериментальные данные, однако, не подтверждают этого, а показывают как раз обратную картину ([1,3]).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции — десорбции воды при 15° на прокаленном при 500° пористом стекле. Поверхность пор этого образца 270 м²/г *, радиусы пор около 10 Å. Сравнивая ход адсорбционных ветвей изотерм, снятых на прокаленном адсорбенте и при повторной адсорбции, можно видеть, что адсорбция при малых p/p_s сильно полярных молекул воды на прокаленном пористом стекле не только не возрастает, но становится значительно меньше адсорбции воды на том же образце при повторном опыте, т. е. на пористом стекле, в значительной степени гидратированном в процессе первой адсорбции. На рис. 2 *Б* приведены начальные участки изотерм адсорбции воды при 15° на другом образце пористого стекла, прокаленном при 600° (изотерма *2*) и не подвергавшемся прокаливанию (изотерма *3*). Поверхность пор этого образца 80 м²/г **, преобладающие радиусы пор около 30 Å. Здесь также хорошо видно, что величина адсорбции воды на непрокаленном пористом стекле при малых p/p_s во много раз больше, чем на прокаленном.

Очевидно, в процессе дегидратации аморфного кремнезема ($m\ SiO_2 \cdot n\ H_2O$) на поверхности не возникает устойчивых свободных зарядов и выделение воды происходит по схеме, приведенной выше, с образованием кремне-кислородных групп, заряды которых скомпенсированы за счет образования второй связи двух соседних атомов Si через кислород ([4,1,5]). Получающиеся при этом на поверхности в значительной степени деформированные кремне-кислородные тетраэдры с двумя общими для соседних тетраэдров атомами кислорода должны быть энергетически неустойчивыми, и при действии воды добавочная связь



разрывается с образованием более устойчивой структуры, в которой каждый атом кремния имеет по одному общему кислороду с соседними, а вместо четвертого кислорода в вершине тетраэдра находится одновалентная группа — ОН. Возрождение в результате гидратации ОН-групп на поверхности прокаленного SiO_2 и является причиной восстановления утраченной при прокаливании адсорбционной активности его по отношению к парам воды (см. рис. 1).

Процесс гидратации поверхности прокаленного аморфного SiO_2 можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, скорость которой должна быть связана с концентрацией взаимодействующих веществ, в данном случае при одной и той же величине поверхности твердой фазы — с упругостью пара воды. Опыты показывают, что достаточ-

---

* Определена по изотерме адсорбции CH_3OH, $\omega = 25$ Å ([2]).

** Определена по изотерме адсорбции C_2H_5OH, $\omega = 25$ Å ([2]).

но один раз провести адсорбцию воды, чтобы завершить полностью гидратацию поверхности прокаленного силикагеля или пористого стекла. Во всяком случае, никаких существенных изменений в структуре поверхности адсорбента в процессе десорбции и повторной адсорбции на нем воды уже не происходит, так как, в отличие от адсорбционных ветвей, десорбционные ветви изотерм первой и повторной адсорбций практически всегда совпадают друг с другом (см. рис. 1).

По изотермам рис. 1 можно заключить, что все изменения свойств прокаленного адсорбента, происходящие в процессе первой адсорбции в связи с гидратацией, заканчиваются только после заполнения пор ад-

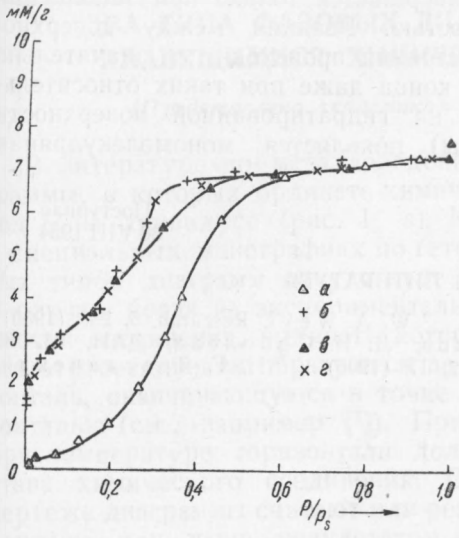


Рис. 1

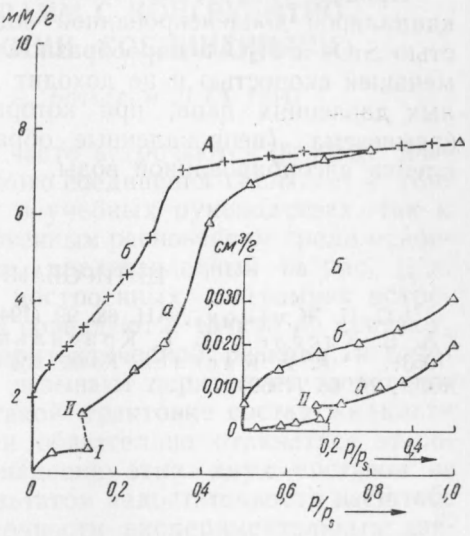


Рис. 2

Рис. 1. *а* — первая адсорбция, *б* — первая десорбция, *в* — вторая адсорбция, *г* — вторая десорбция

Рис. 2. *а* — адсорбция, *б* — десорбция

сорбента конденсированной жидкостью, так как только начиная от $p/p_s = 0{,}6$ адсорбционные ветви первой и повторной изотерм совпадают. Весь процесс адсорбции в этом опыте продолжался около 8 час.

Представляло интерес проследить, будет ли наблюдаться смещение точек адсорбционной ветви изотермы адсорбции при длительном выдерживании прокаленного адсорбента при малых p/p_s *. Можно было ожидать, что скорость реакции гидратации в этом случае будет значительно замедлена. Изотерма *1* рис. 2 *А* получена на том же пористом стекле, прокаленном при 500°, только в этом случае адсорбционный опыт был специально задержан при $p/p_s = 0{,}135$ (точка *I*) и образец оставлен при этом относительном давлении в установке на 31 сутки. Ход изотермы до этой точки близок к таковому для соответствующей изотермы рис. 1.

Из рис. 2 *А* видно, что при длительном (в течение месяца) выдерживании адсорбционная точка значительно сместилась вверх (*II*). Такое же явление наблюдалось на другом образце пористого стекла, прокаленном при 600° (рис. 2 *Б*) после выдерживания в течение суток при $p/p_s = 0{,}175$. Однако даже при столь длительном выдерживании, как в первом случае, процесс гидратации поверхности не завершился, а ко-

* Во всех опытах по адсорбции воды на прокаленных адсорбентах начальные точки изотерм наносились после выдерживания образцов при данном p/p_s не менее 40—60 мин. Это время было вполне достаточным для установления равновесных величин физической адсорбции.

личество химически связанной воды хотя и увеличилось, но не достигло предельного значения (адсорбционная точка не достигла положения десорбционной ветви изотермы).

Из этих опытов следует, что адсорбционная ветвь изотерм адсорбции воды на прокаленном аморфном кремнеземе (пористые стекла, силикагели) описывает наложение двух адсорбционных процессов: физической адсорбции с быстро устанавливающимся равновесием и химического поглощения, медленного при малых p/p_s процесса. Последний связан с гидратацией поверхности адсорбента и приводит к восстановлению ее свойств и структуры.

Процесс гидратации полностью завершается только при заполнении капилляров конденсированной жидкостью. Реакция между поверхностью SiO_2 и H_2O в парообразном состоянии происходит со значительно меньшей скоростью и не доходит до конца даже при таких относительных давлениях пара, при которых на гидратированной поверхности кремнезема (непрокаленные образцы) появляется мономолекулярная пленка адсорбированной воды.

Поступило
30 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. П. Жданов, ДАН, **68**, 99 (1949). [2] W. A. Weyl, Research, **5**, 230 (1950). [3] А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. И. Соболева, ДАН, **94**, 85 (1953). [4] А. В. Киселев, Колл. журн., **2**, 17 (1936). [5] И. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950).