

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ГЕЛЕЙ

I. ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ ГЕЛЕЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

Г. Рыхликов и Б. Брунс

Введение

Вопрос о распределении участков различной активности на твердых поверхностях в настоящее время нельзя считать решенным. Данные гетерогенного катализа и дифференциальные теплоты адсорбций приводят разных исследователей к различным выводам по этому вопросу. В одной из прошлых работ¹ было высказано предположение, что твердая поверхность обладает очень ограниченным числом типов тождественных участков.

Представлялось интересным для выяснения этого вопроса изучить поверхность вещества, обладающего определенной химической индивидуальностью и способностью к образованию различных структур. Таким веществом являются гели кремнекислоты. Как известно, различные типы гелей обладают различной структурой в зависимости от способа их получения. Исследование различных типов гелей проводилось, главным образом, с точки зрения их адсорбционной емкости, формы изотермы адсорбции, кажущейся и истинной плотности и кристаллической структуры при помощи рентгеновских лучей. Различия в формах изотерм адсорбции истолковывались всегда, как явление капиллярной конденсации. Считалось, что гели отличаются друг от друга, главным образом, размерами пор, совершенно не учитывая характера изменения поверхности гелей. Количество работ, посвященных изучению поверхностей гелей, очень незначительно. Исследования проводились всегда с одним образцом, таким образом, нельзя точно сказать о различии в характере поверхности геля в зависимости от метода его приготовления.

Рей и Гангули² определяли дифференциальную теплоту смачивания продажного силикагеля и нашли ее постоянной для всех количеств адсорбированной гелем воды. Из их данных следует, что поверхность изученного ими силикагеля, однородна.

Для изучения поверхностей гелей SiO_2 мы остановились на методе измерения дифференциальных теплот смачивания. Последний имеет по сравнению с измерением дифференциальных теплот адсорбции следующее преимущество: при измерении теплот адсорбции требуется продолжительное время для установления адсорбционного равновесия, что ведет к значительным погрешностям в калориметрических определениях. Так, определяя изотермы адсорбции воды на силикагеле методом кварцевых весов Мак-Бэна, мы неоднократно наблюдали, что адсорбционное равновесие устанавливается только по истечении 2—3 час. При измерении же теплот смачивания образца геля, предварительно поглотившего то или иное количество воды, мы имеем возможность перед калориметрическим определением дать образцам пролежать в течение достаточно длительного срока, гарантирующего полное установление равновесия. Самое явление смачивания протекает столь быстро, что подъем температуры в калориметре практически заканчивается в 2—3 мин.

Экспериментальная часть

Изотермы адсорбции паров воды на гелях SiO_2 снимались с помощью кварцевых весов Мак-Бэна на установке, схема которой дана в одной из прошлых работ². Во избежание конденсации паров в верхних частях установки адсорбент и ампула с водой помещались в термостат, температура которого поддерживалась ниже комнатной (15°) с точностью до $0,1^\circ$.

Навеска геля, помещаемая на чашечку кварцевых весов, колебалась от 0,2 до 0,4 г. Перед началом определения адсорбции силикагель прогревался в высоком вакууме при 300° в течение 3 час. Для каждой точки изотермы выжидалось равновесие, на что требовалось при небольших упругостях пара не более одного часа, а при упругостях, близких к насыщению, до 3 час.

Для определения теплот смачивания брались навески геля от 10 до 15 г, которые всыпались в тонкостенные ампулы со шлифами. 8 ампул помещались в печь, и гель откачивался в течение 3 час. при 300° в высоком вакууме. Сначала отпайвались ампулы с сухим гелем. После этого в остальные ампулы давались водяные пары определенной упругости, и отпайвалась еще одна из ампул. Затем еще увеличивалось давление паров воды, и отпайвалась следующая ампула и т. д.

При нагревании гель терял часть содержащейся в нем влаги, которая учитывалась по разнице в весе ампулы с гелем до откачки и отпайной ампулы с гелем. Количество воды, введенной в гель, определялось также по разнице в весе отпайной ампулы и ампулы с гелем до откачки с учетом поправки на количество воды, потерянной при нагревании. Содержание воды выражалось во всех случаях в процентах по отношению к весу геля, высушенного при 300° .

Для определения количества тепла, выделяющегося при смачивании геля, ампула с гелем помещалась в медный цилиндр с 500—550 г воды, который вставлялся в калориметр Альтмана. Во время определения вода в цилиндре перемешивалась механической мешалкой. В определенный момент ампула разбивалась под водой, определялось поднятие температуры, и расчет выделившегося тепла проводился с поправкой на радиацию по формуле Реньо-Пфаундлера⁴. Точность отсчета по термометру Бэкмана составляла $0,002^\circ$, что дает при 500 г воды точность в 2 кал или 0,2 кал на 1 г силикагеля. Количество тепла выражено в малых калориях на 1 г геля, высушенного при 300° .

Нами были изучены теплоты смачивания трех образцов геля.

Гель 1. Продажный силикагель с Докторовского завода.

Гель 2. Приготовленный в лаборатории из растворимого стекла с модулем 1,66, раствор которого постепенно приливался к соляной кислоте при интенсивном размешивании и охлаждении. Концентрация SiO_2 в полученном золе была около 10%. Через 1—2 суток образовавшийся гель разрезался на куски размером в 2—3 см и отмывался дистиллированной водой при комнатной температуре до исчезновения реакции на хлор. Сушка геля велась сначала при 40 — 50° , и когда гель становился хрупким — при 150° . Гель измельчался и отсеивался между ситами № 28 и 58, после чего обрабатывался крепкой азотной кислотой в течение суток и промывался водой до исчезновения кислой реакции. Последняя операция имела целью удалить из геля окислы трехвалентных металлов и возможно оставшиеся щелочные металлы.

Гель 3. Получался приливанием жидкого стекла к раствору хлористого аммония, которого бралось с 10% избытком. С самого начала наблюдалось выпадение геля, легко оседавшего на дно и производившего впечатление мелкого порошка.

Дальнейшие операции с этим гелем не отличались от предыдущих.

Изотермы адсорбции, полученные нами на трех перечисленных гелях, даны на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что формы изотерм очень сильно отличаются друг от друга. Гель 1 дает изотерму, характерную для тех образцов, которые подвергались нагреванию в мокром состоянии, как это было показано Голмесом и Едлером⁵ и в одной из прошлых наших работ⁶.

Два других образца геля дают изотермы, приближающиеся к обычной форме изотермы Фрейндлиха.

На рис. 2 нанесен логарифм адсорбции, как функция логарифма давления. Из этого рисунка отчетливо видно, что изотерма адсорбции геля 1 состоит из двух частей.

Для давления $p < 9$ мм все точки укладываются на прямую. При $p > 9$ мм точки ложатся на другую прямую, наклон которой сильно отличен от наклона первой. Это указывает на наличие двух процессов адсорбции, различных по своей природе. Точки до $p = 9$ мм прекрасно укладываются в уравнение Лангмюра, и до этого давления, повидимому, имеет место образование мономолекулярного слоя.

Наблюдаемое при $p > 9$ мм сильное возрастание адсорбции следует приписать наличию участков с иным адсорбционным потенциалом. При дальнейшем возрастании p явление переходит, очевидно, в капиллярную конденсацию или образование полимолекулярных слоев. Такой же характер имеет адсорбция и на геле 2. Изотерма адсорбции для геля 3 удовлетворяет уравнению Фрейндлиха при всех изученных нами давлениях.

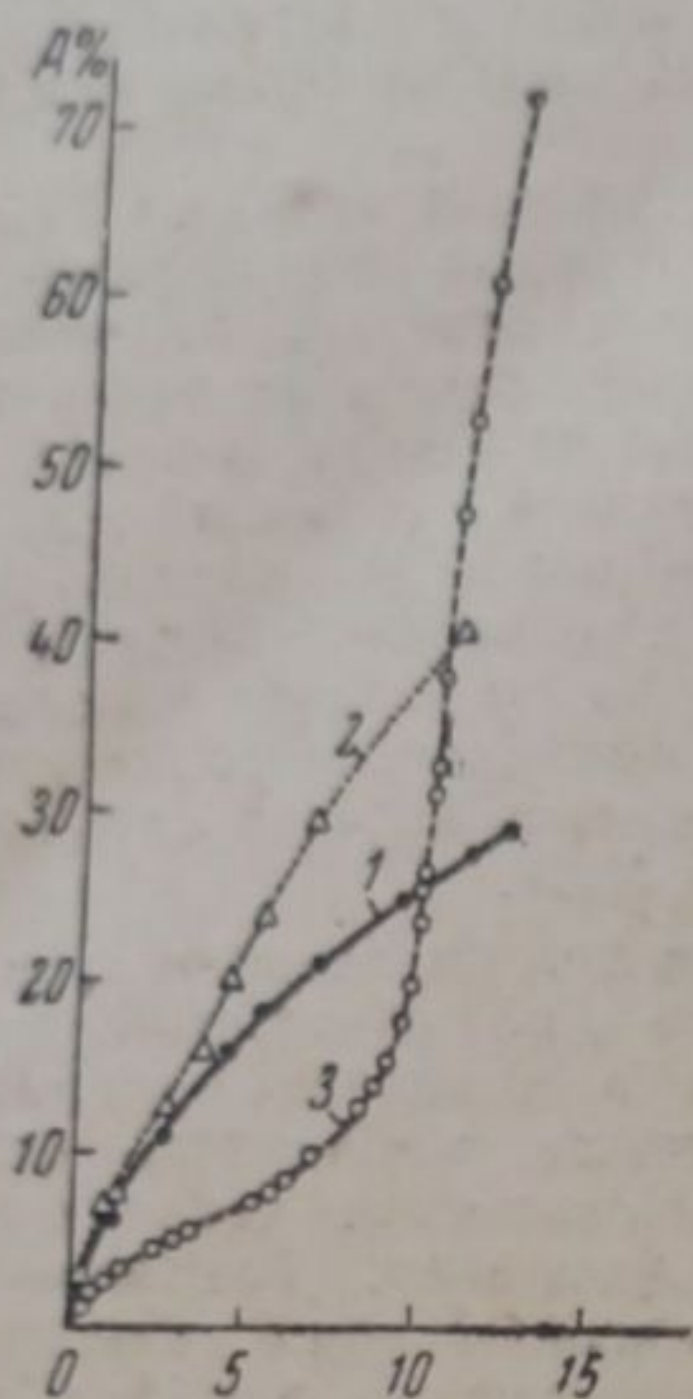


Рис. 1. 1 — щелочной; 2 — слабокислый; 3 — заводской

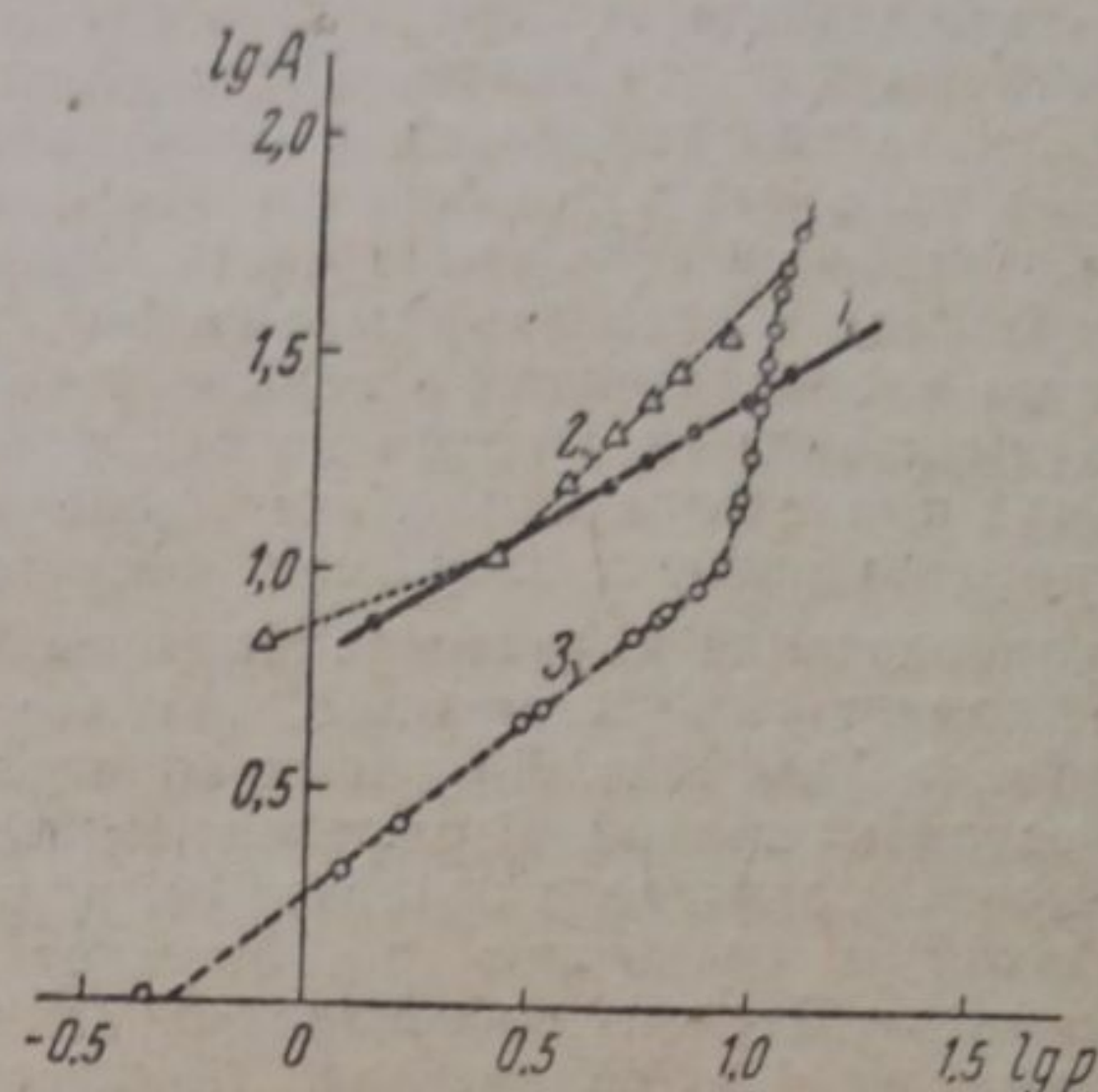


Рис. 2. 1 — щелочной; 2 — слабокислый; 3 — заводской

Данные для теплот смачивания в зависимости от содержания воды в геле приведены в табл. 1.

Данные в табл. 1 для геля 1 нанесены на рис. 3, из которого видно, что дифференциальное значение теплоты смачивания имеет одно значение при A от 0 до 10% и другое от 10 до 36%. Аналогичную картину дает гель 2. Как видно из рис. 4, здесь также имеются две резко отличные по дифференциальным теплотам смачивания области: одна для A — от 0 до 6% и другая для A от 6 до 31%. Полученные результаты показывают, что гели 1 и 2 имеют на своей поверхности по два типа участков, резко отличающихся

Таблица 1

№ п/п.	Гель 1		Гель 2		Гель 3	
	адсорбция в %	кал/г	адсорбция в %	кал/г	адсорбция в %	кал/г
1	0	17,2	0	28,2	0	24,2
2	0,771	15,72	1,2	25,2	2,26	20,4
3	1,71	14,43	1,72	24,1	5,3	15,6
4	4,08	12,22	3,7	20,0	7,59	11,8
5	5,67	10,97	5,2	16,10	7,6	11,2
6	9,44	8,72	8,25	13,9	7,92	11,1
7	12,71	7,56	11,5	11,55	9,5	8,9
8	14,5	7,02	12,4	11,3	9,62	7,56
9	16,8	6,14	12,57	11,0	10,2	6,45
10	17,4	6,12	15,2	9,7	11,2	4,85
11	17,8	5,94	18,1	7,6	16,4	3,30
12	24,6	4,28	24,85	4,06	17,2	0,00
13	25,2	3,8	28,7	0,59	20,1	0,00

по теплоте смачивания. К сожалению, расчет истинных значений дифференциальных теплот смачивания может быть сделан только для тех участков, которые покрываются последними, т. е. при тех давлениях паров, когда первые участки уже практически целиком заняты. Что касается до участков, покрывающихся при меньших упругостях пара, то расчет истинных теплот их смачивания, из полученных данных, не приводит к однозначному решению, так как позволяет произвольно принять либо поверхность, занимаемую первыми участками, либо значение их теплот смачивания.

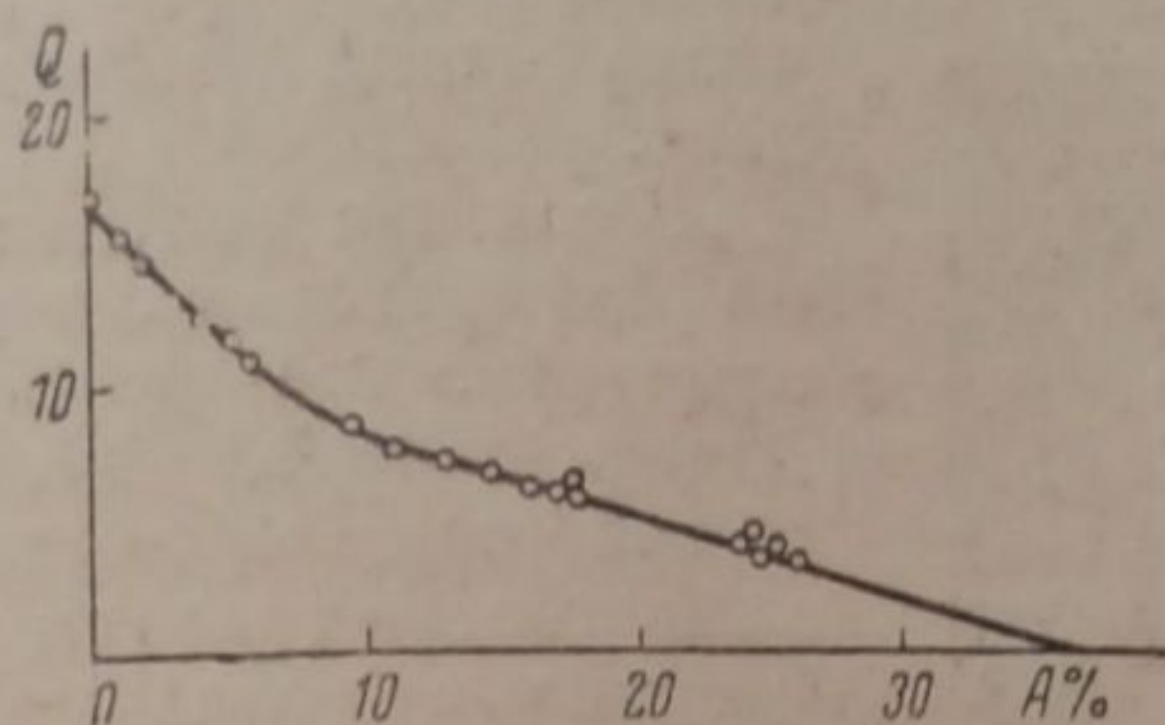


Рис. 3

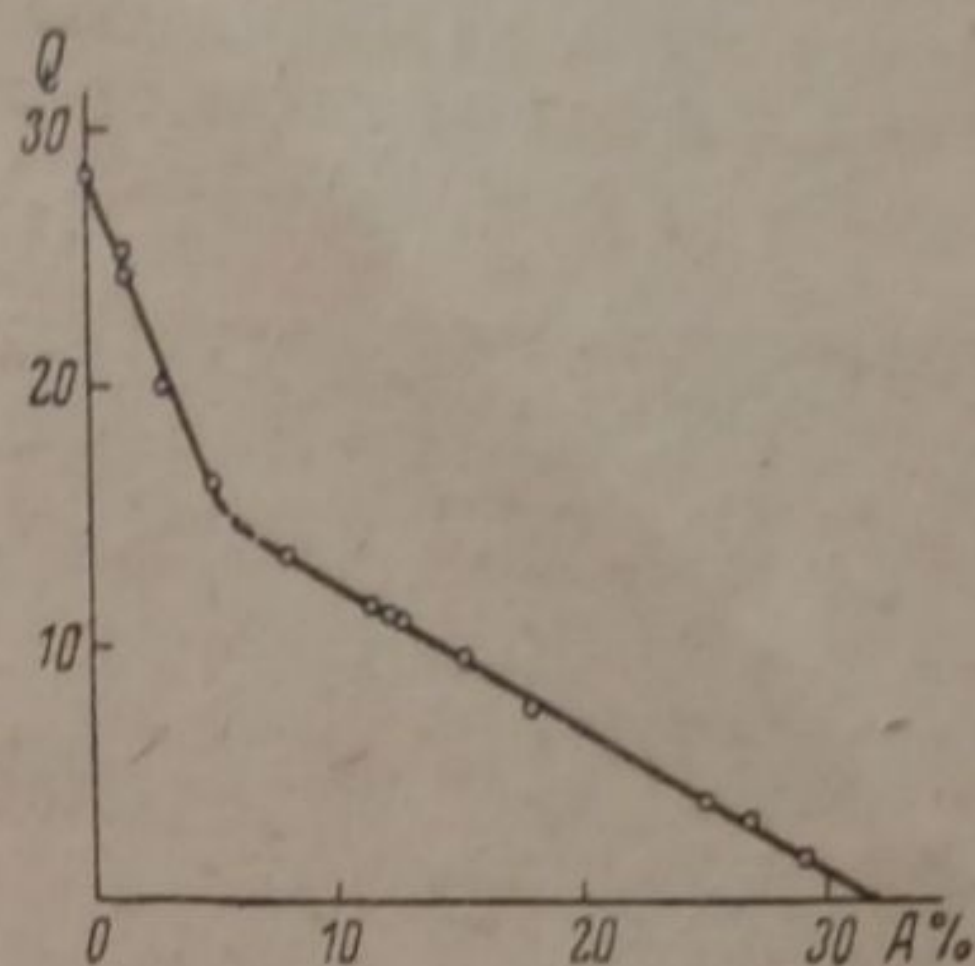


Рис. 4

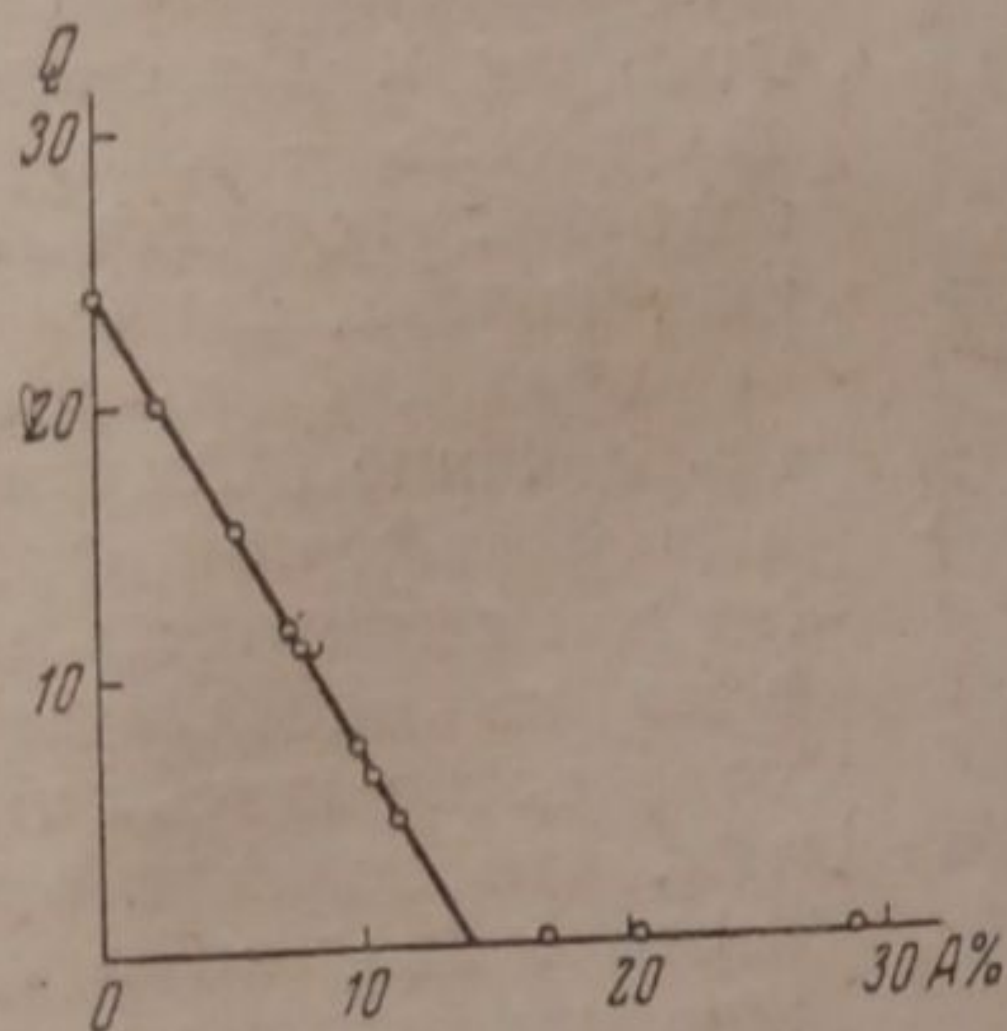


Рис. 5

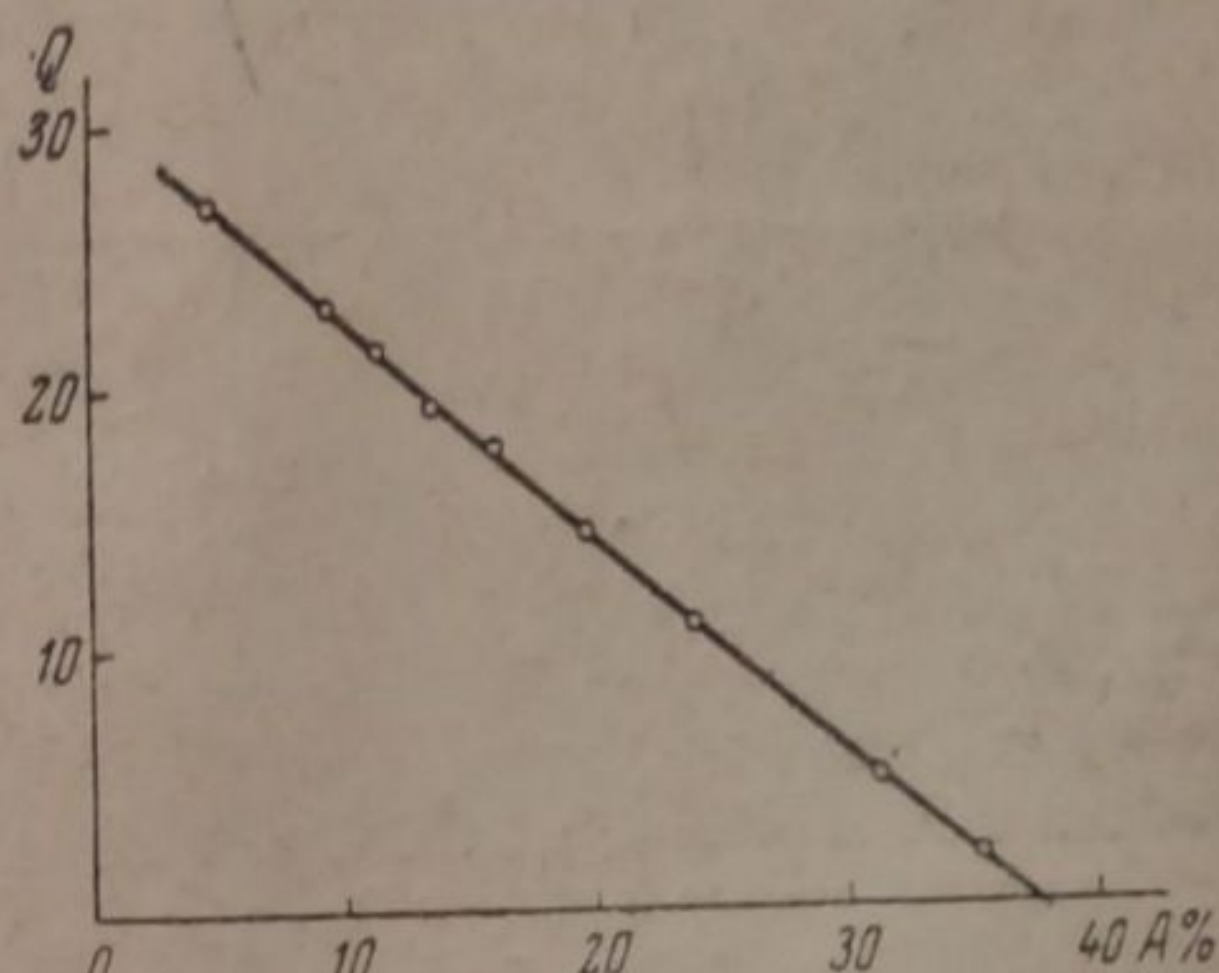


Рис. 6

Гель 3, как видно из рис. 5, дает одно значение дифференциальной теплоты смачивания.

Последний образец в отношении однородности поверхности сходен с гелем, изученным Рей и Гангули², которые также получили постоянное значение дифференциальной теплоты смачивания (рис. 6).

Значения дифференциальных теплот смачивания (в калориях на моль H_2O) для геля 3 и вторых значений для гелей 1 и 2 обнаруживают большое различие между собой. Так, гель Рея и Гангули дает 1500 калорий на моль H_2O ; гель 3—3111,4; гель 1—703 и гель 2—1051. Различие теплот смачивания для разных гелей показывает, что характер их поверхности заметно различен. Один вид геля обладает одним или двумя типами участков, каждый с постоянным значением теплоты смачивания. Постоянные значения теплоты сма-

чивания для одного геля нельзя объяснить наличием какой-либо одной кристаллической модификации, так как исследования наших образцов рентгеновским методом показали отсутствие кристаллической структуры¹⁾.

На рис. 7 приведены дебаеграммы всех трех изученных нами гелей.

Следовательно, изучавшиеся гели аморфны, и разница теплот их смачивания обусловлена, повидимому, различным характером полимеризации молекул SiO_2 , образующих гель. Сейчас трудно объяснить, почему дифференциальные теплоты смачивания, различаясь для разных гелей, обнаруживают всего одно-два значения для одного геля. Если для различных гелей возможно существование большого количества разнообразных группировок молекул SiO_2 , то непонятно, почему в одном геле число их не превышает двух.

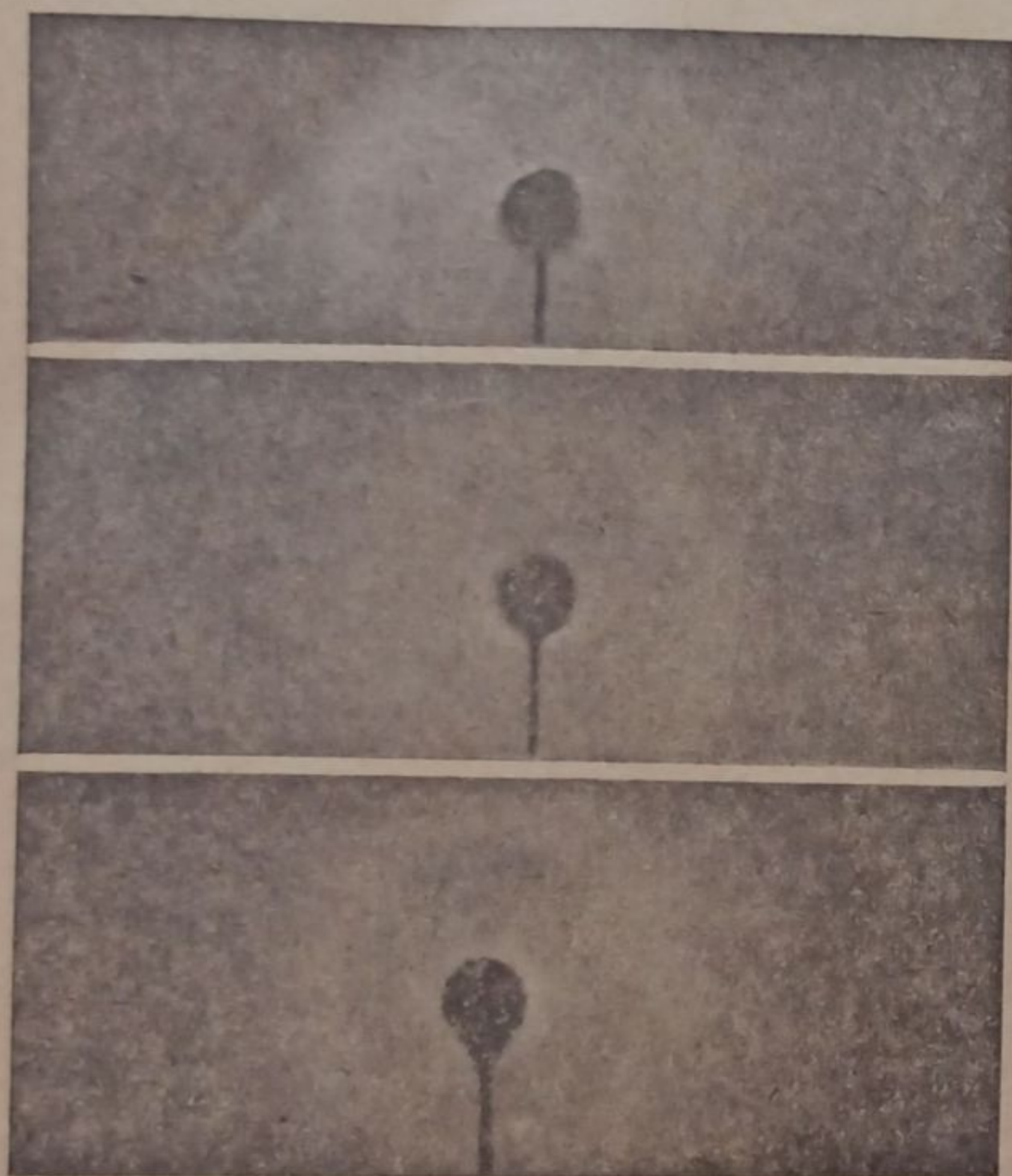


Рис. 7

В связи с полученными результатами, следует отметить, что формулы Радеальда и Андрианова, обычно применяемые для зависимости теплоты смачивания от содержания влаги в адсорбенте, не имеют универсального характера. В частности Андрианов применял свою формулу и для системы силикагель — вода, для которой, как видно из наших данных, применение ее вряд ли возможно. Применение Андриановым упомянутой формулы для силикагеля основано на недостаточном количестве взятых им точек, что позволяло провести между ними плавную кривую, в то время как в действительности

точки укладываются на две прямые линии с различным наклоном.

В недавно появившейся работе Ивинга и Бауэра⁷ были определены теплоты смачивания одного образца силикагеля, причем авторы получили очень сложную форму кривой с максимумом при 4% воды, считая на чистую SiO_2 . При удалении воды ниже 4% авторы применяли прогревание геля, что вероятно вело к его спеканию и снижению теплоты смачивания.

В заключение следует отметить, что во всех наших образцах гелей адсорбция воды значительно превышает количество воды, при котором теплота смачивания уже равна нулю. Надо полагать, что теплота смачивания становится практически равной нулю при покрытии всей поверхности мономолекулярным слоем воды.

¹⁾ Дебаеграммы всех трех гелей, полученные с медным антикатодом, сняты в рентгеновской лаборатории ВИУАА А. Н. Куприяновым, которому мы пользуемся случаем выразить благодарность.

Выводы

1. Изучены теплоты смачивания водой трех образцов геля кремнекислоты при различном содержании воды, и сняты их изотермы адсорбции.

2. Найдено, что дифференциальные теплоты смачивания имеют одно, максимум два значения для каждого образца геля. Последнее указывает, что на поверхности геля существует ограниченное количество типов участков, каждый из которых имеет постоянное значение теплот смачивания.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова

Поступило в редакцию
13 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шурмовская и Брунс, Acta Physicochimica URSS, 6, 513, 1937.
2. Ray and Ganguly, Trans. Farad. Soc., 30, 997, 1934.
3. Bruns и. Zarubina, Koll. Z., 64, 279, 1933.
4. Попов, Термометрия и калориметрия, 254, ОНТИ, Гостеххимиздат, Ленинград, 1934.
5. Holmes and Elder, J. Phys. Chem. 35, 82, 1931.
6. Брунс и Костина, Журн. прикл. химии, 8, 1004, 1935.
7. Ewing and Bauer, J. Am. Chem. Soc., 59, 1548, 1937.