

Р. АЙЛЕР

**ХИМИЯ
КРЕМНЕЗЕМА**



Р. АЙЛЕР

**THE CHEMISTRY
OF SILICA:**

Solubility, Polymerization,
Colloid and Surface Properties
and Biochemistry of Silica

Ralph K. Iler

A Wiley-Interscience Publication
New York-Chichester-Brisbane-Toronto

**ХИМИЯ
КРЕМНЕЗЕМА**

*Расторимость, полимеризация,
коллоидные и поверхностные свойства,
биохимия*

В 2 частях



Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук

Л. Т. Журавлева

под редакцией
д-ра техн. наук

проф. В. П. Прянишникова

Москва

«Мир», 1982

ББК 24.124

А 36

УДК 546.28

Айлер Р.

А 36 Химия кремнезема: Пер. с англ.—М.: Мир, 1982. Ч. 1.—416 с., ил.

Фундаментальный труд американского физикохимика, крупного специалиста в области коллоидной химии кремнезема и силикатов, охватывает обширный круг вопросов, связанных с изучением и применением чистого кремнезема, особенно его коллоидных форм, использование которых в народном хозяйстве непрерывно расширяется. В русском переводе выходит в 2-х частях.

В ч. 1 рассматриваются система кремнезем—вода, растворение и осаждение кремнезема. Даётся описание методов получения и анализа растворимых силикатов, а также органических производных кремнезема. Приводится обзор по различным аспектам полимеризации мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ и получению стабильных золей.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников в области химии, биологии, медицины, почвоведения, металлургии, горнорудной и строительной промышленности.

А 1802000000-204
041(01)-82 65-82, ч. 1

ББК 24.124
540

Редакция литературы по химии

© 1979 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРЕВОДУ

Кремнезем — самое распространённое вещество на Земле. По средним оценкам, в литосфере содержится 58,3 % SiO_2 , причём в виде самостоятельных пород (кварц, опал, халцедон) — приблизительно 12 %. Земля, по-видимому, является наиболее «кремнеземной» частью Вселенной; лунный грунт содержит 41 % SiO_2 , а каменные метеориты — в среднем 21 %. Вместе с тем следует отметить, что он встречается не только в виде минералов и в растворенном состоянии в водах, но содержится также (правда, в незначительных количествах) во многих растениях и живых организмах, в том числе млекопитающих, играя в жизненном процессе существенную и еще не до конца познанную роль. Традиционные искусственные строительные и другие материалы, создаваемые на основе кремнезема, — цемент и бетон, огнеупоры, силикатные стекла, грубая и тонкая керамика, эмали и т. п. — имеют огромное значение в жизни человека и по масштабам производства стоят на первом месте, превосходя продукцию metallurgической и топливной промышленности.

За последние десятилетия наблюдается интенсивный рост областей науки и техники, связанных с получением и применением различных коллоидных и микрогетерогенных форм кремнезема с развитой поверхностью — золей, гелей и порошков. Коллоидная химия кремнезема охватывает весьма широкий и разнообразный круг научных и прикладных проблем, что позволяет говорить о ней уже сейчас как о важной самостоятельной и прогрессирующей области коллоидной химии, переплетающейся с рядом смежных физикохимических и других дисциплин. На основе проведенных исследований созданы технологические процессы производства новых кремнеземсодержащих материалов, обладающих ценными — заданными и специфическими — свойствами.

Разнообразное применение уже нашли эффективные кремнеземные адсорбенты и избирательные поглотители, носители активной фазы в катализе, наполнители, в том числе армирующие волокна, для полимерных систем, загустители дисперсионных сред, связующие для формовочных материалов, адсорбенты и носители для газовой хроматографии и др. Большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема, что даёт возможность направленно изменять

адсорбционные свойства и технологические характеристики синтезируемых композиционных материалов.

Для понимания и описания механизмов адсорбции, адгезии, хроматографического разделения смесей, наполнения полимерных систем и т. п. важное значение имеет изучение природы взаимодействия различных веществ с поверхностью кремнезема. Во всех подобных явлениях основными факторами представляются геометрическая пористая структура и химия поверхности кремнеземных частиц.

Монография американского исследователя Ральфа К. Айлера «Химия кремнезема» является фундаментальным трудом, охватывающим проблемы растворимости, полимеризации, коллоидных и поверхностных свойств, а также биохимии кремнезема. Р. Айлер известен как крупный теоретик и практик в области коллоидной химии кремнезема, автор монографий, многочисленных научных статей и патентов.

Подробно описывая систему $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, автор подчеркивает, что растворение кремнезема в воде — процесс химический, и дает термодинамическую оценку этой системы. Он рассматривает осаждение кремнезема из раствора и определяет влияние различных физикохимических факторов на указанные процессы. Большое внимание уделяется механизму полимеризации простейших растворимых форм кремнезема с последующим образованием золей и гелей.

Автор подробно излагает различные способы получения концентрированных золей кремнезема и условия, необходимые для их стабилизации, детально описывает процессы гелеобразования, а также коагуляции и флокуляции, приводящие к агрегированию частиц. Представлены физические характеристики кремнеземных гелей и порошков.

Рассматривается крайне интересный вопрос о биогенной роли кремнезема, начиная с растений и простейших организмов и кончая человеком.

С чувством удовлетворения следует отметить, что исследование кремнеземных систем в СССР ведется в широких масштабах, о чем, в частности, свидетельствует цитирование Р. Айлером многочисленных публикаций советских ученых.

Монография, в которой отражены результаты более 3000 работ исследователей разных стран, отличается строгостью и логичностью изложения, тесной связью теоретических положений с практикой, а значительное количество иллюстраций, таблиц и библиографических ссылок хорошо дополняет текст.

Мы надеемся, что многие специалисты в нашей стране с большим интересом воспримут издание данной монографии.

В. Прянишников
Л. Журавлев

Моей жене Мери за ее бесконечное терпение в ходе нескончаемой, как казалось, работы над этой книгой

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вначале предполагалось, что настоящая книга будет просто вторым, отвечающим сегодняшнему дню изданием моей ранее опубликованной книги* «Химия кремнезема и силикатов» (*The Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, 1955). Однако, несмотря на намерение сохранить большую часть содержания первого издания, рассмотрение около 2500 вновь опубликованных работ до такой степени преобразило и расширило монографию, что она фактически оказалась почти полностью новым трудом.

Основная цель настоящей книги — законченное и логически последовательное описание химии аморфного кремнезема, в том числе вопросов о растворимом кремнеземе и силикатных материалах для его получения, о полимеризации такого кремнезема до поликремневых кислот, о коллоидных золях и гелях, химии поверхности кремнезема. При обсуждении практических применений золей и гелей акцент делается на химизм используемых процессов. Последняя глава, посвященная кремнезему в живых организмах, особенно важна ввиду того, что кремнезем обнаруживаются во многих биологических системах и его можно считать важным микрокомпонентом.

Со времени опубликования первого издания (1955 г.) необычайно сильно возрос объем литературы по коллоидным системам силикатов металлов, включая минералы, и по сложным кремневым эфирам. Поэтому указанные области пришлось исключить из рассмотрения.

Поскольку название книги «Химия кремнезема» может ввести в заблуждение широтой постановки вопроса, то для пояснения мы дали подзаголовок, более точно раскрывающий содержание: «Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия».

Удивительно, что химия кремнезема, являющегося основным компонентом твердой земной коры, никогда не была самостоятельной научной дисциплиной. По нашему мнению, студенты высших учебных заведений получают явно недостаточный объем информации в этой области. В то же время проблемы, связанные с этим широко распространенным оксидом, часто возни-

* В СССР издан перевод этой книги: Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.— М.: Госстройиздат, 1959.

кают в самых различных областях человеческой деятельности: химической промышленности, электронике, сельском хозяйстве, горной и нефтеперерабатывающей промышленности, металлургии, электроэнергетике и даже биохимии и медицине. Эта книга написана не только для тех, кто уже занимается данной темой и может найти в ней полезное руководство, дополняющее литературу, но также и для лиц, работающих в тех областях, где необходимы конкретные, но часто труднодоступные данные по химии кремнезема.

Ральф К. Айлер

БЛАГОДАРНОСТИ

Считаю необходимым выразить признательность издательству Корнеллского университета за его согласие включить некоторые материалы из моей ранней книги «Коллоидная химия кремнезема и силикатов» (копирайт © 1955 г. Корнеллского университета).

Выражаю также благодарность издательству «Уэйли» за разрешение включить в гл. 5 настоящей книги некоторые части из моей монографии «Коллоидный кремнезем», опубликованной под редакцией Эгона Матиевича (*Colloid and Surface Science*, vol. 6, 1973).

Было бы невозможно выпустить данную книгу без поддержки фирмы «Дюпон», обеспечившей для автора, ушедшего на пенсию, условия работы в библиотеке Лавуазье, находящейся при Экспериментальном центре этой фирмы.

Нельзя не упомянуть с благодарностью и о всех тех, кто любезно согласился просмотреть черновые материалы отдельных частей рукописи и высказал ценные советы. Мой друг и коллега по научным исследованиям доктор П. Йетс оказал очень большую помощь при обсуждении ряда специальных технических вопросов.

В заключение хочу поблагодарить Милдред Сивертсен, чьи заслуги в опубликовании моих более ранних работ, подборе библиографии и перепечатке большей части настоящей рукописи невозможно переоценить. Выражаю искреннюю признательность за помощь, оказанную мне Патрицией Куллеи, в окончательной перепечатке рукописи, Джозефу П. Панковски-младшему — за изготовление иллюстраций, Джениферу Дж. Стилесу — за составление авторского и предметного указателей.

Уиллингтон, Делавэр, США
Ноябрь 1978 г.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее опубликованные монографии и обзоры по химии кремнезема

За последние пятьдесят лет появились многочисленные обзоры по химии кремнезема, особенно по системе кремнезем—вода. Свойства кремнезема были описаны Сосманом [1а] и совсем недавно Брюкнером [1б]. Накопленные знания о растворимой кремневой кислоте и коллоидном кремнеземе обобщены в 1937 г. Фрике и Хюттигом [2]. Общие аспекты науки о кремнеземе были освещены Хаузером в 1955 г. [3]. В те же годы Айлер всесторонне рассмотрел вопросы быстро развивающейся теории и практики коллоидной химии кремнезема и силикатов, включив в свой обзор новый раздел по химии поверхности кремнезема и раскрыв значение кремнезема в биологии [4]. Вслед за вышедшей в 1954 г. книгой с изложением начального курса физической химии силикатов [5] Эйттель с 1964 по 1975 г. опубликовал фундаментальную серию из шести томов по силикатам [6]. Вопросы коллоидной химии кремнезема рассмотрены в первом и четвертом томах. Штобер опубликовал обзор по растворимости кремнезема в воде, природе растворимого кремнезема и по равновесному составу его мономерной и полимерных разновидностей в растворе [7]. Аналогичные обзоры, каждый с определенной направленностью, были написаны Гринбергом [8], Уитманом [9], Койлем [10], Маером [11], а также Колтгофом и Элвингом [12].

Александр выпустил популярное описание своих исследований по химии кремнезема [13]. Недавно были опубликованы обзоры Куколева [14] и Хинца [15].

Выбор библиографического материала

Основными работами, цитируемыми в книге, считались те, в которых были приведены конкретные условия экспериментов. Так, например, если в водной системе не было измерено значение pH или если для используемого в экспериментах кремнезема не были указаны его происхождение и характеристики, то таким работам внимание уделялось в меньшей степени.

Следует отметить дублирование экспериментальных исследований, в частности в тех странах, где более ранняя работа не была известна либо из-за отсутствия доступной научной литературы, либо из-за языковых трудностей. В таких случаях

выделялась оригинальная работа, а дублирующая работа цитировалась только как подтверждение.

Если необходимая информация не могла быть получена из литературных источников, то цитировались патенты. Где это возможно, приводились патенты США вследствие их широкой доступности во всем мире. В том случае, когда не были найдены равнозначные патенты США, цитировались патенты других стран.

Терминология

Термин «силанольная группа» используется для обозначения группы SiOH . Подразумевается, что этот термин включает в себя и другие названия этой группы, например упоминаемые в некоторых работах «силоксанольная» и «силикольная». Термин «полимеризация», строго говоря, означает такое соединение вместе индивидуальных мономеров, в результате которого образуется полимер того же самого состава, что и мономер. Хотя в кремнеземной системе мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ конденсируется, образуя полимер, имеющий в конечном счете состав $(\text{SiO}_2)_n$, однако термин «полимеризация» настолько широко используется при описании конденсационных полимеров, что он будет применяться и здесь.

Термин «кремнезем» используется как краткое удобное обозначение «диоксида кремния» во всех его кристаллических, аморфных и гидратированных или гидроксилированных формах. Во многих других языках обычно используется термин «диоксид кремния», однако он подразумевает только химический состав SiO_2 . Термин «кремнезем» показывает, что содержание кремния при анализе отвечает массовому соотношению в SiO_2 независимо от той формы, в которой «кремнезем» на самом деле присутствует.

ЛИТЕРАТУРА

- 1a. Sosman R. B. *The Phases of Silica*, Rutgers University Press, New Brunswick, N. J., 1965.
16. Brüchner R., "Properties and Structure of Vitreous Silica", *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123, 177 (1971).
2. Fricke R., Hättig G. F., *Handbuch der Allgemeine Chemie*, vol. 9, Hydroxides and Oxyhydrates, Akademische Verlag, Leipzig, 1937, p. 146.
3. Hauser E. A., *Silicic Science*, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1955.
4. Iler R. K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1955. Имеется перевод: Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов.— М.: Госстройиздат, 1959.
5. Eitel W., *The Physical Chemistry of the Silicates*, University of Chicago Press, Chicago, Ill., 1954.

6. Eitel W., *Silicates Science*, Vols. I—VI, Academic, New York, 1964—1975.
7. Stöber W., *Kolloid Z.*, **147**, 131, (1956).
8. Greenberg S. A., *J. Chem. Educ.*, **36**, 218 (1959).
9. Wittman A., *Oesterr. Chem. Z.*, **62**, 245 (1961).
10. Coyle T. D., *Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed., Vol. 18, Wiley, New York, 1969, p. 46.
11. Maher P. K., *Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed., Vol. 18, Wiley, New York, 1969, p. 61.
12. Kolthoff I. M., Elving P. J., Sandell E. B., "Analytical Chemistry of Silicon", *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1962, p. 120.
13. Alexander G. B., *Silica and Metal*, Doubleday, Garden City, New York 1967.
14. Куколов Г. В., Химия кремния и физическая химия силикатов.— М.: «Высшая школа», 1966.
15. Hinz W., *Silikate: Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik*, Vol. 2, Verlag Bauwesen, East Berlin, 1971.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ, РАСТВОРЕНИЕ И ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Кремнезем представляет собой один из наиболее важных компонентов земной коры. Однако в химии кремнезема еще многое не изучено, в частности его растворимость в воде. Процессы осаждения кремнезема, в результате которых возникают такие удивительные явления, как включения нефти, ртути или жидкой углекислоты в кристаллах кварца, остаются пока неразгаданными [1]. Кремень, который наши отдаленные предки считали наиболее прочным и твердым камнем, по-видимому, образовался в ряде случаев из кремнистых скелетов древних губок путем загадочного процесса переноса раствора кремнезема. Растворимый внутри некоторых растений и морских организмов кремнезем переносится и осаждается в виде характерных запутанных узоров. Только недавно стало известно, что растворимый кремнезем, даже в очень малых количествах, играет роль в обмене веществ млекопитающих.

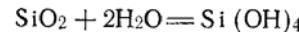
Система кремнезем — вода

Насколько вода является уникальной жидкостью, настолько и аморфный кремнезем уникален как твердое вещество. Они во многом схожи. Как указывают Уэйль и Марбо [2], «некоторые свойства воды и кремнезема настолько похожи, что наблюдается постепенный переход между гидратированными кремневыми кислотами и матрицей воды». Уошберн [3] отметил, что как вода, так и аморфный кремнезем имеют температуру, при которой наблюдается минимальный объем вещества. Ифрейм [4] указал на другое сходство между кремнеземом и водой: вода имеет значительно меньшую плотность, чем это следует из представления о плотной упаковке составляющих ее атомов и из исследования методом дифракции рентгеновских лучей. Бернал и Фоулер [5а] пришли к заключению, что молекулы воды образуют достаточно открытую квартцеподобную структуру, а переохлажденная вода, подобно тридимиту, имеет еще более открытую структуру. Другая модель была предложена Уэрсом и Райсом [5б].

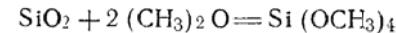
Эти идеи привели к предположению, что существует некоторая зависимость между плотностью воды и растворимостью различных форм кремнезема, поскольку оба свойства опреде-

ляются упаковкой атомов кислорода. В структуре кремнезема и воды объем занимают главным образом атомы кислорода. Эти атомы располагаются с характерной плотностью упаковки. Небольшие по величине атомы водорода и кремния заполняют пустоты между атомами кислорода, давая незначительный вклад в объем *. В чистой ортокремневой кислоте $\text{Si}(\text{OH})_4$ (если ее можно было бы приготовить) небольшие атомы кремния и водорода, располагаясь в пустотах между большими атомами кислорода, распределялись бы более или менее равномерно по всей массе. Полимеризация кремневой кислоты, в процессе которой образуются твердый кремнезем и вода, приводит к разделению на две фазы: на кремнезем, в котором атомы кремния окружены атомами кислорода при более плотной упаковке, и на воду, в которой атомы водорода окружены атомами кислорода при более открытой упаковке. В аморфном кремнеземе на один кубический сантиметр приходится 1,17 г кислорода, а в воде, при плотности 1,0 г/см³, содержится 0,89 г кислорода.

Нет доказательств, что кремнезем в значительной степени растворим в какой-либо другой жидкости, кроме воды. Однако это утверждение зависит от самого определения «расторимый». Растворение кремнезема предполагает наличие химической реакции или гидролиза в избытке воды:



Таким образом, растворение кремнезема не является простым процессом, подобным растворению сахара в воде, когда молекула сахара остается в растворе такой же, как в кристаллическом состоянии. В отличие от этого растворение кремнезема аналогично гипотетическому равновесию между кремнеземом и эфиrom в избытке эфира:

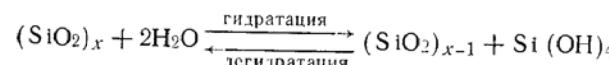


* В соответствии с представлениями физики и химии твердого тела, подтвержденными рядом исследований, кремнезем следует рассматривать как неорганический полимер, состоящий из атомов кремния, расположенных в центрах тетраэдротов, в вершинах которых находятся атомы кислорода. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния ковалентными направленными связями и является общим для двух соседних тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$. Размеры атомов кремния и кислорода составляют приблизительно — 0,10 и 0,06 нм, а их эффективные заряды не превышают соответственно +2e и -1e. Здесь мы вынуждены указать на некоторую непоследовательность автора, который, признавая преимущественно ковалентный характер связи Si—O (см. стр. 43), говорит о больших размерах иона кислорода и малых ионах кремния, что характерно для ионной модели. Координационное число всех модификаций кремнезема, кроме стишовита, равно четырем, что определяет неплотную упаковку атомов. Молекулы воды также имеют тетраэдрическое строение, определяемое наличием сильно выраженной водородной связи. Расстояние O—H равно 0,1 нм, а O—H ... O 0,276 нм.—Прим. ред.

Так как низкомолекулярные конденсационные полимеры, такие, как, например, $[(\text{HO})_2\text{SiO}]_4$, представляют собой, по-видимому, прозрачные жидкости, которые смешиваются с водой и напоминают органическое полиоксиоединение, подобное глицерину [6], то и мономер — «растворимый кремнезем» $\text{Si}(\text{OH})_4$, — вероятно, был бы прозрачной жидкостью, если бы это соединение можно было выделить в безводных условиях. В чистом виде мономер мог бы даже кристаллизоваться.

Необычная природа системы кремнезем—вода была отмечена Дж. А. Китченером [7]. Он указывал на разногласия в научной литературе относительно поверхности раздела кремнезем—вода, возникавшие лишь потому, что не были поняты такие характеристики, как гидратация и растворимость. Например, почему золи кремнезема необычайно стабильны при pH 2, когда электрохимический потенциал равен нулю, но становятся высокочувствительными к электролитам при более высоких pH , когда потенциал максимален? Такое явление находится в противоречии с общепринятой теорией двойного электрического слоя. Другое загадочное явление проявляется в том, что кристаллический кварц покрывается пленкой аморфного кремнезема, даже если раствор не насыщен по отношению к такой поверхности.

Растворение и осаждение кремнезема в воде включает в себя реакции гидратации и дегидратации, катализируемые ионами OH^- :

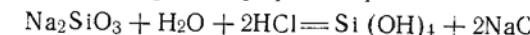


Для массивного аморфного кремнезема равновесная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ при 25°C соответствует 70 весовым частям SiO_2 на миллион частей воды, или 0,007 масс. %. Это и есть «растворимость» безводного непористого аморфного SiO_2 . Однако, за исключением кварцевого стекла, обычные разновидности аморфного кремнезема состоят из чрезвычайно малых частиц или пористых агрегатов, поверхность которых гидратирована, т. е. содержит группы SiOH . Подобные разновидности обнаруживают несколько более высокую растворимость, так что большинство порошков и гелей имеют растворимость около 0,010—0,013 масс. % SiO_2 .

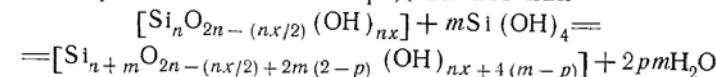
С другой стороны, кристаллический кремнезем, например кварц, который распространен почти повсюду в виде песка, имеет значительно меньшую растворимость — порядка 0,0006 % SiO_2 .

Пересыщенные растворы мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ образуются в том случае, когда кремнезем растворяется в воде при высокой

температуре под давлением, а затем охлаждается или же когда подкисляется водный раствор растворимого силиката:



Пересыщенные растворы кремневой кислоты в чистой воде термодинамически нестабильны, поскольку вследствие дегидратации происходит конденсационная полимеризация. Любой кремнеземный полимер независимо от его размера, молекулярной массы или состояния гидратации может быть представлен общей формулой, содержащей n атомов кремния. Процессы полимеризации имеющихся в растворе молекул мономера и осаждения кремнезема можно представить как



n — число атомов кремния в молекуле поликремневой кислоты, или в частице, или в полимерной сетке;

x — число групп OH (не более 4), которое приходится на один атом кремния в полимере;

m — число присоединенных к полимеру молекул монокремневой кислоты;

p — доля гидроксильных групп (в расчете на одну молекулу монокремневой кислоты), превращающихся в воду в процессе реакции полимеризации.

Таким образом, когда $p=1$, молекула мономера превращается в SiO_2 внутри молекулы полимера без изменения числа OH -групп в полимере. Имеются, конечно, ограничения, накладываемые на величины n , m , x и p . Так, n и m должны быть целочисленными, а x и p ограничиваются возможными структурами полимеров и условиями полимеризации.

Однако для случая, когда плотный аморфный кремнезем осаждается на большой поверхности массивного кремнезема из слабопересыщенного раствора мономера, особенно при высокой температуре и нейтральном или щелочном значении pH , величина x очень мала, n — велика, а $p=1$. Поэтому осажденный кремнезем фактически будет плотным и безводным:



Даже кварцевое стекло содержит некоторое количество воды, вероятно в виде групп SiOH . Согласно Хетерингтону и Джеку [8], при данной температуре и влажности имеется равновесная «растворимость» воды в кварцевом стекле. Как было определено методом ИК-спектроскопии, при длине волны полосы поглощения 2,73 мкм кварцевое стекло, полученное пламенным способом, содержит 0,04 масс. % групп OH , тогда как расплавленный в электропечах кварц содержит только 0,0003 масс. %. На основании экстраполяции к 30°C Моулсон и Робертс [9] пришли

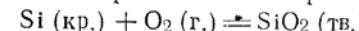
к заключению, что в кварцевом стекле равновесная концентрация воды, присутствующей, вероятно, внутри материала в виде групп SiOH , может достигать 0,22 %.

Вернемся к поведению растворимого кремнезема в воде. Поверхность твердого кремнезема способствует процессу его быстрого осаждения в том случае, когда раствор сильно пересыщен и взят в ограниченном количестве, причем в результате взаимной конденсации мономера и низкомолекулярных полимеров образуются новые небольшие зародышевые частицы. Кремнезем осаждается также и на них до тех пор, пока не уменьшится пересыщение.

Это и есть процесс, в результате которого формируются коллоидные частицы кремнезема. Такие частицы могут в свою очередь агрегировать, образуя гель, или могут откладываться как в процессе образования опала, причем обе разновидности весьма пористы с развитой внутренней поверхностью, содержащей группы SiOH . Так образуются «гидратированные» формы кремнезема. Очень медленное осаждение может приводить к образованию кварца.

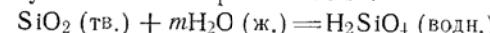
Термодинамика системы

Теплота образования кремнезема по реакции



как сообщалось в работах [10, 11], составляет: $\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} = -217,5 \pm 0,5$ ккал/моль для α -кварца * и $-215,9 \pm 0,3$ ккал/моль для аморфного кремнезема.

Гринберг и Прайс [12] приводят несколько отличающиеся значения для случая полного равновесия:



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\circ} \text{ ккал/моль} \quad \Delta F, \text{ ккал/моль}$$

α -Кварц (к)	$-210,260$	
Коллоидный кремнезем (к. к.)	$-205,570$	$-1220 (\Delta F_k - \Delta F_{kk}, 200^\circ\text{C})$
Кварцевое стекло (к. с.)		$-550 (\Delta F_{kc} - \Delta F_{kk}, 25^\circ\text{C})$

Гринберг [13] рассчитал следующие значения термодинамических функций:

	Аморфный кремнезем	Кварц
ΔH , ккал/моль	$+2,65 \pm 0,28$	$+7,34 \pm 0,37$
$\Delta F_{298\text{K}}^{\circ}$, ккал/моль	$+3,98 \pm 0,04$	$+5,20 \pm 0,04$
$\Delta S_{298\text{K}}^{\circ}$, кал/(град·моль)	$-2,82 \pm 0,50$	$+4,53 \pm 0,71$

* В данной монографии обозначения модификаций приняты в соответствии с употребляемыми в кристаллографии и минералогии (α -низкотемпературная модификация). В физикохимической литературе принят обратный порядок обозначения: буква α присваивается высокотемпературной модификации.— Прим. ред.

В соответствии с этими данными теплота образования кварца, полученного из твердого аморфного кремнезема, составляет $\Delta H = -4,69$ ккал/моль, что больше значения $-1,78$ ккал/моль, определенного Уайзом и др. [14]. Последнее ближе к значению $0,54 \pm 0,2$ ккал/моль, подсчитанному недавно Кокреном и Фостером [15].

Мори, Фурнье и Рове [16] нашли другие значения термодинамических величин для аморфного кремнезема в соответствии с приведенной выше реакцией гидратации: $\Delta H_{298\text{K}} = -3,85$ ккал/моль и $\Delta F_{298\text{K}} = 3,70$ ккал/моль.

Китахара [17а] измерил растворимость аморфного кремнезема в интервале температур 0—100 °С и определил $\Delta H_{298\text{K}} = 3,2$ ккал/моль.

Уолтер и Хелгесон [17б] рассчитали термодинамические свойства водного раствора кремнезема и растворимость кварца и его полиморфных разновидностей в широкой области температур и давлений. На основании имеющихся данных авторы дали оценку термодинамическим константам:

	α -Кварц	Аморфный кремнезем
Энтропия S° , кал/(град·моль)	9,88	14,34
Молярный объем V° , см ³ /моль	22,69	29,0
Свободная энергия Гиббса ΔG° , ккал/моль	-204,65	-202,89
Энтальпия ΔH° , ккал/моль	-217,65	-214,57

Были также приведены коэффициенты уравнений, применившихся для расчета указанных значений в широкой области температур и давлений.

Взаимосвязь размера и состава частиц

В большинстве золей, которые состоят из дискретных сферических частиц аморфного кремнезема, внутренняя часть частиц представляет собой безводный SiO_2 с плотностью 2,2 г/см³. Поверхностные атомы кремния несут OH-группы, причем последние остаются на поверхности в том случае, когда кремнезем высушивается для удаления свободной (физически адсорбированной) воды.

Зависимость состава частиц от их размера может быть полностью рассчитана из геометрических соотношений и плотностей компонентов. Пусть:

n_t — полное число атомов кремния в частице;

n_s — число атомов кремния на поверхности частицы;

d — диаметр безводной частицы, нм;

d_h — диаметр гидроксилированной частицы, нм;

$x = n_s/n_t$ — отношение числа групп SiOH к полному числу атомов Si при допущении, что одна OH-группа приходится на один поверхностный атом кремния;

w — масса одной безводной частицы SiO_2 , г;

w_h — масса одной частицы с гидроксилированной поверхностью, г;

p — среднее число атомов кремния, размещающихся по диаметру частицы.

Были использованы следующие уравнения:

$$n_t = \frac{\pi}{6} p^3$$

$$w = \frac{60 \cdot n_t}{6 \cdot 10^{23}} = 2,2 \frac{\pi}{6} d^3 \cdot 10^{-21}$$

$$n_t = 11,5d^3 = 0,524p^3$$

или

$$p = 2,80d = 1,24n_t^{1/3}$$

$$n_s = \frac{\pi}{6} [p^3 - (p - 2)^3]$$

$$x = 2,14d^{-1} - 1,53d^{-2} + 0,36d^{-3}$$

Содержание гидроксильных групп, выраженное в масс.% воды, составляет

$$\% \text{H}_2\text{O} = 32d^{-1} - 23d^{-2} + 5,45d^{-3}$$

Состав частицы можно записать в виде $\text{Si}_n\text{O}_a(\text{OH})_b$, где $2a-b=4n$. Тогда состав, как функция диаметра безводной частицы, определится уравнениями

$$n = 11,5d^3$$

$$a = 23d^3 - 12,3d^2 + 8,8d - 2,09$$

$$b = 24,6d^2 - 17,6d + 4,18$$

Концентрации гидроксильных групп, отнесенные к одному квадратному нанометру, а также отношения содержаний OH : Si и O : Si в одной частице представлены ниже:

n	$d, \text{ нм}$	$d_h, \text{ нм}$	OH : Si	O : Si	OH, $(\text{нм})^{-2}$
8	0,89	1,0	0,99	1,51	2,9
40	1,52	1,7	0,85	1,57	4,3
100	2,03	2,2	0,72	1,64	5,0
311	3,0	3,2	0,55	1,72	5,7
1 438	5,0	5,2	0,37	1,82	6,5
11 500	10,0	10,2	0,20	1,90	7,2
∞	∞	∞	0	2,0	7,8

Как обсуждается в гл. 6, в аморфном кремнеземе описанной выше структуры некоторые из поверхностных атомов кремния расположены выше, а некоторые — ниже по отношению к средней поверхности сферической частицы. Тогда поверхностная концентрация групп OH, находящихся на выше расположенных, внешних атомах кремния, приближается к значению 4,6 (в расчете на 1 нм^2). Однако на поверхности очень небольших частиц, например меньших 5 нм, концентрация, вероятно, приближается к указанным выше значениям.

Зависимость энергии от размера и состава частиц

При увеличении размера частицы должно происходить лишь незначительное изменение величины свободной энергии. Рассмотрим некоторое число суспендированных в воде частиц кремнезема, содержащих на поверхности силанольные группы. Частицы должны превратиться в одну частицу большего размера с сокращением величины поверхности, состав которой будет при этом оставаться неизменным. Стадии этого процесса обсуждаются ниже с позиции приблизительных изменений величины свободной энергии. Рассматриваются только тепловые эффекты, поскольку энтропийные изменения неизвестны. Предполагается, что последние невелики или компенсируются, и поэтому ими можно пренебречь.

1. Адсорбированная вода удаляется с силанольной поверхности, площадь которой должна уменьшиться. На это требуются затраты 46 кал/1000 м^2 или 190 эрг/см² [18], что соответствует теплоте смачивания.

2. Силанольная поверхность полностью дегидроксилируется, переходя в силоксановую форму [19]. Это требует затраты 4660 ± 230 кал на моль удаляемой воды.

3. Малые частицы с силоксановыми поверхностями соединяются вместе. Это приводит к уменьшению поверхности и выделению тепла, равного потере энергии, составляющей для силоксановой поверхности 259 ± 3 эрг/см² [19] или 63 кал/1000 м^2 .

Из рассмотрения приведенных стадий может быть подсчитано полное изменение энергии для случая уменьшения поверхности на 1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Если принять, что во второй стадии в исходном состоянии имеется 8 групп OH или 4 молекулы H_2O на 1 нм^2 , которые затем удаляются с поверхности, то этот процесс потребовал бы 31 кал/1000 м^2 . Таким образом, чистое изменение энергии составило бы $-46 - 31 + 63$, или -14 кал/1000 м^2 . С другой стороны, если употребить общепринятое измеренное значение 4,6 групп OH/ нм^2 , для удаления которых требуется

18 кал/1000 м², то чистая затрата энергии составила бы $-46 - 18 + 63$, или -1 кал/1000 м².

С учетом изменения растворимости в зависимости от размера частиц приближенное значение энергии поверхности раздела составит 46 эрг/см², что соответствует выделению 11 кал/1000 м².

При другом подходе следует рассмотреть энергию силанольной поверхности, равную 129 ± 8 эрг/см² [19], что соответствует выделению 31 кал/1000 м² при уменьшении поверхности. Но вода, адсорбированная на силанольной поверхности, в соответствии с величиной теплоты смачивания должна десорбироваться при затрате 46 кал/1000 м². Таким образом, уменьшение поверхности потребовало бы суммарной затраты энергии $46 - 31 = 15$ кал/1000 м².

Однако без сведений об изменениях энтропии не может быть точно установлено соотношение между тепловыми эффектами и изменениями свободной энергии.

Следовательно, если мы рассматриваем только такие частицы кремнезема, у которых радиус кривизны поверхности значительно превышает молекулярные размеры, то, по-видимому, следует ожидать, что при 25 °C будет проявляться небольшое стремление к уменьшению поверхности раздела кремнезем—вода.

Даже без учета приведенных соображений вполне очевидно, что, как только поверхность уменьшилась, а частицы выросли до некоторого определенного размера, изменение энергии в зависимости от изменения поверхности водных золей или гелей кремнезема становится очень незначительным. Маловероятно, что будут происходить какие-либо дальнейшие самопроизвольные изменения.

На основании одной из точек зрения, которая здесь не рассматривалась, утверждается, что значения энергии в основном определяются такими типами кремнезема, в которых рост частиц уже сравнительно стабилизирован. С другой стороны, для значительно более тонкодисперсного кремнезема, например с удельной поверхностью, превышающей 600 м²/г, радиус кривизны поверхности составляет менее 25 Å. В этом случае силанольные группы должны располагаться на поверхности отдельно одна от другой и, следовательно, между соседними гидроксильными группами может образовываться относительно меньшее число водородных связей. В свою очередь это привело бы к повышению теплоты смачивания, понижению теплоты дегидратации, уменьшению плотности частиц и поверхностной энергии. Несомненно, что при таких условиях образование частиц произойдет при меньших значениях их радиуса кривизны. Однако сведений об энергии для кремнезема такого

типа не было получено, в частности, нет данных относительно поверхностной энергии системы силанольная поверхность—вода.

Растворимый кремнезем — монокремневая кислота

Растворимой формой кремнезема является ее мономер, содержащий только один атом кремния и обычно выражаемый формулой $\text{Si}(\text{OH})_4$. Его часто называют монокремневой или ортокремневой кислотой. Состояние гидратации неизвестно, хотя полагают, что при высоком давлении молекула воды связывается с одной OH-группой монокремневой кислоты, вероятно, водородной связью. Таким образом, согласно Уилли [20], гидратированная молекула монокремневой кислоты представляется как $\text{Si}(\text{OH} : \text{OH}_2)_4$.

Принимается, что структура монокремневой кислоты включает атом кремния, координирующий четыре атома кислорода, как в аморфном кварцевом стекле и в кристаллическом кварце. Хотя и встречаются редкие минералы, такие, как стишовит [21] или таумасит [22], в которых атом кремния координирует шесть атомов кислорода, в остальных оксидах и силикатах атом кремния окружен только четырьмя атомами кислорода. Если монокремневая кислота имела бы структуру $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_6$, то следовало бы ожидать, что она будет представлять собой, подобно H_2SiF_6 , сильную кислоту. Но на самом деле монокремневая кислота является очень слабой кислотой.

В нейтральном или слабокислом растворе монокремневая кислота, по существу, имеет неионную форму и не проводит электрический ток, однако в щелочном растворе ионизируется; она не высаливается и не может быть экстрагирована нейтральными органическими растворителями.

Она остается в воде при 25 °C в мономерном состоянии в течение длительного времени, пока ее концентрация ниже $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однако монокремневая кислота обычно быстро полимеризуется при более высоких концентрациях, образуя вначале поликремневые кислоты с низкими молекулярными массами, а затем полимерные разновидности с большой молекулярной массой в виде коллоидных частиц.

Часто возникает вопрос, подразумевать ли под выражением «растворимый кремнезем» такие низкомолекулярные полимеры, как тетramer или декамер, которые обычно классифицируются как «олигомеры». Это вопрос терминологии. Под «растворимыми» веществами подразумеваются такие, которые проходят через мембрану дialisатора, тогда как коллоиды через такую мембрану не проходят. Все же, несмотря на то что в настоящее время могут быть изготовлены мембранны с достаточно мелкими

порами, для того чтобы отделить глюкозу от сахарозы, мы представляем себе сахарозу как «растворимое», а не как коллоидное вещество.

Учитывая назначение настоящей книги, будем использовать следующую терминологию:

Растворимый кремнезем (или монокремневая кислота) — $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Поликремневая кислота (олигомеры). Полимеры с молекулярными массами (по SiO_2) примерно до 100 000, независимо от того, состоят ли они из высокогидратированного «активного» кремнезема или же из плотных сферических частиц с диаметром менее $\sim 50 \text{ \AA}$.

Коллоидный кремнезем. Полимерные разновидности с более высокими молекулярными массами или частицы с диаметром более $\sim 50 \text{ \AA}$, хотя последние значения могут уменьшаться иногда до 10–20 \AA .

Золь кремнезема. Термин используется довольно широко и может относиться как к поликремневой кислоте, так и к коллоидному кремнезему.

Произвольная граница, проходящая при диаметре частиц 50 \AA и молекулярной массе полимеров 100 000, основана на общих наблюдениях. Ниже этой границы полимерные разновидности обычно нестабильны вследствие процессов гелеобразования или роста частиц.

Кроме того, как уже было показано, ниже этой границы лишь менее половины всех атомов кремния находится в виде SiO_2 , т. е. «кремнезема», тогда как большая часть атомов связана по крайней мере с одной гидроксильной группой. Таким образом, термин «кремневая кислота» правомерен.

Приготовление разбавленных растворов монокремневой кислоты, а также реакции в них, например реакция полимеризации, рассматриваются ниже, в гл. 3. Однако, перед тем как обсуждать вопрос о растворимости, следует отметить некоторые из характеристик монокремневой кислоты.

1. Монокремневая кислота характеризуется большой скоростью реакции с молибденовой кислотой; в результате реакции образуется желтая кремнемолибденовая кислота.

2. Кислота в нейтральном растворе обычно инертна, если концентрация раствора по отношению к аморфному кремнезему ниже уровня насыщения. Таким образом, монокремневая кислота присутствует почти повсюду — в большей части природных вод и в живых организмах — в концентрациях несколько частей на миллион.

3. С повышением pH раствора кислота во все возрастающей степени соединяется с ионами металлов, что приводит к понижению концентрации свободной монокремневой кислоты в рас-

творе. (Ионы трехвалентного железа и уранила вступают в реакцию при $\text{pH} < 2$, тогда как большинство ионов других металлов соединяется только при более высоких значениях pH.)

4. При $\text{pH} 9$ кислота ионизируется до $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$, а при еще более высоких pH — до $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-}$. Константа химического равновесия для первого процесса [13, 23] приблизительно составляет (при 25 °C)

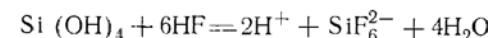
$$\frac{[(\text{HO})_3\text{SiO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{Si}(\text{OH})_4]} = 1,5 \cdot 10^4$$

или

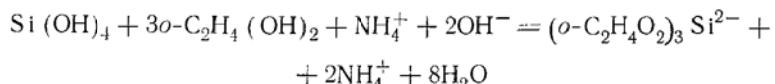
$$\frac{[(\text{HO})_3\text{SiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{Si}(\text{OH}^+)]} = 10^{-9,8}$$

Нейтральный раствор кремнезема при пропускании через слой сильноосновной катионообменной смолы ионизируется с образованием силикат-ионов, сохраняющихся затем при стоянии. В том случае, когда мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ находится в равновесных условиях в смеси с коллоидными частицами кремнезема при $\text{pH} 7$ –8, последние несут отрицательный заряд. Исследования явлений электрофореза и переноса (Гото, Окура и Кайяма [24]) показывают, что не «молекулярно растворимая» форма $\text{Si}(\text{OH})_4$, а коллоидная форма кремнезема является носителем заряда. Когда такой раствор монокремневой кислоты в смеси с коллоидными частицами кремнезема пропускается через смесь сильноосновных ионообменных смол, то удаляются не коллоидные частицы, а монокремневая кислота. [Коллоидные частицы со временем в достаточной мере растворяются, так что вновь устанавливается равновесная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$.]

5. Монокремневая кислота превращается в H_2SiF_6 в результате реакции с HF в водном растворе:



6. Монокремневая кислота превращается в комплексный анион в результате реакции с *o*-диоксиарomaticкими соединениями, например с катехином, в нейтральном растворе:



Летучесть в водяных парах

Кеннеди [25] было показано, что, хотя монокремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ является нелетучей при обычной температуре и быстро полимеризуется при нагревании, тем не менее ее растворимость в воде значительно возрастает при повышении тем-

пературы и давления и она может существовать в равновесии с водяным паром. Это важно учитывать при работе котлов сверхвысокого давления тепловых электростанций, когда на лопатках турбин нарашаиваются отложения до тех пор, пока весь кремнезем не удалится из питательной воды. Брэди [26] предполагает, что летучие разновидности существуют в виде Si(OH)_4 или $(\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$. Эстренд [27] нашел, что вплоть до 350°C и 300 атм летучесть возрастает с понижением щелочности раствора. Это, безусловно, является подтверждением того, что мономерная форма Si(OH)_4 более летучая, чем силикат-ион. Уэндландт и Гремзер [28] представили обзор данных, полученных исследователями в предшествующие годы, и рассчитали значения констант химического равновесия. Это позволило им установить для кварца связь между типами летучих веществ в паровой фазе и плотностью водяных паров:

	Плотность пара, г/см ³
$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si(OH)}_4$	вплоть до 0,05
$2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$	вплоть до 0,45
$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O Si(OH)}_2$	свыше 0,65

Подобным же образом Мартынова, Фурсенко и Попов [29] нашли, что при нагревании раствора, насыщенного растворимым кремнеземом, в области температур 263 — 364°C примерно одна треть кремнезема в паровой фазе представляла собой ди-кремневую кислоту, тогда как в области температур 151 — 223°C кремнезем в парах был полностью мономерной кислотой.

Хейтман [30] пришел к заключению, что отложение на лопатках турбин было минимальным, когда концентрация кремнезема составляла менее чем 0,000001 масс.%, концентрация железа — менее чем 0,0000005 масс.%, а электропроводность — менее чем $0,1$ ($\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$)⁻¹. Согласно измерениям Хейтмана [31], концентрация кремнезема в паровой фазе при давлении пара $0,3$ кг/см² колеблется в пределах от $0,1$ мг/кг при 400°C до 5 мг/кг при 600°C , но она повышается до более чем 100 мг/кг при давлении 300 кг/см².

Растворимый кремнезем в природе

Кремнезем постоянно подвергается процессам растворения и осаждения на большей части земной поверхности. Сивер [32] детально описал седиментационные циклы кремнезема. Растворимый кремнезем в основном получается в результате разрушения минералов в атмосферных условиях. В некоторых случаях это приводит к образованию отложений аморфного кремнезема, которые затем растворяются. Только небольшая часть

растворимого кремнезема получается из песков морских побережий, т. е. из кварца, растворимость которого составляет всего лишь несколько десятитысячных долей процента. К тому же и скорость растворения кварца очень низка. Концентрация кремнезема в речных водах колеблется в пределах 0,0005—0,0035 %, но иногда достигает 0,0075 %. К моменту, когда речные воды вливаются в море, концентрация колеблется от 0,0005 до 0,0015 % SiO_2 . Состав морской воды меняется в широком диапазоне, но содержание кремнезема в морской воде почти всегда лежит в пределах 0,0002—0,0014 % [33]. Однако Лисицын и Богданов [34] сообщили, что поверхностные воды Тихого океана содержат только от $1 \cdot 10^{-8}$ до $0,00003\%$ SiO_2 . Ежегодно планктон превращает $6 \cdot 10^9$ тонн SiO_2 из растворимой формы в суспенцированную, но это количество составляет всего лишь 0,16 % от кремнезема, имеющегося в морских водах.

Помимо SiO_2 , вносимого в море пресной водой, дополнительный вклад растворимого кремнезема возникает от суспенцированных коллоидных частиц глин и родственных минералов. Исследования показывают, что распространенные коллоидные силикаты, подобные глине, в достаточной степени растворяются в морской воде, образуя концентрации кремнезема до 0,001 % [35].

Концентрации кремнезема $\sim 0,0002\%$ достигались при погружении в разбавленный солевой раствор слюды и каолина; при растворении монтмориллонита они составляли до 0,0015 % [36]. Когда морская вода обогащалась растворимым кремнеземом до 0,0025 %, то при отсутствии подобных минералов в воде концентрация сохранялась на одном уровне в течение года. Однако при введении в раствор минералов кремнезем удалялся из раствора и концентрация падала до уровня 0,0002—0,0015 %, т. е. до концентрации, получаемой при растворении минералов. Так как океанические воды, как показали многочисленные измерения, содержат 0,0002—0,0010 % SiO_2 , то весьма вероятно, что это значение представляет собой равновесную растворимость коллоидного алюмосиликата в суспензии. Экспериментально доказано, что чистый аморфный кремнезем, растворенный в воде, дает концентрацию 0,0100—0,011 % монокремневой кислоты, однако в присутствии многозарядных катионов металлов (железа, алюминия и др.) образуются коллоидные силикаты со значительно более низкой концентрацией монокремневой кислоты. Айлер [37] показал, что добавка катиона алюминия снижает растворимость аморфного кремнезема приблизительно от 0,0110 до менее чем 0,0010 %.

Уилли [38, 39] исследовала взаимодействие в природных условиях растворимых форм оксида алюминия и кремнезема в 0,6 н. растворе хлорида натрия. Добавление ионов алюминия

к раствору монокремневой кислоты с концентрацией 0,02 % $\text{Si}(\text{OH})_4$ замедляет процесс полимеризации. Вероятно, в этом случае образуется коллоидный комплекс, который вызывает реакцию, подобную реакции мономера с сильнокислым молибдатным реагентом. Очень низкая концентрация растворимого кремнезема также вызывает осаждение оксида алюминия.

Растворимый кремнезем, определяемый молибдатным методом, не обязательно должен присутствовать в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$. Богданова сообщила [40], что в природных водах, содержащих примерно 0,0005 % кремнезема, 4—9 % его общего количества находилось в полимерной форме, которая превращалась в мономер при подкислении. Похоже, что этот «полимерный» кремнезем на самом деле представлял собой очень малые коллоидные частицы силиката алюминия, который при подкислении выделял монокремневую кислоту.

В результате биохимических процессов кремнезем постоянно удаляется из морской воды. Диатомеи, губки, а также другие морские растения выводят кремнезем, который в них накапливается, и Калверт [41] предполагает, что концентрация кремнезема в морской воде определяется главным образом их биологической активностью. Хардер [42] сообщает о том, что аморфные гидроксиды Al, Fe, Mn или Mg могут быть реакционноспособными и осаждать растворимый кремнезем, снижая его концентрацию в воде вплоть до 0,0003 %. Несомненно, что в действительности имеют место оба процесса.

Растворимость аморфного кремнезема в морской воде повышается с глубиной, вероятно благодаря возрастанию давления. Уилли [20] и Джонс и Питкович [43] нашли, что при температуре около 0 °C растворимость повышается в зависимости от давления следующим образом:

при 0 °C [20]		при 2 °C [43]	
кг/см ²	масс. % SiO_2	кг/см ²	масс. % SiO_2
1	0,0064	1	0,0056
280	0,0074	530	0,0032
560	0,0080	1050	0,0070
840	0,0085		
1260	0,0094		

При таких концентрациях кремнезема соли, без сомнения, промотируют более быстрое установление равновесия, оказывая лишь небольшое влияние на растворимость.

В некоторых районах горячие источники вызывают образование пересыщенного раствора кремнезема. Фурнье и Рове [44] показали, что суммарное содержание кремнезема в воде позволяет оценить температуру подземных источников. При этой температуре вода становится насыщенной относительно кварца,

поскольку он представляет собой основную фазу, обычно определяющую растворимость. Типичные результаты представлены ниже:

Растворенный кремнезем, масс. %	Оценочное значение температуры, °C	Максимальная измеренная температура в буровой скважине, °C
0,0360	248—252	250
0,0425	215—220	220
0,0245	178—180	170

Указанный метод, конечно, не очень надежен в том случае, если вода в каком-либо месте до поступления в кварцевый слой контактировала с осажденным аморфным кремнеземом. Кроме того, должны быть предотвращены или же приняты во внимание возможные потери воды за счет образования паровой фазы.

Наиболее важные исследования кремнезема в геотермальных водах были выполнены сотрудниками Службы геологических изысканий США Уайтом, Бренноком и Мурата в 1956 г. [45] и Фурнье в 1970 г. [46]. Детальный анализ вод Иеллоустонского национального парка (штат Вайоминг, США) был опубликован в работе Рове, Фурнье и Мори [47].

Растворимый кремнезем, по существу, обнаруживается в тканях всех растений и организмах животных. Например, кровь человека содержит 0,0001 % SiO_2 . Монокремневая кислота, принимаемая с пищей в виде недостаточно насыщенного раствора, быстро проникает во все ткани и жидкости тела и выделяется, очевидно, без каких-либо последствий [48]. Растения, особенно травы, в том числе хлебные злаки и рис, поглощают кремнезем, который откладывается в их тканях в виде характерных микроскопических аморфных частиц молочного цвета и обнаруживается впоследствии в почве и в кишечных трактах травоядных животных [49]. Широкое распространение кремнезема и его возможное значение в фауне и флоре более полно обсуждается в гл. 7.

В атмосферных условиях тропиков в процессе выветривания почв алюмосиликаты (глины) разрушаются с растворением кремнезема и с сохранением в остатке высокой концентрации глинозема (боксита). Однако в более холодных климатических районах, по-видимому, преимущественно удаляется оксид алюминия с сохранением в остатке повышенной концентрации кремнезема [50]. Возможно, это происходит потому, что в тропиках растительность при своем распаде выделяет танины и другие, подобные катехину, вещества, которые, как известно, растворяют кремнезем в нейтральном растворе. В более холодных районах, вероятно, из-за меньшего количества органического вещества и более низких значений pH (вследствие повы-

шенной растворимости углекислоты) растворяется преимущественно оксид алюминия.

Модификации кремнезема

Ниже кратко рассматриваются различные модификации кремнезема, обнаруживающие с точки зрения растворимости некоторые отличительные черты. Наиболее широко распространенная кристаллическая модификация кремнезема — кварц — представляет собой главную составную часть обычного песка. Однако в некоторых природных и лабораторных условиях образуются и другие разновидности кремнезема. Модификации можно подразделить на следующие классы:

1. Безводный кристаллический кремнезем SiO_2 .
2. Гидратированный кристаллический кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Безводный аморфный кремнезем, имеющий микропористое *анизотропное* строение. К этому классу относится волокнистый, или пластинчатый, кремнезем.
4. Безводный и содержащий воду кремнезем, подразделяемый по коллоидным признакам и имеющий микропористое *изотропное* строение. Сюда относятся золи, гели и тонкодисперсные порошки.
5. Массивное аморфное кварцевое стекло.

Непосредственное отношение к содержанию настоящей монографии имеют модификации кремнезема, характеризуемые развитой внешней и внутренней поверхностью (классы 2, 3, 4).

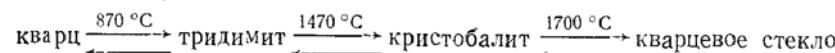
Безводные кристаллические модификации кремнезема

Сосман [51] классифицировал наиболее распространенные модификации данного класса следующим образом:

Модификации, термодинамически устойчивые при атмосферном давлении	Температурная область термодинамической устойчивости, °C
Кварц низкотемпературный	до 573
Кварц высокотемпературный	573—867 → тридимит
Тридимит S-I	до 64
Тридимит S-II	64—117
Тридимит S-III	117—163
Тридимит S-IV	163—210
Тридимит S-V	210—475
Тридимит S-VI	475—1470 → кристобалит
Тридимит M-I	до 117
Тридимит M-II	117—163
Тридимит M-III	выше 163
Кристобалит низкотемпературный	до 272
Кристобалит высокотемпературный	272—1723

В зависимости от температуры различные формы кварца, тридимита и кристобалита самопроизвольно претерпевают внутригрупповые превращения. Однако с точки зрения растворимости следует рассматривать всего лишь три модификации.

Наиболее широко распространенной, обнаруженной в природных условиях модификацией кремнезема является кварц. Он может быть и в виде огромных кристаллов, и в форме порошков с размером частиц в несколько микрон, похожих на аморфные порошки кремнезема, и в виде бесформенных масс халцедонового агата или флинта, состоящих из плотно упакованных, соединенных между собой микроскопических кристаллов. Взаимные превращения между тремя распространенными модификациями кристаллического кремнезема и кварцевым стеклом следующие:



Превращение в тридимит, вероятно, определяется присутствием очень небольших количеств некоторых примесей или минерализаторов *.

Ниже представлена группа из трех модификаций, образующихся при высоких температурах и давлениях.

Модификации	Область термодинамической устойчивости	
	температура, °C	давление, кбар
Китит	400—500	0,8—1,3
Коэсит	от 300 до 1700	от 15 до 40
Стишовит	1200—1400	160

Обзоры по этим модификациям и их свойствам были опубликованы Фронделем [52], Сосманом [53] и Флорке [54]. Уэллс установил взаимосвязь структуры различных форм кремнезема с кристаллическими силикатами [55].

Существование трех фаз, метастабильных при обычном давлении, было установлено лишь недавно. Так, китит был открыт Китом в 1954 г. [56]. Его образование через кристобалит и превращение в кварц изучалось Карром и Файфом [57]. Согласно патенту Гувера, полученному им в 1954 г. [58], очень похожее, если не идентичное, вещество может быть приготовлено из «кремневой кислоты», т. е. гидратированного аморфного порошка кремнезема, при нагревании его в гидротермаль-

* Действительно, как показали многочисленные исследования и практика, высокотемпературный кварц в отсутствие минерализаторов, прежде всего щелочных ионов, при нагревании выше 1400—1450°C превращается непосредственно и одновременно в высокотемпературный кристобалит и в кварцевое стекло, минуя тридимит. Существование последнего как самостоятельной модификации чистого кремнезема является спорным.— *Прим. ред.*

ных условиях при давлении примерно 3000 атм и температуре 500—625 °С в присутствии ~1 % щелочи, нанесенной на кремнезем.

Коэсит был открыт Коэсом в 1953 г. [59]. Он синтезируется из аморфного кремнезема в той же самой температурной области, что и китит, но при десятикратном давлении и в присутствии слабокислых катализаторов, таких, как борная кислота или хлорид аммония [59]. Коэсит был обнаружен в природных условиях в 1960 г. в метеоритном кратере (штат Аризона, США). Вероятно, он образовался при столкновении метеоритного тела с земной поверхностью в условиях высоких температур и давлений.

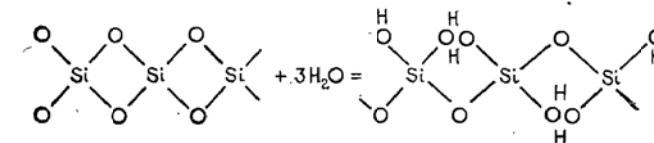
Стишовит был впервые синтезирован в лабораторных условиях в 1961 г. Стишовым и Поповой [60] и затем обнаружен в метеоритном кратере в 1962 г. ЧАО, Шумакером и Мэдсеном [61]. Бон и Штобер [62, 63] излагают интересную версию об образовании в кратерах измеримых количеств коэсита и стишовита.

Существуют также некоторые необычные безводные кристаллические формы [64], перечисляемые ниже.

Кремнезем W [65] представляет собой кристаллический волокнистый кремнезем с плотностью 1,97 г/см³. Он образуется в процессе окисления паров моноксида кремния в газовой фазе при температуре 1200—1400 °С и осаждается в виде тонких, подобных бумаге пленок. Кремнезем W нестабилен при температурах выше приблизительно 1400 °С *. В атмосфере сухого воздуха он достаточно устойчив, но под воздействием влаги превращается в аморфный гидратированный кремнезем, сохраняющий еще набухшую волокнистую форму. При таком превращении на один моль SiO₂ приходится всего лишь около 0,08 моль H₂O, которая образует группы SiOH. При истинном значении равновесной растворимости кремнезем W не устойчив: он быстро распадается в воде с образованием монокремневой кислоты. В том случае, если такой порошок сусpendingируют в воде и центрифугируют в течение 2 мин, чтобы получить прозрачный раствор, который затем титруют раствором NaOH при pH 10,2—10,5 (тимолфталеин), то на один моль SiO₂ в растворе расходуется 2 моля эквивалентов основания [66]. Если раствор подвергается процессу старения в течение 1 ч, то на один моль SiO₂ требуется только 0,1 моль эквивалентов NaOH. Следовательно, исходный раствор по отношению к Si(OH)₄ необходимо брать пересыщенным. Когда такой раствор титруется основанием, то

* Важной структурной особенностью кремнезема W по сравнению с другими модификациями является соединение тетраэдров SiO₄ 2 не вершинами, а ребрами.— Прим. ред.

необходимо 2 моля эквивалентов щелочи. Но после того, как мономер полностью заполимеризовался, щелочи для нейтрализации поверхностной кислотности коллоидных частиц требуется значительно меньше. Если такой раствор смешать с солью серебра, то осаждается чувствительный к свету осадок Ag₂SiO₃ оранжевого цвета. В абсолютном метиловом спирте волокна набухают и образуют полимер сложного метилового эфира, в котором одна метоксильная группа приходится на один атом кремния. При нагревании в вакууме при 300—500 °С образуются циклические формы сложного метилового эфира [(CH₃O)₂SiO]_n (n = 3, 4, 6). При исследовании процесса гидратации волокна под микроскопом можно видеть, что реакция начинается на одном конце волокна и быстро распространяется по всей его длине, по мере того как кристалл набухает и превращается в гидратированный аморфный кремнезем:



Еще в 1852 г. Шнабель и в 1859 г. Розе упоминали о безводных волокнистых формах кремнезема, которые получались при высокотемпературных металлургических процессах. Мягкие шелковистые волокна, состоящие более чем на 98 % из SiO₂, были классифицированы как афанитный (невидимый) кремнезем, известный также под названием «люссатит». Примерно в 1910 г. внутри электропечей, применявшихся для получения карбида кремния, был обнаружен мягкий пористый серый налет, получивший название «слоновое ухо». Такой налет был идентифицирован как аморфный микроволокнистый кремнезем [67]. Возможно, что все отмеченные выше волокнистые формы представляли собой кремнезем W.

Меланофлогит, давно известный, но удивительный и мало изученный минерал, был обнаружен на острове Сицилия в вулканических отложениях серы. Скиннер и Эплмен показали, что меланофлогит представляет собой неизвестную ранее кубическую разновидность кремнезема [68]. Она содержит 92,4 % SiO₂, приблизительно 5,7 % SO₃ (2,28 % в пересчете на серу), 1,2 % углерода и 0,81 % водорода. Плотность вещества составляет 2,052 ± 0,013 г/см³. Исходный показатель преломления равен 1,467, но после удаления летучих веществ путем нагревания кристаллический кремнеземный остаток приобретает показатель преломления 1,425 ± 0,002 и плотность 1,99 г/см³, что значительно ниже соответствующих значений для аморфного или стекловидного кремнезема. Такой кристаллический кремнезем

зем остается стабильным вплоть до температуры около 900°C, выше которой он превращается в кристобалит. Когда кристаллы растирают в ступке при комнатной температуре, меланофлогит превращается в тонкозернистый кварц. Растворимость меланофлогита не измерялась, и неизвестно, может ли он иметь истинное значение равновесной растворимости в воде. Этот кремнезем после термической обработки, вероятно, будет быстро вступать в реакцию с водой, образуя сильно пересыщенный раствор $\text{Si}(\text{OH})_4$, т. е. он аналогичен по своему поведению кремнезему *W*.

В каком виде присутствуют углеводороды и сера в этой разновидности кремнезема, остается неясным. Однако расчеты, основанные на данных по плотности, по-видимому, подтверждают более ранние предположения о том, что сера должна присутствовать в кремнеземной решетке в виде SO_3 или H_2SO_4 . Оптические характеристики минерала показывают, что в пленках между кристаллическими гранями имеется органическое вещество. С другой стороны, расчеты, основанные на различии в плотностях исходного минерала и кристаллов кремнезема после пиролиза, показывают, что соединения серы должны находиться внутри кристаллической решетки. Камб приводит данные [69], подтверждающие, что структура этого вида кремнезема представляет собой клатрат с расположенным в решетке SO_2 , H_2O и CH_4 (по аналогии с известными гидратами в газообразном состоянии размером 12 Å состава $6\text{X}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{CH}_4$, H_2S , CO_2 , SO_2 , Cl_2 и т. п.). Таким образом, структура рассматриваемого типа кремнезема фактически полностью аналогична структуре $6\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Кремнезем *O* кристаллизуется при низкой температуре из литиевых силикатных стекол в процессе их расстекловывания. Он имеет кристаллическую решетку, сходную с кварцем, и, возможно, представляет собой просто высокотемпературную модификацию кварца, стабилизированную (за счет примесных включений ионов металлов) ниже температуры 573°C — обычной температуры фазового перехода кварца в низкотемпературную модификацию [53, 70]. Единственным путем получения этого вида кремнезема в чистом виде без примесей является нейтронная бомбардировка кварца.

Кремнезем *X*, или микрокристаллическая разновидность, получается в виде сферических агрегатов диаметром до 12 мкм с радиальным расположением волокон при нагревании чистого аморфного гидратированного кремнезема («кремневой кислоты») с 2 %-ным раствором KOH в запаянных трубках при 150°C в течение нескольких недель. Показатель преломления, равный $1,484 \pm 0,004$, близок к соответствующему значению для кристобалита. Кремнезем не содержит воду и сохраняет свою

структуре вплоть до температуры около 600°C, выше которой он превращается в кристобалит [71а, 71б].

Силикалит — самая необычная новая модификация безводного кристаллического кремнезема. Он был описан в работе [71в] и запатентован [71г]. Силикалит равномерно пронизан однородными по размерам порами диаметром 6 Å и имеет плотность только 1,76 г/см³. Поры составляют 33 % от объема кристалла. Наиболее отличительной чертой этого вида кремнезема

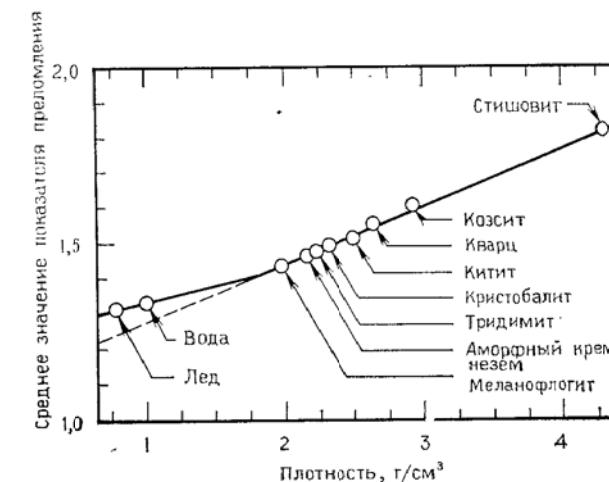


Рис. 1.1. Зависимость показателя преломления различных форм кремнезема от плотности

зема является его гидрофобность: поверхность пор содержит атомы кислорода и поэтому весьма гидрофобна и органофильтрационна или олеофильна. Так, кристаллы предпочтительно поглощают гексан в присутствии воды, причем последняя не проникает в поры даже при давлении насыщения.

Для приготовления такого типа кремнезема сначала получают кристаллический четвертичный органосиликат аммония, например силикат тетрапропиламмония $(\text{TPA})_4\text{O}\cdot 48\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Это соединение затем нагревают до красного каления для удаления органических веществ и воды. В результате получается кремнезем с равномерным расположением цилиндрических каналов по всей его трехмерной кристаллической структуре.

Гидротермальным синтезом [72] был получен аналогичный, но еще более гидрофобный, безводный микропористый кристаллический кремнезем. Гидротермальный синтез кремнезема проводился в присутствии некоторого количества фторида аммония, который способствовал образованию кристаллов с размерами от 2 до 15 мкм при температуре всего лишь 100°C, т. е.

в более мягких условиях, чем это требовалось при синтезе силикалита. После кристаллизации из раствора типичный состав был следующий: примерно 88 масс.% кремнезема, 11,0 масс.% оксида тетрапропиламмония и 0,9 масс.% фтора. Однако после прокаливания при 600°C пористый кристаллический продукт фактически являлся чистым SiO_2 (содержащим менее 0,1 масс.% фтора) со средними значениями показателя преломления $1,39 \pm 0,01$ и плотности $1,70 \pm 0,05$. Эти значения совпадают с соответствующими величинами для силикалита и ложатся на кривую, общую с другими формами кремнезема (рис. 1.1).

Зависимость между плотностью и показателем преломления

Было установлено [68], что для безводных кристаллических фаз, расположенных в порядке возрастания их значений плотности и показателя преломления, наблюдается линейная зависимость. При этом данные для стишовита попадают на ту же самую прямую линию [64] (см. рис. 1.1).

Следует отметить, что прямая линия для полиморфных модификаций кристаллического кремнезема при экстраполяции пересекает другую прямую, построенную для воды и льда. Кажется странным, что ни одна из этих двух линий при экстраполяции не достигает показателя преломления, равного 1,0 (для вакуума), при плотности, равной нулю.

Аналогия структуры кремнезема и воды выражается и в том, что отношения плотностей различных фаз или полиморфных модификаций кремнезема и воды очень близки к соотношениям соответствующих форм льда-I и кристобалита [69]. Так что для каждого типа кремнезема имеется аналог льда с тем же самым типом кристаллической структуры.

Гидратированные кристаллические модификации кремнезема

До появления метода дифракции рентгеновских лучей не было ясным, являлись ли химическими соединениями твердые вещества, содержащие только лишь кремнезем и воду, т. е. имели ли они определенную стехиометрию и структуру. Чермак [73] в 1905 г. полагал, что им при осторожном выщелачивании металлов из некоторых кристаллических силикатов с последующим высушиванием образцов на воздухе были получены определенные формы гидратов с отношениями кремнезема к воде $\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Но затем были

представлены доказательства [74, 75], что нельзя получить таким путем каких-либо определенных форм кремневых кислот.

Тем не менее к настоящему времени появились многочисленные примеры определенных форм кристаллических материалов, имевших характеристические дифрактограммы и кристаллические структуры. Все они были получены экстрагированием кислотой катионов из некоторых кристаллических силикатов*.

Не известно ни одного примера получения гидратированного кремнезема прямой кристаллизацией из водного раствора кремнезема. Однако особенность некоторых свежеобразованных гидратов заключается в том, что они, по-видимому, проявляют характерную растворимость. Такая растворимость подразумевает возможность перехода кремнезема из раствора в твердую фазу и в обратном направлении при достижении равновесного состояния. Однако эти данные противоречивы.

Дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ может быть превращен в гидратированный кремнезем. Так, кристаллическая «дикремневая кислота» получается обработкой дисиликата натрия холодной концентрированной кислотой с последующим вымыванием солей водой, удалением воды ацетоном и окончательным высушиванием такого кремнезема в вакууме при 40°C [76, 77]. Полученный кремнезем со слоистой структурой носит название «лепидоидального» (чешуеподобного) или «филлоидального» (листоподобного). Либау [78] различал два типа слоистых структур: один — с образованием внутренней водородной связи и второй — структуру со слабыми кислотными свойствами.

Кристаллический силикат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует другую форму кремнезема. Его обработка осущенным газообразным HCl при -25°C приводит к образованию фиксированных структур гидратов кремнезема. По мере того как полученный продукт высушивался в вакууме при постепенном повышении температуры, получались гидраты с содержанием 2,0, 1,5 и 1,0 моль H_2O на 1 моль SiO_2 . При 90°C кремнезем становился безводным [79].

Из гиллиспита $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ Пабст [80] получил чешуйки кристаллического гидратированного кремнезема. Такой кремнезем состоит из связанных в листочки ионов $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ и имеет состав $4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рассчитанная плотность составила

* Экстрагированием кислотой некоторых природных кристаллических силикатов, например слюд и хризотил-асбеста, получаются рентгеноаморфные кремнеземные материалы, наследующие текстуру исходных минералов, что доказывается наличием размытых колец на электронограммах этих материалов. Полная их аморфизация достигается термообработкой выше 1000°C; при дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация с возможным образованием модификации кремнезема, отличной от исходной.—*Прим. ред.*

2,15 г/см³, а измеренная — 2,05 г/см³; показатель преломления равен 1,45±0,01.

Из листоподобного силиката KHSi₂O₅ обработкой его разбавленной кислотой получили [81] еще одну структуру чешуйчатой дикремневой кислоты H₂Si₂O₅.

Из цеолита морденита Чен и Смит [82] выделили кремнезем, сохранивший исходный цеолитовый каркас. Он был получен многократным нагреванием водородной формы цеолита в парах воды при 538°C и экстрагированием выделяющегося в свободном состоянии алюминия кислотой. Поверхность пор такого кремнезема, очевидно, выстлана кислородными силоксанными мостиками и поэтому гидрофобна, сохраняя в то же время высокую сорбционную емкость по отношению к углеводородам.

Хризотил-асбест (HO)₈Mg₆·Si₄O₁₀ при обработке кислотой образует волокнистую форму гидратированного кремнезема. Такой кремнезем при взаимодействии с (CH₃)₃SiCl превращается в триметилсилильное производное кремнезема, которое в органическом растворителе представляет собой сильно набухшую массу узких полосок SiO₂ толщиной всего лишь в несколько ангстрем. После удаления растворителя полоски снова сворачиваются в трубки или волокна со структурой, подобной структуре исходного волокнистого минерала. Такой волокнистый кремнезем, исследованный методом рентгеновской дифракции, имеет расстояние между плоскостями $d=15 \text{ \AA}$ [83].

Магадиит NaSi₇O₁₃·3H₂O — минерал, впервые найденный Югстером в Кении [84] и позднее в США (штаты Орегон и Калифорния). Однако за несколько лет до этого подобная структура была синтезирована Мак-Каллоком [85] в процессе продолжительного старения при 100 °C смеси микроаморфного кремнезема и щелочи (SiO₂:Na₂O=4—5) в виде концентрированной суспензии. Айлер [86, 87] из смеси силиката натрия и коллоидного кремнезема (SiO₂:Na₂O=4,6) подготовил этот продукт с хорошим выходом, а также получил ряд его производных посредством реакций этерификации и ионного обмена. Однако МакКаллок сообщал о продукте, имевшем отношение SiO₂:Na₂O 9,4, а Айлер установил, что эта величина равна 8,0, тогда как для магадиита такое отношение составляло 14,0. Айлер обнаружил, что его материал в процессе обработки кислотой способен обменивать все ионы натрия на ионы водорода. Кристаллическая кремневая кислота имеет ту же самую кристаллическую решетку (в пределах ±2 % от межплоскостного расстояния), что и «силгидрит» 3SiO₂·H₂O [88]. Последний представляет собой комплекс кристаллической кремневой кислоты с магадиитом. Сообщалось, что кислота, получаемая выщелачиванием магадиита, отчасти отличалась от вышеуказан-

ной. Структура магадиита впоследствии изучалась различными авторами [89, 90]. Брикер [91a] измерил его константу устойчивости:

$$\lg \frac{[\text{Na}^+] [\text{H}_4\text{SiO}_4]^7}{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}]^9} = -14,3$$

а также подсчитал свободную энергию образования $\Delta G^0 = -1762,2$ ккал/моль, где G — стандартная свободная энергия Гиббса в расчете на один моль.

Вероятно, имеется семейство подобных кристаллических силикатов с высоким содержанием кремнезема и с характеристическими кристаллическими структурами, из которых могли быть получены соответствующие кристаллические кремневые кислоты. Так, наряду с магадиитом был найден кениаит NaSi₁₁O_{20,5}(OH)₄·3H₂O с отношением SiO₂:Na₂O, равным 22 [84]. Позже [91b, 91c] были описаны структура и ионообменные свойства таких «филлокремневых кислот» (см. главы 2 и 5).

Лепидоидальный кремнезем — название, которое использовалось в прошлом для описания кремнезема в форме чрезвычайно тонких чешуек или пластинок. Такие типы кремнезема обычно гидратированы и могут либо иметь кристаллическую структуру, либо быть аморфными в зависимости от способа их приготовления. В литературе описаны следующие три типа подобного кремнезема:

1. Синтетический кремнезем [(Si₆O₆)O₃] (OH)₆, приготовляемый из силоксана $\begin{array}{c} | \\ \text{HOSi}—\text{SiH} \\ | \\ n \end{array}$, полученного гидролизом силицида кальция.

2. Листоподобный кристаллический кремнезем, получаемый экстракцией кислотой основного силиката меди, имеющего форму пленки [92, 93].

3. Чешуелодобные гели, приготовляемые замораживанием золей коллоидного кремнезема или золей гидролизованного хлорсилана HSiCl₃ с последующим окислением продукта [93].

Эти гидратированные кремнеземы сходны только по своему внешнему виду, но совершенно различны по структуре. (Тип, полученный замораживанием, по данным рентгеновского анализа, является аморфным; он рассматривается в следующем разделе.) Сравнение первого и третьего указанных типов кремнезема с точки зрения их химического поведения дано в работе [94].

Каутский с сотрудниками [92, 93] изучили некоторые особенности лепидоидального кремнезема, полученного из синтетического пленочной формы коллоидного силиката меди, которому авторы приписали формулу [(Si₆O₆)(OH)₁₂] × [OCuOH]. Подобно минералу меди хризоколлу, имеющему

удельную поверхность больше чем $300 \text{ м}^2/\text{г}$, силикат меди также обладает очень высоким значением удельной поверхности [95, 96]. Соответствующий кремнезем имеет ионообменные свойства, однако, если атомы меди удалить из силиката, их уже нельзя ввести обратно в полученный кремнезем.

Аморфный кремнезем

В широком плане аморфный кремнезем может быть подразделен на три типа:

1. Кварцевое стекло, изготовленное плавлением кварца*.
2. Кремнезем M — аморфный кремнезем, получаемый при облучении быстрыми нейтронами аморфных или кристаллических разновидностей кремнезема. При этом плотность исходного аморфного кремнезема повышается, а кристаллического — понижается. Кремнезем M термически нестабилен и переходит в кварц при выдерживании при 930°C в течение 16 ч. Его плотность составляет 2,26 по сравнению со значением 2,20 для кварцевого стекла или для микроаморфных разновидностей кремнезема [53]. Фактически кремнезем M , полученный из некоторых кристаллических форм, может незначительно различаться.

3. Микроаморфный кремнезем, включающий золи, гели, порошки и пористые стекла, которые состоят в основном из первичных частиц размером менее одного микрона или с величиной удельной поверхности более $\sim 3 \text{ м}^2/\text{г}$. (Детальное обсуждение микроаморфного кремнезема дается в главах 4 и 5.)

Существует мнение [97], что в действительности аморфный кремнезем не является аморфным, а состоит из упорядоченных микрообластей или кристаллов чрезвычайно малых размеров, которые при тщательном исследовании методом дифракции рентгеновских лучей проявляют, по-видимому, структуру кристобалита. Тем не менее при исследовании обычными методами дифракции для такого материала получается в отличие от макроскопических кристаллов только лишь широкая полоса при отсутствии мультиплетных пиков. Поэтому в данной монографии подобный кремнезем будет называться «аморфным».

В природных условиях микроаморфные типы кремнезема образуются либо в процессе конденсации из паровой фазы, выброшенной при вулканических извержениях, либо осаждением из пересыщенных растворов кремнезема в природных водах и в живых организмах. За исключением кремнезема,

* Кварцевое стекло получается также высокотемпературным гидролизом тетрахлорида кремния или окислением его в низкотемпературной плазме, и некоторыми другими методами.— Прим. ред.

осаждаемого в растениях или в диатомеях, микроаморфный кремнезем природного происхождения обычно слишком загрязнен и не годится для изучения растворимости. (Образование и свойства природного опала обсуждаются в гл. 4.)

Микроаморфный кремнезем, синтезированный в лабораторных условиях, можно подразделить на три класса:

1. Микроскопические разновидности, получаемые в результате специальных процессов в форме листочек, ленточек и волокон.

2. Обычные аморфные формы, состоящие из элементарных сферических частиц SiO_2 , по своему размеру меньших 1000 Å, поверхность которых образована либо из безводного SiO_2 , либо из групп SiOH . Такие частицы могут быть отдельными или связанными в трехмерную сетку, как это показано на рис. 1.2: а) дискретные или обособленные частицы, как это имеет место в золях; б) связанные в цепочки трехмерные агрегаты с силоксановой связью в точках контакта, как в гелях; в) объемные трехмерные агрегаты частиц, как это наблюдается в аэрогелях, кремнеземе пирогенного происхождения и в некоторых диспергированных порошках кремнезема.

3. Гидратированный аморфный кремнезем, в структуре которого все или почти все атомы кремния удерживают по одной или более гидроксильной группе. Такой тип полимерной структуры образуется в том случае, когда монокремневая кислота или олигокремневые кислоты концентрируются и полимеризуются в воде при условии небольшого подкисления раствора и при нормальной или пониженной температуре. В настоящее время утверждается, что в подобных условиях кремнезем полимеризуется до чрезвычайно малых сферических частиц, диаметром менее 20—30 Å. При концентрировании такие частицы связываются вместе в трехмерную массу геля, удерживающая воду в промежутках между частицами. Размеры таких промежутков близки к молекулярным, и поэтому они способны удерживать воду вплоть до температуры 60°C , выше которой вода может десорбироваться.

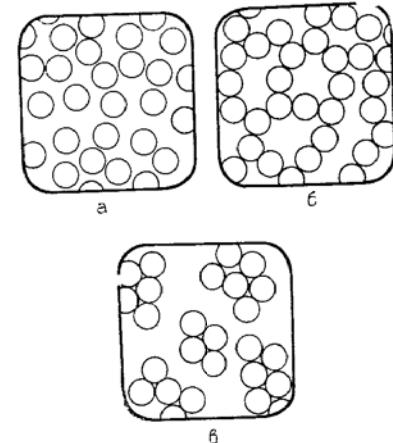


Рис. 1.2. Элементарные частицы обычных форм коллоидного кремнезема.

Рисунок представлен плоским, но на самом деле агрегация частиц трехмерна. а — золь, б — гель, в — порошок кремнезема.

При обычных условиях такие структуры не сохраняются вследствие того, что в процессе приготовления золей и гелей вплоть до конечного состояния системы величина pH не остается достаточно малой, а температура не выдерживается ниже 60 °C.

Слоистые, ленточные и волокнистые микроформы

Подобные листочкам или чешуйкам частицы аморфного кремнезема можно получить различными способами:

1. Образованием частиц на поверхности раздела газ—жидкость. В этом случае непрозрачные, матовые «чешуйки» кремнезема получаются в результате гидролиза SiF_4 в газообразном состоянии с одновременно протекающей полимеризацией кремневой кислоты в воде при 100 или 0 °C. Кремнезем можно получить и гидролизом паров SiCl_4 при 100 °C [98]. Чешуйки, по-видимому, представляют собой тонкие пленки геля кремнезема, образованные на поверхности контакта чрезвычайно реакционноспособных паров SiF_4 с капельками воды. «Распущененный» характер приготовленного из SiF_4 порошка, как показано Джекобсоном [99], проявляется в его очень низком значении кажущейся плотности, составляющей 0,025 г/см³, а также в «текучести» порошка, сходной с текучестью воды. Чешуйки геля кремнезема неправильной формы диаметром около 1 мкм и толщиной приблизительно 1/10 мкм содержат 92,86 % SiO_2 и 7,14 % H_2O .

2. Образованием золей кремнезема вымораживанием. В том случае, когда замораживается раствор коллоидного кремнезема или поликремневой кислоты, растущие кристаллы льда будут вытеснять кремнезем до тех пор, пока последний не накопится между кристаллами льда в виде концентрированного золя. Такой кремнезем затем полимеризуется и образует плотный гель. При последующем расплавлении льда получается кремнезем в виде чешуек неправильной формы, образовавшихся между гладкими поверхностями кристаллов льда. Полученный таким способом из поликремневой кислоты с низкой молекулярной массой лепидоидальный кремнезем был изучен Каутским с сотрудниками [92—94]. Благодаря высокой концентрации кремневой кислоты перед процессом ее полимеризации в гель структура образовавшегося геля отличается высокой плотностью. Удельная поверхность микропористой массы составляет около 900 м²/г, так что размеры первичных частиц кремнезема могут составлять всего лишь 20—30 Å. Высушенный в вакууме порошок кремнезема содержал примерно 10 % H_2O . Следовательно, если вся эта вода присутствовала в виде групп SiOH на поверхности первичных частиц и каждая группа OH зани-

мала площадку 12,5 Å², то рассчитанная удельная поверхность кремнезема составляла 930 м²/г. Каутский исследовал обменную емкость кремнезема при замещении водорода на ионы меди из раствора 0,1 М $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ в 0,3 М NH_4OH в течение 200 ч. На поверхности продукта один атом меди приходится на один атом кремния ($-\text{SiOCuOH}$); удельная поверхность, определенная адсорбционным методом БЭТ, составляла 870 м²/г.

3. Листоподобный оксигидрид кремния $\text{HSiO}_{1,5}$ с размером частиц до 5 мм образуется в процессе гидролиза хлорсилана при постепенном добавлении определенного количества воды к смеси HSiCl_3 с простым эфиром. При испарении эфира из концентрированного раствора продукт, по-видимому, способен «кристаллизоваться». Вероятно, рассматриваемый кремнезем образуется на поверхности раздела кремнезем—вода, но из-за того, что его показатель преломления близок к показателю преломления смеси, он остается неразличимым вплоть до тех пор, пока не испарится эфир [100].

4. Модификация в виде листочек, состоящих из одинарного слоя коллоидных частиц, образуется при коагуляции кремнезема под действием поверхностно-активных веществ, содержащих катионы [101]. Механизм образования такого кремнезема обсуждается в гл. 4.

5. Сильно удлиненные формы кремнезема, но отличающиеся от волокон, полученных из стекла, приготовлялись либо обработкой исходных волокнистых материалов, либо посредством нанесения волосных трещин (или растрескиванием тонких пленок золей в процессе их высушивания).

Уже давно известно, что моноксид кремния при окислении образует кремнезем волокнистой формы. Неметчек и Гофман [102] исследовали материал, полученный конденсацией из паровой фазы при протекании реакции между кремнеземом и соединением кремния с металлом. На электронно-микроскопических снимках было обнаружено, что такой материал состоит из переплетений необычных полых трубочек и спиральных волокон аморфного кремнезема диаметром менее чем 0,04 мкм и длиной во много микрон. Морфология этого кремнезема была сравнена с волокнами галлоизита и хризотила [103].

Нестабильные кристаллические волокна кремнезема W [65], уже ранее упоминавшегося, превращаются в аморфные кремнеземные волокна благодаря присутствию следов влаги. Последние очень похожи на волокна, которые получались из моноксида кремния.

Согласно Холеру [104], волокна аморфного безводного кремнезема диаметром от 1 до 50 мкм вырастают при 1100 °C на электрически нагреваемой поверхности платины при действии

на нее тетрафторида кремния SiF_4 , находящегося в смеси азота и паров воды. Механизм образования такого кремнезема неизвестен. Возможно, что кремнезем осаждается на подложке в виде волокна просто потому, что на поверхности платины под концом волокна, вокруг которого происходит конденсация паров кремнезема, температура максимальна. Кремнезем, вероятно, не смачивает платину, поэтому, как только на ее поверхности образуется центр конденсации из вязкого кремнезема, поверхностное натяжение заставляет стягиваться кремнезем в каплю. Наружная, более холодная, часть капли затвердевает и отодвигается от подложки, а новая порция кремнезема приближается к наиболее нагретой части. Предполагаемый механизм согласуется с такими фактами, как образование во многих случаях на конце волокон сферических бусинок и закручивание волокон по мере их роста.

Обычные аморфные формы кремнезема

Образование и свойства кремневых кислот, золей, гелей и порошков детально описываются в последующих главах. Однако краткое описание природы микроаморфного кремнезема следует предпослать обсуждению вопроса о растворимости.

Имеется два широко распространенных класса такого кремнезема:

1. Безводные, аморфные частицы кремнезема, получаемые при высокой температуре. Это так называемый «пирогенный» кремнезем, который образуется из газовой фазы в виде расщепленного, чрезвычайно тонкодисперсного порошка. Способы его приготовления следующие:

а) испарение диоксида кремния в электрической дуге или в плазменной струе с последующей конденсацией кремнезема в потоке сухого инертного газа;

б) окисление более летучего монооксида кремния в паровой фазе в потоке воздуха и конденсация образовавшегося SiO_2 ;

в) окисление соединений кремния, таких, как SiH_4 , SiCl_4 или HSiCl_3 , в парообразном состоянии в токе сухого кислорода или в углеводородном пламени.

В присутствии паров воды поверхность подобных частиц может частично гидратироваться с образованием групп SiOH .

2. Частицы аморфного кремнезема с гидроксилированной поверхностью, образуемые на зародышах и выращиваемые из водного пересыщенного раствора мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$. Своеобразием этой системы является тот факт, что в отличие от раствора сахара, когда молекулы сахара кристаллизуются в неизменном виде, мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ не кристаллизуется, как таковой, но в процессе образования SiO_2 подвергается дегидратации. Эта

реакция при нормальной температуре протекает медленно, так что $\text{Si}(\text{OH})_4$ может осаждаться в виде SiO_2 на поверхности растущего кристалла кварца только лишь из очень разбавленного раствора и с очень малой скоростью. Если же концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ в растворе превышает приблизительно $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то происходит, как уже выше отмечалось, процесс конденсации до поликремневых кислот с образованием коллоидных частиц.

На молекулярных моделях показано [105], что тетраэдрические сетки кремнезема, выстраивающиеся в процессе конденсации мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$, в отсутствие зародышей кристаллической структуры являются аморфными и имеют сферическую форму. Очевидно, однако, что если скорость конденсации $\text{Si}(\text{OH})_4$ на кристаллических зародышах меньше скорости добавления мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ в систему, то мономер будет начинаться до тех пор, пока на зародышах не начнут образовываться аморфные сетки.

Почти при любых условиях растворимый кремнезем выделяется из раствора в виде сферических аморфных частиц, которые в зависимости от концентрации, температуры и величины pH либо сохраняются в виде золя, с последующей агрегацией в гель, либо коагулируют по мере их осаждения. Первоначально сформированные частицы могут содержать внутри аморфной сетки кремнезема некоторую долю несконденсированных групп SiOH , но при дальнейшем протекании процесса они в значительной степени удаляются и группы SiOH остаются только на поверхности.

Микроаморфный кремнезем кристаллизуется с трудом. Когда какое-либо вещество, содержащее ионы, например соль, быстро осаждается из сильно пересыщенного раствора, то оно вначале может находиться в аморфном состоянии, но затем быстро переходит в упорядоченное кристаллическое состояние. В случае кремнезема, связи в котором главным образом ковалентные, подобная перегруппировка в кристаллическое состояние может происходить только при повышенной температуре или в присутствии растворителя (например, воды) при гидротермальных условиях. В действительности кремнезем представляет собой полимер. Уолтон [106] указал причину возможного осаждения промежуточной аморфной фазы, когда вещество имеет высокую молекулярную массу или же является полимерным.

Было отмечено [57], что в воде аморфный кремнезем кристаллизуется в кварц через промежуточные фазы — кристобаллит и китит при температуре 335 °C в течение 840 ч под давлением 1055 кг/см² и в течение 18 ч под давлением 3165 кг/см².

Гидратированный аморфный кремнезем

Как будет показано, сильно гидратированные формы кремнезема, которые в общем случае стабильны вплоть до 60°C , должны рассматриваться отдельно, поскольку их растворимость, по-видимому, отличается от растворимости безводных форм или форм, гидратированных только на поверхности.

Из сложных циклогексановых эфиров, имеющих формулы $[(C_6H_{11}O)_2SiO]_4$ и $[C_6H_{11}OSiO_{1,5}]_{10}$, был приготовлен твердый, нерастворимый гидратированный аморфный кремнезем двух типов [107]. Первый представлял собой циклический тетramer, второй имел объемную структуру, похожую на клетку, в которой каждый атом кремния связывается с одной эфирной группой. Путем удаления циклогексановых групп безводной кислотой HCl получены чрезвычайно гигроскопичные белые аморфные порошки, состав которых соответствует формулам $[(HO)_2SiO]_x$ и $[HOsiO_{1,5}]_y$.

Природный опал может содержать 5,25—13,7 % воды, которая удерживается внутри структуры и не испаряется [108]. Учитывая, что опал не адсорбирует газы и жидкости в достаточной степени, его можно считать в основном непористым кремнеземом.

Гидратированные в высокой степени гели кремнезема, прочно удерживающие воду при обычной температуре, могут быть получены в результате реакции кристаллогидратов силиката натрия с безводной кислотой. Выделяемая при этом в свободном состоянии кремневая кислота одновременно полимеризуется до очень плотного состояния [109].

Для получения подобных гелей гидролизом этилсиликата в дистиллированной воде при 17°C предварительно готовили золи с содержанием около 0,5 % SiO_2 . При стоянии в течение нескольких дней по мере образования агрегатов система становилась вязкой. Сформировавшийся осадок отфильтровывали, в результате чего получались влажный гель и избыточная вода при 15—17°C. Полное удаление следов HCl из эфира замедляет гидролиз, и поэтому такое удаление даже нежелательно. К со-

жалению, значение pH не регистрировалось, но оно, вероятно, было ниже 6, если присутствовали следы кислоты [110, 111]. Для случая дегидратации влажного геля в вакууме при 11°C на графике зависимости содержания остаточной воды от давления пара в интервале 7—1 мм рт. ст. проявляются четкие ступеньки, соответствующие молярным отношениям воды к кремнезему, равным 2,5; 2,0; 1,5; 1,0 и 0,5.

Из значений давления пара воды на стадиях гидратации, соответствующих молярным отношениям 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0, измеренным при различных температурах в интервале 35—60°C, выявлено [111] линейное соотношение между $\lg P$ и T^{-1} и подсчитана средняя теплота гидратации h , приходящаяся на 1 моль воды в области температур от T_1 до T_2 :

$$h = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{P_{k_2} P_{w_1}}{P_{k_1} P_{w_2}}$$

R — газовая постоянная;

P_{k_1} — давление диссоциации гидрата при температуре T_1 ,
 T_2 :

P_{w_1} , P_{w_2} — давление паров воды при T_1 и T_2 ; h составляла 1,2—1,5 ккал/моль H_2O .

Выше упоминалось, что Гринберг [13] определил для реакции



значение $\Delta H = 2,65 \pm 0,28$ ккал/моль. Если допустить, что теплота растворения H_4SiO_4 незначительна и $m=2$, то ΔH в расчете на 1 моль воды равнялась бы $1,32 \pm 0,14$ ккал/моль, что находится в согласии с приведенным значением, полученным Тиссеном и Корнером совершенно другим методом.

С образованием определенных гидратов в рассматриваемой системе, которая, как теперь известно, является аморфной, трудно согласиться. Более вероятно ступенчатое удаление монослоев адсорбированной воды с большой по величине поверхности кремнезема, если предположить, что удаление одного монослоя случайно совпадает с удалением 0,5 моля воды в расчете на 1 моль кремния. Если это так, то никакого образования воды за счет конденсации групп SiOH не следует учитывать и приведенное выше совпадение с данными Гринберга является случайным.

На основании современных сведений о подобной системе (более подробно рассмотренной в гл. 3) вполне можно считать, что золь, полученный гидролизом этилсиликата, содержит поликремневую кислоту или частицы кремнезема настолько малые, что значительная доля атомов кремния, удерживающих группы OH, расположена на поверхности таких частиц.

Вначале эти частицы агрегируют в короткие цепочки, образуя очень открытую трехмерную кремнеземную сетку геля, заполняющую водную фазу. По мере удаления воды происходит постепенное сжатие этой сетки. Однако при нормальной температуре остается слой воды толщиной, вероятно, в несколько молекул, который связан водородной связью с силанольной поверхностью кремнезема. Таким образом, сформировавшийся гидратированный гель имеет более низкое давление водяного

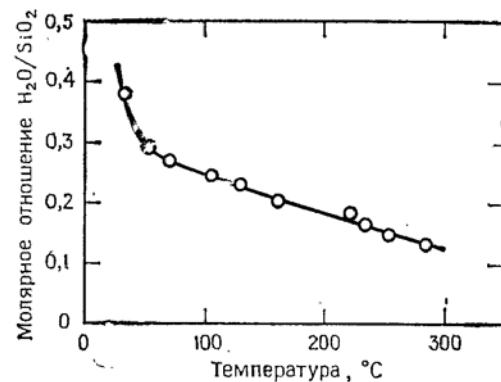


Рис. 1.3. Содержание связанный воды в гидратированном аморфном кремнеземе при повышении температуры в вакууме по данным [110].

пара, чем давление насыщенных паров жидкой воды. Ступенчатое удаление воды, возможно, соответствует удалению последовательных слоёв молекул H_2O с поверхности кремнезема. По мере ее удаления из пространства между частицами кремнезема структура геля сжимается, и частицы будут сближаться до тех пор, пока не удалится вся свободная вода и не придут в контакт силанольные поверхности кремнезема.

Как показано на рис. 1.3, такая стадия для рассматриваемого типа геля достигается в точке, имеющей молярное отношение H_2O/SiO_2 , равное 0,275. Графическая зависимость содержания воды в этом геле от температуры приведена при давлении 2 мм рт. ст. [110]. Так как известно, что удаление воды в интервале температур 200—300°C включает дегидратацию силанольных групп, то, следовательно, линейный участок выше 70°C относится именно к этому процессу, тогда как ниже 70°C удаляется только адсорбированная вода. Таким образом, содержание силанольных групп при 70°C составляет около 0,27 моль H_2O , или 0,54 групп OH на 1 атом кремния.

Из этих данных можно оценить значение удельной поверхности кремнезема, учитывая, что площадь, приходящаяся на

одну группу OH, в случае высокогидроксилированной поверхности составляет около $12,5 \text{ \AA}^2$:

$$\frac{0,54 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 12,5}{60 \cdot 10^{20}} = 690 \text{ м}^2/\text{г SiO}_2$$

В случае когда вода адсорбируется на силанольной поверхности, на одну группу $SiOH$ приходится одна молекула H_2O . Следовательно,monoслою воды соответствует молярное отношение H_2O/SiO_2 , равное 0,54. Рассмотрение ступенек на адсорбционных кривых [110] действительно показывает, что величина каждой ступеньки соответствует отношению $H_2O/SiO_2 = 0,5$.

Тем не менее необходимо признать, что, используя указанную теорию, трудно объяснить определенные отношения H_2O/SiO_2 , равные 1,0 и 0,5, идентифицированные в гелях, приготовленных гидролизом сложных циклогексановых эфиров циклической тетракремневой кислоты $[(HO)_2SiO]_4$ и полицециклического декамера $[(HO)_2Si_2O_3]_5$ [107] или же $[(HO)_2SiO]_x$, полученного при гидролизе SiS_2 [112].

С другой стороны, Де Буром было отмечено [113а], что удаление слоев воды с поверхности оксида алюминия происходит в виде отчетливо выраженных ступенек. Таким образом, отмеченное выше объяснение не является исключением, поскольку высокогидратированные гели, приготовленные при нейтральном или низких pH и при комнатной температуре, обычно имеют удельную поверхность в области 600—800 $\text{m}^2/\text{г}$.

Биогенные формы кремнезема

Большое число разновидностей биогенного кремнезема обнаружено в различных видах живых организмов в виде изолированных частиц, скелетных структур и поверхностных элементов. В большинстве случаев кремнезем после освобождения от органических веществ проявляется в виде характерных узоров и форм (см. гл. 7). Фактически все биогенные формы кремнезема аморфны. Они часто имеют подструктурку из чрезвычайно малых частиц, меньших 50 Å, с группами $SiOH$ на поверхности. Частицы либо соединяются вместе в плотно упакованные трехмерные структуры, иногда представляя собой изолированные, микроскопические массы, либо являются твердыми образованиями, пронизанными отверстиями, подобно швейцарскому сыру, либо напоминают массу связанных между собой палочек. Небольшие первичные частицы могут слипаться в более плотные структуры, и переплетающиеся поры становятся тоньше. Дальнейший процесс осаждения кремнезема может сгладить характерные детали и привести к образованию непроницаемого

твердого тела. Так, значения удельной поверхности, измеренные в биогенных формах кремнезема, изменяются в широких пределах от нескольких сотен квадратных метров на грамм до очень низких значений в тех случаях, когда пористость резко падает вплоть до размеров пор, не позволяющих молекулам азота, используемым для измерений удельной поверхности, проникать в такие поры. Подобные широкие вариации в структуре и пористости просматриваются и в силикагелях, синтезированных в лабораторных условиях, но последние не выявляют характерных узоров, обычно наблюдаемых в биогенных формах кремнезема.

Структура биогенного кремнезема глубоко пронизана органической тканью, которая оказывает воздействие на процесс осаждения кремнезема. В тех случаях, когда кремнезем выступает как фактор повышения жесткости и прочности, он расслаивается и пронизывается биополимером: в растениях — клетчаткой, в диатомеях — протеином.

Многие микрокристаллические кремнеземные минералы, такие, как флинт, шерт и халцедон, могут формироваться из биогенного кремнезема в результате его уплотнения и микрокристаллизации. Кизельгур (диатомит), который в исходном состоянии был аморфным, обнаруживается в природе в различных стадиях превращения. Изменения, происходящие в течение миллионов лет, выражаются в уменьшении растворимости и изменении других свойств. Кроме того, кремнезем подвергается непрерывному растворению и биогенному переосаждению в океане. Авторы работ [113 б—д] изучили некоторые свойства биогенного кремнезема, образовавшегося вплоть до 40 млн. лет назад, особо обращая внимание на различия в растворимости, плотности и показателе преломления, и сравнили полученные данные с соответствующими значениями для известных кристаллических форм кремнезема, приведенными в литературных обзорах.

Были исследованы [113е] превращения аморфного биогенного кремнезема в форме кремнистых «илов», т. е. частично кристаллических геологических отложений на дне океана. Авторы этой работы представили обзор литературы по вопросам сложного происхождения такого биогенного кремнезема и опубликовали экспериментальные данные, показывающие более быстрые превращения в тех случаях, когда кремнезем был внедрен в карбонат (мел). Значительная, происходящая на протяжении 80 млн. лет усадка кремнеземных скелетов огромных губок до плотных кремневых валунов округлой формы, которые были обнаружены в меловых пластах в Англии, вероятно, является примером этого явления.

Растворимость кремнезема

Перед тем как детально рассмотреть растворимость микроморфного кремнезема — основного фактора в поведении кремнезема как коллоида, приведем краткий обзор растворимости кристаллических фаз SiO_2 .

Растворимость кварца при обычной температуре

До появления известных исследований Ван Лири, проведенных в 60-х годах [114, 115], существовала гипотеза, что кварц мог проявлять неравновесную растворимость в воде при обычной температуре, хотя по опубликованным в 1938 г. данным Гарднера [116], равновесная растворимость кварца составляла 0,0006 %. Данные по растворимости были неупорядоченными до тех пор, пока не обнаружили, что нестабильность результатов вызвана присутствием следовых количеств некоторых металлов и, главное, наличием аморфного или по крайней мере нарушенного слоя на поверхности кристалла, особенно при температуре ниже 150°C. В 1952 г. обнаружено [117], что кремнеземистые пыли имеют постепенно переходящий в твердую сердцевину слой на поверхности частиц. Такой слой хорошо растворим и адсорбирует основные красители [118]. Методом электронной дифракции показано [119], что кварц обладает поверхностным слоем аморфного кремнезема толщиной около 100 Å, который удаляется обработкой HF, но затем при наличии влаги в окружающей среде образуется повторно. Уоддемс установил [120], что поверхность кварца в воде выделяет «мозаичный» кремнезем, по-видимому, в виде частиц коллоидного размера, так как эти частицы рассеивают свет. Это подтверждено другими авторами [121], которые обнаружили, что в нейтральной или в щелочной водной суспензии кварц образует как растворимый кремнезем, так и коллоидные, кристаллические по своей природе частицы размером 0,01—0,3 мкм. Кроме того, оказалось [122], что количество выделяемого кремнезема заметно больше, чем соответствует мономолекулярному слою, и что при последующих изменениях, происходящих в водной среде, это количество снижается. В том случае, когда кварц в воде интенсивно измельчался в порошок, поврежденный поверхностный слой мог достигать 35 % при значении удельной поверхности 70 м²/г, а растворимость повышалась при температуре 25°C от 0,001 до 0,007 % [123]. Петерсон и Уитли [124] выполнили аналогичные исследования.

Купменс и Рик [125] исследовали нарушенный поверхностный слой молотых частиц кварца размером 1,5 мкм методом

рентгеновской дифрактометрии, измеряя интенсивность пиков в ходе постепенного растворения кварца в разбавленном растворе HF. Толщина такого слоя составляла 0,1—0,2 мкм. Лидстрем [126] применил, кроме того, метод ЯМР и показал, что нарушенный слой может иметь толщину вплоть до 2 мкм. Однако при старении в воде, сопровождаемом удалением внешней части слоя, ниже расположенный деформированный слой возвращался в нормальное кристаллическое состояние.

Очистка поверхности

Ван Лир [114] при изучении растворения частиц молотого кварца размером 3—15 мкм обнаружил, что более растворимый нарушенный поверхностный слой толщиной 0,3 мкм мог быть удален при перемешивании 10 г порошка в 50 мл 9—15 %-ного раствора HF в течение 5 мин. При этом растворялось 25 % кремнезема. Оставшийся порошок затем промывали 0,1 н. раствором NaOH и чистой водой для удаления фторида и щелочи, окончательно высушивали и хранили в экскаторе. При суспензировании этого порошка в 0,1 н. NaOH при 26°C скорость растворения кремнезема оставалась постоянной и намного ниже, чем для необработанного порошка. Гендерсон, Сайерс и Джексон [127] продолжили изучение влияния обработки кварца кислотой HF. По данным Ван Лира, очищенный кварц в воде при соответствующем установившемся давлении имеет вполне определенную растворимость, выражаемую уравнением

$$\lg c = 0,151 - 1162T^{-1}$$

где c — молярная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$, T — абсолютная температура. Подсчитанная по этому уравнению растворимость представлена в виде линии A на рис. 1.4. При 25°C растворимость равна 11 частям на миллион (или 0,0011 %). Отсюда следует, что стандартная теплота растворения равна +5,32 ккал/моль, свободная энталпия растворения составляет +5,11 ккал/моль, а изменение энтропии равно нулю.

Мори, Фурные и Рове [128] получили несколько более низкие значения по сравнению с данными Ван Лира. Они нашли в одном из опытов, что если порошок кварца ссыпался в воду при 25°C, то после выдерживания водного раствора в течение года концентрация кремнезема повышалась до 0,008 %, т. е. этот раствор оказался сильно пересыщенным. Но затем концентрация падала до значения, равного 0,0006 %, или до истинной растворимости. Неизвестно, почему уже имеющаяся поверхность кварца не могла захватывать кремнезем из раствора и

для достижения равновесия должны были образовываться новые зародыши.

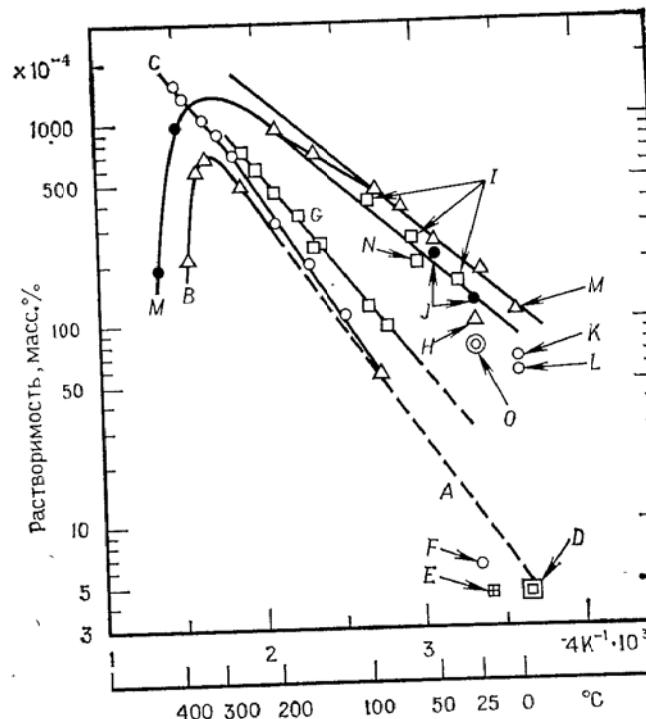


Рис. 1.4. Растворимость различных форм кремнезема в воде и солевых растворах в интервале температур 0—500°C при установленных давлениях, если последние не указаны отдельно (по данным различных авторов).

Кварц: А — уравнение Ван Лира (пунктирная линия) [114]; Б — [133]; С — при 1000 бар [133]; Д — растворимость в морской воде [38]; Е — [244]; Ф — [128]. Кристобалит: Г — [137]; [133]; Д — растворимость в морской воде [38]; Е — [244]; Ф — [128]. Кристобалит: Г — [137]; [133]; Д — растворимость в морской воде [38]; Е — [244]; Ф — [128]. Аморфный кремнезем: И — [144]; Ј — в 0,5 М растворе NaClO_4 [162]; К — [20]; Л — [43]; М — [167а] (см. также рис. 1.7); Н — [165]; О — в 1,0 М растворе NaClO_4 [161].

Растворимость кварца исследовал также Сивер [129], который получил результаты, сопоставимые с данными Ван Лира.

Растворимость кварца при гидротермальных условиях

Невозможно сделать полный обзор проведенных в этой области обширных исследований. Отметим лишь некоторые из публикаций.

Кеннеди и соавторы опубликовали данные [25, 130, 131], часто используемые для сравнения в последующих работах.

В 1954 г. [132] были проведены измерения растворимости кварца, тридимита, кристобалита и кварцевого стекла как в жидкой, так и в паровой фазах воды вплоть до давления 480 бар и температуры 470°C. Повышение растворимости кварца с увеличением давления и температуры вплоть до 600°C, отмечено в работах [30, 133]. Изучение растворимости кварца в воде и в солевых и щелочных растворах в условиях вплоть до 900°C и 6 килобар [134] показало, что растворимость лишь немногого понижалась в присутствии соли, но прямо пропорционально увеличивалась при добавлении основания. В трех статьях Китахары [135] описывается растворимость кварца в гидротермальных условиях, причем особое внимание обращено на сверхкритические условия вплоть до 500°C и 900 бар. Теплота растворения кварца, подсчитанная из данных по его растворимости, оказалась равной 7,8 ккал/моль. В 1965 г. был опубликован обзор [30] по растворимости кремнезема в воде и в ее парах, в котором собраны данные, полученные на основании более чем 1000 экспериментов, выполненных при температурах до 650°C и давлениях до 300 кг/см². Это позволило построить полную диаграмму растворимости. В подтверждение более ранних работ показано, что растворимость кремнезема повышается с возрастанием плотности воды или ее пара, достигая максимума вблизи критической точки. Термодинамические свойства и растворимость кварца вплоть до температуры 600°C и давления 5 кбар обобщены Хегелсоном [136].

Растворимость кристобалита и тридимита

Возникает вопрос: может ли для кристобалита и тридимита устанавливаться истинное равновесие? По-видимому, нет примеров того, что при выращивании в гидротермальных условиях эти кристаллы образовывались преимущественно по сравнению с кварцем. Фурнье и Рове [137] полагали, что осаждение кристаллического кремнезема в гидротермальных условиях приводит в основном к образованию кварца. По этой причине в своем исследовании растворимости кристобалита они осуществляли контакт кристобалита с водой в течение продолжительного времени при постоянной температуре. При этом достигалось состояние, когда раствор не пересыпался больше, чем было необходимо. После резкого охлаждения системы измеряли концентрацию мономера — единственного типа растворенного в воде кремнезема. Представленная на рис. 1.4 линия G убедительно подтверждает, что значение растворимости кристобалита было оценено правильно.

Из наклона этой линии имеем

$$\frac{d \ln S}{dT} = \Delta H^0 R^{-1} T^{-2}$$

Таким образом,

$$\lg S = \frac{-\Delta H^0}{4,576T} + \text{const}$$

и

$$\Delta H = 4,58 \text{ ккал/моль}$$

где ΔH — дифференциальная теплота растворения кристобалита. Экстраполяцией прямой G получаем растворимость кристобалита при 25°C, равную 0,0027 %, или 0,45 миллимоль/л.

$$\Delta F_{298}^0 = -RT \ln C_{298} \text{ к}$$

откуда следует

$$\Delta F_{298}^0 = 4,56 \text{ ккал/моль}$$

Из соответствующих данных этих же авторов для системы кварца получены значения

$$\Delta H_{298}^0 = 6,0 \text{ ккал/моль и } \Delta F_{298}^0 = 5,46 \text{ ккал/моль}$$

Таким образом, изменение свободной энергии при переходе от кристобалита к кварцу оказалось равным $-0,90 \pm 0,3$ ккал/моль, что удовлетворительно согласуется со значением $0,57 \pm 0,75$ ккал/моль, подсчитанным из теплот образование этих веществ из элементов, (ΔF^0), составляющих для кварца $196,582 \pm 0,30$ ккал/моль, а для кристобалита $197,151 \pm 0,75$ ккал/моль.

Растворимость других кристаллических форм кремнезема

Для измерения растворимости кремнезема в воде Штобер [138] выбрал стандартный буферный солевой раствор (раствор Рингера). Этот раствор содержит 0,9 % NaCl, ускоряющего установление равновесия, но не оказывающего влияния на растворимость, и 0,1 % NaHCO₃, оказывающего буферное действие при pH 8,4, т. е. в том случае, когда происходит наиболее быстрое растворение без заметного образования силикат-ионов, которые могли бы возникнуть при более высоких значениях pH.

Штобер сравнивал растворимость различных кристаллических форм кремнезема, используя молотые порошки с частицами разных размеров и обрабатывая их растворами NaOH для удаления

ления нарушенного слоя материала с кристаллических поверхностей. Процесс растворения, как было показано автором, протекает очень сложно. Растворимость, как динамическое равновесие между кремнеземом в растворе и кремнеземом в твердой фазе, очевидно, существует только в случае кристаллического кварца и аморфного кварцевого стекла [139].

Растворение других кристаллических фаз, а именно кристобалита, коэсита, тридимита и стишовита, с повышением концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ сопровождается его адсорбцией на указанных кристаллических поверхностях, что затормаживает дальнейшее растворение. Таким образом, конечная концентрация растворимого кремнезема в растворе зависит от относительных скоростей растворения и адсорбции и может достигать граничного значения растворимости аморфного кремнезема.

Стишовит, отличающийся от других форм кремнезема наиболее плотной октаэдрической структурой и более высокой концентрацией групп SiOH на поверхности частиц, ведет себя очень своеобразно. В 0,1 %-ном растворе HF стишовит совершенно нерастворим, тогда как коэсит медленно растворяется, а кварц — быстро. Однако в растворе Рингера кварц достигает равновесной растворимости, равной примерно 0,0012 %, в течение нескольких суток, тогда как коэсит растворяется в течение месяца до достижения концентрации кремнезема выше чем 0,0025 %. Стишовит в этом растворе быстро растворяется до тех пор, пока концентрация растворимого кремнезема не достигнет 0,0190 %, т. е. того состояния, при котором аморфный кремнезем в растворе становится, по-видимому, зародышем процесса кристаллизации и, следовательно, концентрация кремнезема начинает понижаться [140].

Дальнейшие обширные исследования в этой области были обобщены Штобером [141], на основании чего была сформулирована теория растворимости.

Адсорбция $\text{Si}(\text{OH})_4$ на кристаллическом кремнеземе

В 1955 г. было замечено, что, когда порошок кварца вводится в воду, концентрация растворенного кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$ сначала быстро увеличивается, но затем повышается очень медленно. Это прослеживалось вплоть до образования на кристаллической поверхности какой-то формы кремнезема, которая составляла 16 % от величины монослоя на поверхности и могла быстро растворяться. Более того, после удаления этой формы с поверхности обработкой щелочью очищенная поверхность адсорбировала из раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$, и на ней повторно образовался такой же слой. Используя мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$, содержащий радиоактивный изотоп ^{31}Si , авторы обнаружили, что при

pH 9 происходит обмен мономера, находящегося в растворе, с мономером, адсорбированным на поверхности, но не с очищенной поверхностью кристалла, а при pH 5 никакого обмена не происходит [142, 143].

Штобер исследовал растворимость ряда модификаций кремнезема. Он развел теорию и вывел соответствующее уравнение для описания поведения адсорбированной монокремневой кислоты с учетом задержки в приближении к истинному состоянию равновесной растворимости [144].

Штобер предполагал, что взаимодействие $\text{Si}(\text{OH})_4$, находящегося в растворе, с поверхностью кремнезема должно включать следующие этапы:

1. Силоксановые связи Si—O—Si на поверхности разрываются в процессе гидролиза, образуя в среднем две связи на один поверхностный тетраэдр SiO_4 и одну адсорбированную на поверхности молекулу гидратированной кремневой кислоты.

2. Молекула $\text{Si}(\text{OH})_4$ десорбируется в раствор.

3. Мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбируется из раствора на поверхности, по мере того как достигается равновесие и происходит обратимый процесс, сопровождаемый конденсацией и увеличением SiO_2 на поверхности.

Штобер вывел следующие уравнения. Уравнение для адсорбции мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ имеет вид:

$$n_{ads} = \frac{n_0 bc}{1 + bc} \quad (1)$$

n_{ads} — концентрация адсорбированного мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ на поверхности;

n_0 — поверхностная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ при заполнении всего монослоя;

c — концентрация кремневой кислоты в растворе;

b — константа адсорбции.

Адсорбция происходит лишь на поверхности, еще не покрытой молекулами $\text{Si}(\text{OH})_4$:

$$\frac{dn_H}{dt} = (n_0 - n_{ads}) k \cdot \exp(-AR^{-1}T^{-1}) \quad (2)$$

n_H — количество молекул кремневой кислоты, освобождаемых в процессе гидролиза и приходящихся на единицу поверхности кремнезема;

t — время;

k — константа кинетического уравнения для процесса гидролиза;

A — энергия активации процесса гидролиза;

R — газовая постоянная;

T — температура, К.

Предполагается, что адсорбционное равновесие устанавливается относительно быстро по сравнению с другими рассматриваемыми этапами. Таким образом, уравнение (1) может быть включено в уравнение (2):

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{n_0}{1 + bc} k \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad (3)$$

Процесс конденсации на поверхности затрагивает лишь адсорбированные молекулы Si(OH)_4 :

$$\frac{dn_c}{dt} = -n_{ads}k' \cdot \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right) \quad (4)$$

n_c — количество сконденсированных молекул кремневой кислоты в расчете на единицу поверхности кремнезема;
 k' — константа кинетического уравнения для процесса конденсации;
 A' — энергия активации процесса конденсации.

Так как принимается, что температура остается постоянной и величины k , k' , A и A' также не изменяются, то можно ввести новые константы:

$$K = k \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right), \quad K' = k' \cdot \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right)$$

Комбинирование уравнений позволяет записать

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_H}{dt} + \frac{dn_c}{dt} = \frac{n_0}{1 + bc} (K - K'bc)$$

где n — концентрация адсорбированных молекул мономера к моменту времени t .

Концентрация кремневой кислоты c может быть выражена через объем растворителя V и общую поверхность твердого образца кремнезема F :

$$c = c_a - \frac{n_0 F b c}{V (1 + bc)} + \frac{F}{V} \int_0^t \frac{dn}{dt} dt$$

где c_a — начальная концентрация мономера Si(OH)_4 в растворе.

Дифференцирование уравнения дает возможность установить взаимосвязь между временными изменениями величин концентраций, происходящими соответственно на поверхности твердого кремнезема и в объеме раствора:

$$\frac{dn}{dt} = \left[\frac{V}{F} + \frac{n_0 b}{(1 + bc)^2} \right] \frac{dc}{dt}$$

Замена величины dn/dt и последующее интегрирование дают

$$t = \frac{c_e}{K} \left[\frac{b \ln(1 + bc)}{1 + bc_e} - \frac{Vbc}{n_0 F} - \frac{bn_0 F + V(1 - bc_e)^2}{n_0 F (1 + bc_e)} \ln\left(1 - \frac{c}{c_e}\right) \right]$$

где c_e — концентрация кремневой кислоты в растворе в состоянии равновесной растворимости для двухфазной системы, т. е. растворимого кремнезема в растворе и твердого аморфного кремнезема. Эта концентрация определяется как $c_e = K/bK'$.

Фаза твердого аморфного кремнезема, по-видимому, могла появиться в растворе в виде коллоидных частиц или же как осажденный слой аморфного кремнезема в некоторых областях поверхности кристаллического образца. Штобер использовал экспериментальное значение величины c_e , равное 0,011 % (110 мкг SiO_2 в 1 мл). На основании известной величины поверхностной концентрации, равной 10 микромоль Si(OH)_4 на 1 м², или 6 молекулам Si(OH)_4 на 1 нм², подсчитано [145], что величина n_0 равна 600 мкг $\text{Si(OH)}_4/\text{м}^2$. Экспериментальные данные были получены при растворении кремнезема в 500 мл раствора Рингера при pH 8,2 в течение 3—4 недель при 25°C с общей поверхности кристаллического образца кремнезема 10 м². Используя в своих экспериментах частицы различных размеров, Штобер нашел относительную константу скорости растворения, отнесенную к единице поверхности.

Для кварца тот же автор использовал 6 групп частиц различных размеров в интервале 0,007—1,3 мкм с удельными поверхностями от 33,6 до 1,7 м²/г соответственно. Из концентрационной кривой растворимости кремнезема как функции времени были определены константы для приведенного выше уравнения:

$$b = 0,7 \text{ мл/мкг}$$

$$K = 1,7 \text{ сут}^{-1}$$

Конечные концентрации растворимого кремнезема изменились в диапазоне от 0,0011 до 0,0013 % в превосходном согласии со значением 0,0011 % для растворимости кварца [115].

Для кварцевого стекла $b = 0,7 \text{ мл/мкг}$ (как и для кварца), но значение константы гидролиза K оказалось много большим, чем для кварца, что указывает на гораздо большую скорость гидролиза кварцевого стекла по сравнению с кварцем.

Допуская, что во всех случаях $b = 0,7 \text{ мл/мкг}$, были определены следующие значения K и K' для различных модификаций кремнезема:

	$K, \text{ сут}^{-1}$ (гидролиз)	$K', \text{ сут}^{-1}$ (конденсация)
Кварц	1,7	0,2
Кварцевое стекло	90	1,17
Кристобалит	4,0	—
Стишовит	20	—
Тридимит	2,4	—
Коэсит	0,4	—

Когда фазы кремнезема, отличающиеся от кварца и огаморфного кремнезема, сuspendedированы в воде, конечная концентрация растворимого кремнезема не является концентрацией насыщения, а представляет результат конкуренции между кремнеземом, попадающим в раствор в виде молекул Si(OH)_4 , и молекулами Si(OH)_4 , повторно адсорбирующими во всевозрастающей степени на поверхности твердого образца и блокирующими дальнейший процесс растворения. Таким образом, получаемая предельная концентрация зависит от величины поверхности твердого образца, подвергаемой действию раствора, и отнесена к единице объема раствора.

В том случае, когда один и тот же образец кремнезема с фиксированной общей поверхностью, равной 1 м², каждые сутки помещается в 50 мл свежеприготовленного раствора Рингера (рН 8,4) с длительностью пребывания в растворе 24 ч, то количество кремнезема в растворе, ежесуточно поступающего за счет процесса растворения, достигает некоторого стабильного значения, которое является характеристическим для данной выбранной модификации кремнезема:

	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная концентрация кремнезема, масс. %
Кварцевое стекло	8,8	0,0039
Стишовит	21,6	0,0011
Кристобалит	8,5	0,0006
Тридимит	12,0	0,00045
Кварц	10,4	0,00029
Коэсит	10,6	0,00007

Если точка зрения Штобера правильна и кристобалит не имеет истинной равновесной растворимости, то расчеты, выполненные на основании опубликованных в литературе данных по растворимости, не могут быть обоснованными. Необходимость более точного определения понятия растворимости отмечалась и другими авторами [146]. Данные, представляемые в литературе как «расторимость» различных форм кремнезема, часто указывают только лишь на скорость растворения или на предельную концентрацию, получаемую при частных условиях. Так, например, сообщение о том, что при рН 12,8 опал в 15—18 раз более растворим по сравнению с безводным кремнеземом, просто указывает на относительную скорость растворения [147].

Подобным образом данные по растворимости, полученные Копейкиным и Михайловым [148] для кварца (0,0007 %), кристобалита (0,0012 %), тридимита (0,0016 %), кварцевого стекла (0,0088 %) и аморфного кремнезема (0,012 %), завышены в случаях тридимита и кристобалита по сравнению

с предельными концентрациями, наблюдаемыми ранее Штобером. Нет сомнения, что подобные расхождения возникают из-за различий применяемых методов исследования. Из рассматриваемых данных только значения для кварца и аморфного кремнезема представляют собой истинную растворимость.

Взаимосвязь между «быстро растворимым кремнеземом» на поверхности частиц кварца в области микронных размеров и «нарушенным слоем» в дальнейшем была исследована Бергманом, Картрайтом и Бентли [149], которые пришли к заключению, что частицы размером менее 1 мкм содержали слишком много быстрорасторимого кремнезема и это невозможно объяснить только лишь за счет присутствия его мономолекулярного слоя. Так, например, на частицах размером 0,3 мкм 8 % поверхности составлял быстрорасторимый кремнезем. Несомненно, что такой «нарушенный» материал должен быть удален с поверхности кварцевых частиц прежде, чем можно будет приступить к изучению поведения адсорбированного мономера Si(OH)_4 .

В работе [150] исследовалось растворение и осаждение кремнезема на кварце. Было установлено, что для предварительно очищенного действием HF образца кварца, погруженного в 0,1 н. раствор ацетата натрия при рН 7,7, наблюдалась кажущаяся равновесная растворимость 0,0018—0,0020 %. Осаджение монокремневой кислоты при рН ~ 7 протекало гораздо быстрее, чем в более кислом растворе.

Необъяснимое до сих пор явление наблюдалось Бауманом [151]. Если очищенный порошок кварца многократно сuspendedировался в буферном растворе при рН 8,5 с концентрацией растворимого кремнезема 0,0088 %, то кремнезем адсорбировался на поверхности кварца до тех пор, пока не образовывалось несколько монослоев (рис. 1.5а и 1.5б). Скорость адсорбции возрастала с повышением рН от 3 до 9 и была пропорциональна второй или третьей степени от значения исходной концентрации; с увеличением степени покрытия поверхности она уменьшалась. Изучение кинетики процесса показывает, что растворимый кремнезем удерживается на поверхности не физическими, а химическими связями. В процессе семи повторных 40-суточных экспериментов по выдерживанию порошка кварца с исходной концентрацией растворенного кремнезема 0,0088 % в растворе (при условии замены каждый раз раствора на свежий) адсорбция на порошке кварца продолжалась вплоть до осаждения четырех монослоев. Адсорбированный кремнезем не являлся обычным кристаллическим кварцем, поскольку был способен растворяться быстрее, чем кварц. Тем не менее такой кремнезем имел гораздо меньшую растворимость по сравнению с аморфным кремнеземом, так как продолжал осаждаться из раствора с концентрацией растворимого кремнезема менее

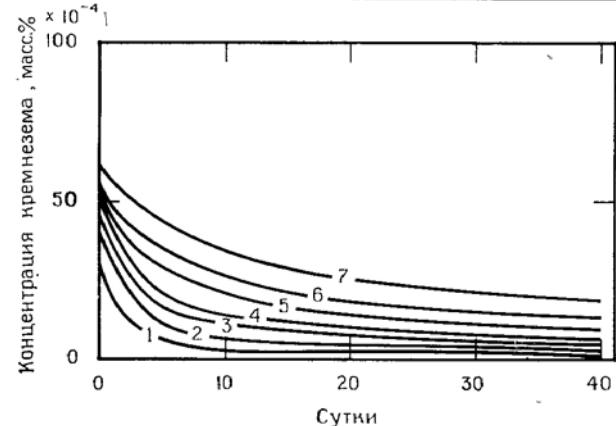


Рис. 1.5а. Концентрация растворимого кремнезема в растворе после контактирования раствора с поверхностью кварца в течение указанного на рисунке времени при 25 °C. (Данные Баумана [151]).

Нумерация кривых соответствует числу замен раствора на новый. Во всех случаях начальная концентрация раствора составляла 0,0080 %.

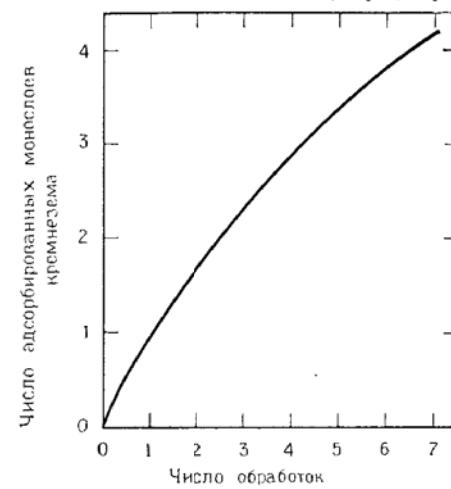


Рис. 1.5б. Зависимость числа слоев адсорбированного на поверхности кварца мономерного кремнезема от числа 40-суточных обработок при 25 °C. Первоначальная концентрация кремнезема 0,0080 %. (Данные Баумана [151]).

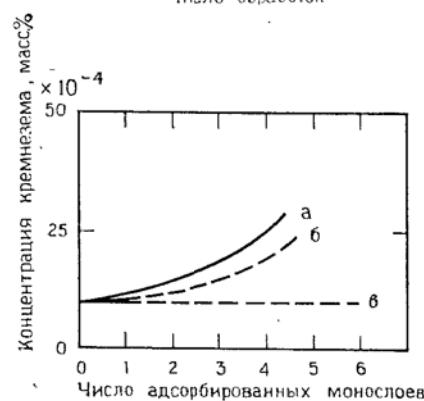


Рис. 1.5в. Концентрация растворимого кремнезема, находящегося в растворе в равновесии с монослоями адсорбированного кремнезема при 25 °C. (Данные Баумана [151]).
— а — после 40 сут., б — экстраполирование к 100 сут., в — растворимость кварца

0,0030 % (растворимость обычного аморфного кремнезема 0,011—0,012 %).

Бауман предположил, что истинная растворимость кварца может быть даже меньшей чем 0,0011 %. По его мнению, растворение кварца прекращается при достижении концентрации растворимого кремнезема 0,0011 % в результате того, что при этой концентрации на поверхности кварца достаточно адсорбированных молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$, чтобы прекратить процесс растворения при 25°C. С другой стороны, величина 0,0011 % представляет собой значение растворимости, экстраполированное из данных, полученных при более высоких температурах, когда, как известно, достигается истинная равновесная растворимость, а кристаллы кварца растут в пересыщенном растворе.

Это подтверждает тот факт, что адсорбированные слои кремнезема при 25°C очень медленно принимают упорядоченную структуру лежащей ниже кристаллической решетки. Кристаллизация, оставаясь действительно медленно протекающим процессом, тем не менее ускоряется с повышением температуры.

Возможное объяснение для вышеприведенных наблюдений заключается в следующем. Первый адсорбированный слой $\text{Si}(\text{OH})_4$ удерживается вначале водородными связями. Затем путем образования силоксановых связей происходит конденсация слоя с довольно правильным расположением, почти повторяющим регулярное построение нижележащих атомов кремния. Наличие на поверхности кварца регулярно расположенных силанольных групп позволяет осуществлять как почти совершенное совмещение адсорбированных молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$, так и их очень сильную адсорбцию. Каждый последующий слой менее регулярен, что приводит к понижению величины адсорбционной константы и к повышению кажущейся растворимости такого слоя. Однако в четвертом слое регулярность расположения еще остается настолько заметной, что растворимость составляет только примерно 0,0025 %.

Из графической зависимости концентрации кремнезема в растворе после 40 сут от числа адсорбированных молекулярных слоев SiO_2 (данные Баумана, рис. 1.5 в) видно, что, вероятно, уже после второго слоя растворимость повышается, тогда как с увеличением числа слоев регулярное расположение атомов становится более разупорядоченным.

Из рис. 1.5а, показывающего зависимость концентрации кремнезема в растворе от времени контакта раствора с поверхностью кварца, видно, что наиболее близкие к линейным участки кривых позволяют выполнить приемлемую экстраполяцию к моменту времени контакта в 100 сут. Как показано на рис. 1.5в, величина концентрации кремнезема в растворе непрерывно падает; тем самым обосновано предположение, что во всех случаях кон-

центрация кремнезема в растворе приближается к растворимости кварца. Следовательно, вполне вероятно, что если подобный кварцевый порошок с несколькими слоями адсорбированного кремнезема на поверхности подвергать процессу старения в течение примерно года или же нагревать суспензию кварца в растворе до 100°C, то адсорбированный кремнезем стал бы превращаться в кварц, а его растворимость понизилась бы до растворимости последнего.

Растворимость аморфного кремнезема

Любой образец аморфного кремнезема, погруженный в воду, показывает воспроизводимую равновесную растворимость. Однако, по литературным данным, значения растворимости для аморфных форм кремнезема лежат в широкой области: от 0,0070 до более чем 0,0150 % при 25°C. Такой разброс значений объясняется, очевидно, играющими значительную роль при проведении измерений различиями в размерах частиц и состоянии гидратации поверхности, а также присутствием следов примесей внутри частиц кремнезема или на их поверхности.

Интересно отметить, что в качестве основы для сравнения данных по растворимости выбираются образцы кремнезема, частицы которых достаточно велики для того, чтобы размер частиц не оказывал влияния на результаты измерения.

Экстраполяция данных, полученных на частицах меньшего размера [152], показала, что растворимость образца массивного аморфного кремнезема составляет 0,0090 % для кремнезема, полученного из чистого силиката натрия, и 0,0060—0,0070 % для кремнезема из технического жидкого стекла, содержащего, вероятно, следы примесей, снижающих растворимость. Аналогичные экстраполированные значения растворимости приведены ниже (см. рис. 1.10б).

Кварцевое стекло имеет точно такую же растворимость, что и другие разновидности аморфного кремнезема. Вследствие небольшой удельной поверхности порошка кварцевого стекла по сравнению с удельными поверхностями микроаморфных или коллоидных образцов кремнезема оценка величины равновесной растворимости кварцевого стекла вызвала затруднения у исследователей. Штобер [144] нашел, что в 1 л раствора Рингера (0,9 % NaCl, 0,1 % NaHCO₃) при pH 8,4 и температуре 25°C для достижения равновесия требовалось по крайней мере 15 сут для образца кремнезема с суммарной величиной поверхности 20 м² независимо от размера частиц. Установить состояние равновесия без применения такого раствора, имеющего оптимальное катализитическое действие, по всей вероятности, было бы не-

возможным. Было найдено, что растворимость составляла около 0,0100 %.

Элмер и Нордберг [153] исследовали растворимость в азотной кислоте высокопористого кварцевого стекла, для которого значительно более быстро устанавливалось равновесие. Значение растворимости в случае сильно разбавленного раствора азотной кислоты при pH 3 и температуре 36°C составило 0,0160 %, при 65°C — 0,0260 % и при 95°C — 0,0400 %. Такую же растворимость имеет сухой технический силикагель при условии осторожного обращения с ним, чтобы не повредить образец в процессе эксперимента.

Было представлено несколько обзоров по растворимости аморфного кремнезема. Бауман в 1955 г. [154] пришел к заключению, что различные виды аморфного кремнезема в области нейтрального значения pH имели одинаковую растворимость, причем растворенной разновидностью почти исключительно была мономерная кремневая кислота. В области pH 3—6 скорость растворения возрастала линейно с повышением pH. В том же году Краускопф [155] представил превосходный обзор по предыдущим исследованиям растворения и осаждения кремнезема при умеренных температурах. Он подчеркнул существование признанных различий между такими разновидностями, как растворимый ионный и коллоидный кремнезем, увязав эти различия с поведением растворимости кремнезема в природных водах.

Установление равновесной растворимости

Равновесие устанавливается очень медленно, если только аморфный кремнезем не является настолько тонко дисперсным или микропористым, чтобы обеспечить поверхность в сотни или тысячи квадратных метров на один литр воды. Штобер [144] показал, что Si(OH)₄ адсорбируется на поверхности аморфного кремнезема, замедляя его растворение, как уже упоминалось для случая кварца. По-видимому, поверхность кварцевого стекла состоит из групп SiOH. В таком случае, если мономер Si(OH)₄ адсорбируется с образованием водородной связи и затем от части конденсируется, на поверхности стекла могут образоваться, по крайней мере на некоторых ее участках, группы =Si(OH)₂, называемые *вицинальными*. В зависимости от состояния поверхности аморфного кремнезема перед его удалением из раствора и высушиванием на единицу поверхности может приходиться различное число гидроксильных групп.

Подобным же образом количество кремнезема, способного переходить в раствор, когда порошок погружается в воду, может зависеть от состояния образца перед его высушиванием.

Однако это не должно влиять на конечную равновесную растворимость кремнезема.

Согласно Бауману [154], в том случае, когда аморфный порошок кремнезема (аэросил) помещается в воду при 25°C, приближение к состоянию равновесия различно при высоких и низких значениях pH. При pH < 7 концентрация растворимого кремнезема повышается в течение нескольких суток и асимптотически приближается к конечному значению растворимости. При pH > 7 концентрация кремнезема быстро возрастает в течение первых суток, образуя пересыщенный раствор, например 0,0155 % при pH 9. Затем в течение 3—4 сут концентрация падает до значения растворимости, типичной для данной величины pH и типа кремнезема, например до 0,0125 %.

Бауман предположил, что начальная скорость растворения при указанном pH больше скорости осаждения, что вызывает временное пересыщение раствора и образование в растворе избыточного количества кремневой кислоты с низкой молекулярной массой, причем избыточная часть кислоты полимеризуется затем с образованием коллоидных частиц. Это было показано в результате фильтрования порошка кремнезема из пересыщенного раствора. Оказалось, что концентрация мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ в отфильтрованном растворе медленно понижалась до равновесного значения примерно с той же самой скоростью, как и в присутствии в растворе твердого материала.

Другим возможным объяснением рассматриваемого явления может служить присутствие в порошке аэросила некоторого количества чрезвычайно мелких частиц, размером в несколько ангстрем, которые имеют более высокую растворимость, чем крупные.

Влияние нагревания

В исследованиях Морачевского и Пирютко [156] приготовленные из силиката натрия и SiCl_4 гели кремнезема высушивались и полученные образцы нагревались при различных температурах вплоть до 900°C. Все образцы показали ту же самую растворимость в воде, которая была получена в работах предыдущих исследователей (см. рис. 1.4).

Растворимость в воде при pH 0—8

Еще в 1855 г. Штрукман [157] пришел к заключению, что аморфный кремнезем растворяется в воде при обычной температуре до концентрации 0,0100—0,0150 %. Сейчас трудно было бы согласиться с единственной представленной цифрой из-за

большого разнообразия форм, в которых встречается аморфный кремнезем. Имеющиеся в настоящее время данные по растворимости представлены в виде кривых на рис. 1.6.

Александер, Хестон и Айлер [158] первыми показали, что микроаморфный кремнезем в виде порошка, сконденсированного из дыма, полученного при сжигании SiH_4 , или в виде коллоидной формы золя проявляет в обоих случаях примерно одну и ту же растворимость. Упоминая об этой работе, следует от-

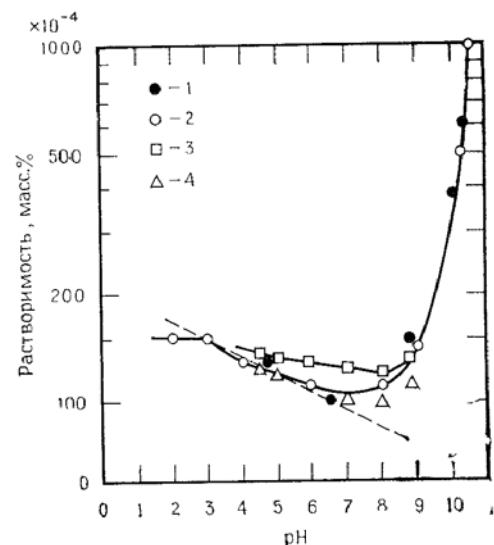


Рис. 1.6. Зависимость растворимости аморфного кремнезема от pH по данным разных авторов.

1 — при 25°C, данные Александера,
2 — при 19°C [160], 3 — при 30°C,
данные Баумана, 4 — при 20°C,
данные Баумана. Пунктирная линия проведена на основании уравнения Черкинского:

$$\lg C_M = -2,44 - 0,053(\text{pH}).$$

метить, что указанные образцы микроаморфного кремнезема имели, вероятно, значения удельной поверхности 240 и 500 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно и значения растворимости при pH 7—8 около 0,0100—0,0130 %. Гель кремнезема, приготовленный при условиях, обеспечивающих, как нам теперь известно, высокое (свыше 600 $\text{m}^2/\text{г}$) значение удельной поверхности, растворялся до величины 0,0200 % при 25°C. Химическими и физическими методами было доказано, что этот кремнезем в растворенной форме представлял собой мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Гото, Окура и Кайяма в 1953 г. показали [159], что более ранние литературные данные, указывающие на якобы имевшую место минимальную растворимость при pH 3, были ошибочны. Они отметили, что в области pH 2—8 растворимость оставалась постоянной, а при более высоких значениях pH быстро возрас- тала.

Возможный минимум растворимости при pH 7

Бауман [154] собрал данные из других литературных источников и сопоставил их с данными Александера. Приведенные на рис. 1.6 такие данные подтверждают, что растворимость достигает минимума при значении pH 7—8, но причина, по которой растворимость несколько возрастает при более низких значениях pH, неизвестна. Черкинский и Князькова [160], подтвердив известные данные (см. рис. 1.6), предположили, что в области ниже pH 7 кремнезем является амфотерным и катионным. Они предложили уравнения при допущении, что весь растворимый кремнезем при низких значениях pH находится в виде полимерной катионной формы. Однако эта теория не подтверждена экспериментально. Другими авторами показано, что весь растворимый кремнезем является мономерным и нет никаких доказательств существования катионной формы кремнезема выше изотермической точки при pH 2.

Растворимость в азотной кислоте

Элмер и Нордберг [153] представили данные по растворимости пористого кварцевого стекла в растворах азотной кислоты вплоть до ее концентрации 9 н.:

$$\lg C = -0,168N - 0,332 \text{ при } 95^\circ\text{C}$$

$$\lg C = -0,167N - 0,584 \text{ при } 65^\circ\text{C}$$

$$\lg C = -0,184N - 0,796 \text{ при } 36^\circ\text{C}$$

где C — концентрация SiO_2 (мг/мл), N — нормальность азотной кислоты.

Таким образом, в 7 н. азотной кислоте при 95°C растворимость составляла только 0,0030 % по сравнению со значением 0,0400 % в воде, а при 36°C — 0,0008 % (0,0160 % соответственно). Поэтому было отмечено, что для экстрагирования загрязнений из аморфного кремнезема азотной кислотой должен использоваться достаточно крепкий раствор HNO_3 . Растворимость в воде ($N=0$) представлена на рис. 1.4 буквой I .

Растворимость в растворах NaClO_4

Тщательно выполненное Йоргенсеном [161] исследование показало, что по вопросу растворимости аморфного кремнезема остаются еще неясности, требующие своего объяснения. Несмотря на то что в большинстве выполненных ранее работ приводится значение растворимости в воде, равное 0,010—0,012 %, и показано, что на эту растворимость не оказывает воздействие

присутствие солей, Йоргенсен приводит величину, равную $0,00777 \pm 0,00011$ % при 25°C в 1 М растворе NaClO_4 . Такое значение достигалось только через 3—5 мес, но оно было достаточно воспроизводимым.

Йоргенсен высказал предположение, что в присутствии соли на твердой поверхности развивается воспроизводимый однородный, упорядоченный слой гидрата кремнезема, который менее растворим по сравнению с другими формами микроаморфного кремнезема. Однако более низкая растворимость может быть также объяснена как следствие большего радиуса кривизны поверхности частиц аморфного кремнезема, пришедшего в коначное состаренное состояние.

Кроме того, Йоргенсен представил доказательства, что порошки кремнезема, помещенные в раствор перхлората, в течение 10 дней образуют пересыщенный раствор. Степень пересыщения зависела от того количества кремнезема, которое добавлялось к системе. Пересыщение оказалось выше для кремнезема, предварительно подвергавшегося термообработке при повышенных температурах (вплоть до 700°C). Однако кремнезем, который предварительно был приведен в состояние равновесия с раствором, не вызывал какого-либо пересыщения, и скорость его растворения подчинялась уравнению

$$\frac{dC}{dt} = k(C_c - C)^3$$

$C_c = 77,7$ частей SiO_2 на миллион;

C — концентрация в момент времени t (в частях на миллион);

$$k = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 / (\text{мг}^2 \cdot \text{ч}).$$

Значение растворимости, равное 0,00777 %, было получено в результате достижения равновесия как со стороны недосыщения, так и со стороны пересыщения.

Йоргенсен обнаружил, что в воде равновесные концентрации были непостоянны и изменялись в интервале 0,0108—0,0121 %. Он пришел к заключению, что перхлорат натрия оказывает катализическое действие при образовании однородной поверхности с определенным значением растворимости независимо от типа выбранного кремнезема.

Интересно было бы изучить дальнейшее поведение кремнезема, т. е. выяснить, покажет ли кремнезем после достижения равновесия в растворе перхлората ту же самую низкую растворимость, что и в воде. К сожалению, влияние pH в работах Йоргенсена не было изучено. При повышении значения pH немного выше нейтрального следовало бы ожидать уменьшения времени, необходимого для достижения равновесия.

Несясность усугубляется еще и тем фактом, что при исследовании поведения кремнезема и силикат-ионов в 0,5 М растворах

NaClO_4 [162] найдена растворимость аморфного кремнезема 0,002 моль/л (0,0120 %) при 25°C и 0,0036 моль/л (0,0216 %) при 50°C , что согласуется со значениями других исследователей (см. рис. 1.4).

Влияние электролитов

Гринберг и Прайс [12] изучили влияние электролитов на растворимость порошка аморфного кремнезема ($750 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале значений pH 7—11. Вплоть до концентраций 0,1 н. NaCl или 0,1 н. NaClO_4 фактически не было заметно какого-либо влияния электролитов на растворимость или на константу диссоциации кремневой кислоты при $\text{pH} \sim 10$. Даже использование вместо NaOH растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вплоть до концентрации 0,04 н. не меняло значения растворимости в интервале pH 8—10.

Гель кремнезема растворяется в кислоте H_2SiF_6 в количестве, которое дает отношение $\text{F} : \text{Si}$, примерно равное 5. При изменении концентрации кислоты от 0,03 до 3 М указанное отношение изменяется в пределах от 5,2 до 5,0 и постоянно при температурах 0 и 25°C . Детальное изучение действия силы кислоты на такое отношение было описано Рыссом и Плахотником [163].

Дмитриевский с сотр. [164а] опубликовал данные по растворимости аморфного кремнезема при 40°C в растворах солей и щелочей различной силы (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH и KOH) в интервале концентраций 0,1—2,0 н., которые могут оказаться полезными в исследованиях, проводимых в промышленности.

Растворимость в гидротермальных условиях

Как показано на рис. 1.4, изменение растворимости аморфного кремнезема в зависимости от температуры, по-видимому, можно представить наклонной прямой, общей для различных образцов, выбранных при одинаковых экспериментальных условиях. Однако разброс значений при данной температуре значителен, охватывая, например, при 25°C интервал концентраций 0,0070—0,0180 %.

Максимум наблюдается в области температур около 200°C , поскольку выше этой точки аморфный кремнезем кристаллизуется со всевозрастающей скоростью, зависящей от того, какие примеси присутствуют в кремнеземе.

Действие давления на растворимость аморфного кремнезема в морской воде при 0°C рассмотрено в работе [20]. Растворимость повышалась от 0,0065 до 0,0071 % при увеличении давления от 1 до 150 атм, а затем повышалась линейно до значения 0,0094 % при 1200 атм.

Давление также оказывает заметное действие на скорость кристаллизации. Олер [164б] обнаружил, что при давлении 3000 бар силикагель кристаллизовался в микрокристаллический кварц (шерт) даже при температуре 165°C .

Вследствие быстрого понижения растворимости кремнезема при охлаждении отбор проб в таких экспериментах представлял проблему. Фурнье и Рове [164в] разработали улучшенные способы быстрого охлаждения и разбавления образцов растворов, в которых равновесие достигалось при высоких температурах и давлениях в автоклаве. Данные этих авторов выражаются уравнением

$$\lg C = \frac{-731}{T} + 4,52$$

где C — концентрация кремнезема в мг $\text{SiO}_2/\text{кг}$ раствора (или частях SiO_2 на миллион весовых частей раствора); T — абсолютная температура.

Согласно этому уравнению, значения растворимостей при данном давлении пара раствора будут следующие:

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость	
	мг $\text{SiO}_2/\text{кг}$	масс. %
25	117	0,0117
100	321	0,0321

Растворимость при постоянном давлении, равном 1039 бар, выражается уравнением

$$\lg C = \frac{-810}{T} + 4,82$$

Дифференциальная теплота растворения $\Delta\bar{H}$ составляет $3,71 \pm 0,05$ ккал/моль, а дифференциальная энтропия $\Delta\bar{S}$ равна $13,9 \pm 0,05$ кал/(град·моль).

Растворимость гидратированного аморфного кремнезема

Возникает вопрос, будет ли плотная, но высокогидратированная форма кремнезема менее растворима по сравнению с безводным аморфным кремнеземом. В том случае, когда концентрируется кремневая кислота с низкой молекулярной массой и небольшим размером частиц (порядка 10—20 Å), как только достигается значение pH 2, при котором замедляется дальнейшая полимеризация, образуется очень плотный гидратирован-

ный гель с порами меньше 20 Å в диаметре. Действие pH на образование подобных гелей детально обсуждалось в работе [165].

Могут быть получены гели с порами настолько малых размеров, что в эти поры не будут проникать молекулы азота. Айлер приготовил гели из поликремневой кислоты, полученной гидролизом при 25°C этилсиликата в водно-спиртовой смеси с добавлением HCl как катализатора с последующим разбавлением золя до 1% SiO₂ при pH 2. По известному значению удельной поверхности, найденному методом титрования (1405 м²/г), был рассчитан размер частиц, составивший 19 Å.

Часть такого золя высушивалась в вакууме, в результате чего образовался стекловидный прозрачный силикагель с удельной поверхностью всего лишь 45 м²/г (определенена по адсорбции азота). Другая часть разбавленного золя доводилась до значения pH 6 и подвергалась старению в течение 1 ч при 25°C, затем снова устанавливалось значение pH 2. Размер частиц золя возрастал при этом до 23 Å, на что указывала величина удельной поверхности 1215 м²/г. Когда такой золь высушивался тем же вакуумным методом, то полученный гель, внешне похожий на предыдущий, имел удельную поверхность, определенную по адсорбции азота, 626 м²/г.

Таким образом, когда частицы кремнезема с размером менее 20 Å плотно упаковываются в гель, то поры между частицами в основном настолько малы, что в них не проникают молекулы азота. Такие тонкопористые гели получаются только из частиц очень небольшого размера, которые быстро собираются вместе задолго до того, как могла бы образоваться очень открытая сетка геля.

В момент затвердевания такие гели еще содержат много воды, но из-за очень малого размера пор давление паров в них много ниже давления жидкой воды с открытой поверхностью. Как отмечалось в предыдущем разделе, такие «гидратированные» кремнеземы в некоторых случаях, по-видимому, обнаруживают ступенчатое изменение содержания воды, как если бы присутствовали определенные гидраты кремнезема.

При высушивании подобных гелей их поры настолько уменьшаются, что даже молекулы азота не могут в них проникнуть, а измеряемая методом БЭТ по адсорбции азота удельная поверхность становится очень небольшой. Следовательно, не удивительно, если скорость растворения такого кремнезема окажется также очень низкой. Однако нет причин предполагать, что эта форма кремнезема в состоянии равновесия с раствором будет иметь растворимость значительно меньшую, чем другие формы микроаморфного кремнезема или кварцевого стекла. Фактически вследствие сильной гидратации, т. е. возможности

образования для многих атомов кремния связи с гидроксильными группами, истинная растворимость этой формы кремнезема может оказаться даже выше, чем у других форм.

С другой стороны, Спыхальский [166] сообщил, что растворимость понижалась с увеличением гидратации. Он дал следующие условные значения «растворимостей» гидратированных форм кремнезема на различных стадиях дегидратации, приготовленных по Тиссену и Корнеру [110, 111] методом гидролиза этилсиликата:

Состав	„Растворимость“ в воде при 18–22 °C, масс. %
SiO ₂ · 2,5H ₂ O	0,0018
SiO ₂ · 2,0H ₂ O	0,0044
SiO ₂ · 1,5H ₂ O	0,0058
SiO ₂ · 1,0H ₂ O	0,0061
SiO ₂ · 0,5H ₂ O	0,0120

Однако нет указаний, что автором было получено состояние равновесной растворимости. Тем не менее вполне логично, что «растворимость», измеренная по использованному им методу, была обратно пропорциональна состоянию гидратации.

Возможно, что в микропористых гелях, в порах которых вода при низкой температуре сильно связана водородными связями, растворимость становилась бы заметно большей с повышением температуры, когда водородные связи ослабляются. Оккерсом были измерены [165] скорость растворения и растворимость микропористого (717 м²/г) и макропористого (293 м²/г) кремнезема в буферном растворе веронал—NaCl—ацетат Na—HCl при значениях pH 2, 4, 6 и 8 при 60°C. В каждом случае скорость растворения микропористого геля была по крайней мере в два раза выше, чем макропористого. После 200 ч выдерживания в растворе при pH 4–8 оба геля проявляют одинаковую растворимость, равную примерно 0,020 % и близкую к значениям растворимости для других типов аморфного кремнезема (см. рис. 1.4).

Кажущаяся высокая растворимость в щелочных средах

В интервале значений pH 9–10,7 наблюдается кажущееся увеличение растворимости аморфного кремнезема. Это объясняется тем, что помимо мономера Si(OH)₄, находящегося в равновесии с твердой фазой, в растворе дополнительно образуется силикат-ион. Поскольку в кислом растворе силикат-ион мгновенно превращается в мономер, то и тот и другой включаются в понятие «растворимый кремнезем», определяемый реакцией с молибдатом. В данной области значений pH растворимый

аморфный кремнезем находится в равновесии как с нейтральным мономером, так и с силикат-ионами:



Выше pH 10,7 вся твердая фаза аморфного кремнезема растворяется, образуя растворимый силикат, поскольку при таких высоких значениях pH концентрация мономера $Si(OH)_4$ значительно понижается вследствие его превращения в ионные разновидности. Следовательно, никакая аморфная твердая фаза не может оставаться в равновесном состоянии.

Ниже приведены данные Александера, Хестона и Айлера [158] по растворимости очень чистого аморфного кремнезема (кремнезем Линде) в воде при различных значениях pH, устанавливаемых с помощью HCl или NaOH (растворимость измерена молибдатным методом):

pH	Растворимость аморфного кремнезема при 25 °C, масс. %
6–8	0,0120
9	0,0138
9,5	0,0180
10	0,0310
10,6	0,0876

Увеличение суммарного содержания «растворимого» кремнезема может происходить вследствие достижения следующего равновесия (при допущении, что концентрация $Si(OH)_4$ в растворе с увеличением pH не изменяется):



$$[H_3SiO_4^-] = 1,85 \cdot 10^4 [Si(OH)_4] [OH^-]$$

Константа химического равновесия, подсчитанная из рассмотренных данных по растворимости, находится в разумном согласии с величиной, которую определили Роллер и Эрвин [23] при изучении ассоциации силикат-ионов в системе $CaO-SiO_2-H_2O$. При 30°C эти авторы нашли значение константы, равное $1,5 \cdot 10^4$. Таким образом, ясно, что растворимость кремнезема возрастает при высоких значениях pH вследствие образования силикат-иона, помимо имеющегося в растворе мономера $Si(OH)_4$.

Представленные ниже результаты были получены на основании измерений, выполненных с повышенной точностью.

Ван Лир [115] измерил при 90°C суммарное количество кремнезема, перешедшего при равновесных условиях из кварца в раствор NaOH в интервале концентраций щелочи $10^{-1} M - 10^{-4} M$, и отметил изменение величины pH.

Из этих данных получено
 $pK_{90^\circ C} = 9,2 \pm 1$

где

$$K_{90^\circ C} = \frac{[H^+] [H_3SiO_4^-]}{[Si(OH)_4]}$$

Поскольку для воды при 90°C $pK = 12,42$, то

$$\frac{[H_3SiO_4^-]}{[OH^-] [Si(OH)_4]} = \\ = 10^{3,2} = 1,6 \cdot 10^3$$

Гото [167a] измерил действие, оказываемое величиной pH на растворимость кремнезема в интервале температур 0–200°C (рис. 1.7). При температурах 22–100°C растворимость была примерно на 30 % выше, чем для большинства других кремнеземных порошков и гелей. Это, несомненно, является следствием того, что коллоидные частицы имели размер, меньший 50 Å, так как их приготавливали при комнатной температуре из силиката натрия методом ионного обмена. Однако при температурах 155 и 200°C размер частиц кремнезема в воде, без всякого сомнения, увеличивался, а растворимость оставалась такой же, какую приводят другие авторы (см. рис. 1.4).

Расчет растворимости и константы диссоциации

Когда константа диссоциации и растворимость неизвестны, как, например, при некоторых необычных значениях pH, из данных по величине pH и суммарному количеству растворимого кремнезема можно легко подсчитать концентрацию ионов и растворимость [114]. Растворимый кремнезем включает в себя обе разновидности — и мономер $Si(OH)_4$, и ионную форму, которые определяются по реакции с молибденовой кислотой. В общих чертах этот метод можно представить следующим образом:

Пусть S_1 — общая концентрация растворимого кремнезема при pH_1 ;

S_2 — общая концентрация растворимого кремнезема при pH_2 ;

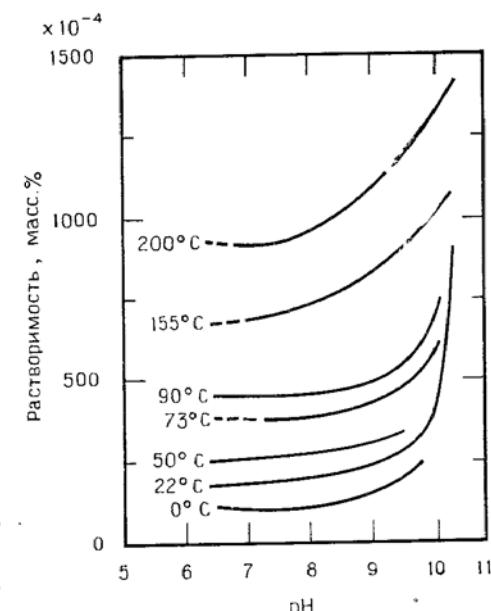


Рис. 1.7. Зависимость растворимости аморфного кремнезема от pH при различных температурах. (Данные Гото [167a]).

S_0 — концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая представляет собой растворимость кремнезема в нейтральном растворе, т. е. в чистой воде.

Тогда концентрация ионной фомы кремнезема при pH_1 равна $S_1 - S_0$, а концентрация ионной формы кремнезема при pH_2 равна $S_2 - S_0$. Так как уменьшение концентрации ионов H^+ сопровождается повышением концентрации ионов H_3SiO_4^- , то

$$\frac{S_1 - S_0}{S_2 - S_0} = 10^{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}$$

Перегруппировкой получаем

$$\frac{S_2(10^{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}) - S_1}{10^{\text{pH}_1 - \text{pH}_2} - 1} = S_0$$

Концентрации силикат-иона в растворе могут быть получены вычитанием, а константа ионизации подсчитана при использовании соответствующего значения константы диссоциации чистой воды:

$T, ^\circ\text{C}$	
0	14,944
25	13,996
50	13,26
90	12,42
100	12,26

Влияние размера частиц на растворимость в воде

Поведение поликремневых кислот, коллоидного кремнезема и гелей нельзя понять, не принимая во внимание тот факт, что растворимость кремнезема повышается, когда поверхность частиц кремнезема выпукла, и понижается, если она вогнута. Радиус кривизны поверхности имеет определенное значение: чем он меньше, тем больше влияние размера частиц на растворимость [1676].

Как показано на рис. 1.8, более мелкие частицы с наименьшими положительными радиусами кривизны имеют наибольшее значение равновесной растворимости. С другой стороны, в углублении, например в месте контакта двух частиц, радиус кривизны является отрицательным и равновесная растворимость будет низкой.

Рассмотрим два важных практических следствия.

1. Если индивидуальные частицы кремнезема очень малого размера вносятся наряду с большими частицами в один и тот же раствор, особенно при $\text{pH} 9-10$, когда гидроксил-ионы катализируют растворение и осаждение кремнезема, то меньшие частицы растворяются, а более крупные растут.

2. Если в растворе имеет место агрегация или флокуляция коллоидных частиц кремнезема, когда две или больше частиц объединяются, то в точке контакта частиц радиус кривизны будет отрицательным и чрезвычайно малым. Следовательно, растворимость кремнезема в такой области станет очень низкой и кремнезем будет растворяться с поверхности рассматриваемых

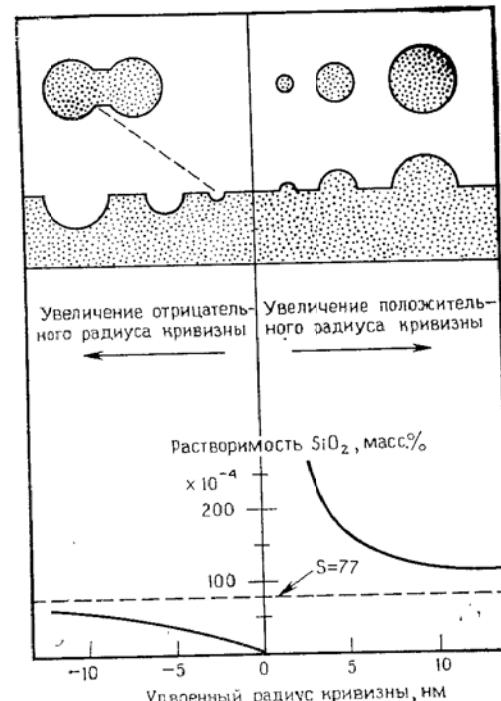


Рис. 1.8. Зависимость растворимости кремнезема от радиуса кривизны поверхности.

Положительные радиусы кривизны показаны в разрезе в виде частиц и их проекций, направленных от поверхности кремнезема. Отрицательные радиусы кривизны показаны в разрезе как углубления или лунки на поверхности кремнезема и как места сужений между двумя частицами.

частиц и осаждаться около их точки контакта, чтобы уменьшить влияние отрицательного радиуса кривизны. Таким образом происходит слипание, т. е. образование перешейка между частицами.

Такое же явление может происходить даже при низких значениях pH , если частицы кремнезема имеют размер менее ~ 5 нм, так что растворимость резко меняется в зависимости от радиуса кривизны.

Процесс слипания соседних частиц кремнезема с образованием агрегированной структуры геля либо в результате самопроизвольного протекания процесса, либо за счет добавления растворимого кремнезема, который осаждается в точках контакта между частицами, рассмотрен в работе [168]. Этот вопрос обсуждается ниже в гл. 5.

Китахара [169] в своей работе показывает, что воздействие pH, солей и температуры на скорость полимеризации монокремневой кислоты будет точно таким же, как и их влияние на процесс превращения золя в гель. Это подтверждает, что оба явления, а именно рост частиц и соединение частиц при контакте, определяются одними и теми же факторами. Такие факторы оказывают воздействие на скорость растворения и осаждения мономерного кремнезема.

Гринберг [13] констатировал, что, хотя теоретически растворимость является функцией размера частиц, экспериментальных данных, подтверждающих такую зависимость, не было опубликовано. Впервые Александр [152] получил данные, показавшие, что для определенного типа кремнезема растворимость увеличивалась с уменьшением размера частиц. Кремнезем, содержащий различные примеси или имеющий разную степень гидратации, не может быть использован для сравнения.

Применительно к растворимости уравнение Оствальда—Фрэндлиха (известное как эффект Томпсона—Гиббса) записывается следующим образом:

$$\frac{S_r}{S_i} = \exp(2EV R^{-1} T^{-1} r^{-1})$$

S_r — растворимость частицы с радиусом r ;

S_i — растворимость плоской поверхности или частицы с бесконечным радиусом кривизны;

E — поверхностная энергия раздела фаз, эрг/см²;

V — молярный объем для аморфного кремнезема, равный 27,2 см³;

R — газовая постоянная, 8,3 · 10⁷ эрг/моль · град;

T — температура, градусы Кельвина;

r — радиус кривизны, см;

d — диаметр частицы, нм.

$$E = 104,6 \cdot 10^7 r \lg\left(\frac{S_r}{S_i}\right) \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

Таким образом,

$$\lg\left(\frac{S_r}{S_i}\right) = 2,85 \cdot 10^{-7} \frac{E}{Tr} = 5,7 \frac{E}{Td}$$

Ранее в литературе были указания, что очень малые частицы кремнезема имеют аномально большую растворимость, но однако никаких измерений выполнено не было.

При изучении растворимости тонко молотого кварца Штобер и Арнольд [122] пришли к заключению, что кремнезем, который при погружении образца в воду растворяется очень быстро с самого начала, представляет собой не адсорбированный слой мо-

номера Si(OH)₄, а мельчайшую фракцию порошка, размер частиц которой меньше чем 0,1 мкм. Таким образом, наименьшие частицы имеют гораздо большую растворимость благодаря эффекту Томпсона—Гиббса.

Радиус кривизны поверхности раздела кремнезем—вода крайне важен в случае пористого твердого кремнезема. Чарльз [170] нашел, что скорость растворения высокопористого кварцевого стекла может быть объяснена на основании высокой локальной растворимости поверхности кремнезема в местах малых радиусов кривизны.

В течение миллионов лет происходит превращение в меловых пластах аморфных кремнистых остатков огромных губок в твердые, округлые кремневые валуны. Это яркий пример превращения формы кремнезема с высокоразвитой поверхностью в следующую плотную форму кремнезема с низким значением поверхности, проходящего посредством процессов растворения и осаждения. Исследование кремневых валунов с включениями в виде устричных раковин и белемнитов указывает, что скелет губки, когда-то имевшей сильно развитую поверхность, стягивается в округлый темный валун [171]. Между кремнем и мелом CaCO₃ имеется пленка толщиной 10 нм, представляющая собой граничный слой из гидратированного силиката кальция. Вдоль этого слоя и должен транспортироваться растворимый кремнезем.

Другим загадочным явлением представляется так называемый «блокированный пирит». Крупинки пирита размером в несколько микрон способны перемещаться в толще твердого тонкозернистого кварца — шерта, оставляя за собой хвост в виде крупнозернистого кварца, что было описано в работах [172] (см. рис. 1.9).

Возможное объяснение явления заключается в том, что существует медленный перенос кремнезема из более растворимых тонких зерен кварца, расположенных впереди кристалла пирита, к растущим кристаллам кварца позади пирита. Пирит по своей природе гидрофобен и химически не связан с окружающим кремнеземом. Таким образом, возможно, что зерно пирита проталкивается вперед растущими кристаллами кварца. Образующееся перед зерном пирита давление действует на более тонкие кристаллы кварца и способствует повышению их уже и без того высокой растворимости. Кроме того, известно, что в тонкозернистом кварце присутствует органическое вещество, и выделение из него газа и возрастание вследствие этого давления также включаются в рассматриваемый процесс.

Эффект, связанный с размером частиц, вероятно, также имеет место в явлении, описанном Бауманом [173]. Сконденсированный в пламени аморфный порошок кремнезема состоит

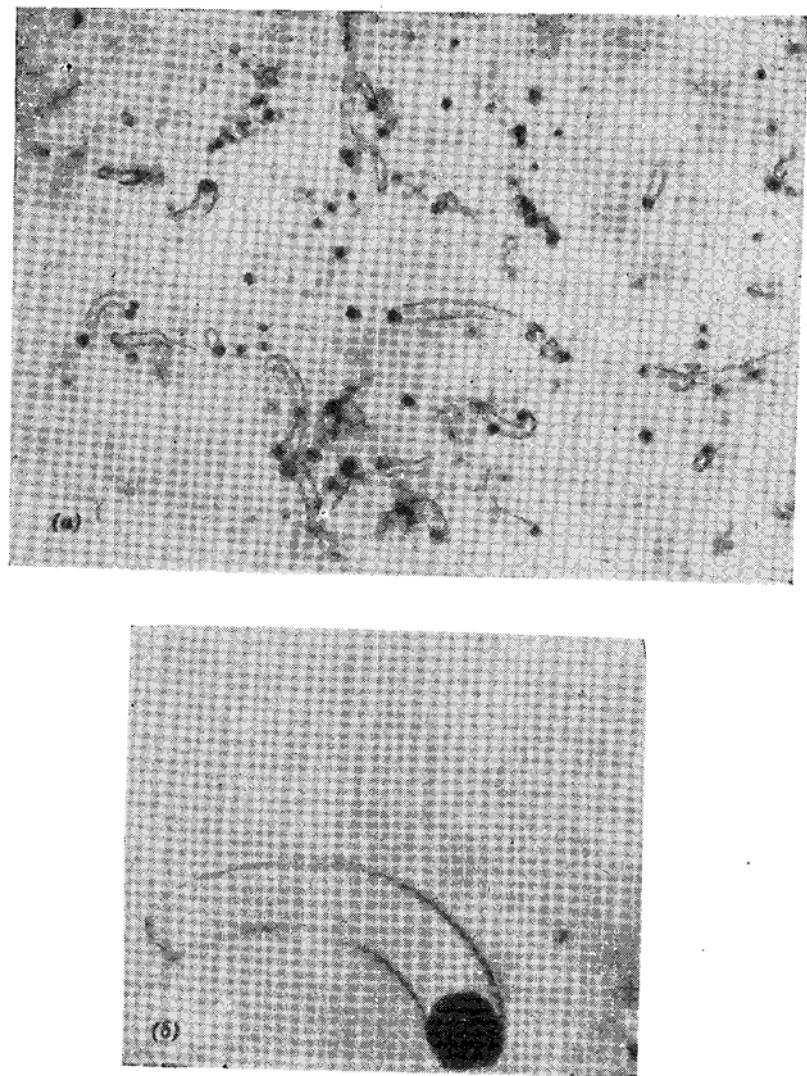


Рис. 1.9. Зерна блокированного пирита в шерте.

a — минерал из отложения Бивабик, область Месаби; тонкозернистые темные пятна — органическое вещество; черные зерна — пирит, хвосты — крупнозернистый кварц, матрица — тонкозернистый кварц (шерт). Увеличение 200 \times . *б* — увеличенное изображение кристалла пирита и его хвоста из крупнозернистого кварца. Увеличение 2200 \times . (По данным профессора Е. С. Баргхорна, Гарвардский университет, США).

из небольших сферических частиц, размер которых в основном меньше 150 Å. Когда такой порошок помещается в воду, то благодаря несомненному присутствию очень небольшой доли более растворимых частиц с размером ниже 50 Å образуется пересы-

щенный раствор кремнезема. Растворенный мономерный кремнезем затем быстро полимеризуется до поликремневых кислот, однако такие кислоты исчезают из раствора, по мере того как пересыщение снижается за счет осаждения кремнезема на больших по размеру аморфных суспендированных частицах.

Перемешивание гранулированного кремнезема в воде может приводить к абразивному истиранию с появлением очень тонких частиц, которые затем и вызывают ошибочные данные по якобы высокой растворимости. Была измерена растворимость аморфного кремнезема в различных формах: коммерческого чистого силикагеля, молотого кварцевого стекла, коллоидного кремнезема, полученного охлаждением пересыщенного раствора предварительно растворенного кварца (0,0720 %), и коллоидного кремнезема, полученного из пересыщенных вод горячих источников [16]. Силикагель и коллоидные формы кремнезема из пересыщенных растворов показали воспроизведенное значение растворимости 0,0115 % при 25°C. Однако кварцевое стекло во время непрерывной длительной обработки в барабане, очевидно, подвергалось абразивному самоистиранию с образованием субколлоидных частиц с чрезвычайно высокой растворимостью, что и привело к уровню растворимости по мономерной кремневой кислоте более чем 0,03 %.

Энергия поверхности раздела

Одной из проблем, возникающих при расчете растворимости небольших частиц, является отсутствие точных данных о поверхностной энергии. Имеется лишь немного веществ, для которых была бы измерена растворимость однородных по размеру частиц с диаметром менее 100 Å. Согласно Уолтону [174], такие требования ранее были недостижимы, однако недавно, используя метод радиоактивных индикаторов и электронную микроскопию, удалось провести подобные измерения на частицах сульфата стронция, из которых была подсчитана энергия поверхности раздела твердое тело—вода, оказавшаяся равной 84 ± 8 эрг/см².

В случае аморфного кремнезема, по данным Александера, $E = 1,1 \cdot 10^{-6}$ кал/см², или 46 эрг/см². Для своих вычислений Айлер [175] использовал как значение 80 эрг/см², основанное на некоторых предварительных экспериментальных данных, так и значение 133 эрг/см², рассчитанное из данных по поверхностному натяжению стекла, экстраполированных до нулевого содержания щелочи [176]: из значения 275 эрг/см² вычиталась энергия смачивания водой силоксановой поверхности (142 эрг/см²).

Для кварца энергия поверхности раздела составила 416 эрг/см² (из поверхностной энергии кристалла 980 эрг/см² [177] вычиталась теплота смачивания 564 ± 16 эрг/см² [178]).

Как уже обсуждалось выше при рассмотрении термодинамики кремнеземных систем, расчеты, основанные на имеющихся в настоящее время в литературе данных, приводят к нахождению небольших разностей между большими величинами, и, следовательно, по интересующему вопросу можно сказать только то, что энергия поверхности раздела системы $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ невелика и составляет приблизительно 50—100 эрг/см².

Некоторые предварительные эксперименты, выполненные позже Айлером, привели к результатам, представленным на рис. 1.10а и 1.10б. Кривая A была получена на коммерческих, приготовленных из одинаковой марки силиката натрия золях кремнезема, но отличавшихся температурой приготовления и возможным содержанием следов примесей. Кривая B получена на золях, состоящих из очень небольших по размеру частиц, которые готовили полимеризацией чистой кремневой кислоты в течение различных интервалов времени при pH 8 и 25°C с последующей стабилизацией при pH 2,2 и старением до постоянной концентрации мономера.

Размер частиц рассчитан на основании значений удельных поверхностей, определенных методом титрования, при допущении, что частица представляет собой безводный кремнезем SiO_2 . Значения энергии поверхности раздела подсчитывались из наклонов линий A и B с использованием уравнения

$$E = 0,1754 T d \lg \frac{S_r}{S_i}$$

и оказались соответственно равными 54 и 46 эрг/см².

Ввиду разброса точек линии A вполне возможно, что ее наклон (рис. 1.10б) мог бы быть таким же, как и наклон прямой B, и, следовательно, в обоих случаях для E был бы получен результат, равный значению 46 эрг/см², ранее сообщенному Александером.

Различия между двумя рассмотренными группами золей заключаются в том, что при изготовлении коммерческих золей (кривая A) рост частиц происходил при температурах выше 80°C, тогда как частицы, полученные в процессе старения кремневой кислоты (кривая B), росли при более низких температурах и, вероятно, были более объемно-гидратированными за счет удерживаемых силанольных групп.

Таким образом, надежные значения энергий поверхности раздела как для аморфного кремнезема, так и для кварца еще не определены, и их необходимо получить.

Так как энергия поверхности раздела системы кварц—вода может составлять до 416 эрг/см², то частицы кварца размером 10 нм могут иметь растворимость 0,0028 %, а частицы размером 3 нм — 0,0093 % [18].

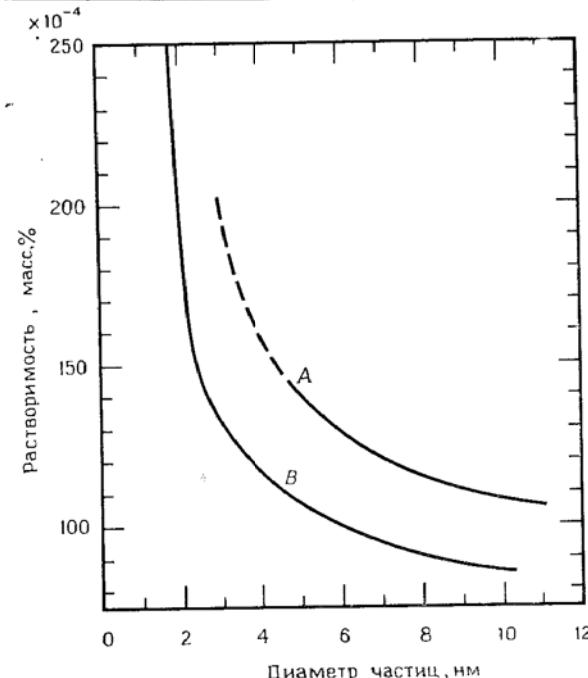


Рис. 1.10а. Зависимость растворимости аморфного кремнезема в воде от размера частиц при pH 8 и 25 °C.

A — частицы приготовлены при 80–100 °C, B — частицы приготовлены при 25–80 °C.

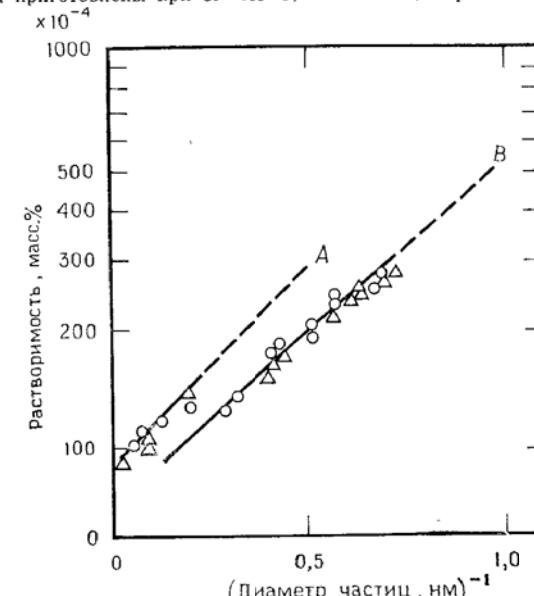


Рис. 1.10б. Зависимость величины логарифма растворимости аморфного кремнезема в воде от обратной величины размера частиц при pH 8 и 25 °C.

A — частицы приготовлены при 80–100 °C, B — частицы приготовлены при 25–80 °C.

Влияние примесей на растворимость

Некоторые примеси, например алюминий в очень небольших количествах, понижают не только скорость растворения кремнезема, но и равновесную растворимость за счет их хемосорбции на поверхности кремнезема даже в количествах менее мономолекулярного слоя. Джекфотт и Джонстон [179a] установили, что кажущаяся растворимость аморфного мелкодисперсного кремнезема в воде, равная, по их данным, 0,017 % при 37°C, понижается до 0,003—0,0097 % при добавлении к системе оксида алюминия и до <0,0001 % в присутствии алюминия в виде пудры. Поскольку было показано, что растворимость суспендированного оксида алюминия также подавляется добавлением кремнезема, то, вероятно, поверхность, содержащая одновременно SiO_2 и Al_2O_3 , формируется на обеих фазах — как на кремнеземе, так и на оксиде алюминия — и имеет более низкую растворимость по сравнению с каким-либо одним из оксидов. Аналогичные эффекты для железа и алюминия были показаны ранее [179b].

Эти наблюдения четко выявляют то положение, что при любой попытке измерить растворимость кремнезема в форме крупнозернистых частиц, когда площадь его поверхности в рассматриваемой системе довольно мала, очень трудно получить точное значение растворимости, если только надежно не исключены из системы следы алюминия и других металлов, могущих образовать нерастворимые силикаты.

Тот факт, что аморфный кремнезем, найденный в громадных отложениях скелетов диатомей на дне океана, оказывается нерастворимым в морской воде, остается загадкой. Левин [180] нашел, что, как только такие организмы отмирали, кремнезем начинал растворяться, но очень медленно, и его концентрация в растворе достигала всего 0,003 %. Удаление органических веществ не оказывало действия, но обработка горячей концентрированной азотной кислотой или смесью растворов оксалата и этилендиаминетрауксусной кислоты при pH 6,8 значительно повышала скорость растворения. Это ясно показывает, что определенные ионы металлов замедляют растворение кремнезема в буферном растворе при pH 9,0.

Очищенный в азотной кислоте кремнезем, не содержавший ни органических веществ, ни ионов металлов, погружали в растворы выбранных солей металлов с концентрациями от 4 до 10 мМ при различных pH и затем промывали. Скорость растворения измеряли стандартным способом при pH 9,0. Некоторые металлы не оказывали влияния: при pH 2—9 это были La, Mo и Cr; при pH 4—11 Ca и Mg; при pH 8, что соответствует

морской воде, Al, Be, Fe, Ga, Gd и Y замедляли растворение. Однако Al оказался уникальным металлом в том отношении, что в интервале pH 5—9 в его присутствии кремнезем становился совершенно нерастворимым при pH 9.

Айлер [181a] измерил количество алюминия на поверхности SiO_2 , необходимое для понижения растворимости кремнезема. В том случае, когда алюминий адсорбировался на поверхности в виде аниона алюмосиликата с незначительной поверхностной концентрацией, соответствующей адсорбции одного атома Al на площади 2 нм² или заполнению алюминием лишь 5 % от всей поверхности, то скорость растворения, как и равновесная растворимость, резко понижалась. Поверхность коллоидного кремнезема в присутствии цитратного комплекса алюминия насыщалась алюминием при pH 8. Когда поверхностная концентрация составляла 1,4 алюмосиликат-иона на 1 нм² (около 25 % поверхности), растворимость кремнезема понижалась до 0,0010 %. Бауман [181b] сообщил о влиянии на растворимость кварца чрезвычайно низких концентраций иона алюминия. Кварцевая поверхность приводилась в равновесие в буферном растворе при pH 8,5 при 25°C до тех пор, пока не достигалась концентрация примерно 0,0006 %. Затем к суспензиям добавлялись различные количества ионов алюминия при концентрациях от 3 до 60 мкМ (0,000015—0,0003 экв. % Al_2O_3). В течение 10 суток в растворе резко понижалось количество кремнезема. В присутствии 3 мкМ алюминия концентрация растворимого кремнезема падала до 0,0003 %, а при содержании 12 мкМ алюминия — до нуля. Важно отметить, что аналогичные количества железа вовсе не давали какого-либо эффекта. Вероятно, поэтому и не удивительно, что кварц, как часто об этом упоминают, регулярно обнаруживается в комплексе с оксидом железа.

В том случае, когда поверхность порошка коллоидного кремнезема покрыта алюминием с поверхностной концентрацией, соответствующей 3,6 атомов алюминия на 1 нм², т. е. когда покрыто около половины всей поверхности, кремнезем, по существу, становится нерастворимым [182].

Дмитриевский и др. [183] изучали действие примесей Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и F^- на растворимость силикагеля в 0,1—2,0 н. растворах Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH и KOH . Ионы F^- и SO_4^{2-} не оказывали влияния на растворимость, но многозарядные катионы уменьшали растворимость или приводили к образованию нерастворимых силикатов.

Действие примесей на растворимость стекла в щелочных растворах обсуждается в работе [184]. Показано, что гидроксиды кальция, цинка и алюминия при низких уровнях концентраций значительно замедляют действие щелочи. Интересно от-

метить, что в сильно щелочном растворе кремнезем сводит на нет влияние таких гидроксидов, это несомненно, следствие выпадения из раствора нерастворимых силикатов. Таким образом, при определенных условиях *добавление* кремнезема к щелочному раствору может *увеличивать* скорость воздействия щелочи на стекло. Подобным же образом следы железа или меди, попадающие из сит, используемых для просеивания порошков стекла, могут понижать скорость, с которой вода выщелачивает стекло.

Боэм и Шнайдер [185] изучали адсорбцию оксида алюминия на поверхности пирогенного кремнезема. Это осуществлялось в процессе супензирования такого кремнезема в разбавленном растворе хлорида алюминия с добавлением достаточного количества NaOH, чтобы нейтрализовать хлорид на две трети с образованием основного хлорида алюминия. Поверхность кремнезема адсорбировала один атом Al на одну группу SiOH, а растворимость кремнезема падала от 0,0123 до 0,0006 %.

Практическое использование этого явления заключается в возможности переводить кремнезем в нерастворимую форму в мембранных из пористого стекла в процессе их работы при низких pH. Это достигается введением в рабочий раствор 0,3 г/л $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или же обработкой мембранны через каждые 100 ч солью алюминия. Хлориды железа или циркония оказались для этой цели неэффективными [186].

Удаление ионов металлов с поверхности кислотной экстракцией или путем образования цитратных комплексов в нейтральных растворах ускоряют такие процессы, как растворение в воде кремнезема из стекла [187], растворение в морской воде кремнезема из биогенной аморфной формы [188], растворение в растворе Рингера или в физиологической сыворотке кремнезема из пылевидных образцов каолина, талька и слюды [189].

При проведении реакции между гелем кремнезема и MgCl_2 при pH 9,4 с целью образования силиката магния, очевидно, происходит также и растворение кремнезема. Смирнова, Душина и Александровский [190] обнаружили, что при введении алюминия в гель (при $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$) указанная реакция не протекала, а наблюдалась лишь адсорбция магния на поверхности.

Ион магния превращает аморфный кремнезем в нерастворимую форму вследствие образования силиката магния. В случае кварца ион магния реагирует с аморфным кремнеземом на поверхности образца, понижая таким образом растворимость по меньшей мере до растворимости чистого кварца [191].

Ион кальция не оказывает действия на растворимость кремнезема вплоть до pH ~ 9,5, когда уже начинает образовываться силикат кальция [192].

Действие фосфорной кислоты на кремнезем исследовалось

Митчуком [193], который обнаружил, что H_3PO_4 адсорбируется из водного раствора на силикагеле. Количественное соответствие примерно одной молекулы H_3PO_4 на один поверхностный атом кремния указывает на образование на поверхности такого соединения, как фосфат кремния. Обработка кремнезема небольшим количеством кислоты (до 0,06 % H_3PO_4) значительно снижает скорость его растворения в воде. Добавление к разбавленному раствору H_3PO_4 серной кислоты предотвращает образование адсорбированной пленки фосфата кремния и ускоряет растворение. При большой концентрации H_3PO_4 реакция с кремнеземом идет дальше до образования SiP_2O_7 , в котором атом кремния координирует шесть атомов кислорода.

Концентрированные растворы гидроксида лития отличаются от NaOH и KOH по своей способности реагировать с кремнеземом [194]. В 1 н. растворах все три основания растворяют микроаморфный кремнезем приблизительно с одинаковыми скоростями, но в 2,2 н. растворе LiOH не вступает в дальнейшую реакцию с кремнеземом. Кроме того, добавление LiOH к крепким растворам других щелочей замедляет скорость растворения кремнезема, вероятно, в результате образования на его поверхности нерастворимой пленки силиката лития. Отмечалось также, что силикат лития растворим в воде ниже температуры примерно 60°C, и такая система по своему поведению в большой степени подобна другим щелочным силикатам. Однако при более высокой температуре силикат лития нерастворим и выпадает из раствора в виде геля или осадка. По-видимому, менее гидратированная форма иона лития ведет себя подобно иону кальция.

Фторид-ион влияет на растворимость только при низких значениях pH; его действие выражается в том, что этот ион реагирует с кремнеземом с образованием иона SiF_6^{2-} .

Повышение давления приводит к увеличению растворимости аморфного кремнезема в морской воде при 0°C. При давлении 1 атм растворимость SiO_2 составляла 0,0065 % [20]. При давлении 150 атм растворимость возрастила до 0,0071 %, а затем повышалась линейно с ростом давления вплоть до 0,0094 % при 1250 атм.

Влияние органических соединений на растворимость

Вообще говоря, органические соединения могут либо тормозить растворение путем покрытия поверхности кремнезема сильно адсорбированной пленкой, либо ускорять его в результате связывания мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$, находящегося в равновесии с поверхностью, в растворимый комплекс.

Самым простым примером первого из этих случаев может служить обработка пирогенного кремнезема триметилхлорсила-

ном, который покрывает поверхность монослоем хемосорбированных групп $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$. При сравнении ненарушенных суспензий обработанных и не обработанных триметилхлорсиланом порошков отмечается, что скорость растворения обработанного материала в нейтральном 1 %-ном растворе NaHCO_3 при 25 °C составляет только 15 % от скорости растворения необработанного материала. Однако при встряхивании покрытые триметилсилильными группами кремнеземные агрегаты, вероятно, частично разрушаются, обнажая не покрытые такими группами места на частицах, что и приводит к гораздо более быстрому растворению последних. Подобное различие отмечается главным образом ниже pH 7 [195].

Катехин и родственные ему соединения

Для комплексного аниона, образованного катехином и кремнеземом, предполагается существование шестикоординированной структуры [196]. Соль аммония, полученная кристаллизацией из спирта, имеет состав $(\text{NH}_4)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3$ и растворяется в воде без отщепления аниона. Такое соединение приготавливается кипячением свежеосажденного кремнезема в аммиачном растворе пирокатехина в отсутствие воздуха. Поскольку кремнезем нерастворим в гидроксиде аммония (вследствие того, что силикат-ионы не образуются ниже pH ~ 10,8), то, очевидно, совместное воздействие аммиака и катехина превращает кремнезем в некоторую растворимую форму, отличную от простого силикат-иона. Были получены также соответствующие соли калия, бария, гуанидина и пиридина.

Как показали многочисленные исследования, о-диоксиароматические соединения исключительно важны при образовании комплексных ионов кремния, которые не гидролизуются в водных растворах, но разрушаются кислородом воздуха, образуя темные нерастворимые осадки. Могут также быть получены поликлинические комплексы: многие соли, особенно органических оснований, приготавлялись из различных производных трикетехолата кремния. Было установлено [197], что раствор катехина оказывает воздействие на кварц и растворяет аморфный кремнезем при pH 7–8. Если такой частично растворенный кремнезем вымывается, на поверхности остается прочно адсорбированный катехин.

Власил и Бок [198] показали, что кремнезем может экстрагироваться из водной фазы нитробензолом, если концентрация катехина в воде равна 0,5 М, концентрация дифенилгуанидина в органической фазе составляет более чем 0,25 М и подобрано подходящее значение pH. Этим способом кремнезем можно сконцентрировать для анализа.

Айлер исследовал водный катехолат аммония в качестве раствора для травления различных форм кремнезема. В смеси из 20 % катехина, 40 % концентрированного гидроксида аммония (28 % NH₃) и 40 % воды кварцевое стекло растворялось со скоростью 0,5 мкм/ч при 90 °C [0,2 мг/(см²·ч)]. Кварц растворялся примерно вполовину медленнее.

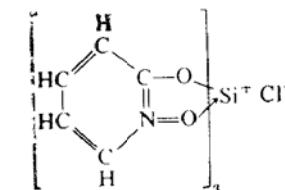
Полиоксиорганические соединения

Так как борная кислота образует стабильные комплексы с полиоксиалифатическими соединениями (гликолями и полиспиртами), то можно было бы ожидать, что такие обычные соединения будут оказывать воздействие на кремнезем. Однако, по всей видимости, они такого действия не производят. Ричардсон [199] исследовал девять сахаров и семь многоатомных спиртов, но не обнаружил никакого влияния на растворимость. Автор нашел, что глиции по необъяснимой причине замедляет скорость растворения кварца на 10–20 %.

N-оксиды

Важным типом соединений, которые сильно взаимодействуют с кремневой кислотой и с поверхностью кремнезема за счет образования водородной связи, является, по-видимому, 1-окси-пиридин-N-оксид. Отметим, что, как и в случае катехина, это соединение имеет два близко расположенных атома кислорода, которые могут либо образовывать хелатную связь с атомом кремния, либо водородную связь с соседними группами SiOH в поликремневой кислоте.

Гарднер и Катрицкий [200] приготовили и охарактеризовали примерно 24 амино- и оксипиридин-N-оксидов и показали, что 2-оксипиридин-1-N-оксид образует связанный сильной водородной связью 1-оксипиридин-2-N-оксид. Вайс и Гарвей [201] описали соль хлорида 6-координированного кремния, растворимую в воде и спирте:



Айлер исследовал поведение кремневой кислоты при кислотно-основном титровании в присутствии 2-оксипиридин-1-N-оксида. Титрование проводилось в 16 мМ растворе кремневой кис-

лоты ($0,1\% \text{SiO}_2$) в интервале pH 10,5—3,0 в присутствии или отсутствии N-оксида с концентрацией 43 мМ. Кривые титрования не различались ни на одном из участков, что свидетельствует об отсутствии какого-либо комплексообразования. В другом эксперименте раствор мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$, содержащий 0,0100 % SiO_2 , смешивался с 200-кратным избыточным количеством указанного выше N-оксида при pH 6,15 и полученная смесь подвергалась процессу старения в течение нескольких часов. Проверочные испытания, выполненные с молибденовой кислотой, показали, что скорость реакции с мономером была точно такой же, как и в контрольных опытах. Это указывает либо на отсутствие комплексообразования при данном pH, либо на то, что образовавшийся комплекс очень быстро диссоциирует. Однако скорость растворения в случае образования мономера из коллоидных частиц кремнезема при pH 1,4 удваивалась в присутствии N-оксида с концентрацией 20 ммоль/л, что указывает на существование какого-то типа взаимодействия при низком значении pH.

В связи с проблемой силикоза было исследовано взаимодействие поливинилпиридина с кремнеземом [202]. (Обширный перечень литературы по этой общей проблеме приведен в обзоре в гл. 7.)

Органические основания

В воде органические основания взаимодействуют с кремнеземом так, как это и следовало ожидать из конечного значения pH. Сильные четвертичные аммониевые основания, например гидроксид тетраметиламмония, быстро растворяют кремнезем, образуя силикат-ионы.

В поиске органической среды, которая бы растворяла кремнезем, Мейер и Иен [203] обнаружили, что смесь хинолина с KOH растворяла молотый кварц со значительной скоростью, фактически превышающей скорость растворения кремнезема в насыщенном водном растворе KOH.

Ткани живых организмов

Было установлено [204], что тонкодисперсный кремнезем растворяется быстрее в брюшной полости крысы, чем в буферном растворе при температуре 37°C и pH 7,4. Причина этого неизвестна, но не удивительно, если бы нашлись отвечающие за этот процесс соединения со структурой, подобной структуре катехина.

Растворимость в спиртах

Метанол

При 25°C аморфный кремнезем, по существу, нерастворим в метаноле. Айлер приготовил в смесях метанол—вода коллоидные растворы с частицами кремнезема размером 90 Å при pH 9—9,5 и наблюдал за приближением к состоянию равновесной растворимости в течение двух месяцев. За исходный раствор выбирался либо ненасыщенный раствор, либо первоначально нагретый, а затем охлажденный пересыщенный раствор. Были получены следующие значения равновесных растворимостей:

Содержание метанола, масс. %	Растворимость при 25 °C, масс. %
0	0,0140
25	0,0075
50	0,0040
75	0,0015
90	0,0005

Очевидно, что растворимость сильно зависит от содержания воды в смеси, и, следовательно, она очень низка в безводном метаноле.

С другой стороны, при 200°C под давлением кремнезем «растворяется» в безводном метаноле до более высокой степени, чем в воде, как показали тщательные исследования, выполненные Китахара и Асано [205]. Они сообщили, что растворимость минимальна при составе смеси примерно 80 % метанола и 20 % воды.

Точно так же, как при реакции кремнезема с водой образуется $\text{Si}(\text{OH})_4$, так и при взаимодействии его с безводным метанолом получается продукт:



Очевидно, происходит образование сложного эфира, поскольку кремнезем при тех же условиях не растворяется в ацетоне. Также было показано, что поверхность силикагеля, являющегося исходным кремнеземом, была полностью этерифицирована. Однако нет определенного мнения о том, представляет ли собой растворенная разновидность сложный ортоэфир или сложные эфиры поликремневых кислот. Полимеризация растворенного кремнезема при охлаждении подтверждает тот факт, что в растворенных разновидностях может содержаться некоторое количество силианольных групп, либо образовавшихся от следов воды в системе, либо оставшихся на поверхности исходного геля, хотя последний был дегидратирован при высокой температуре.

Китахара и Асано обнаружили, что при 500°C в метаноле растворялось до 1,9 г SiO₂ на 1 л спирта, причем наивысшая растворимость наблюдалась в том случае, когда гель был вначале дегидратирован до максимальной степени при 500—700°C. Нагревание гелей до еще более высоких температур вызывало, без сомнения, процесс спекания с уменьшением поверхности, чем и объяснялась более низкая растворимость таких образцов.

Максимальная степень этерификации поверхности полученного силикагеля составила 5,0 метоксильных групп на 1 nm². Это означает, что поверхность образца покрывалась плотно упакованным монослоем метильных групп, что придало ей гидрофобный характер.

Высшие спирты

Используя силикагели, дегидратированные при оптимальных условиях и суспендированные затем в безводных спиртах, Китахара [206] наблюдал следующие значения растворимостей при 500°C:

Спирт	Растворимость, масс. %
CH ₃ OH	0,1890
C ₂ H ₅ OH	0,0164
n-C ₃ H ₇ OH	0,0008

Поверхность полученных силикагелей полностью этерифицировалась этокси- и пропокси-группами, причем их количество оказалось равным 3,0 аллокси-групп на 1 nm² [205, 207—209].

Растворимость в расплавленных солях

Растворимость кремнезема в расплавах NaCl и KCl в атмосфере аргона измерялась в работе [210] при температуре 900—1100°C. Значения растворимости соответственно были равны 0,00018 и 0,00017 % при 900°C и повышались всего в 1,5 раза при 1100°C. Без сомнения, важной была необходимость исключения кислорода и влаги, которые способны быстро окислять эти соли до щелочей, могущих вступать во взаимодействие с кремнеземом.

Скорость растворения кремнезема

Механизм растворения

Скорость, с которой кремнезем растворяется в воде, определяется многими факторами. Но независимо от типа кремнезема процесс растворения требует присутствия катализатора. Раство-

рение кремнезема в воде представляет собой в действительности процесс деполимеризации, осуществляемый посредством гидролиза, а под «растворимостью» понимается концентрация Si(OH)₄, достигаемая при установлении равновесия между процессами деполимеризации и полимеризации. Под «катализатором» подразумевается вещество, способное хемосорбироваться на поверхности кремнезема и повышать координационное число поверхностных атомов кремния более четырех, ослабляя таким

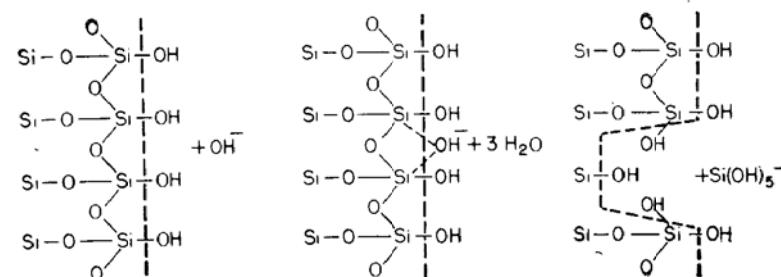


Рис. 1.11. Предполагаемый механизм растворения кремнезема в воде в присутствии гидроксил-ионов.

Пунктирная линия показывает поверхность раздела между кремнеземом (слева) и водой (справа).

образом их кислородные связи с лежащими ниже атомами кремния.

Гидроксил-ион представляется единственным в своем роде катализатором в щелочных растворах, как и плавиковая кислота — в кислых. Структура аморфного кремнезема имеет даже более открытое расположение атомов, чем у близкого ему кристаллического кристобалита. Имеющиеся на поверхности аморфного кремнезема расстояния между атомами кислорода достаточно велики для того, чтобы разместить гидроксил-ионы. Такая поверхность, следовательно, несет ионный заряд и, как отмечалось, постоянно обменивается кремнеземом с раствором, т. е. находится с ним в состоянии динамического равновесия. На первом этапе происходит адсорбция иона OH⁻, после чего поверхностный атом кремния переходит в раствор в виде силикат-иона. Если pH заметно ниже 11, то такой силикат-ион гидролизуется с образованием молекул растворимого кремнезема Si(OH)₄ и ионов OH⁻, затем процесс повторяется снова (см. рис. 1.11). Несомненно, плавиковая кислота действует подобным же образом, только на первом этапе на поверхности будет хемосорбироваться ион F⁻, который по размеру близок к иону OH⁻.

Катехин и родственные ему соединения растворяют кремнезем в нейтральном растворе, однако нет уверенности, что имеет место какой-либо катализический эффект. Похоже, что такие вещества просто вступают во взаимодействие и соединяются с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$ сразу же, как только он освобождается с поверхности в результате катализитического действия иона OH^- . Таким образом, действие катехина и подобных ему веществ заключается в устранении насыщения раствора мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$. Выше значения pH 11 гидроксил-ионы действуют подобно катехину, превращая $\text{Si}(\text{OH})_4$ в силикат-ионы и, следовательно, препятствуя насыщению раствора. Кремнезем при этом продолжает растворяться. Но ниже pH 11, даже вплоть до pH 3, ион OH^- действует только как катализатор, контролируя скорость, с которой кремнезем растворяется до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение раствора.

Стрелко [211] детально обсудил механизм растворения кремнезема не только под действием катехинов, но также и под действием HF , H_3PO_4 и кислого ацетилацетона. Известно, что все отмеченные вещества способны образовывать соединения с кремнием, в которых атом кремния координирован шестью окружающими его атомами фтора или кислорода.

Следует отметить, что катализическое действие ионов F^- и OH^- не идентично, что наглядно видно из сопоставления растворимости: кремнезем растворяется в NaOH , но не растворяется в растворе NaF . Для последнего требуется присутствие ионов H^+ и F^- . Штобер сделал важное наблюдение, что стишовит, являющийся единственной формой кремнезема, в которой атомы кремния окружены шестью атомами кислорода (вместо обычного четырехкоординированного кремния), нерастворим в водном растворе HF , но растворяется даже в слабой щелочи [140]. На первом этапе воздействие HF на любой тип кремнезема сводится к превращению поверхностных групп SiOH в группы SiF . Обе поверхности очень различны по своим физическим свойствам. Поверхность с группами SiOH гидрофильна, тогда как поверхность с группами SiF гидрофобна, поскольку на ней отсутствуют атомы водорода, способствующие образованию водородных связей с водой.

Следовательно, в случае стишовита, который гораздо плотнее кварца, при действии HF поверхность покрывается плотным монослоем гидрофобных атомов фтора и становится похожей по физическим свойствам на фторзамещенную поверхность твердых углеводородов. Такое состояние фактически исключает присутствие воды на поверхности, и поэтому никакого растворения не может быть. На более открытой по структуре поверхности кварца атомы фтора не будут располагаться так плотно, и молекулы воды уже могут подходить к поверхности. На поверхно-

сти имеются также и места для ионов F^- , способных проникать в глубь, повышая координационное число атомов кремния и, следовательно, вызывая растворение кремнезема.

Что касается воздействия гидроксил-иона, то невозможно понять, как он мог катализировать растворение стишовита, в котором атом кремния уже достиг своего максимального координационного числа. Нет убедительных данных, показывающих влияние pH на скорость растворения стишовита, но интересно, что при pH 8,4 он растворяется примерно с той же скоростью, что и кварцевое стекло, если сравнивать равные по величине площадки на поверхностях, подвергавшихся действию раствора. Более того, стишовит продолжал растворяться после того, как был пройден уровень насыщения кварцевого стекла или аморфного кремнезема. Концентрация растворимого кремнезема в случае стишовита может достигать значения 0,0190 %, при котором для других видов кремнезема уже происходит образование коллоидных частиц, являющихся зародышами конденсации [139]. Похоже, что стишовит представляет собой гидролитически нестабильную форму и в конечном счете должен полностью распадаться до аморфного кремнезема. Оказывает ли величина pH влияние на скорость гидролиза стишовита, остается неизвестным.

Что касается других форм кремнезема, то Штобером [195] были выведены уравнения кинетики и равновесия процессов полимеризации и деполимеризации, объясняющие механизм растворения.

Ниже приведены данные Штобера по относительным скоростям растворения различных форм кремнезема при pH 8,5 [139]:

Тип кремнезема	Скорость растворения, $10^{-6} \text{ г/мл}\cdot\text{сут}$
Кварцевое стекло	39,0
Кварц	2,8
Кристобалит	6,0
Тридимит	4,5
Коэсит	0,7
Стишовит	11,0

Измерения проводились с порошками, имевшими суммарную поверхность 10 м^2 и суспендированными в жидкости объемом 500 мл.

При определении скорости растворения порошков аморфного кремнезема следует учитывать возможное существование быстрорасторимого пористого внешнего слоя. Было показано [212a], что осажденный BDH-кремнезем *, широко используемый в качестве стандарта для исследовательских работ, имеет поверхностный слой, который непроницаем для молекул азота,

* Здесь и ниже «BDH» означает название фирмы, выпускающей кремнезем (British Drug Houses). — Прим. ред.

но в который может проникать щелочь. Такой «гель»-слой растворяется значительно быстрее остального кремнезема, и это необходимо принимать во внимание при измерении скорости растворения.

Скорость растворения, выражаемая в моль $\text{SiO}_2(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, после быстрого начального периода становится постоянной, и это значение скорости является характеристическим для данного вида кремнезема. Когда BDH-кремнезем вначале нагревался до 800°C в течение 36 ч, то его характеристическая скорость понижалась на 50 % и приближалась к значению скорости, найденному Штобером [139, 144] для кварцевого стекла. По-видимому, исходный BDH-кремнезем содержал в объеме некоторое количество несконденсированных OH-групп.

Влияние pH на скорость растворения

Элмер и Нордберг [153] установили, что при $\text{pH} < 3$ начальная скорость растворения достигала максимума в 0,8 н. растворе-

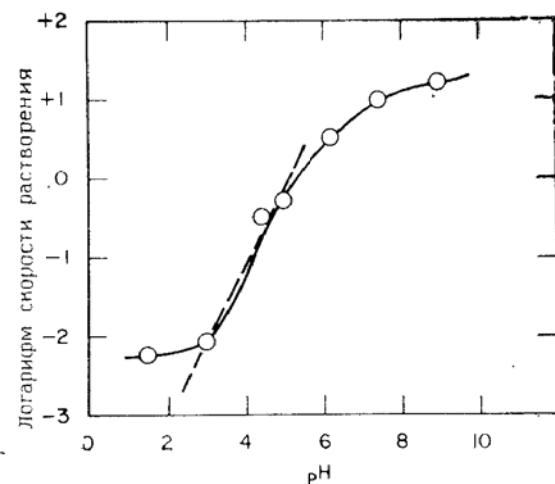


Рис. 1.12. Зависимость логарифма скорости растворения аморфного кремнезема от pH. (Данные Баумана [154]).

Наклон пунктирной линии показывает, что в интервале pH 3—5 скорость растворения приблизительно пропорциональна концентрации гидроксилионов.

HNO_3 (что соответствует pH 0,1) и понижалась при более высоких значениях pH. Бауман [154] показал, что в интервале pH 3—6 скорость растворения растет пропорционально концентрации гидроксилионов. Следовательно, между значениями pH 0,1 и 3,0 должен быть небольшой минимум, который остался незамеченным.

В интервале pH 2—9 Бауман выделил область от 3 до 6, где скорость растворения пропорциональна концентрации ионов OH^- , тогда как вне этой области скорость зависела от pH в меньшей степени (рис. 1.12). Проанализировав общую форму кривой, Бауман предположил, что при низком значении pH кремнезем становится катионом. Однако это не было подтверждено кислотно-основным титрованием растворимого кремнезема соляной кислотой. Более правдоподобно, что в области pH 2—6 наблюдается каталитическое действие иона H^+ , появление которого в этой области вполне закономерно. С другой стороны, при $\text{pH} > 6$ ограничивать общую скорость растворения кремнезема может либо скорость диффузии, либо скорость десорбции кремневой кислоты с поверхности образца.

Зависимость скорости растворения от размера частиц

Логично предположить, что скорость деполимеризации или растворения коллоидных частиц кремнезема должна быть пропорциональна величине их удельной поверхности. Следовательно, различные растворители (такие, как разбавленная плавиковая кислота, молибденовая кислота, разбавленная щелочь), способные превращать мономерный кремнезем в другие соединения кремния, можно использовать для измерения величины поверхности. Трудность, однако, заключается в том, что типы частиц изучаемого кремнезема являются в значительной мере неопределенными и изменяющимися. Поэтому такой подход для определения величины поверхности не имел какой-либо ценности вплоть до недавнего времени, когда стали доступными золи в виде однородных дискретных частиц твердых веществ. Даже и в этом случае значимость метода оставалась под сомнением до появления образцов кремнезема, имевших одинаковые состав и структуру.

В патенте Балтиса [212б] описывается метод измерения величины поверхности. Образец деионизированного золя кремнезема погружали в избыточное количество 0,01 н. раствора NaOH при 30°C. Каждые 90 мин порции раствора удаляли и количество мономерного кремнезема определяли в них по реакции с молибденовой кислотой. На основании полученных данных выведено следующее уравнение, связывающее скорость растворения кремнезема, способного образовать мономерный силикат в щелочном растворе, с величиной удельной поверхности кремнезема A ($\text{м}^2/\text{г}$), определяемой другими методами:

$$AK_D = 100 \frac{dm}{dt} (1 - m)^{-\frac{2}{3}}$$

K_D — постоянная, выражающая удельную скорость деполимеризации для данного типа кремнезема;
 dm/dt — скорость образования мономера за время 100 мин;
 m — доля исходного кремнезема, перешедшая в мономер за время t (в мин).

Для высокопористого кремнезема с известным типом частиц значение K составляло 155 в момент, когда 20 % кремнезема превратилось в мономер. Для плотных частиц кремнезема, приготовленных методом наращивания при повышенной температуре [213], значение K было около 8 на той же самой стадии растворения. Сравниваемые пористые и плотные частицы имели примерно одинаковые размеры по диаметру, равные соответственно 18 и 16 нм.

Таким образом, очевидно, что скорость растворения в щелочи может использоваться в качестве надежного метода для определения удельной поверхности кремнезема только тогда, когда есть уверенность, что все оцениваемые образцы имеют одну и ту же структуру частиц или по крайней мере приготовлены в одинаковых условиях из одних и тех же материалов.

Этот метод является обоснованным, вероятно, в таком виде, как его применил Гото [214] для сравнения размеров частиц кремнезема, полимеризованного из мономера в области pH 7—10. В данном случае частицы деполимеризовались 100-кратным разбавлением золя в растворе карбоната натрия с концентрацией 1 г/л, при этом достигалось pH 10,8; концентрация исходных золей кремнезема составляла 2 г SiO₂/л. Гото использовал уравнение авторов работы [215], которые допускают, что скорость растворения частиц пропорциональна их поверхности.

В последующих исследованиях [216а] вместо щелочного раствора Гото применил разбавленный раствор NaF и HCl для получения HF. Такой раствор был использован для измерения удельной поверхности коллоидного кремнезема из данных по скорости растворения в кислой среде. Из реакционной смеси отбирали порции раствора, растворение останавливали добавлением соли алюминия, который реагировал со фтором, и растворенный кремнезем затем определяли реакцией с молибденовой кислотой.

На основании данных Гото, суммированных в работе [216б], установлено, что для частиц коллоидного кремнезема различных размеров при концентрации кремнезема 20 мг/л в 0,12 н. растворе HCl, содержащем 300 мг ионов F⁻ в 1 л при 25°C, начальная скорость растворения может быть выражена в процентах перешедшего за 1 мин в раствор растворимого кремнезема, отнесенных к начальной массе SiO₂ (в миллиграммах). Наблюдаемая экспериментально взаимосвязь между скоростью растворе-

ния и удельной поверхностью исходных частиц кремнезема была интерполирована в виде следующих данных:

Удельная поверхность A , м ² /г	Диаметр частиц D , нм	Скорость растворения R , мг/(мг. мин)
600	4,3	0,045
800	3,4	0,075
1000	2,7	0,150
1200	2,26	0,300

Диаметр частиц подсчитывался из величины удельной поверхности с учетом значения плотности кремнезема 2,2 г/см³. Эти данные можно приблизительно описать эмпирическим уравнением $R = 1,7 \cdot 10^{-10} A^3$. Они напоминают обсуждаемые ниже результаты, полученные Айлером для близких по размерам частиц, которые растворялись в разбавленной щелочи.

Помимо величины поверхности на скорость растворения частиц кремнезема может влиять ряд других факторов, как показано в обзоре О'Коннора и Гринберга [217]. Такие факторы, как температура, степень кристалличности, предварительная механическая и тепловая обработка, а также предварительная обработка водой, щелочью или кислотой,— все они оказывают то или иное действие. Авторы нашли, что теоретически полученное уравнение скорости растворения выполняется только в том случае, если кремнезем полностью диспергирован в виде индивидуальных частиц, поскольку в агрегированном или флокулированном веществе не вся площадь поверхности доступна растворению. Они представили скорость растворения в виде

$$\frac{dc}{dt} = k_1 S - k_2 c S$$

c — концентрация растворенного кремнезема, моль/л;
 S — площадь поверхности твердой фазы кремнезема, м²/л;
 k_1 — константа скорости растворения;
 k_2 — константа скорости осаждения;
 t — время.

В равновесном состоянии $\frac{dc}{dt} = 0$ и $c_e = k_1/k_2$, откуда

$$\frac{dc}{dt} = k_2 S (c_e - c)$$

где c_e — равновесная концентрация или «растворимость» кремнезема.

В нейтральном растворе, когда присутствует значительный избыток кремнезема, S остается приблизительно постоянной, и если $c=0$ при $t=0$, то

$$\lg \frac{c_e - c}{c_e} = k' St$$

где $k' = -k_2$.

О'Коннор и Гринберг представили экспериментальные данные, показывающие, что это выражение выполняется очень хорошо в том случае, когда кремнезем при растворении расходуется так, что S остается постоянной. Если же различные количества данного порошка кремнезема супензируются в растворе, то гребуемое для достижения равновесия время не пропорционально величине поверхности. Когда берутся гранулы кремнезема, состоящие из агрегированных отдельных частиц, совершенно очевидно, что частицы внутри гранулы не могут растворяться столь же быстро, как и частицы, расположенные снаружи.

В щелочном растворе выше pH 11 скорость осаждения равна нулю, так что

$$\frac{dc}{dt} = k_1 S$$

Обозначим через C_p число молей в 1 л раствора аморфного кремнезема в супензированном состоянии, состоящего из n частиц с плотностью 2,2 г/см³ и диаметром d .

Тогда

$$C_p = \frac{\pi d^3}{8} \cdot \frac{2,2n}{60}$$

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_1 S = k_1 n^{1/3} C_p^{2/3}$$

Интегрирование дает

$$C_p^{1/3} = C_{p_0}^{1/3} - k_3 t$$

C_{p_0} — концентрация супензированного кремнезема в момент времени $t=0$, k_1^* , k_3 — постоянные.

Гринберг [218] нашел, что при 40°C выше pH 11 такая скорость не зависит от концентрации гидроксил-иона и пропорциональна количеству кремнезема, введенного в определенный объем 0,025 н. раствора NaOH (pH 12,4), когда отношение Na₂O : SiO₂ составляло от 1 : 0,66 до 1 : 2.

Энергия активации для процесса растворения в воде была равна 17,8 ккал/моль, а в щелочи — 18 ккал/моль. Ранее Гринберг измерил скорости растворения порошков кварца и аморфного кремнезема в щелочи. Он пришел к заключению, что энергия активации процесса растворения в щелочи равна

21,5 ккал/моль. К тому же он установил, что добавление Na₂SO₄ при pH > 11 не влияет на скорость растворения, однако структура кремнезема оказывает на нее сильное влияние.

Для определения поверхности чрезвычайно малых частиц коллоидного кремнезема (размером около 5 нм), которые находятся ниже практических пределов разрешающей способности электронного микроскопа, Мак Нэлли и Розенберг [219] использовали модификацию метода измерения скорости растворения. Они проводили растворение 1,6 г коллоидного SiO₂ в 1 л 0,0025 н. раствора NaOH и следили за скоростью деполимеризации посредством регистрации изменения электропроводности раствора во времени. Если R_i — электрическое сопротивление раствора после того, как весь кремнезем растворился, а R_0 — электрическое сопротивление исходной смеси до растворения кремнезема, то график, вычерченный в координатах $(R_i - R_0)^{1/3}$ в зависимости от времени дает линию с постоянным наклоном, угол наклона которой связан с диаметром частиц. Авторы измерили наклон линии для частиц с диаметром 23 нм и сделали допущение, что такой наклон обратно пропорционален размеру частиц вплоть до 1,4 нм. Исследуемый золь, содержащий 14% кремнезема, имел молярное отношение SiO₂ : Na₂O около 14 : 1, разрешение электронного микроскопа было недостаточным для фиксирования частиц золя. Однако предположение, что в таком растворе весь кремнезем представляет собой однородные по размеру частицы, является сомнительным, поскольку значительная доля кремнезема должна присутствовать в виде силикат-ионов.

В методе, примененном Балтисом [212б], делается допущение, что скорость, выражаемая как доля кремнезема, растворившегося за 100 мин, может быть измерена в данный момент времени t . Однако проще использовать уравнение в интегральной форме

$$(1 - m)^{1/3} = 1 - k' A_0 t$$

Тогда наклон линии, изображающей графически зависимость корня кубического из доли оставшегося нерастворенным кремнезема от времени, позволяет получить произведение величины исходной удельной поверхности кремнезема A_0 и константы k' , пропорциональной характеристической скорости деполимеризации данного типа кремнезема. Последняя может быть измерена, например, при pH 12 и температуре 25°C и выражена в мг/(м² · мин).

Скорость растворения очень малых частиц

В работе [216б] показано, что соотношение, согласно которому скорость растворения пропорциональна величине поверхности частиц кремнезема, не выполняется для частиц по раз-

меру меньше 5 нм. Как уже обсуждалось, частицы меньшего размера проявляют значительно более высокую равновесную растворимость, и это необходимо принимать во внимание. Таким образом, скорость растворения в щелочи должна быть пропорциональна как удельной поверхности, так и величине растворимости кремнезема:

$$\frac{dm}{dt} = KAS$$

K — константа;

A — величина удельной поверхности кремнезема;

S — растворимость частиц, зависящая от их размера;

m — доля растворенного кремнезема в момент времени t .

Из ранее приведенного соотношения между растворимостью и размером частиц можно получить

$$\lg \frac{S_d}{S_i} = 5,7ET^{-1}d^{-1}$$

S_d — растворимость частицы диаметром d (в нанометрах) в момент времени t ;

S_i — растворимость плоской поверхности кремнезема с бесконечным радиусом кривизны;

E — энергия поверхности раздела, эрг/см²;

T — температура, К.

Если рассматриваются частицы двух размеров, то

$$\ln \frac{S_d}{S_0} = 13,1ET^{-1}d^{-1} - 13,1ET^{-1}d_0^{-1}$$

где S_d — растворимость частицы с диаметром d и S_0 — растворимость частицы с диаметром d_0 . Примем, что $B = 13,1 \cdot ET^{-1}$.

Скорость растворения частицы

Для безводного кремнезема с плотностью 2,2 г/см³ удельная поверхность связана с диаметром частиц соотношением

$$A = 1373 d^{-1}$$

Пусть A_0 — удельная поверхность в начальный момент времени $t=0$;

A — удельная поверхность в момент времени t ;

d_0 — диаметр частиц в начальный момент времени, нм;

d — диаметр частиц в момент времени t , нм;

m — доля растворенного кремнезема.

Тогда

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 = (1 - m)^{2/3}$$

$$\frac{d}{d_0} = (1 - m)^{1/3}$$

$$S_d = S_0 [\exp(-Bd_0^{-1})] [\exp Bd_0^{-1}(1-m)^{-1/3}]$$

$$\frac{dm}{dt} = KAS = KA_0 S_0 [\exp(-Bd_0^{-1})] [1-m]^{-2/3} \times$$

$$\times [\exp Bd_0^{-1}(1-m)^{-1/3}]$$

$$B = 13,1ET^{-1} (B = 0,044E \text{ при } T = 298K)$$

Для конкретного выбранного типа и размера частицы кремнезема скорость растворения понижается по мере того, как ее размер уменьшается, так как поверхность уменьшается на величину $(1-m)^{2/3}$; но когда размер частиц становится еще меньше, то скорость увеличивается за счет повышения растворимости, что и выражено в последнем приведенном уравнении. Таким образом, поскольку в данном эксперименте d_0 является постоянной, относительная скорость растворения может быть определена из уравнения

$$K' \frac{dm}{dt} = (1-m)^{2/3} [\exp(0,044Ed_0^{-1})(1-m)^{-1/3}]$$

Графическая зависимость относительной скорости растворения от доли растворенного кремнезема m показана на рис. 1.13. Для частиц диаметром 3 нм изменение относительной величины скорости составляет менее $\pm 30\%$ вплоть до растворения примерно половины кремнезема, т. е. пока энергия E имеет значения в области от 20 до 100 эрг/см².

Опубликованных данных по скорости растворения частиц диаметром менее 5 нм скорее всего нет. В предварительных исследованиях Айлер приготовил исходный 1 %-ный золь с диаметром частиц 1,9 нм путем гидролиза этилсиликата в водно-спиртовом растворе HCl с последующим разбавлением и нейтрализацией до pH 2,1. В результате повышения pH до 6,0 в течение 2 мин и затем понижения снова до 2,1 частицы увеличились в размере до 2,1 нм. Если в течение одного часа поддерживалось значение pH 6, то размер частиц достигал 2,8 нм.

При pH 6 рост частиц происходит быстрее при более высокой температуре. В том случае, когда такое значение pH поддерживалось постоянным и золь после нагревания в течение одного часа при 60°C охлаждался до 25°C и стабилизировался при pH 2,1, размер частиц составлял 3,5 нм. Размер частиц золя подсчитывался из величины удельной поверхности, найденной методом быстрого титрования образца разбавленного золя с содержанием в нем 200 г/л NaCl от pH 4,0 до pH 9,0 и скорректированной на начальное присутствие мономера, потребляющего 1 эквивалент щелочи на 1 моль Si(OH)₄. Скорость растворения кремнезема измерялась в избытке 0,01 н. раствора NaOH при 25°C с последующим определением количества растворимой и ионной форм кремнезема по реакции с молибденовой кислотой.

Как можно видеть из рис. 1.14, экспериментально найденная скорость растворения частиц заданного размера оставалась в до-

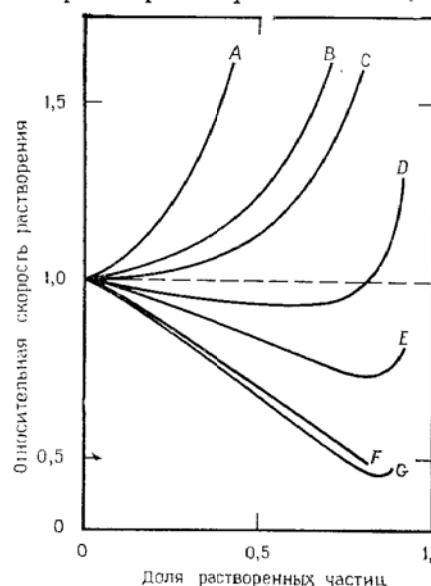


Рис. 1.13. Зависимость рассчитанных значений относительных скоростей растворения сферических частиц аморфного кремнезема от величины энергии E и исходных диаметров частиц.

Кривая	E , эрг/см ²	d_0 , нм
A	175	2
B	175	3
C	100	2
D	100	3
E	100	4
F	20	2
G	20	3

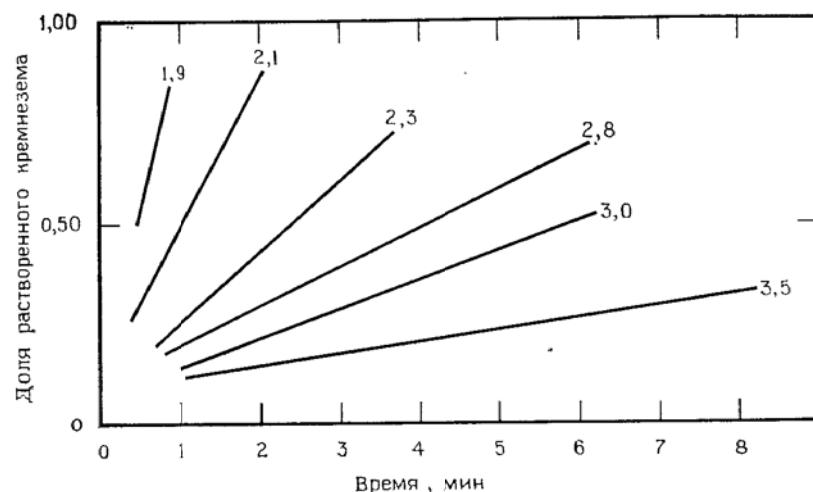


Рис. 1.14. Зависимость доли растворенного кремнезема от времени растворения для частиц с указанными первоначальными диаметрами (в нанометрах).

статочной мере постоянной при растворении от 10 до 70 % кремнезема. Согласно данным, приведенным на рис. 1.13, это могло быть справедливым для частиц размером 3 нм при энергии поверхности раздела около 100 эрг/см², а для частиц размером 2 нм даже при более низком значении энергии.

Скорость растворения частиц различных размеров

На следующем этапе необходимо рассмотреть связь между измеренными скоростями растворения при условии, что в начальном состоянии частицы различались по размерам.

Поскольку для очень малых частиц скорость по мере растворения кремнезема сильно не изменяется, то, следовательно, за среднюю скорость можно принять значение начальной скорости, когда $t=0$, и, таким образом, записать

$$K' \frac{dm}{dt} = d_0^{-1} [\exp(0,044Ed_0^{-1})]$$

В этом выражении допускается, что скорость растворения пропорциональна удельной поверхности кремнезема (или величине d^{-1}) и растворимости, связанной с размером частиц. Как видно из рис. 1.15, чтобы рассчитанная по этой формуле линия была параллельна линии экспериментальных данных, требуется значение энергии E 150—200 эрг/см². Эти данные вычерчены в координатах \lg относительной скорости — \lg диаметра частиц (в нанометрах), причем важным является только наклон линий.

Следовательно, между теорией и экспериментом имеется расхождение. Чтобы объяснить постоянную скорость растворения частиц, требуется использовать значение энергии поверхности раздела 50—100 эрг/см². С другой стороны, чтобы объяснить гораздо большую скорость, когда исходные частицы очень малы, для энергии E требуется значение порядка 150—200 эрг/см².

В частицах, приближающихся по размеру к 2 нм, большая часть атомов кремния связана с поверхностными OH-группами. В этом случае скорость растворения должна быть выше ожидаемой по расчету, так как относительно меньшее число силоксановых связей, приходящихся на одну молекулу Si(OH)_4 , должно разрываться при ее отрыве. В любом случае вышеприведенные

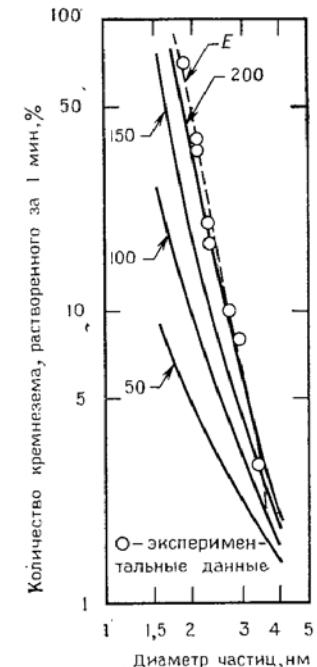


Рис. 1.15. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных скоростей растворения кремнезема для частиц разных диаметров при различных значениях энергии E (эрг/см²).

рассуждения показывают, что значительная часть изучаемых частиц кремнезема, или «полимерных молекул», имеет размеры ниже 5 нм, когда кремнезем неустойчив и становится необычайно растворимым.

Растворение молотых порошков

Бергман и Петерсон [220] исследовали наиболее быстро растворяющийся наружный слой частиц тонко молотых образцов кварца, тридимита, кристобалита и кварцевого стекла методом измерения скорости удаления такого слоя в разбавленной щелочи. Было сделано заключение, что наиболее быстро растворимый слой составлял в среднем по глубине от одного до пяти монослоев SiO_2 , причем более тонкие частицы имели большую толщину растворимого слоя. Это оказалось справедливым для всех полиморфных форм кремнезема. Имеется, однако, причина полагать, что основная часть «легкорастворимого» материала состояла из обломков неправильной формы, которые имеют более высокую растворимость по сравнению с однородным слоем благодаря очень небольшому радиусу кривизны углов и ребер.

Скорость растворения аморфного кремнезема в 0,01 н. растворе NaOH была измерена при 23—88°C Анацким и Ратиновым [221, 222] методом вращающегося диска.

В другой работе [223a] для расчета скорости растворения порошков, размер частиц которых измерялся кумулятивным седиментационным методом, была использована константа скорости растворения твердого вещества, полученная методом вращающегося диска.

Природа «нарушенного слоя» на поверхности молотого кварца была уже описана в начале раздела, посвященного растворимости, а аномальная растворимость такого слоя обсуждается в гл. 7 в связи с теорией силикоза. В том случае, когда необходимо использовать для измерения растворимости молотые порошки, важно исключить из рассмотрения наиболее высокорастворимые наружные слои и наиболее тонкие фракции. Бауман [223б] описал проблемы, встречающиеся при получении кварца с воспроизводимой растворимостью. Он нашел, что последующая адсорбция кремневой кислоты из раствора или нагревание очищенного порошка выше 800°C могут приводить к повторному образованию слоя с аномально высокой растворимостью.

Влияние солей в нейтральных растворах

В работах [224, 225] изучалось влияние таких факторов, как рН, температура и присутствие солей на скорость растворения тонкодисперсных аморфных порошков и коллоидов. Результаты

совпали с данными, о которых сообщалось другими авторами. Более 50 лет назад было установлено [226], что коллоидный кремнезем переходит в раствор как растворимый кремнезем и его можно определить колориметрически на основе реакции с молибденовой кислотой. Щелочность раствора и присутствие в ней солей оказывало каталитическое действие на процесс растворения. Авторы этой работы, очевидно, не довели до конца свои наблюдения. Так, они утверждали, что в присутствии соли скорость растворения становится выше в кварцевом сосуде, чем в платиновом, и что без добавления соли коллоидный кремнезем переходит в растворимое состояние при нагревании в воде в кварцевом сосуде, но не в платиновом. Однако в своих экспериментах авторы не провели измерения рН.

При изучении действия воды на стекло Вигель [227] обнаружил, что оно оказывалось более стойким по отношению к действию воды, чем к действию солевого раствора. Кроме того, после экстрагирования щелочи из стекла кислотой оно становилось более стойким по отношению к воздействию воды, что, несомненно, было вызвано отсутствием заметных количеств растворимого электролита, способного накапливаться в воде. Наконец, автор нашел, что медь, цинк, олово и алюминий понижали количество щелочи, удаляемой водой из стекла, тогда как никель, кобальт и магний, наоборот, его повышали.

Отсюда, по-видимому, следует, что в очень чистой воде при отсутствии примесей, способных выщелачиваться из кремнезема в воду, кремнезем будет в значительной мере инертным [167a], оставаясь нерастворимым в течение длительного промежутка времени, тогда как в морской воде он растворяется быстро. Примеси и загрязнения в нейтральном растворе оказывали настолько заметное влияние на растворимость, что вызывает сомнение возможность получения воспроизводимых данных по измерению скоростей растворения аморфного или коллоидного кремнезема, если только не принимать особые меры предосторожности: начинать исследование с очень чистым кремнеземом и избегать всех возможных загрязнений.

Ван Лир [114] обнаружил, что NaCl в 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} н. растворах повышал скорость растворения кварца в воде в 4, 14 и 67 раз соответственно.

Ингибиторы растворения

Как уже обсуждалось, интенсивно изучалось влияние примесей, в первую очередь алюминия, на растворимость кремнезема. Однако многие авторы ограничивались лишь исследованием скорости растворения.

Скорость растворения кварцевого стекла колбы была измерена Сасаки [228]. Она оказалась пропорциональной концентрации основания. Цинк и алюминий заметно уменьшали скорость растворения. Полное прекращение растворения в 0,1 н. растворе NaOH наблюдалось при концентрациях $3,4 \cdot 10^{-3}$ н. алюминия и $5 \cdot 10^{-3}$ н. цинка.

Хадсон и Бэкон [229а] исследовали ингибиторы для предотвращения действия 3 %-ного раствора NaOH на стекло при 52°C. Наилучшим оказался бериллий, который почти останавливал действие щелочи при концентрации 10 мг бериллия на 1 кг раствора (около 2 г/л BeSO₄·4H₂O). Следующими при той же концентрации по ингибирующему действию оказались катехин и цинк. Удивительно, что алюминий в сильной щелочи оказался лишь ненамного лучше, чем барий, свинец и другие тяжелые металлы, которые не очень эффективны вследствие их осаждения из раствора.

Мембранны из пористого стекла, применяемые для очень тонкой фильтрации, стабилизировались для предотвращения их растворения добавлением питательный раствор 0,3 г/л AlCl₃·6H₂O [229б].

Скорость растворения в присутствии катехина

Интересно, что в 3 %-ном растворе NaOH катехин представляет собой сильный ингибитор, замедляющий процесс растворения стекла [224]. Однако в нейтральном или в слабощелочном растворе катехин ведет себя только как растворитель кремнезема.

Уже отмечалось выше, что сильный аммиачный раствор катехина растворял кварцевое стекло со скоростью 0,5 мкм/ч при 90°C, а кварц — со скоростью примерно в 2 раза меньшей. Это соответствует скорости растворения примерно 1100 мг/(м²·ч) для кварцевого стекла и 550 мг/(м²·ч) для кварца.

Бах и Стичер [230] провели измерения на очищенных плавиковой кислотой кварцевых поверхностях, используя 0,2 М раствор катехина при pH 9,6. Скорость воздействия в интервале температур 17—40°C была вычислена по уравнению

$$\lg v_s = 0,0295T - 20,87$$

При 25°C эта скорость составила $0,8 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·с) или соответственно $2,9 \cdot 10^{-2}$ мг/(м²·ч). Экстраполированное значение скорости при 95°C равнялось 3,6 мг/(м²·ч).

Бауман [231а] привел обширные данные по скоростям растворения различных форм кремнезема в разбавленной щелочи, а также в присутствии катехина. Было отмечено, что в разбавленной щелочи скорости растворения снижались по мере того,

как расходовалась твердая фаза, но оставались постоянными в присутствии катехина. Кварцевое стекло растворялось гораздо быстрее, чем кварц, однако стишовит был совершенно нерасторвим [231б].

Понижение скорости растворения в щелочи могло быть обусловлено накоплением следов алюминия в растворе, по мере того как растворялся кремнезем. Образующиеся алюмосиликат-ионы при повторной адсорбции на поверхности кремнезема должны уменьшать скорость растворения. Однако катехин может образовать комплекс, связывающий и кремний, и алюминий. В таком случае скорость растворения останется постоянной. (См. также обсуждение вопроса о хелатах в гл. 2.)

Скорость растворения в водном растворе HF

Бергман [232] провел обширные измерения скорости растворения кварца и тридимита в 0,1 и 1,0 М растворах HF при температуре 25°C. При использовании частиц микронного размера им были получены достаточно воспроизводимые значения скоростей растворения, выражаемых в мг/(м²·ч). Тридимит растворялся в 0,1 М HF примерно в 7 раз быстрее, чем кварц, а кварцевое стекло — примерно в 45 раз быстрее, но в 1,0 М растворе HF различие было небольшим.

В расчете на единицу поверхности в 0,1 М растворе кристобалит и тридимит растворялись примерно в 10 раз быстрее, а кварцевое стекло — в 100 раз быстрее, чем кварц [233].

Был проведен ряд исследований по скорости травления кремнезема плавиковой кислотой, выполненных в связи с процессами, применяемыми в электронной промышленности. Запатентованная смесь HF и NH₄F дает желаемую скорость травления для получения тонких пленок [234].

Было высказано мнение [235], что скорость воздействия HF на пленки SiO₂ обусловлена как ионом HF⁻, так и молекулой HF, причем первый из них оказывает в 4—5 раз более эффективное действие, чем вторая. Плискин и Леман [236] применяли раствор, содержащий 2,26 % HF и 2,15 % HNO₃, для травления пленок SiO₂ на кремни. Такая пленка, полученная окислением при 1000°C, вероятно, является непористой и протравливается со скоростью 2 Å/c, что соответствует 1600 мг/(м²·ч). Используя шарики из кварцевого стекла, Леко и Комарова [237] изменили скорости растворения в растворах HF вплоть до 20 %-ной концентрации в интервале температур 20—80°C. По этим данным можно подсчитать условия для удаления слоев кремнезема определенной толщины.

Результаты фундаментального изучения воздействия HF на кварцевое стекло опубликовали авторы работы [238], сопрово-

див статью литературным обзором. Они вывели уравнения для скорости реакции и определили константы скоростей. Типичное значение константы скорости при 32°C $k_1=5 \cdot 10^{-8}$ г $\text{SiO}_2/(c \times \text{см}^2) M_{\text{HF}}$.

Сравнение скоростей растворения

Многочисленные данные собраны в таблице 1.1, причем сделана попытка представить их в сопоставимом виде.

Таблица 1.1

Скорость растворения кремнезема

Тип кремнезема	Растворитель	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Скорость (приблизит.), мг/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)	Литература
Кварц	Вода	25	$4 \cdot 10^{-8}$	[115]
		90	0,001	
	0,2 М катехин (рН 9,6)	25	0,029	
	Раствор Рингера (0,9 % NaCl; 0,1 % NaHCO_3)	25	0,006	[139]
	0,05—0,4 н. NaOH	25	0,13 ^a	[220]
		37	0,5 ^a	[220]
	0,1 н. NaOH	25	0,015 ^b	[2316]
	0,10 М HF	25	2,8—3,0	[232]
	1,0 М HF	25	110	[233]
	Насыщенный раствор катехина в конц. NH_4OH	90	550	неопубликованные данные Айлера
Кварцевое стекло	0,8 М катехин (рН 8,5)	25	0,008	[2316]
	Раствор Рингера	25	0,08	[139]
	0,05—0,4 н. NaOH	25	0,6 ^a	[220]
	1—5 % HF, 24—14 % NH_4F	25	2—10·10 ⁵	[234]
	1,13 М HF	25	1600	[236]
	0,34 М HNO_3			
	1,0 М HF	32	1800	[238]
	0,1 М HF	32	180	[238]
	0,1 М HF	25	136—150	[232, 233]
	0,8 М катехин (рН 8,5)	25	0,083	[2316]
Кристобалит Тридимит Коэсит	Насыщенный раствор катехина — NH_4OH	90	1100	неопубликованные данные Айлера
	0,1 М HF	25	24	[232, 233]
	0,1 М HF	25	28	[232, 233]
	0,8 М катехин (рН 8,5)	25	0,0025	[2316]

^a — для «быстро растворимого» поверхностного слоя;

^b — после удаления поверхностного слоя.

Удаление и осаждение кремнезема из воды

«Удаление» кремнезема из воды будет рассматриваться здесь с точки зрения понижения его содержания независимо от способов удаления, которыми могут быть отложение, адсорбция или выпадение осадков. С другой стороны, «осаждение» включает в себя образование твердого кремнезема либо в виде слоя на твердой поверхности, либо в виде кристаллов. Однако осаждение растворимого кремнезема на частицах, остающихся в воде в виде золя, рассматривается отдельно в гл. 3 и 4; биогенное удаление кремнезема и отложение в живых организмах рассматривается в гл. 7.

Поскольку кремнезем существует в воде как в растворимой, так и в коллоидных формах, то и механизмы удаления и осаждения совершенно различны и зачастую должны рассматриваться отдельно.

Удаление кремнезема из воды

Удаление кремнезема из воды затрагивает ряд практических проблем. Наиболее важным является удаление кремнезема из питательной воды для котлов высокого давления тепловых электростанций, где даже следы кремнезема могут приводить к образованию отложений на лопатках турбин и образованию котельного камня на поверхностях тепlopераедающих систем. Другим важным вопросом является удаление кремнезема из охлаждающей воды, поскольку кремнезем может осаждаться на оборудовании по мере понижения температуры или при процессах испарения. Все более важной проблемой становится присутствие кремнезема в паровой и жидкой фазах геотермальных вод, где высокие уровни содержания кремнезема приводят к серьезным трудностям в разработке энергетических установок, работающих от таких источников. Экономически серьезной проблемой в промышленности стала задача удаления следов коллоидного кремнезема из некоторых промышленных сточных вод, хотя уровень содержания коллоидов в них может быть и ниже, чем в некоторых естественных водоемах, не считающихся вредными [239]. Водные потоки, берущие начало от ледников, часто имеют молочный цвет из-за наличия суспендированного кремнезема.

Поскольку в книге невозможно дать полный обзор большого числа литературных данных, связанных с вопросами обработки воды, то ниже наряду с некоторыми примерами будут рассматриваться только общие принципы удаления кремнезема из воды.

Механизм осаждения

При рассмотрении явления осаждения необходимо подчеркнуть, что могут иметь место два совершенно различных механизма.

Образование зародышей. Вопрос первоначального формирования частицы является предметом большинства обсуждений, связанных с проблемой осаждения. Такой механизм осаждения, например, детально рассматривался Нильсеном [240] и Уолтоном [174] в их монографиях. Изучение образования частиц аморфного кремнезема посредством полимеризации мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ включает в себя и некоторые вопросы теории возникновения зародышей. Этот вопрос будет рассматриваться в гл. 3.

Коагуляция. В этом случае осаждение происходит в результате коагуляции уже существующих коллоидных частиц. Коагуляция не затрагивает вопросов образования зародышей и часто рассматривается как самостоятельный процесс.

Образование зародышей кварца

Формирование кварца, безусловно, должно включать процесс образования центров кристаллизации. Хотя кварц и не является коллоидной формой кремнезема, его генезис следует кратко обсудить.

Кристаллы кварца, очевидно, никогда не осаждаются в суспензии, как это, например, имеет место в случае BaSO_4 . Вместо частиц кварца зародышами кристаллизации в суспензии пересыщенного раствора в горячих источниках являются коллоидные частицы кремнезема, что также наблюдается и в других природных водах [32, 241].

Твердый аморфный кремнезем (опал) и кристаллы кварца в жеодах формируются на твердых поверхностях. В своем исчерпывающем исследовании поведения кремнезема в водах горячих источников Уайт, Брэннок и Мурата [45] отмечали, что нет доказательств возможности образования кварца при обычных условиях за какой-либо обозримый отрезок времени. В природе, по-видимому, осаждение происходило в такой последовательности: аморфный кремнезем осаждался из наиболее концентрированных растворов кремнезема; затем образовывался халцедон (чрезвычайно тонкозернистая волокнистая форма кварца) из растворов с более низкими концентрациями; и наконец из растворов с наиболее низкими концентрациями кремнезема, лишь немного превышающими уровень насыщения по отношению к кварцу, осаждались макроскопические кристаллы кварца. В течение миллионов лет большая часть аморфного кремнезема

в присутствии воды в конце концов превратилась либо в халцедон, либо в шерт и кварц.

Еще в 1909 г. Лайтмайер [242] сообщил о том, что кварц мог быть получен в лабораторных условиях в виде микроскопических сферолитов в процессе нагревания 1 масс. % микроаморфного кремнезема («кремневой кислоты») в водной суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 80°C в течение 144 сут. Недавно было показано, что даже при 20°C кристаллы кварца получались на центрах кристаллизации в суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ всего за 14 сут [243]. Растворы брались очень разбавленными: 0,0002 % Fe^{3+} или Al^{3+} и 0,00004—0,0005 % SiO_2 . Каким-то образом аморфные гидроксиды Fe^{3+} , Al , Mn и Mg могут поглощать и удерживать до 9 моль SiO_2 на 1 моль гидроксида. Аморфный кремнезем превращается в кристаллы кварца размером 10—100 мкм, причем одновременно образуется также «кварцин», т. е. удлиненная вдоль оси z форма кварца наподобие палочек или волокон.

Кристаллы кварца не будут расти из раствора, насыщенного аморфным кремнеземом и содержащего около 0,0080—0,0110 % мономера, поскольку мономер адсорбируется на кварцевых поверхностях без какой-либо ориентации, как это уже обсуждалось в связи с растворимостью кварца. Гидроксиды металлов некоторым образом соединяются с $\text{Si}(\text{OH})_4$, тем самым понижая растворимость до такого значения, когда уже кварц становится центром кристаллизации и начинает расти [244a].

Низкая степень пересыщения может быть достигнута и в отсутствие гидроксидов металлов [244b]. Кристалл кварца размалывали до получения частиц размером менее 6 мкм и встраивали затем порошок в морской воде при концентрации солей 0,5 % и температуре 20°C в течение почти 3 лет. За это время концентрация растворенного кремнезема установилась на уровне $0,00044 \pm 0,00003$ % и произошло образование новых кристаллов кварца микронных размеров. В морской воде никакого пересыщения кремнезема не наблюдалось. Концентрация растворимого кремнезема возрастила до 0,0003 % в течение одного месяца и до 0,00044 % за один год при поддержании постоянным pH 8,1. Было сделано предположение, что кремнезем не осаждался на уже имеющихся поверхностях кварца, поскольку они были покрыты органическими или неорганическими загрязнениями, например оксидом железа. Присутствие следов железа или алюминия в системе могло бы также разъяснить вопрос, почему наблюдаемая растворимость до некоторой степени ниже значения 0,00095 %, которое следует ожидать при экстраполяции данных Ван Лира до 20°C (см. рис. 1.4). Как было показано [37, 38], присутствие следов оксида алюминия понижает равновесную растворимость кремнезема.

Адсорбция и осаждение гидроксидами

Кремнезем как в растворимой, так и в коллоидной форме может быть удален из воды варированием низких уровней концентраций в нейтральном или в слабощелочном растворе методом соосаждения с нерастворимыми гидроксидами металлов *in situ* или в результате адсорбции на свежеобразованных гидроксидах, добавляемых в воду.

Айлер обнаружил, что при pH 3—4 мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ не адсорбируется на поверхности кристаллического α -оксида алюминия, который предварительно очищался обработкой плавиковой кислотой, затем аммиаком для удаления фторид-ионов и окончательно промывался водой. В то же время такая поверхность при данном значении pH сильно адсорбировала коллоидный или полимерный кремнезем [245].

С другой стороны, при $\text{pH} \geq 7$ мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ начинает во всевозрастающей степени ионизироваться с образованием силикат-ионов. Последние адсорбируются на поверхности α -оксида алюминия и могут образовывать типичную для силикатов связь с гидроксидами, находящимися в растворе в высокодиспергированном состоянии. Вольберг и Бухольц [246] представили обзор литературы по вопросу снижения растворимости кремнезема в присутствии солей и гидроксидов металлов. Авторы пришли к заключению, что оксид алюминия мог бы быть наилучшим адсорбентом, но не нашел широкого применения. Гидроксид магния чаще используется, но при этом необходимо более высокое значение pH и перемешивание пульпы, кроме того, применять его надо в горячем состоянии [247a]. Ионы цинка при $\text{pH} \sim 8,3$ могут осаждать растворенный кремнезем при его концентрации выше 0,0002 %, и этот осадок имеет отношение $\text{Si} : \text{Zn}$, равное 5 : 1 [247b].

В лабораторных исследованиях Хардера [42] кремнезем адсорбировался и осаждался гидроксидами алюминия, железа, марганца и магния. После осаждения 0,0015 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора, имевшего начальную концентрацию SiO_2 0,0003 %, конечная концентрация кремнезема составила 0,00008 %, а при использовании 0,0030 % гидроксида алюминия никакого заметного количества кремнезема в растворе не оставалось. Имеется превосходный обзор обширного литературного материала по взаимодействию кремнезема и оксида алюминия в разбавленных растворах [39]. Уилли исследовала взаимодействие при очень низких концентрациях, в основном ниже 0,0010 %. Она обнаружила, что для инициирования осаждения 0,0001 % Al_2O_3 требуется раствор с концентрацией всего лишь 0,0001 % SiO_2 , а при использовании больших количеств Al_2O_3 концентрация

кремнезема в растворе становится исчезающе малой. Достигнутые низкие уровни растворимого кремнезема зависели от данной применяемой твердой фазы силиката алюминия, которая формировалась или уже присутствовала.

В последующих исследованиях Уилли подготовила в виде суспензии две отдельные смеси: микроаморфного кремнезема («кремневой кислоты») с аморфным оксидом алюминия и частиц кварца с аморфным оксидом алюминия. Смеси готовились в дистиллированной воде и в 0,6 н. растворе NaCl , а также в морской воде при 4°C и pH 7—8 и выдерживались в течение времени вплоть до 38 сут. Полученные результаты, вероятно, можно объяснить следующим образом. Порошки аморфного кремнезема состоят из агрегатов частиц коллоидного размера. Следовательно, при перемешивании суспензии в воде или в солевом растворе очень небольшая невоспроизводимая фракция частиц отделяется от агрегата и остается в коллоидной суспензии. В присутствии соли коллоидные частицы тотчас же адсорбируются оксидом алюминия, находящимся в суспендированном состоянии. В растворе остается только лишь растворимый кремнезем. Однако в чистой воде, при отсутствии коагулирующего воздействия соли, коагуляция протекает менее полно. Как только оксид алюминия переносится на поверхность коллоидных частиц кремнезема, а кремнезем в свою очередь на поверхность оксида алюминия, то обе такие поверхности становятся в равной мере отрицательно заряженными и, следовательно, не имеют никакой дальнейшей тенденции к процессу взаимной флокуляции.

Растворимость аморфного кремнезема составляла 0,0082 % в превосходном соответствии с данными других авторов (см. рис. 1.4), но в присутствии 0,000004—0,000010 % оксида алюминия, который адсорбировался на кремнеземе, растворимость последнего понижалась примерно до $0,0067 \pm 0,0002$ %. Действие растворимого кремнезема на растворимость оксида алюминия было незначительным, поскольку сам оксид алюминия растворялся только до 0,000006—0,000030 %, причем некоторая часть его могла быть в коллоидной форме.

Сходное заключение было сделано при исследовании гетерокоагуляции коллоидных дисперсий смесей оксидов [248]. В том случае, когда два оксида, имеющие различные изоэлектрические точки, смешиваются при pH, среднем из значений таких изоэлектрических точек, то происходит мгновенная коагуляция оксидов. Но если такой коагулят повторно подвергается процессу старения, диспергируется и вновь коагулирует, то время повторной коагуляции будет возрастать до тех пор, пока в конце концов рассматриваемая смесь не образует стабильную дисперсию. Подобное поведение объясняется взаимным переносом оксидов

вплоть до такого состояния, когда поверхности всех частиц станут сходными и несущими одинаковый заряд.

Вследствие большого разнообразия экспериментальных условий результаты различных исследователей трудно поддаются сравнению и обобщению. Таким образом, все, что можно сделать,— это просто сравнить индивидуальные наблюдения.

Гото [249] обнаружил, что влияние иона алюминия оптимально при pH 8—9. Если к раствору с первоначальным содержанием $\text{Si}(\text{OH})_4$, равным 0,0035 %, добавлялся ион алюминия в виде хлорида или сульфата, то величина pH возрастила до 8—9. Добавление 0,0020 % Al снижало концентрацию растворимого кремнезема до 0,0015 %, добавление 0,0050 % Al—до 0,0005 %, а введение 0,0100 % Al уменьшало концентрацию кремнезема приблизительно до 0,0003 %. Когда на каждую молекулу осажденного кремнезема приходится один атом Al, то молярные концентрации SiO_2 и Al, остающихся в растворе, по-видимому, можно приблизительно выразить следующим образом:

$$M_{\text{SiO}_2} M_{\text{Al}} = (0,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$$

Коллоидный кремнезем может существовать в воде в концентрации гораздо ниже равновесной растворимости аморфного кремнезема, особенно при низких значениях pH. Гото нашел, что добавление 0,0001 % Al в виде соли к раствору, содержащему 0,0040 % кремнезема, присутствующего в виде коллоидных частиц, вызывало коагуляцию 90 % всего кремнезема, но в узком интервале значений pH (4,1—4,7). Фактически примесь алюминия не оказывала действия при более высоких или более низких значениях pH, вероятно потому, что ниже pH 4,1 отрицательный заряд на кремнеземе становится исчезающе малым, а выше pH 4,7 этот заряд слишком велик, чтобы нейтрализоваться небольшим количеством ионов алюминия. Подобным же образом было найдено [250a], что ион Al^{3+} осаждает коллоидный кремнезем только при pH 4—5. Для осаждения 40 частей SiO_2 требуется всего 1 часть Al^{3+} . С другой стороны, Al^{3+} осаждает растворимый кремнезем при pH 5—11. Однако в этом случае на одну часть SiO_2 требуется по крайней мере четыре части Al.

Из большого числа экспериментальных наблюдений стало очевидным, что система оксид алюминия—кремнезем очень сложна. При правильных условиях опыта оксид алюминия может удалять кремнезем из раствора вплоть до очень низкого уровня концентраций, однако имеются практические трудности при достижении таких условий.

Хуанг [250б] провел детальное исследование удаления кремнезема из разбавленного водного раствора посредством адсорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Он дал объяснение наблюдавшим изотермам

адсорбции и кинетическим кривым. При подходящих условиях концентрация растворимого кремнезема понижалась до значений $(2—4) \cdot 10^{-4}$ М, или до 0,0012—0,0024 % SiO_2 .

Вероятно, по такой причине известь и оксид магния находят широкое применение для удаления кремнезема из воды. Они вызывают флокуляцию коллоидного кремнезема вместе с другими супензованными или осажденными веществами, связывают и адсорбируют растворимый кремнезем. Согласно Шемякиной [251], приготовленный из магнезита гранулированный оксид магния лучше всего адсорбировал кремнезем при pH 8,5—9. Вода, предварительно обработанная известью для снижения содержания кремнезема до 0,0002—0,0004 %, пропускалась через фильтрующий слой адсорбента толщиной 1 м. Вначале содержание кремнезема понижалось до 0,00005 %, а затем, после того как слой адсорбента поглощал до 9 масс. % кремнезема, его содержание увеличивалось до 0,00015 %. Однако линейная скорость потока составляла только 6 м/ч. Чугунова и Шемякина [252] сообщили, что уровень концентрации кремнезема достигал 0,00003 %, но подчеркивали необходимость удаления в последующем некоторого количества магния из воды ионным обменом. Другие исследования с применением магнезии в качестве осадителя кремнезема или адсорбента описаны в работах [253—256].

Деминерализация бойлерной воды с помощью соединений кальция при оптимальных условиях может понизить уровень содержания кремнезема до 0,00004 % [257]. Этот процесс включает предварительное нагревание воды до 80°C, добавление известия, фильтрование, насыщение углекислотой до pH не ниже 9 и повторное фильтрование. Регенерированный CaCO_3 является химически чистым. Природа осадков, накапливающихся на лопатках турбин, и их влияние на эффективность работы обсуждались Котом и Лобановым [258].

На некоторых силовых установках низкого давления (14,0 кг/см²) при содержании кремнезема в воде до 0,0060 % вода может подаваться непосредственно в бойлер и проходить обработку *in situ* с помощью триполифосфата натрия, NaOH , сульфита натрия и Na_2SO_4 (0,0400 %) для поддержания pH в интервале 10,5—10,8 [259].

Удаление ионным обменом

Процессы осаждения используются лишь как первый этап понижения концентрации кремнезема до нескольких десятитысячных долей процента в питательной воде для котлов высокого давления тепловых электростанций. После этого должны применяться ионообменники для удаления кремнезема из воды до

уровня менее 0,0001 %. В прямоточных паровых котлах, работающих при сверхкритическом давлении ($225 \text{ кг}/\text{см}^2$) и соответствующей температуре, когда мономер Si(OH)_4 становится полностью летучим, содержание кремнезема в воде должно поддерживаться ниже 0,000001 %. Количество кремнезема, механически переносимого потоком, пропорционально концентрации кремнезема в бойлерной воде и изменяется в зависимости от давления водяного пара [260].

В обзоре [261] описана комбинация процессов, используемых для удаления кремнезема из воды. При низкотемпературном процессе (21°C) с применением доломитовой извести (32 % MgO) концентрация кремнезема снижается до 0,0002—0,0003 %. При горячем процессе (свыше 49°C) расход извести сокращается вдвое. Наиболее эффективным в горячем процессе является активированный MgO , необходимая концентрация которого составляет только 0,0012 %, что достаточно для снижения содержания кремнезема от 0,0005 до 0,0003 %. Дальнейшее уменьшение концентрации кремнезема достигается ионным обменом с использованием сильноосновной смолы. Согласно Стес-карту [262], основная часть кремнезема может быть удалена адсорбцией на гидроксидах железа Fe(OH)_3 , а оставшееся количество снижается до уровня 0,00003 % ионным обменом на сильноосновной смоле.

При достаточно простых условиях процесса обработка известью или магнезией приводит к снижению содержания кремнезема в воде до 0,0003 %. Если же используется более сложный процесс, то можно уменьшить содержание кремнезема до 0,00005 % и ниже. На конечном этапе очистки ионообменными смолами оказывается невыгодным применять более эффективные и более сложные методы предварительной обработки, их можно заменить более простыми методами очистки. Ионообменные смолы сильноосновного типа адсорбируют только растворимый кремнезем в виде силикат-ионов, но были также разработаны специальные крупнопористые смолы, позволяющие адсорбировать и коллоидную форму кремнезема [263]. Коллоидный кремнезем десорбируется из такой смолы кислотой, а смола регенерируется с помощью щелочи. Согласно Рябинину, Новоселову и Лазаревой [264], после того как с помощью сильноосновной ионообменной смолы кремнезем удалялся из воды до низкой концентрации, дальнейшее снижение содержания кремнезема достигалось пропусканием воды через макропористый алюминий, наполненный гидроксидом циркония. Совершенно иной тип ионообменной смолы представляет катехин-формальдегидный полимер, в котором две фенольные группы в *ortho*-положении могут сильно адсорбировать кремнезем за счет образования хелатов [265].

Удаление коллоидного кремнезема флокуляцией с применением катионообменных органических полимеров рассматривается как другой аспект обработки воды. Химия процесса флокуляции излагается в гл. 4.

Осаждение кремнезема из воды

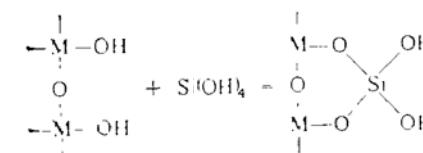
Осаждение мономерной формы кремнезема сильно отличается по своему механизму от осаждения коллоидных частиц. При осаждении мономерный кремнезем образует непроницаемую, похожую на стекло пленку, тогда как коллоидные частицы образуют пористую пленку, как правило, белого цвета, непрозрачную после высыхания. В промежуточной области, когда размер частиц составляет около 50 \AA , т. е. приближается к молекулярным размерам, покровный слой будет чистым, а поры в плотно упакованной массе частиц настолько малы, что в них могут проникать лишь небольшие по своему размеру молекулы воды или некоторые ионы. Эта пограничная зона еще мало изучена.

Из пересыщенного водного раствора может происходить молекулярное осаждение кремнезема. Пересыщение вызывается в основном одним из следующих процессов:

- концентрированием недостаточно насыщенного раствора путем испарения воды;
- охлаждением горячего насыщенного водного раствора;
- понижением pH до 10,7 и ниже в водном растворе растворимого силиката;
- образованием Si(OH)_4 в воде посредством гидролиза какого-либо мономерного соединения кремния, как, например, сложного эфира Si(OR)_4 , гидрида SiH_4 , сульфида SiS_2 , галогенида SiCl_4 или даже тонкодисперсного кремния.

Мономерный кремнезем выпадает из пересыщенного раствора тремя возможными путями:

1. *Отложение на поверхности твердого тела.* Мономер Si(OH)_4 конденсируется на любой уже имеющейся твердой поверхности, несущей OH -группы, с которыми мономер может взаимодействовать. Ими могут быть SiOH -группы или любые поверхностьные группы $\text{M}-\text{OH}$, где M — металл, способный образовывать силикат при соответствующем значении pH . Подобная свежеобразованная поверхность покрывается слоем по схеме



Дальнейшее наращивание пленки происходит за счет процесса осаждения кремнезема на кремнеземе.

2. Образование в суспензии коллоидных частиц кремнезема. В том случае, когда поверхность твердого тела недостаточно восприимчива, чтобы быстро прореагировать с кремнеземом, и в случае, когда концентрация Si(OH)_4 в растворе превышает 0,02–0,03 % (в зависимости от pH), происходит полимеризация мономера. Вначале процесс идет с образованием низкомолекулярных полимеров, таких, как циклический тетramer, затем происходит дальнейшая конденсация подобных тетрамеров с образованием уже небольших по размеру пространственных трехмерных полимерных образований, представляющих собой коллоидные частицы.

3. Биогенное осаждение аморфного кремнезема. Живые организмы могут удалять кремнезем по еще неизвестным механизмам из чрезвычайно разбавленных растворов и осаждать его в твердом состоянии внутри себя в виде точно контролируемых структур, состоящих из сложных, запутанных узоров, идеально повторяющихся почти до молекулярных размеров (см. гл. 7).

Механизм молекулярного осаждения SiO_2 из раствора мономера Si(OH)_4 , очевидно, противоположен механизму растворения твердого кремнезема. Он включает в себя реакцию конденсации, катализируемую гидроксил-ионами и ускоряемую присутствием солей. Следовательно, процесс происходит главным образом в области $\text{pH} > 7$ (поскольку он катализируется гидроксил-ионом), но, очевидно, не выше pH 11 (когда кремнезем растворяется с образованием силикат-иона). В горячем растворе осаждение происходит быстрее, а конденсация и дегидратация кремнезема протекают более полно.

В том случае, когда кремнезем осаждается в виде мономолекулярного слоя, получаемый осадок непорист и, вероятно, не проницаем, подобно кварцевому стеклу. Например, пленка толщиной всего лишь 20–30 Å, осажденная на поверхности никелевого порошка, предотвращает металл от растворения в кислоте. Однако следует подчеркнуть, что для получения подобной пленки требуется создание специальных условий. Так, степень пересыщения, с одной стороны, должна быть достаточной для того, чтобы осаждение происходило, но, с другой стороны, не должна быть слишком высокой, чтобы не вызывать образования коллоидных частиц или не снизить эффективность процесса [266].

Осаждение коллоидного кремнезема происходит другим путем. В данном случае осаждение на твердых поверхностях осуществляется посредством либо одного, либо одновременно двух следующих процессов:

1. Чередованием смачивания и высушивания разбавленного золя можно вызывать образование адгезионного покрытия. Как

только частицы высыхают на поверхности, они становятся необратимо связанными. Так можно наращивать прочные пленки, особенно если каждый дополнительный слой кремнезема имеет толщину всего лишь в несколько частиц. Именно таким путем происходит отложение большей части кремнистых осадков на уровне *поверхности воды* на стенках горячих источников.

2. На поверхности твердого тела может происходить отложение коллоидных частиц, если величина pH и содержание соли близки к соответствующим значениям, вызывающим процесс коагуляции или осаждения. Осаджение происходит в том случае, когда коллоидные частицы сталкиваются и взаимодействуют с поверхностью твердого кремнезема. Концентрация коллоидных частиц не должна быть высокой, ибо в противном случае концентрированный золь быстро коагулировал бы и превращался в гель и никакого покрытия не получалось. Это отчасти напоминает молекулярное осаждение для случая, когда концентрация кремнезема в растворе не слишком высока и, следовательно, чаще происходит столкновение и слипание частиц не друг с другом, а с твердой поверхностью.

Осаджение коллоидных частиц значительно ускоряется, а отложения становятся гораздо более плотными и прочными, когда наряду с коллоидными частицами осаждается растворимый кремнезем. В некоторых видах горячих источников вода содержит растворимый кремнезем, находящийся в равновесии с коллоидным кремнеземом и какими-либо растворимыми солями. При охлаждении такого раствора на твердых поверхностях осаждаются коллоидные частицы. Одновременно охлажденный раствор становится пересыщенным по отношению к растворимому кремнезему, который затем отлагается на слое уже осажденных коллоидных частиц, связывая их вместе.

Большая часть отложений кремнезема, по всей вероятности, наращивается именно таким путем. Отложения могут быть адгезионно очень прочными, но, однако, они микропористы, поскольку обычно отсутствует достаточное количество молекулярного или растворимого кремнезема, необходимого для заполнения пор между коллоидными частицами. В природе время от времени, вероятно, имеет место почти любое воображаемое сочетание условий. Молекулярный кремнезем может в дальнейшем осаждаться до тех пор, пока кремнистое отложение не станет полностью непроницаемым. Подобный эффект наблюдается в некоторых видах опалов и на стенах жеодов.

В лабораторных условиях высушенный на воздухе золь кремнезема, состоящий из частиц размером 1,5–2,0 нм, образует на твердой поверхности стекловидный прозрачный слой геля. Размер пор такого геля слишком мал, чтобы в них могли войти молекулы азота, и поэтому удельная поверхность, определенная

по адсорбционному методу БЭТ, будет очень низкой. Если же вначале частицы золя выращиваются до размера 3—4 нм, а затем высушиваются таким же способом, то получается схожий по внешнему виду слой стекловидного прозрачного геля, который имеет удельную поверхность 800—900 м²/г (по методу БЭТ). Однако слой геля, приготовленный по первому способу, является пористым по отношению к небольшим молекулам воды, и поэтому такой гель не равнозначен кварцевому стеклу.

С другой стороны, образующийся при молекулярном осаждении твердый кремнезем почти совсем не содержит адсорбированную воду (или содержит очень мало) и имеет небольшое количество силанольных групп в объеме образца. Такой кремнезем очень схож с кварцевым стеклом, или «плавленым кварцем», как его еще часто, правда ошибочно, называют.

Скорость осаждения мономерного кремнезема

Следует с самого начала подчеркнуть, что независимо от материала подложки, на которой осаждается мономерный кремнезем, после того как завершена адсорбция мономолекулярного слоя кремнезема, дальнейшее отложение всегда происходит на уже сформировавшейся кремнеземной поверхности. Следовательно, очевидно, что с самого начала подложка должна быть восприимчива к осаждению мономерного кремнезема при значениях pH 8—10, когда процесс осаждения становится возможным. Ясно, что гидрофобные поверхности не восприимчивы к осаждению мономерного кремнезема и их следует превратить в гидрофильные за счет адсорбции поверхности-активного вещества катионного типа или соответствующего полимера или каким-либо иным способом. Отрицательно заряженные поверхности (например, ионообменных пленок анионного типа, карбоксиметилцеллюлозы или полимеров, имеющих окисленную — карбоксилированную — поверхность) не восприимчивы к осаждению. Однако с помощью хорошо известных методов, применяемых для подготовки поверхностей к осаждению металлов, например обработкой раствором дихлорида олова, могут быть приготовлены поверхности, восприимчивые к осаждению кремнезема. Можно также применить обработку протравами — многоосновными солями металлов, например железа или алюминия, которые, как известно, изменяют заряд отрицательно заряженных поверхностей на противоположный (положительный).

Нейтральные гидрофильные поверхности, такие, как поверхность целлюлозы, недостаточно восприимчивы к осаждению мономерного кремнезема, но, однако, обработка стандартными неорганическими протравами приводит к образованию требуемых

свойств поверхности. Все нерастворимые оксиды металлов и силикаты, включая большинство огнеупорных материалов и стекол, по-видимому, будут восприимчивы к мономерному кремнезему после удаления следов органических жирных кислот, постоянно загрязняющих их поверхности. Как только подобная восприимчивая поверхность погружается в пересыщенный раствор кремнезема, на ней сразу же адсорбируется монослой кремнезема, вероятно в виде силикат-ионов.

Очевидно, что мономерный кремнезем будет осаждаться из пересыщенного раствора на твердую поверхность со скоростью, которая возрастает с повышением степени пересыщения. Так как реакция конденсации катализируется гидроксил-ионами, то осаждение всегда происходит при pH > 8 и ускоряется с возрастанием pH. Присутствие электролита, такого, как хлорид натрия, несомненно, также будет влиять на процесс осаждения. По мере растворения электролита (по отмеченным выше причинам) скорость осаждения будет возрастать.

С другой стороны, имеются верхние пределы указанных факторов, накладывающие практические ограничения на скорость осаждения при заданном типе подложки. Если концентрация мономерного кремнезема слишком высока, то он будет самопротивительно полимеризоваться, образуя частицы или зародыши, на которых мономерный кремнезем будет также осаждаться. Поскольку эти зародышевые частицы имеют очень высокое значение удельной поверхности, то вследствие их образования основная часть растворимого кремнезема будет осаждаться не только на подложке, но и на таких коллоидных частицах.

Показатель концентрации водородных ионов pH не должен превышать ~ 11, ибо в таком случае весь кремнезем перейдет в состояние растворимого силиката. Но pH не должен быть и ниже 8, так как в противном случае скорость осаждения будет малой. Также, если концентрация электролита слишком высока, например 0,2 н., адсорбированные гидратированные ионы металлов будут удерживаться в осажденном кремнеземе. При их удалении в растворе с низким pH в нем образуются микропоры; 0,2 н. растворы солей натрия ускоряют этот процесс.

Хотя предполагают, что монокремневая кислота Si(OH)₄ представляет собой именно то вещество, которое в действительности осаждается, для осаждения можно использовать и «активный кремнезем» в форме поликремневых кислот с низкой молекулярной массой (включая чрезвычайно небольшие по размеру коллоидные частицы). Подобные небольшие частицы в высокой степени растворимы и находятся в состоянии равновесия с концентрированным раствором Si(OH)₄, который сильно пересыщен по отношению к частицам больших размеров или к плоским поверхностям.

Осаждение непроницаемой кремнеземной пленки на большом числе различных твердых поверхностей было детально описано Айлером [266].

Будем считать активным кремнеземом такой, который полностью деполимеризуется до растворимого силиката в течение 100 мин при 30°C в избытке 10⁻² н. NaOH при pH 12. Этот кремнезем получается, если разбавленный раствор силиката натрия (3,25 SiO₂ : 1,0 Na₂O) денонизируется при комнатной температуре. Помимо мономерного кремнезема он также содержит и частицы размером до 10—20 Å.

Скорость добавления активного кремнезема к раствору, из которого ведется осаждение, предпочтительно, но не обязательно, выбирать достаточно медленной, с тем чтобы весь кремнезем осаждался на подложке, но не образовывались коллоидные частицы. О протекании процесса можно судить по выходу осажденного на подложке кремнезема. Однако при нанесении слоя кремнезема на крупнозернистые порошки или на другие подложки с относительно небольшой поверхностью подобный выход кремнезема не столь важен, пока образовавшиеся коллоидные частицы могут быть отделены от подложки.

В качестве примера рассмотрим следующие экспериментальные данные. 400 г измельченной в порошок ферромагнитной никелевой стружки, очищенной с помощью экстракции в хлороформе и в спиртовом растворе щелочи, было суспендировано в 4124 г H₂O, содержащей 71 г Na₂SO₄ и силикат натрия, эквивалентный по массе 120 г SiO₂ и 37,5 Na₂O, и вся смесь нагревалась до 95°C. Через 3,5 ч к хорошо перемешанной смеси добавляли 0,67 н. H₂SO₄, при этом pH смеси понижался от 11,0 до 9,87. Металлический порошок оказался покрытым сплошной пленкой кремнезема и содержащим 8,13 % SiO₂, что соответствовало выходу по кремнезему, равному 26 %. При спрессовывании обработанного металлического порошка в бруск под давлением 4920 кг/см² его электрическое сопротивление составило свыше 30 МОм по сравнению с 30 Ом для такого же бруска из чистого металла. К тому же покрытый кремнеземной пленкой металлический порошок оказался гораздо более стойким по отношению к действию азотной кислоты.

Другой способ покрытия металла заключается в погружении подложки в раствор, содержащий некоторое количество силиката, с добавлением затем к раствору одновременно силиката натрия и кислоты, так чтобы поддерживать pH ~ 10. Когда никелевая стружка покрывалась пленкой этим способом, то выход по кремнезему составил 80 %. Измерение такой пленки показало, что толщина слоя равнялась приблизительно 60 Å.

Удобный источник активного кремнезема представляет собой 3 %-ный раствор кремневой кислоты, полученный пропуска-

нием раствора силиката натрия через колонку с ионообменной смолой сульфокислотного типа с такой скоростью потока, чтобы вытекающий раствор имел pH < 4.

Другими материалами с покрытиями, нанесенными подобным способом, были глины, асBESTовые волокна, алюминиевый пигмент в виде чешуек, порошок железа и пигмент из диоксида титана. Они показали десятикратное улучшение фотостойкости при использовании в качестве наполнителей в органических полимерах. В результате применения протрав индивидуальные волокна хлопковых и нейлоновых тканей покрывались кремнеземом, количества которого превышало 5 масс. %.

Максимальная скорость, с которой активный кремнезем может добавляться к системе без образования коллоидного кремнезема, выражается соотношением

$$S = \frac{A}{200} \cdot 2^n$$

$$n = (T - 90)/10;$$

S — количество добавляемого SiO₂, г/(ч·г подложки);

A — удельная поверхность подложки, м²/г;

T — температура, °C.

Таким образом, при 90°C кремнезем может добавляться со скоростью 5 г на 1000 м²/ч. При экстраполяции к 30°C эта скорость составила бы только 0,08 г на 1000 м²/ч.

С целью увеличения размера частиц при осаждении кремнезема на коллоидных кремнеземных зародышах была установлена максимальная скорость добавления кремнезема, при которой не происходит образования новых зародышей (молекулярная масса добавляемого кремнезема не превышала 90 000) [267]. Расчет по формуле показывает, что она равна 5,0 г кремнезема на 1000 м²/ч. В данном случае в системе отсутствовала какая-либо соль натрия, и, следовательно, максимальная скорость составила только половину от той величины, которую можно было бы достичь в присутствии соли натрия.

Чтобы определить более точно максимальную скорость осаждения при обычной температуре, Айлер выполнил следующий эксперимент. К 1 л раствора, содержащего 0,035 % мономерного кремнезема при pH 9 и 22°C, добавляли небольшое количество концентрированного золя кремнезема с размером частиц 8 нм (удельная поверхность 350 м²/г), чтобы в конце концов получить концентрацию коллоидного кремнезема 3,0 г/л. С самого начала в течение 12 ч прослеживалось понижение содержания мономерного кремнезема в растворе. За первые 12 мин концентрация мономера упала от 0,035 до 0,025 %, и скорость, соответствующая понижению концентрации, равнялась 0,05 % SiO₂/ч. На общей поверхности 1050 м² при этом осадилось 0,50 г кремнезема.

Следовательно, максимальная скорость осаждения оказалась равной приблизительно 0,5 г SiO₂ на 1000 м²/ч.

При отсутствии коллоидных зародышей содержание мономера в растворе в течение 2 ч уменьшилось только от 0,035 до 0,032 %. Это указывало на слабое протекание самопроизвольного процесса образования зародышей. Равновесная растворимость кремнезема в системе равнялась примерно 0,01 %, поэтому средняя величина пересыщения составила около 0,02 %, а общий уровень содержания кремнезема в 3 раза превышал уровень насыщения.

В том случае, когда пересыщение составляло только 0,005 %, т. е. было 1,5-кратным, скорость осаждения была равна 33 мг/ч, или 0,03 г на 1000 м²/ч. Эта скорость ниже максимальной из-за того, что даже и при двухкратном насыщении отсутствовал сколько-нибудь заметный самопроизвольный процесс образования зародышей. Следовательно, определяемая экспериментально максимальная скорость осаждения находится в интервале 0,03—0,5 г SiO₂ на 1000 м²/ч, а скорость, подсчитанная из вышеприведенной формулы, равна 0,15 г SiO₂ на 1000 м²/ч.

Максимальная скорость осаждения может быть выражена толщиной покрытия, образовавшегося за 1 ч. Толщина пленки для 1 г осажденного кремнезема в расчете на 1000 м²/ч при плотности SiO₂ 2,2 г/см³ равна 0,45 нм/ч (4,5 Å/ч). Таким образом, максимальная скорость осаждения при 90°C составляет 4,5 Å/ч, а при комнатной температуре приблизительно 0,7 Å/ч, или же 1 мм SiO₂ за 1600 лет.

Используя простое нагревание, Бэретт и др. [268] нанесли кремнеземное покрытие на коллоидные частицы оксида тория. 5—10 %-ный золь деионизированного оксида тория вначале добавляли при энергичном перемешивании к 1—2 %-ному кислому золю «активного» кремнезема. Это обеспечивало нанесение монослоя кремнезема на частицы оксида тория. Затем с целью стабилизации активного кремнезема и превращения его в очень небольшие по размеру коллоидные частицы резко повышали pH смеси (до 10). Вследствие того что частицы оксида тория, покрытые слоем кремнезема, по своему диаметру превышали 50 нм, меньшие по размеру частицы «активного» кремнезема растворялись, и этот кремнезем осаждался на оксиде тория. Для получения эффективного покрытия в виде плотного кремнеземного слоя процесс завершали автоклавной обработкой смеси золей при 250°C.

Кремнеземное покрытие можно также получать в результате гидролиза растворимого силиката с высоким отношением SiO₂ : Na₂O при повышенных температурах. Так, например, когда силикат натрия с отношением 3,25 SiO₂ : 1 Na₂O разбавляется из коммерческого раствора с типичной концентрацией (примерно

28,4 % SiO₂ и 8,7 % Na₂O) до содержания 2 % SiO₂ и 0,61 % Na₂O, то концентрация щелочи оказывается недостаточной, чтобы предохранить хотя бы некоторую часть растворимого кремнезема от полимеризации. При нагревании такого разбавленного раствора до 80—100°C почти 20 % кремнезема осаждается на какой-либо подходящей поверхности или в противном случае формируются коллоидные частицы. Согласно Азаряну [269a], при получении этим способом тонких покрытий на порошках из бронзы и других металлов, например меди или алюминия, особенно благоприятно сказывается присутствие в растворе ацетата натрия. Как будет обсуждено в следующей главе, полисиликат лития, по-видимому, осаждает коллоидный кремнезем.

Следовало бы упомянуть, что оксид алюминия может также соосаждаться с кремнеземом на кремнеземной матрице в виде алюмосиликат-ионов. Александр [269b] запатентовал процесс покрытия частиц размером до 5 мкм, включая пигментные частицы из диоксида титана, пленкой толщиной 3—50 нм и состоящей из SiO₂ и Al₂O₃, соосажденных из смеси растворов силиката натрия и алюмината натрия. Ионы AlO₄⁻ существуют с ионами Na⁺ и могут вступать в реакцию ионного обмена с такой пленкой. Подобная пленка гораздо менее растворима в воде, чем пленка из чистого кремнезема. Позднее Фосс [269b] запатентовал очень схожий процесс с необязательным предварительным наложением грунтового слоя из «губчатого» оксида алюминия на поверхность диоксида титана.

Окремнение биогенных материалов

Наши познания о жизненных формах в далеком прошлом основаны на изучении образцов, сохранившихся в виде кремнеземных псевдоморфоз. Наиболее известными из них являются окаменелые деревья. Но еще более фундаментально важным представляются открытые Баргхорном и Шопфом [270] превратившиеся в окаменелость микроорганизмы, возраст которых достигает 3 миллиардов лет. Эти микроорганизмы были, очевидно, покрыты слоем аморфного кремнезема, затем позднее пропитаны и окружены со всех сторон таким же кремнеземом, который еще позднее превратился в очень тонкозернистый черный шерп (субмикроскопический кварц), сохранивший форму нитеподобных водорослей и похожих на бактерии организмы. Отмечается, что в них все еще присутствуют небольшие количества органических веществ.

Наиболее совершенные репродукции органических форм получаются с помощью кремнезема, представляющего собой один из тех минералов, которые способны переноситься в водных

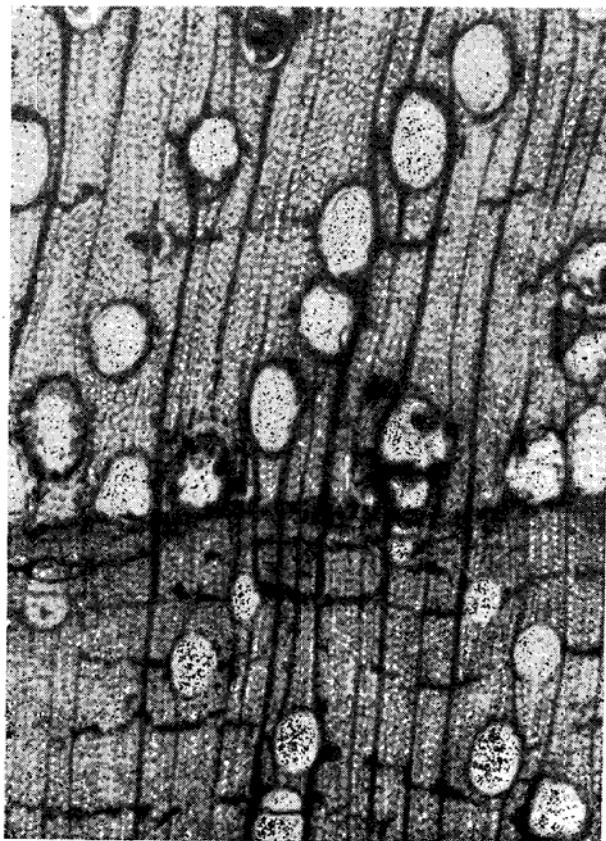


Рис. 1.16. Микрофотография поперечного сечения окремненного дерева *Pterosaguoxyton Knowlton*. Увеличение 65Х.

Печатается по разрешению Элизабет Вилер (Колледж штата Северная Каролина), Е. С. Баргхорна (Гарвардский университет) и Ричарда Скотта (Департамент геологических изысканий США).

растворах и осаждаться в аморфном состоянии. Все другие минералы осаждаются в виде кристаллов, превышающих в большинстве случаев по размерам мельчайшие структурные элементы организма. Даже после того, как аморфный кремнезем кристаллизовался *in situ* в шерт, кристаллы последнего оставались настолько малыми, что даже сохранили субмикроскопические структуры, различаемые лишь с помощью электронного микроскопа.

В качестве примера на рис. 1.16 [271] представлена необычайно точно сохранившаяся первозданная структура ткани растения.

Природный процесс, посредством которого органический материал настолько совершенно воспроизведется в виде кремне-

земной псевдоморфозы, еще не понят и не воспроизведен в лабораторных условиях. Можно представить, что гель кремнезема образуется внутри обычно заполненных водой пространств в тканях растений, однако процесс последующего замещения органического вещества новыми порциями кремнезема был бы затруднителен. Без сомнения, в природе такой процесс протекает чрезвычайно медленно. Первую стадию подобных превращений можно наблюдать, помещая образцы дерева, например, в горячие минеральные источники, богатые кремнеземом, такие, например, как источники в Йеллоустонском национальном Парке (США), содержащие до 0,0717 % растворимого кремнезема [272, 273].

Окремнение дерева обычно связывается с присутствием вулканического пепла, представляющего собой богатый источник легкодоступного растворимого кремнезема [274]. Корренс [275] подтвердил, что кремнезем может осаждаться из природных щелочных вод при выделении диоксида углерода в процессе распада дерева. Таким путем кремнезем должен осаждаться сразу же на поверхности органического материала, и, по мере того как органическая часть удаляется при растворении, она должна замещаться кремнеземом. Предполагается, что первоначально образованный слой кремнезема аморфен и порист и раствор проникает через него за счет диффузионных процессов. Поскольку ткани растений содержат мембранны, которые могут быть проницаемы для растворимой кремневой кислоты, но непроницаемы для коллоидных частиц кремнезема, Хеллмерс [276] считает, что окремнение происходит сразу же после того, как растворимый кремнезем выделяется при разложении силикатных минералов, но еще до того, как такой кремнезем может полимеризоваться.

Баргхорн [277] описывает механизм окремнения следующим образом:

«Окремненное дерево, несмотря на геологический возраст, содержит органические остатки, присутствующие в таком количестве, что деминерализованные участки могут внедряться, рассекать и покрывать пятнами окремненное дерево почти так же, как и живые ткани».

Однако в других случаях никакой клетчатки не остается.

«Похоже на то, что окремнение происходило в тот период времени, когда распад обломки древесной клетки прошел еще не полностью и частично сохранились структурные остатки целлюлозы. Таким образом, целлюлозный скелет тканей сохранялся в течение достаточно длительного времени, предохраняя структуру от разрушения перед окремнением. После или же в процессе окремнения оставшаяся клетчатка исчезала из ткани, оставляя после себя модифицированный, но четкий лигниновый остаток».

Следовательно, осаждение минералов, таких, как кремнезем, фиксирует структуру ткани в минеральной форме, сохраняя в большой степени биологические элементы.

Как подчеркивал Корренс [275], выделение в свободном состоянии кислых веществ, например диоксида углерода, при распаде растительного материала также может приводить к образованию кремнезема, отличающегося по типу от кремнезема, внедренного в исходной матрице. Следовало бы ожидать, что целлюлоза будет распадаться в процессе гидролиза и окисления с гораздо большей скоростью, чем лигнин, вследствие известных различий в химической устойчивости этих веществ. Таким образом, похоже, что целлюлоза замещается кремнеземом еще до его воздействия на лигнин.

Конечная стадия образования свободного от органических веществ плотного окаменелого растения включает в себя окончательное заполнение пор первоначального пористого кремнеземного отложения и постепенное превращение части или всего образца в кристаллический кремнезем. Вследствие того, что различные типы органического вещества могут быть замещены разновидностями кремнезема, окончательная стадия кристаллизации может протекать в разных вариантах, и образовавшаяся псевдоморфоза будет видна, даже когда она содержит некоторые примеси, придающие ей окраску. Как правило, присутствуют соединения железа, и поэтому образующиеся цветовые оттенки делают исходные органические структуры четко различимыми.

Окремнение различных типов биогенных материалов было рассмотрено в обзоре Сивера и Скотта [278]. Обсуждаются возможные механизмы, но авторы полагают, что точно воспроизвести процесс окремнения в лабораторных условиях невозможно из-за требуемого длительного периода времени. Так, самое молодое по возрасту окремненное дерево относится к эпохе плеистоцена. Дело не только в том, насколько быстро осаждается кремнезем, но и в том, как быстро органические вещества внутри частично окремненного дерева распадаются при отсутствии в структуре микроорганизмов. Химический распад должен проходить еще до того, как образовавшиеся пустоты могут быть заполнены последующими кремнеземными отложениями. В этом случае предотвращается осаждение кремнезема в коллоидной форме (за исключением первичного этапа, когда коллоидный кремнезем может проникать в открытые поры), поскольку коллоидные частицы не могут проходить через оболочки древесных клеток. Следовательно, процесс окремнения для большей части образца включает перенос пересыщенного раствора растворимого мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ за счет диффузии через всю структуру. Если этот процесс происходит при обычной температуре, то концентрация кремнезема в растворе вряд ли превысит 0,02 %, а скорость осаждения не будет больше чем 1 мм за 1600 лет. Поскольку скорость диффузии растворимого кремнезема, в том

числе через микропоры, относительно велика, то это значит, что процесс осаждения кремнезема может непрерывно происходить даже в полостях, доступ в которые имеется лишь через очень небольшое число пор. Так может сформироваться плотная, почти непроницаемая масса окремненных структур дерева. Трудно себе представить, как такой процесс мог бы быть ускорен, скажем в тысячу раз, в лабораторных условиях.

Наиболее успешное моделирование процесса с целью получения дубликата окаменевшего дерева было проведено Лео и Баргхорном [279]. Они также представили исторический обзор по данной теме, начиная с попыток алхимика Бэзила Валентайна в 1520 г. Образец дерева кипятился в воде до удаления газов и затем поочередно погружался в отдельные герметизированные сосуды либо с водой, либо с этилортосиликатом при 70°C.

Выдерживание в каждой жидкости продолжалось от нескольких дней до месяца, а поочередные погружения охватывали по времени период до одного года или более. Несколько раз во время погружения образца в этиловый эфир ортокремневой кислоты использовалась вакуумная обработка с целью удаления водяных паров из дерева для дальнейшего проникновения в него эфира. По мере того как этилортосиликат становился вязким или мутным, его заменяли свежей жидкостью. В конце этилортосиликатного цикла образец смачивался 0,004 %-ным раствором HNO_3 , чтобы гидролизовать оставшийся сложный эфир *in situ*.

Такой заполненный кремнеземом образец еще содержал все исходные органические вещества, напоминая естественные образцы окаменевших деревьев в молодом геологическом возрасте. После того как органическое вещество было удалено, что подтверждалось отсутствием потемнения фрагмента дерева при погружении его в конц. H_2SO_4 , оказалось, что отложение кремнезема точно воспроизводит исходную органическую структуру. В отличие от предыдущих этот метод дает прочное отчетливое окремнение.

Так как органические вещества могут удаляться из образца путем окисления, то вполне очевидно, что подобное отложение может быть высокопористым. По-видимому, такой образец стал бы идеальной подложкой для дальнейшего осаждения кремнезема, а окраска небольшой примесью железа способствовала тому, что он более правдоподобно бы напоминал внешний вид природного сильно окаменевшего образца.

Дублирование тонкозернистого шерта, содержащего микробиальные организмы, представляется возможным в лабораторных условиях, поскольку для такого образца расстояния, необходимые для диффузионных процессов переноса растворимого кремнезема, весьма малы. Олер и Шопф [280] приготовили образцы из

нитевидной водоросли, которые погружались в массу геля кремнезема и затем подвергались гидротермальной обработке в автоклаве при давлении 2–4 килобар и температуре 150°C в течение 2–4 недель. При этих условиях гель испытывал синерезис до тех пор, пока не становился полностью твердым и не превращался в микрокристаллическое состояние, как это описано Олером [1646].

Скорость осаждения коллоидного кремнезема

При обработке в аппаратах горячих геотермальных рассолов встречаются случаи, когда охлаждающая жидкость осаждает кремнезем на много порядков быстрее по сравнению с осаждением молекулярного кремнезема. Такие отложения коллоидного кремнезема, без всяких исключений, являются гидратированными, и несмотря на высокую твердость, имеют микропористую структуру. В таких случаях правомерно ожидать высоких скоростей наращивания отложений кремнезема, так как осаждаются частицы с молекулярными массами в тысячи единиц и диаметрами в несколько нанометров по сравнению с осаждением частиц мономерного кремнезема, состоящих из одиночных агрегатов SiO_2 . Кроме того, следует ожидать и увеличения пористости отложений, соответствующей промежуткам между коллоидными частицами.

Главное отличие в механизме осаждения состоит в том, что для осаждения коллоидных частиц требуется присутствие потенциального агента коагуляции. Такими агентами обычно являются многозарядные ионы металлов при их небольших концентрациях в растворе. Подобное действие оказывают и одно зарядные ионы, например ионы натрия при концентрации примерно 0,3 н. При отсутствии ионов, вызывающих флокуляцию, в нейтральном или в щелочном растворе и коллоидная частица чистого кремнезема, и кремнеземная поверхность подложки несут отрицательный заряд. Вследствие взаимного отталкивания частицы и подложки скорость соударения будет низкой. Однако в данной области значений pH имеющиеся в растворе ионы металлов частично адсорбируются на кремнеземных поверхностях, в результате чего после столкновения происходит адгезия частицы с подложкой. Для того чтобы такой процесс осаждения коллоидных частиц на поверхности был возможен, концентрация ионов металлов не должна быть слишком высокой, ибо в противном случае может наблюдаться коагуляция коллоидных частиц в суспензии (рис. 1.17).

Вероятно, процесс осаждения коллоидных частиц протекает необычайно быстро в том случае, когда такие частицы имеют диаметр менее 5 нм. Эти частицы находятся в равновесии с мо-

номером в растворе, который пересыщен по отношению к плоской поверхности. Следовательно, как показано на рис. 1.17, поверхность быстро заполняется в результате осаждения кремнезема так, что радиус кривизны поверхностного слоя во много

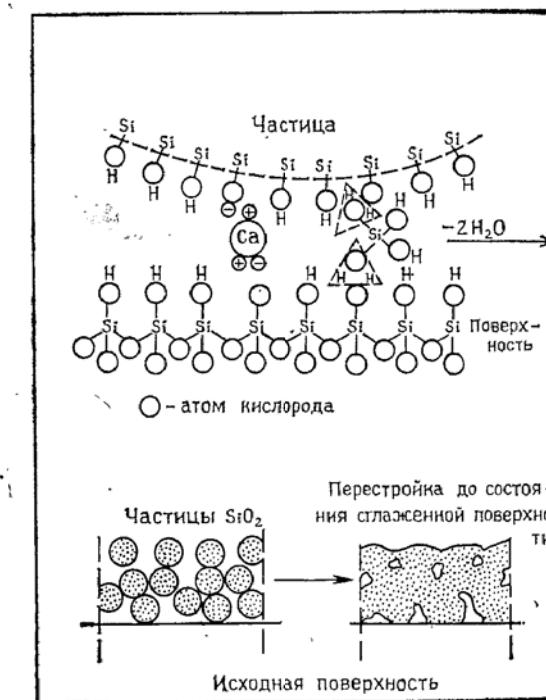


Рис. 1.17. Флокулирующее действие иона кальция, которое сопровождается самопроизвольным эффектом цементирования, вызываемым растворением и повторным осаждением растворимого кремнезема.

раз больше, чем радиус коллоидных частиц. В действительности поверхность имеет тенденцию к заполнению и выравниванию. При быстром осаждении это представляется важным фактором, поскольку небольшие коллоидные частицы в таком случае с гораздо большей вероятностью будут слипаться с поверхностью, чем друг с другом в суспензии.

Далее, присутствие небольших по размеру коллоидных частиц, особенно в горячем золе, который затем охлаждается, обеспечивает высокую степень пересыщения раствора, что вызывает быструю полимеризацию имеющегося мономерного кремнезема в момент контакта между коллоидной частицей и поверхностью (рис. 1.17). Так, скорость осаждения увеличивается

выше того предела, который достигается при инициировании двухзарядными катионами.

Как отмечал Айлер [281], в слабо щелочных растворах для флокуляции частиц размером 4 нм ($700 \text{ м}^2/\text{г}$) требовалась концентрация ионов кальция, равная 100 мМ, тогда как для очень больших по размеру частиц было достаточно всего 10 мМ. Плоскую поверхность можно рассматривать как очень большую частицу с соответствующим огромным радиусом кривизны. Следовательно, когда частицы размером 4 нм находятся рядом с относительно гладкой поверхностью, то будет существовать некоторая промежуточная концентрация ионов кальция, которая промотирует адгезию коллоидных частиц поверхностью, но не будет вызывать их флокуляцию в растворе.

По всей вероятности, осаждение более чем одного монослоя коллоидных частиц, по размеру больших 10 нм, не может быть описано таким механизмом локальной коагуляции. Гораздо более вероятно, что мономерный кремнезем должен был бы осаждаться, вызывая гладкание поверхности. Возможно, что осторожное добавление мономерного кремнезема к золю так, чтобы поддерживать оптимальную степень пересыщения, наряду с тщательным контролем за концентрацией коагулянта могло бы обеспечить непрерывное осаждение без коагуляции золя.

Мидкифф [282, 283] подтвердил важное значение флокулирующих ионов. Он нашел, что охлаждающая вода, содержащая более чем 0,03 % кремнезема, не осаждала чешуйки в том случае, когда ионы кальция были предварительно связаны в растворимые хелаты, однако в присутствии ионов кальция образовывался осадок коллоидного кремнезема, ассоциированный с карбонатом кальция. Более половины кремнезема в растворе при данной концентрации должно быть в виде коллоидных частиц очень малых размеров. Скорость осаждения более чем в 100 раз превышала скорость, с которой происходит осаждение, когда в растворе присутствует лишь один мономерный кремнезем. Вольберг и Бухольц [246] сообщили, что если концентрация кремнезема в растворе превышала примерно 0,024 % (когда следовало бы ожидать, что коллоидный кремнезем будет образовывать центры конденсации), то в присутствии ионов кальция происходило образование чешуйек, т. е. шел процесс флокуляции.

Пробы рассола, взятые из глубокой горячей скважины вблизи озера Солтон-Си (шт. Калифорния, США), очень быстро давали отложения кремнезема при охлаждении проб в трубчатом холодильнике. Концентрация кремнезема в этом растворе была 0,04 % при содержании NaCl до 15 %, а CaCl_2 и KCl — до нескольких процентов. Рассол был слегка кислым, так что отсутствовало взаимодействие кремнезема с ионами кальция. Од-

нако железо, содержание которого было всего лишь 0,2 %, адсорбировалось на кремнеземе при данном значении рН, а также являлось основным компонентом флокулирующих чешуйек. Еще более поразительным оказался тот факт, что в чешуйках обнаруживалось до 20 % меди и до 6 % серебра в виде сульфидов. Кремнеземное отложение было определено как аморфное (при рентгенофазовом анализе) и состояло из гидратированной формы кремнезема, классифицируемой как опал. Но фактически оно являлось микропористым гелем кремнезема, полученным в результате коагулирующего влияния ионов металлов. Так как рассол содержал 0,0001—0,0002 % H_2S , то адсорбированные ионы металлов в конце концов мигрировали по поверхности и становились центрами кристаллизации с образованием тонких сульфидных кристаллов, вкрапленных в кремнезем.

В других системах также было отмечено различие между молекулярно осажденным кремнеземом и кремнеземом, осажденным в виде коллоидных частиц. Так, было показано, что на пигментных частицах диоксида титана кремнезем осаждался либо в виде слоя, образованного из полисиликат-ионов в результате изотермического процесса осаждения, зависящего от величины рН, либо в виде частиц коллоидного кремнезема, осажденных по коагуляционному механизму [284а].

Быстрое осаждение происходит из горячего раствора силиката лития с отношением $2\text{SiO}_2 : 1\text{Li}_2\text{O}$ на восприимчивых к кремнезему поверхностях. Сэмс [284б] описывает характер покрытий, полученных на стекле из растворов с различными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$, а также из раствора, содержащего 12,5 % SiO_2 и нагревенного до 95°C. Матовый белый цвет покрытия, осаждаемого в течение 16 ч, указывает, что оно является пористым и что кремнезем осаждался в виде коллоидных частиц. Даже за короткий промежуток времени (60 с) после промывания и высушивания образца появляется дымчатый голубоватый налет, который показывает, что осаждается главным образом коллоидный, а не мономерный кремнезем. Существенным было то, что подложка погружалась в раствор по мере его нагревания. Высушивание раствора на поверхности подложки не дает адгезионной пленки. Такое поведение силиката лития с отношением 2 : 1 связывается с его необычным свойством становиться нерастворимым и образовывать осадок, вероятно аморфный, при нагревании раствора выше 48°C. Осадок вновь медленно растворяется при охлаждении раствора до комнатной температуры. Однако при 100°C этот осадок, очевидно, не пропорционален количеству нерастворимого кремнезема, возможно коллоидного по своим размерам. Дальнейшее обсуждение образования пленок из коллоидного кремнезема будет рассматриваться в гл. 4.

Методы анализа

При изучении различных аспектов химии кремнезема используются соответствующие методы анализа. Ниже представлен краткий литературный обзор по методам анализа, а также рассмотрены некоторые наиболее типичные и пригодные для исследовательских целей методики.

Атомно-абсорбционный метод

Применение атомно-абсорбционного метода спектрального анализа в наиболее крупных лабораториях явилось прогрессивным этапом в исследовании кремния. Хотя для приобретения аппаратуры требуются значительные капиталовложения, это окупается возможностью определения большого числа элементов и экспрессностью метода: за несколько часов можно выполнить анализ множества проб, приготовленных в виде растворов различных веществ. Как правило, фирмы, выпускающие приборы, могут рекомендовать соответствующие методики для приготовления анализируемых растворов.

Боумен и Уилс [285] предложили некоторые специфические процедуры для кремния. Терасима [286] описал способы растворения твердых образцов и приготовления подходящих для анализа растворов. Согласно Хофтому и Бейнесу [287], минеральные образцы удобно растворять в H_3PO_4 , так как такая процедура устраняет необходимость введения поправки на фон в том случае, когда кремний растворяется после сплавления со щелочью. При определении кремния может возникнуть проблема, связанная с наложением в спектре полос ванадия [288]. Атомно-абсорбционный метод анализа представляется идеальным для определения суммарного содержания кремния.

Химические методы

Большое многообразие химических методов и методик анализа можно найти в монографии Кольтгофа и Элвинга [289]. Они также представили краткое изложение сведений по химии и растворимости кремнезема. В сжатой форме дается методика приготовления растворов для анализа, описываются колориметрические методы, включая интерференционные, с использованием желтой и синей форм кремнемолибденовой кислоты, гравиметрические методы и некоторые специальные методики для биологических материалов.

Беннетт и Рид [290] описали методики, пригодные в первую очередь для силикатных пород, минералов и огнеупорных сили-

катных и алюмосиликатных материалов. Историю развития аналитических методов и три новые разработанные спектрофотометрические методики опубликовал Андерсон [291]. В дополнение к стандартным гравиметрическим и колориметрическим методам Мейтес [292] дает перечисление пригодных химических методов анализа, к которым он отнес способы осаждения силикат-иона в виде соли кобальта с последующим определением методом комплексонометрического титрования и в виде соли азотистого основания, которая затем титруется хлорной кислотой.

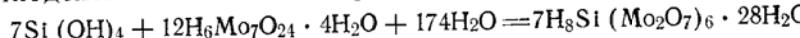
На основании собственных экспериментов Айлер считает, что в дополнение к атомно-абсорбционному методу, позволяющему определить суммарное содержание кремнезема, наиболее полезными являются следующие методы: в области концентраций кремнезема, больших чем 0,1 %, — кислотно-основное титрование кремнезема в виде ионов SiF_6^{2-} , выше 0,0001 % — кремнемолибдатный метод (по желтой форме кислоты), в области 0,00001—0,0001 % — кремнемолибдатный метод (по синей форме кислоты).

Методы с использованием кремнемолибденовой кислоты

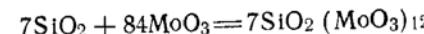
При исследовании поведения растворимого и коллоидного кремнезема обязательной контрольной реакцией является реакция взаимодействия молибденовой кислоты с мономерной кремневой кислотой $Si(OH)_4$, в результате которой образуется желтая кремнемолибденовая кислота. В данной книге не представляется возможным осветить все работы, поскольку литература по данному вопросу слишком обширна. Хронологический перечень работ до 1971 г. опубликован Морозюком [293].

В данном разделе рассматривается химизм указанной реакции и даны некоторые рекомендации по аналитическим методикам. Применение реакции для определения природы поликремневых кислот и коллоидных кремнеземных частиц изложено в гл. 3.

Совершенно очевидно, что непосредственно вступать в реакцию с подкисленным гептамолибдатом аммония, приводящую к образованию желтой формы кремнемолибденовой кислоты, может только мономер $Si(OH)_4$, но не полимерные разновидности кремневой кислоты, поскольку в одной молекуле кремнемолибденовой кислоты содержится только один атом кремния:



или



Так как молекулярная масса молибдата аммония составляет 1235,9, то на 1 г SiO_2 расходуется 35,3 г молибдата аммония.

Поскольку деполимеризация поликремневой кислоты протекает достаточно медленно, то, следовательно, регистрируя степень окрашивания, можно определять мономер в присутствии полимерных форм [294—297].

Хотя эта реакция была открыта в 1898 г. [298] и использовалась в течение многих лет, только в 1952 г. Стрикленд [299] показал, что наблюдаемые при некоторых условиях различия в коэффициенте экстинкции обусловливаются существованием двух α - и β -форм молибденовой кислоты. Вступая в реакцию с кремнеземом, эти формы приводят к образованию желтых кремнемолибденовых кислот, имеющих различные коэффициенты экстинкции и полосы поглощения. β -Форма получается при более низком значении pH и используется в так называемом «желтом» методе. Но если условия не оптимальны, β -форма со временем переходит в α -форму, которая слабее окрашена, но более стабильна. Именно β -форма используется для определения монокремневой кислоты в присутствии полимеров благодаря мгновенному образованию соответствующей кремнемолибденовой кислоты и более интенсивному окрашиванию.

Чтобы исключить трудности, связанные с медленным переходом β -формы в α -форму, было предложено [300] проводить измерения интенсивности окраски при длине волны 335 нм, т. е. когда α - и β -формы имеют одинаковый коэффициент поглощения. Те же авторы изучили кинетику образования кремнемолибденовых кислот в сильно разбавленных растворах молибденовой кислоты (0,0025 M) и пришли к заключению, что скорость реакции пропорциональна как концентрации мономерного кремнезема, так и концентрации молибдат-иона. α -Форма имела постоянное значение оптической плотности в интервале pH 2—4,5. Этиловый спирт даже при pH 5 катализирует процесс образования окраски, особенно при его концентрации примерно 30 объемн. %.

Противоположный результат был получен Андерсоном [301], который сообщил, что при pH 1,5 и длине волны 325 нм α -форма кремнемолибдата имела очень низкий коэффициент экстинкции по сравнению с холостыми опытами, выполнеными с чистой молибденовой кислотой. Поэтому автор использовал длину волны 400 нм. Однако в его методе требуется дополнительная затрата времени для превращения β -формы в α -форму путем нагревания раствора. Это неудобно для изучения процесса полимеризации кремния. Метод полезен в случае точного определения суммарного содержания кремнезема при стандартном отклонении от полученной величины менее 0,5 %.

Кремнемолибдатный метод с использованием β -формы

Этот метод использовался задолго до того, как Стрикленд [299] открыл существование α -формы. Томпсон и Хоултон [302] разработали условия, позволяющие получить β -форму. Позднее Александр [303] использовал эти условия при изучении монокремневой кислоты. Говетт [304] определил необходимые операции при получении β -формы:

а) добавлением NaOH довести pH раствора молибдата аммония до 7,5, для того чтобы получить в растворе только ионы MoO_4^{2-} ;

б) создать концентрацию ионов MoO_4^{2-} в растворе 0,06 M;

в) после реакции с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$ концентрация ионов MoO_4^{2-} в растворе должна еще оставаться равной 0,05 M, т. е. должен использоваться их пятикратный избыток;

г) на один моль MoO_4^{2-} необходимо добавить от 2,7 до 5,0 эквивалентов H_2SO_4 .

Детальная проверка метода [305] показала, что поглощение света раствором возрастало в течение первых 3—4 ч, но затем понижалось по мере образования α -формы. β -Форма была более стабильна в 20—50%-ном растворе этилового спирта.

Рекомендуемая методика

Айлер нашел, что для большинства задач можно приготовлять разбавленный раствор реагента — молибденовой кислоты, который остается стабильным в течение недели. Таким образом, для определения мономерного кремнезема необходимо только добавить порцию такого раствора. Стандартный раствор следует ежедневно проверять.

Реактивы.

1) Добавить 41,1 мл 95,5 %-ной H_2SO_4 к 800 мл воды и разбавить до 1 л (1,5 л.).

2) Растворить 100 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мол. масса 1235,9) в 900 мл H_2O , добавить 47 мл конц. NH_4OH (28 % NH_3) и разбавить до 1 л (0,566 M MoO_4^{2-} и 1,18 н. NH_4^+).

3) К 500 мл H_2O добавить 200 мл раствора (1) и 100 мл раствора (2) (общее количество 800 мл). Полученный раствор при pH $\sim 1,2$ имеет концентрацию: 0,0707 M MoO_4^{2-} , 0,148 NH_4^+ и 0,375 н. SO_4^{2-} .

Выполнение анализа. К 40 мл реакционной смеси (3) добавить не более 10 мл раствора исследуемого кремнезема с содержанием не более 2000 мкг SiO_2 и довести объем до 50 мл. Измерить поглощение света при длине волны 410 нм.

При этом на 1 ион MoO_4^{2-} добавляется 5,3 H^+ -ионов, что на много больше значения, рекомендованного Говеттом. Если в рас-

творе содержится 2000 мкг SiO_2 , то на это количество затрачивается 0,2 миллимоль MoO_4^{2-} . Смесь содержит 40·0,0707, или 2,83 миллимоль MoO_4^{2-} , так что их имеется семикратный избыток.

Данный состав был сравнен с составами других авторов:

	Содержание MoO_4^{2-} , м	Отношение $\text{H}^+ : \text{MoO}_4^{2-}$	Максимальное содержание SiO_2 , мг/50 мл
Айлер	0,0566	5,3	2,0
Александер	0,0227	4,4	1,0
Говетт	0,060	3,3	2,0
Каутский и др. [306]	0,0566	6,5	1,5

Айлер нашел, что при отношении $\text{H}^+ : \text{MoO}_4^{2-}$, равном 5,3, достигался pH 1,2 и мономер Si(OH)_4 полностью реагировал за 2 мин; цвет раствора оставался стабильным в течение 2 ч. При отношении $\text{H}^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ 3,7 и pH 1,5 мономер полностью реагировал за 1 мин, но менее чем через 100 мин раствор начинал обесцвечиваться. При отношении 10,6 и pH 0,8 мономер совершенно не вступал в реакцию в течение 100 мин. По-видимому, скорость реакции пропорциональна концентрации гидроксил-ионов даже при таком низком значении pH.

Вещества, вызывающие фоновые наложения

Ивасаки и Тарутани [307] нашли, что в концентрированных солевых растворах кремнемолибденовый колориметрический метод показывал заниженные значения. (Вероятно, этот метод можно стандартизировать, используя солевой раствор.)

Фторид-ионы, если они присутствуют в растворе до добавления молибденовой кислоты, вызывают фоновые наложения [308]. Их маскировка может быть проведена с помощью ионов Al^{3+} .

Вследствие желтого цвета помехой являются танины, особенно в природных водах, если применяется «желтый» кремнемолибдатный метод. Так, пирокатехиновые танины при содержании 0,00068 % или пирогалловые танины при содержании 0,00027 % имеют желтый цвет, эквивалентный содержанию 0,0001 % мономерного кремнезема. Превращение желтого раствора в синий за счет добавления сульфита при низкой кислотности (pH 2,5) с последующим измерением поглощения света при длине волны 620 нм позволяет избежать подобных осложнений и в то же время исключить помехи, возникающие от фосфат-ионов [309].

Следы трехвалентного железа могут давать вклад в желтый цвет раствора. По этой причине более предпочтительна винная

кислота [310], образующая бесцветный комплекс с железом. При анализе жидких щелочей авторы этой работы добавляли различные количества хлорида натрия или калия. Цвет раствора при этом подавлялся, но зато им удалось поддерживать постоянный уровень содержания соли при нейтрализации щелочных образцов соляной кислотой.

Особенно типичной проблемой являются помехи, вызываемые фосфат-ионами. Так как фосфат-ионы, подобно мономерному кремнезему, образуют желтую фосформолибденовую кислоту при взаимодействии с молибденовой кислотой, то необходимо их устранять. Был предложен ряд методик, позволяющих либо разделять кремнезем и фосфор до проведения анализа, либо селективно превращать желтую кремнемолибденовую кислоту в молибденовую синь в присутствии фосформолибденовой кислоты [311—313]. Данные по возможным методическим приемам были обобщены в работе [314]. Они включают: а) осаждение и удаление фосфата в виде соли кальция; б) регулирование значения pH для того, чтобы желтый цвет давал только мономерный кремнезем; в) разрушение желтого фосфатного комплекса действием лимонной, щавелевой или винной кислот; г) селективное превращение кремнемолибденовой кислоты в молибденовую синь.

Получение молибденовой сини

В том случае, когда концентрация мономерного кремнезема составляет всего лишь несколько десятитысячных процента, поглощение света образовавшимся желтым комплексом будет недостаточным для точных измерений. Если желтый комплекс превращается в молибденовую синь, а применяемый реагент не будет взаимодействовать с избыточным остатком молибденовой кислоты, то за счет значительно большего поглощения чувствительность метода повышается, вероятно, не менее чем в десять раз.

На основании исследования Маллена и Райли [315] наилучшим восстановителем является смесь из метола, сульфита и щавелевой кислоты, которая производит полное восстановление за 90 мин при температуре 20°C; стабильная окраска при этом удерживается в течение 48 ч. По этому методу можно определять мономерный кремнезем при концентрации 0,4 мкг SiO_2 в 20 мл раствора (или 0,000002 %) со стандартным отклонением 1 % и при концентрации до 6 мкг (или 0,00003 %) со стандартным отклонением ~0,3 %. Контроль за возможными побочными наложениями со стороны наиболее распространенных металлов и анионов показал, что значительные помехи вызывают ионы церия, германия, ванадия и фториды. Применение

щавелевой кислоты дает возможность исключить мешающее влияние фосфат-ионов. Этот метод в применении к анализу тканей растений был в дальнейшем развит Фольком и Вейнтраубом [316]. Ткани сначала превращались в золу, а затем сплавлялись с Na_2CO_3 . Растворы реагентов необходимо приготавливать в пластмассовых сосудах.

Реактивы.

1) Раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л; HCl , 60 мл конц. HCl (36 %) на 1 л раствора.

2) Раствор *n*-метиламинофенолсульфата (метола), 20 г/л; раствор Na_2SO_3 , 12 г/л (добавляется при появлении цвета).

3) Щавелевая кислота, 100 г/л.

4) H_2SO_4 , 9 н. раствор (250 мл 95 %-ной H_2SO_4 на 1 л раствора).

5) Восстановительный раствор: 100 мл раствора (2); 60 мл раствора (3); 120 мл раствора (4); 20 мл H_2O . Хранится в охлажденном состоянии.

Выполнение анализа. Разбавить 1—20 мл раствора, содержащего 10—50 мкг SiO_2 , до 20 мл. Добавить 3 мл раствора (1) и выдержать смесь в течение $10 \pm 0,5$ мин при 25°C . Добавить 15 мл восстановительного раствора (5) и разбавить смесь до 50 мл. Через 3 ч провести измерение поглощения света при длине волны 810 нм.

Аналогичный метод описывается в работе [317], однако поглощение измерялось при длине волны 660 нм. В другой модификации метода восстановление проводится в среде хлорной кислоты действием ионов двухвалентного олова и аскорбиновой кислоты [318], которые устраниют фоновые наложения и обеспечивают стабильность цвета раствора. Для анализа воды предпочтительно восстановление сульфит-ионами [309].

Исследование биологических образцов

При анализе биологических материалов вследствие очень низкой концентрации в них кремнезема почти всегда применяется образование молибденовой сини. Для таких задач Бауманом [320] был предложен метод определения следов кремнезема в присутствии железа, фосфора, мышьяка и восстановителей.

Реактивы.

1) Уксусная кислота.

2) Раствор, полученный растворением в воде 17,46 г $\text{NaHSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 23,71 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с последующим разбавлением до 100 мл (2 М по SO_4^{2-}).

3) Молибдат аммония, 10 %-ный раствор.

4) Раствор, полученный добавлением 42 г лимонной кислоты к 20 мл 2 н. HCl с последующим разбавлением до 100 мл.

5) Раствор, полученный добавлением 0,20 г 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты к 100 мл раствора, содержащего 2,4 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 12 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Перед употреблением добавить 0,2 г аскорбиновой кислоты в расчете на 10 мл раствора.

6) Свежеприготовленный KMnO_4 , 0,1 н.

7) Раствор, содержащий 0,5 М K_2CO_3 и 0,5 М Na_2CO_3 .

8) 2 н. HCl , приготовленная перегонкой HCl и ститрованная с раствором (7).

Выполнение анализа. В сосуд вместимостью 25 мл налить 5 мл уксусной кислоты, (10—*y*) мл H_2O и *y* мл исследуемого раствора кремнезема. Добавить 2 мл раствора (2), раствор перманганата калия (6) до появления лилового цвета и затем 1—2 мл раствора молибдата аммония (3). Нагревать смесь в течение 7 мин в водяной бане при 60°C , затем охладить в течение 5 мин в воде при комнатной температуре. Добавить 5 мл раствора лимонной кислоты (4). Выждать 20 мин для разрушения фосфатных комплексов. Добавить 0,5 мл восстановительного раствора (5) и выждать еще 20 мин. Измерить коэффициент экстинкции при длине волны света 800 нм. В качестве раствора сравнения используется смесь, содержащая 5 мл уксусной кислоты, 18 мл H_2O и 2 мл раствора (2). Окрашенный раствор не должен подвергаться действию солнечного света.

Анализ, проведенный этим методом, показал, что полученные ранее данные по содержанию кремнезема в крови были завышены: в крови содержится только 0,00022 % SiO_2 , присутствующего в виде растворимой формы Si(OH)_4 . Белки удаляются из образцов крови заранее с помощью сжигания или ультрафильтрации.

Удалось определить очень небольшое количество кремния на фоне в 100 раз большего количества фосфора [321a]. Для этого была использована комбинированная методика, а именно наряду с H_2SO_4 , которой отдано предпочтение в работе [321b], была применена и винная кислота, предпочитаемая другими авторами [321b].

Методы концентрирования кремнезема для анализа

Для образцов, содержащих менее 0,00001 % растворимого SiO_2 , может возникнуть необходимость концентрирования. Ниже перечисляются некоторые методы концентрирования.

1. К исследуемому образцу в перегонном кубе, изготовленном из свинца, добавить NaF и H_2SO_4 и отгонять SiF_4 в воду при 140°C [314].

2. Сконцентрировать растворимый кремнезем в виде силикат-ионов на сильноосновной ионообменной смоле и затем промыть смолу более концентрированным основанием [322]. Этот метод использовался для образцов с содержанием растворимого кремнезема 0,000001 %.

3. Экстрагировать кремне-молибденовую кислоту *n*-бутиловым спиртом и затем восстановить до молибденовой сини действием аскорбиновой кислоты. Указывается, что этот метод полезен для определения кремнезема в оксидах алюминия [323].

4. Превратить растворимый кремнезем в ионы SiF_6^{2-} и накопить их на ионообменной смоле с последующим вымыванием. Метод полезен при концентрациях вплоть до 0,0000001 % [324, 325].

5. Превратить растворимый кремнезем в аминную соль кремнемолибденового синего комплекса и затем экстрагировать ее хлороформом. Метод особенно полезен при отделении кремнезема от солей металлов [326]. Использовался продукт реакции додециламина с оксидом этилена.

6. Превратить растворимый кремнезем в соль, образованную родамином В с кремнемолибденовой кислотой, которую затем экстрагировать изопропиловым эфиром. Поглощение измерять при длине волн 590 нм. Мышиак и фосфор не мешают даже при стократном избытке по сравнению с содержанием кремния [327].

7. Связать растворимый кремнезем в катехиновый комплекс с последующим образованием соли органического основания и экстракцией нитробензолом [198].

Для того чтобы сконцентрировать коллоидный кремнезем, для анализа можно использовать методики, включающие процесс коагуляции:

1. Выморозить раствор для того, чтобы сконцентрировать коллоидный кремнезем, а затем отфильтровать его [328].

2. Скоагулировать коллоидный кремнезем поливиниловым спиртом при низком pH [329]. Ранее для этой цели применялся желатин.

Деполимеризация коллоидного кремнезема перед анализом

Прозрачные растворы кремнезема могут содержать поликремневые кислоты или небольшого размера коллоидные частицы, которые с молибденовой кислотой не будут полностью реагировать. Таким образом, перед определением суммарного содержания кремнезема необходимо провести процесс деполимеризации, с тем чтобы превратить весь кремнезем в мономер.

Окура [296] предложил следующую методику: к 50 мл горячего раствора в платиновой чашке последовательно добавить 4 капли конц. H_2SO_4 , 1 мл 10 %-ного раствора молибдата аммония и 20 мг NaF. Затем раствор охладить и измерить светопоглощение. Тарутани [308], с другой стороны, констатировал, что ионы F^- мешают при применении кремнемолибденового метода, поэтому их необходимо связать в комплекс с борной кислотой или Al^{3+} . Методические различия состоят, вероятно, в том, что Окура добавлял фториды лишь после введения молибдата. Для данного молибдатного метода Шапиро [330] рекомендовал деполимеризовать кремнезем с помощью ионов F^- , а не щелочи.

Твердые образцы, содержащие кремнезем, Говетт [304] предложил сплавлять со щелочью NaOH в никелевом тигле

в течение 10 мин (3 г NaOH на 0,1 г образца), затем в пластмассовом лабораторном стакане провести выщелачивание и подкисление 1 н. раствором H_2SO_4 до pH 1,5. (Эти операции необходимо проводить быстро.) Водные растворы, содержащие кремнезем, также нагревают с твердой щелочью NaOH до кипения в никелевом стаканчике и затем разбавляют.

Стандартные растворы кремнезема

При хранении нейтральных растворов кремнезема в морской воде с приблизительной концентрацией 0,0001 % SiO_2 в полиэтиленовых сосудах растворимый кремнезем может теряться [316]. Однако при низких значениях pH кремнезем в растворе сохраняется. Полагали, что такое явление могло быть вызвано адсорбцией кремнезема на пластмассовых стенах при pH ≈ 7 . Но более правдоподобно это можно, вероятно, объяснить агрегированием кремнезема и выпадением его в осадок из-за присутствия в морской воде следов металлов, например алюминия. Подобные взаимодействия не происходят при низких pH. По-видимому, растворы вполне устойчивы при pH 12, но при их хранении из-за поглощения атмосферного диоксида углерода pH может понижаться. Растворы, содержащие SiO_2 до 0,0080 %, должны быть стабильными в пластмассовых сосудах при pH 2. Стандартные растворы можно приготовить из чистого $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, но при этом необходимо использовать лишь свежеприготовленный раствор, так как содержание воды при его хранении может измениться.

Наиболее простая методика получения стандартного раствора заключается в следующем. Один грамм чистого микроморфного кремнезема (так называемой химически чистой кремневой кислоты) нагревается с ~4 г расплава NaOH в никелевом тигле до 800°C. После охлаждения добавляют 20 мл воды и нагревают раствор до полного растворения компонентов. Раствор разбавляют водой до одного литра и хранят в чистой, плотно закрытой пластмассовой бутыли. 40 мл такого раствора (0,1 % SiO_2 , 0,1 н. щелочи) вливают при перемешивании в 600 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и разбавляют до 1 литра. Получают устойчивый стандартный раствор с содержанием 0,0040 % SiO_2 . Стандартный раствор хранят в полиэтиленовой бутыли, которую предварительно промывают для очистки по следующей методике. Бутыль заполняют горячим 5 %-ным раствором NaOH и выдерживают в течение суток, затем бутыль ополаскивают водой и 0,1 н. H_2SO_4 .

Другие методы

Один из простых методов, разработанный Бергом и Тейтельбаумом и затем усовершенствованный [314], состоит в том, что 2 мл раствора кремнезема, содержащего не более 4 мкг кремния (0,0002 %), смешивают с 1 мл 5 %-ного раствора хлорида железа (III) и 0,5 мл 1 %-ного спиртового раствора пиррола и разбавляют смесь до 10 мл. Интенсивность окраски раствора измеряется методом стандартных серий. Чувствительность метода составляет 0,0001 % SiO_2 . Мешающее влияние оказывает лишь селен.

Дефассе [331] предложил нефелометрический метод, основанный на чрезвычайно низкой растворимости солей хинина в кремнемолибденовой кислоте. Реактив представляет собой смесь сульфата хинина, молибдата аммония, H_2SO_4 и HNO_3 . Благодаря большой массе осадка, вызываемого добавлением очень малого количества кремнезема, метод позволяет быстро определять содержание кремнезема в воде вплоть до 0,0001 %, при условии что концентрация фосфора в растворе не превышает 0,0001 %.

После превращения кремнезема в α -12-кремнемолибденовую кислоту проводят титрование сульфатом железа (II) в присутствии буферного раствора, содержащего этилендиаминтетракускусную, винную и хлорускусную кислоты и имеющего pH 2,5. Конец титрования определяется амперометрическим методом с двумя платиновыми электродами [332].

Обнаружение коллоидного кремнезема на поверхностях

Для того чтобы обнаружить, подвергалась ли поверхность бумаги или текстильного материала обработке коллоидным кремнеземом, была предложена следующая методика [333]. Поверхность материала обрызгивают бесцветным 1—2 %-ным раствором низшего алкиламинозамещенного трифенилметанлактона в жидких углеводородах. В процессе взаимодействия раствора с сухой кремнеземной поверхностью силанольные группы разрывают лактонное кольцо. Вследствие этого соединение на поверхности окрашивается в интенсивный синий цвет. Если же кремнеземная поверхность смачивается водой или этиловым спиртом, то окраска исчезает. При повторном высушивании поверхности цвет снова восстанавливается.

Метод быстрого титрования суммарного кремнезема в виде фторсиликата

Кениг [334] разработал удобный и быстрый метод для определения кремнезема в растворах при содержании SiO_2 выше 0,1 %. Метод основан на превращении SiO_2 при обычной температуре в H_2SiF_6 при действии избытка HF. Избыток кислоты осторожно нейтрализуют NaOH . Затем титруют горячим раствором щелочи NaOH , в результате чего ионы SiF_6^{2-} количественно гидролизуются. При этом раствор не должен содержать CO_2 .

Подобный, но менее гибкий метод был предложен для определения кремнезема в растворимых силикатах. Другой вариант метода был приспособлен для определения кремнезема в кремнефтористоводородной кислоте [336].

Реактивы.

- 1) Индикатор: смесь растворов бромтиолового синего (0,2 %) и фенолфталеина (0,1 %).
- 3) NaF , сухой.
- 3) NaF , сухой.
- 4) Стандартный раствор NaOH , 3 н.
- 5) Кипящая дистиллированная вода.

Выполнение анализа. 1. В чистую пластмассовую бутыль вместимостью 500 мл с широким горлом поместить жидкий или твердый кремнеземный образец, содержащий примерно 0,1—0,3 г SiO_2 , и добавить воду. Как правило, общий объем при этом не должен превышать 20 мл.

2. Добавить приблизительно 1,5 мл 48 %-ной HF. Лучше вводить кислоту пластмассовой пипеткой, используя шариковый или пластмассовый шприц для всасывания (см. ниже «Меры предосторожности»).

3) После осторожного перемешивания смесь выдержать в течение 1 мин. Затем добавить 3 г порошка NaF , перемешать до растворения соли.

4) Добавить приблизительно 1 мл индикатора и, если необходимо, по каплям конц. HCl до тех пор, пока раствор не станет желтым, не допуская ее избытка.

5) Из капельницы добавлять 3 н. NaOH до тех пор, пока желтый цвет не изменится на сине-зеленый.

6) Добавить 200 мл кипящей дистиллированной воды, освобожденной от CO_2 в процессе кипения.

7) Заполнить бюretку и провести титрование щелочью по каплям при перемешивании смеси до перехода окраски в интенсивно-синюю.

Замечание. Объем раствора для титрования лучше брать в пределах 3—10 мл. Содержание кремнезема в таком образце подсчитывается на основании того, что на 0,045 г SiO_2 расходуется 1 мл 3 н. NaOH .

Хотя менее удобно, но, вероятно, с такой же эффективностью, можно использовать вместо 48 %-ной HF раствор NaF в 50 %-ной H_2SO_4 .

Меры предосторожности. Кислота HF в любой концентрации токсична и может вызвать ожоги, поэтому во время работы необходимо надевать резиновые перчатки и защитную маску на лицо. Для дополнительной безопасности можно поместить верхнюю часть пипетки и шарикового или пластмассового шприца в перевернутый и плотно облегающий пипетку пластмассовый мешочек. При этом устраняется любая возможность прямого контакта кислоты с пальцами. Для улавливания возможных брызг бутыль с HF сле-

дует установить в большой пластмассовый или металлический чехол.

Наиболее безопасное перемешивание достигается при применении магнитной мешалки с покрытым тefлоном стержнем для перемешивания.

Другой метод описан Аккерманом и Ланге [337]. Титрование кремнеземного раствора смесью 3 н. HCl с NaF проводится до тех пор, пока весь кремнезем не превратится в SiF_6^{2-} . Избыток ионов F^- определяется потенциометрически с использованием титанового электрода. Так как реакция протекает медленно, то лучше применять автоматический титратор. Мешающими компонентами являются Al, Fe, NO_3^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Титрование кремнемолибденовой кислоты

Функ и Фридрих [338] предложили метод, не требующий измерения интенсивности окраски и позволяющий использовать большие по сравнению с другими методами навески образцов кремнезема. Метод включает в себя торможение реакции, протекающей между кремнеземом и молибденовой кислотой, путем добавления избыточного количества HCl, осаждения и извлечения кремнемолибденовой кислоты в виде нерастворимой в кислоте соли хинолина, растворение соли в стандартном растворе щелочи и обратное титрование стандартным раствором кислоты. В качестве индикаторов для определения конца титрования используются крезоловый красный (в области pH 7,2—8,8) и тимоловый синий (в области pH 8,0—9,6).

Реактивы.

1) HCl, 32 %-ный раствор (плотность 1,156 г/см³).
2) Раствор хинолина, полученный добавлением 20 мл его к 900 мл кислого раствора (1) с последующим разбавлением до 1000 мл.

3) Индикаторы. 0,1 г крезолового красного растворить в 5,3 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавить до 100 мл. 0,1 г тимолового синего растворить в смеси 20 мл этанола и 2,1 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавить до 100 мл.

4) HCl, 0,5 н. раствор.
5) NaOH, 1,0 н. раствор.
6) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 70 г/л.

7) Молибденовый кислотный реагент: смешать 30 мл раствора (6), 8,4 мл раствора (4) и 1,6 мл H_2O . Полученные 40 мл реагента пригодны для одного определения. Реактив можно хранить в течение длительного времени. Для более быстрых измерений необходимо терmostатирование при 20°C или другой подходящей температуре (например, в водяной бане).
Образец кремнезема. Для анализа берут не более 10 мл раствора кремнезема с содержанием до 10 мг SiO_2 при pH 1—7.

Выполнение анализа. Поместить 40 мл реагента (7) в термостат при 20°C и установить такую же температуру для образца кремнеземного раствора до их смешения. После протекания реакции в течение определенного времени она затормаживается в результате добавления 25 мл раствора (1). Через 15 с добавить 25 мл раствора (2) из бюретки. Охладить смесь до 10—15°C и отфильтровать через фильтрующий тигель из пористого стекла марки G4. Полученный осадок отмыть от HCl и диспергировать в воде.

Остаток на фильтре растворить в 10 мл 1 н. NaOH и этот раствор слить в суспензию осадка, которая при этом растворяется. Провести обратное титрование раствором (4), добавив 5 капель реагента (3).

На осадок, содержащий 2,504 мг SiO_2 , расходуется 1 мл 1 н. раствора NaOH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dake H. C., Fleener F. L., Wilson B. H., Quartz Family Minerals, McGraw-Hill, New York, 1938; Cameron E. N., Row R. B., Weis P. L., Am. Mineral., 38, 218 (1953).
2. Weyl W. A., Marboe E. C., The Constitution of Glasses, Vol. 2, Wiley, New York, 1967, p. 1480.
3. Washburn E. W., J. Am. Ceram. Soc., 29, 1049 (1933).
4. Ephraim F., Inorganic Chemistry, 4th ed., Nordemann, New York, 1943, p. 399.
- 5a. Bernal J. D., Fowler R. H., Trans. Faraday Soc., 29, 1049 (1933).
- 5b. Weres O., Rice S. A., J. Am. Chem. Soc., 94, 8983 (1972).
6. Robinson J. W., пат. США 2392767 (Du Pont), 1946.
7. Kitchener J. A., Faraday Disc. Chem. Soc., 52, 379 (1972).
8. Hetherington G., Jack K. H., Phys. Chem. Glasses, 3, 129 (1962).
9. Moulson A. J., Roberts J. P., Nature, 182, 200 (1958).
10. Wise S. S., Margrave J. L., Feder H. M., Hubbard W. N., J. Phys. Chem., 66, 381 (1962).
11. Good W. D., J. Phys. Chem., 66, 380 (1962).
12. Greenberg S. A., Price E. W., J. Phys. Chem., 61, 1539 (1957).
13. Greenberg S. A., J. Phys. Chem., 61, 196 (1957).
14. Wise S. S., Margrave J. L., Feder H. M., Hubbard W. N., J. Phys. Chem., 67, 815 (1963).
15. Cochran C. N., Foster L. M., J. Phys. Chem., 66, 380 (1962).
16. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J., J. Geophys. Res., 69, 1995 (1964).
- 17a. Kitahara S., Rev. Phys. Chem. Japan, 30, 131 (1960).
- 17b. Walther J. V., Helgeson H. C., Am. J. Sci., 277, 1315 (1977).
18. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.—М.: Госстройиздат, 1959.
19. Brunauer S., Kantro D. L., Weise C. R., Can. J. Chem., 34, 1490 (1956).
20. Willey J. D., Mar. Chem., 2, 239 (1974).
21. Lyon R. J. P., Nature, 196, 266 (1962).
22. Мицюк Б. М., Дорош А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.—Укр. хим. журнал, 1966, т. 32, с. 833.
23. Roller P. S., Ervin G., Jr., J. Am. Chem. Soc., 62, 461 (1940).
24. Goto K., Okura T., Kayama I., Kagaku Tokyo, 23, 426 (1953).
25. Kennedy G. C., Econ. Geol., 45, 629 (1950).
26. Brady E. L., J. Phys. Chem., 57, 706 (1953).
27. Astrand L., Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, 40, 14 (1956).
28. Wendlandt H. G., Glemser O., Naturwissenschaften, 9, 352 (1963).
29. Мартынова О. И., Фурсенко В. Ф., Попов А. С.—Теплоэнергетика, 1972, № 12, с. 51.
30. Heitmann H. G., Chem. Ztg., 88, 891 (1964).
31. Heitmann H. G., Glastech. Ber., 38, 41 (1965).
32. Siever R., Am. Mineral., 42, 82 (1957).
33. Rabin E. A., Wiss. Meeresunters. Kiel, 11, 311 (1910).
34. Лисицын А. П., Богданов Ю. А.—Океанологические исследования, 1968, № 18, с. 5.
35. MacKenzie F. T., Garrels R. M., Sci., 150, 57 (1965).

36. MacKenzie F. T., Garrels R. M., Bricker O. P., Bickley Fr., Sci., **155**, 1404 (1967).
37. Iler R. K., J. Colloid Interface Sci., **43**, 399 (1973).
38. Willey J. D., Mar. Chem., **3**, 241 (1975).
39. Willey J. D., Mar. Chem., **3**, 227 (1975).
40. Богданова В. И. Сб. Экспериментальные исследования по минералогии./Под редакцией А. А. Годовикова, В. С. Соболева.—Новосибирск: 1972—1973, с. 183.
41. Calvert S. E., Nature, **219**, 919 (1967).
42. Harder H., Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 429 (1965).
43. Jones M. M., Pytkowicz R. M., Bull. Soc. R. Sci. Liege, **42**, (3—4), 118 (1973).
44. Fournier R. O., Rowe J. J., Am. J. Sci., **264**, 685 (1966).
45. White D. E., Brannock W. W., Murata K. J., Geochim. Cosmochim. Acta, **10**, 27 (1956).
46. Fournier R. O., "Silica in Thermal Waters. Laboratory and Field Investigations", Proc. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem., 1970, Vol. 1, Clarke Co., Washington, D. C., 1973, p. 122.
47. Rowe J. J., Fournier R. O., Morey G. W., U. S. Geol. Surv. Bull., **1303** (1973).
48. Baumann H., Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., **320**, 11 (1960).
49. Smithson F., Nature, **178**, 107 (1956).
50. Miller J. D., State College, Pa., private communication.
51. Sosman R. B., Ceram. Bull., **43**, 213 (1964).
52. Frondel C., The System of Mineralogy of DANA, 7th ed., Vol. 3, Silica Minerals, Wiley, New York, 1962.
53. Sosman R. B., The Phases of Silica, Rutgers University Press, New Brunswick, N. J., 1965.
54. Flörke O. W., Fortschr. Mineral., **35**, 35 (1957).
55. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
56. Keat P. P., Sci., **120**, 328 (1954).
57. Carr R. M., Fyfe W. S., Am. Mineral., **43**, 908 (1958).
58. Hoover C. L., пат. США 2965448 (Du Pont), 1960.
59. Coes L., Jr., пат. США 2876072 (Norton Co.), 1959.
60. Стишов С. М., Попова С. В.—Геохимия, 1961, № 10, с. 837.
61. Chao E. C. T., Shoemaker E. M., Madsen B. M., Sci., **132**, 220 (1960).
62. Bohn E., Stöber W., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., **6**, 27 (1965).
63. Bohn E., Stöber W., Neues Jahrb. Mineral., **3**, 89 (1966).
64. Кайнарский И. С.—Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1965, № 10, с. 519.
65. Weiss A., Weiss A., Naturwissenschaften, **41**, 12 (1954); Z. Anorg. Chem., **276**, 95 (1954).
66. Weiss A., Weiss A., Sonderdr. IUPAC Colloq., Münster/Westf., **2—6**, 41 (1954).
67. Sosman R. B., The Properties of Silica, ACS Monograph 37, Chemical Catalog Co., New York, 1927.
68. Skinner B. J., Appleman D. E., Am. Mineral., **48**, 854—867 (1963).
69. Kamb B., Sci., **148**, 232 (1965).
70. Roy R., Z. Kristallogr., **111**, 185 (1959).
- 71a. Greenwood R., Am. Mineral., **52**, 1662 (1967).
- 71b. Heydemann A., Beitr. Miner. Petrogr., **10**, (2), 242 (1964).
- 71c. Flanigen E. M. et al., Nature, **271**, 512 (1978).
- 71d. Grose R. W., Flanigen E. M., пат. США 4061724 (Union Carbide Corp.), 1977.
72. Flanigen E. M., Patton R. L., пат. США 4073865 (Union Carbide Corp.), 1977.

73. Tschermak G., Z. Phys. Chem., **53**, 349 (1905).
74. Van Bemmelen J. M., Z. Anorg. Allg. Chem., **59**, 225 (1908).
75. Theile M., Silik Z., **2**, 33 (1914).
76. Schwartz R., Richter H., Chem. Ber., **60B**, 111 (1927).
77. Schwartz R., Henniske H. W., Z. Anorg. Allg. Chem., **283**, 346 (1956).
78. Liebau F., Z. Kristallogr., **120**, 427 (1964).
79. Simon H., Rath P., Z. Anorg. Allg. Chem., **202**, 191 (1931).
80. Pabst A., Am. Mineral., **43**, 971 (1958).
81. Le Bihan M.-T., Kalt A., Wey R., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **94**, 15 (1971).
82. Chen N. Y., Smith F. A., Inorg. Chem., **15**, 295 (1976).
83. Frazier S. E., Bedford J. A., Hower J., Kenney M. E., Inorg. Chem., **6**, 1693 (1967).
84. Eugster H. P., Sci., **57**, 1177 (1967).
85. McCulloch L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2453 (1952).
86. Iler R. K., J. Colloid Sci., **19**, 648 (1964).
87. Iler R. K., пат. США 3492137 (Du Pont) 1970.
88. Gude A. J., Sheppard R. A., Am. Mineral., **57**, 1053 (1972).
89. Brindley G. W., Am. Mineral., **54**, 1583 (1964).
90. McAtee J. L., House L. R., Eugster H. P., Am. Mineral., **53**, 2061 (1968).
- 91a. Bricker O. P., Am. Mineral., **54**, 1026 (1969).
- 91b. Lagaly G., Beneke K., Weiss A., Z. Naturforsch., **28b**, 234 (1973); Amer. Mineral., **60**, 642, 650 (1975).
- 91c. Voitländer J., Wittich E. K. H., Lagaly G., Z. Naturforsch., **309**, 1330 (1975).
92. Kautsky H., Irnich R., Z. Anorg. Allg. Chem., **295**, 193, 206 (1958).
93. Kautsky H., Otto W., Pfleger H., Z. Naturforsch., **19**, 102 (1964).
94. Kautsky H., Reise R., Z. Naturforsch., **20b**, 93 (1965).
95. Pohlman S. L., Olson F. A., Extractive Metallurgy of Copper, Vol. 2, Metallurgical Society of AIME, New York, 1976, p. 943.
96. Van Oosterwyck-Gastuche M., C. R. Acad. Sci., Ser. D. **271**, 1837, (1970).
97. Frondel C., see [52], p. 154.
98. Schwarz R., Liede O., Chem. Ber., **53B**, 1680 (1920).
99. Jacobson C. A., J. Phys. Chem., **40**, 413 (1936).
100. Wiberg E., Simmler W., Z. Anorg. Allg. Chem., **283**, 401 (1956).
101. Alexander G. B., Iler R. K., пат. США 2801902 (Du Pont), 1957.
102. Nemetschek Th., Hofmann U., Z. Naturforsch., **8b** (8), 410 (1953).
103. Nemetschek Th., Hofmann U., Z. Naturforsch., **9b**, 166 (1954).
104. Haller W., Nature, **191**, 662 (1961).
105. Ordway F., Sci., **143**, 800 (1964).
106. Walton A. G., The Formation and Properties of Precipitates. Wiley-Interscience, New York, 1967, p. 155.
107. Signer R., Gross H., Ann. Chem., **488**, 56 (1931).
108. Huang W. H., Vogler D. L., Nature, Phys. Sci., **235**, 157 (1972).
109. Simon A., Rath P., Z. Anorg. Allg. Chem., **202**, 191 (1931).
110. Thiessen P. A., Koerner O., Z. Anorg. Allg. Chem., **189**, 168, 174 (1930).
111. Thiessen P. A., Koerner O., Z. Anorg. Allg. Chem., **197**, 307 (1931).
112. Schwarz R., Angew. Chem., **63**, 333 (1951).
- 113a. De Boer J. H., in Everett D. H., Stone F. S., Eds., The Structure and Properties of Porous Materials, Tenth Symposium of the Colston Research Society (Univ. Bristol), Academic Press, New York, and Butterworths, London, 1958, p. 243.
- 113b. Hurd D. C., Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 2257 (1973).
- 113c. Hurd D. C., Analytical Methods in Oceanography (Adv. Chem. Ser., **47**), American Chemical Society, Washington, D. C., 1975, p. 211.
- 113d. Hurd D. C., Theyer F., Am. J. Sci., **277**, 1168 (1977).

- 113д. Lawson D. S., Hurd D. C., Am. J. Sci., in press.
 113е. Kastner M., Keene J. B., Gieskes J. M., Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1041 (1977).
 114. Van Lier J. A., The Solubility of Quartz, Drukkerji en Uitgeversmij v/h Kemink en Zoon n. v. Dom Plein, Utrecht, Netherlands, 1965.
 115. Van Lier J. A., de Bruyn P. L., Overbeek Th. G., J. Phys. Chem., 64, 1675 (1960).
 116. Gardner L. U., Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ., 929, 7 (1938).
 117. Dempster P. B., Ritchie P. D., Nature, 196, 538 (1952).
 118. Gibb J. G., Ritchie P. D., J. Appl. Chem., 4, 483 (1954).
 119. Alexanian C., C. R. Acad. Sci., 242, 2145 (1956).
 120. Waddams J. A., Research London, 10, 410 (1957).
 121. Sakabe H., Koshi K., Matsushima K., Shima I., Bull. Nat. Inst. Ind. Health, 1, 3 (1958).
 122. Stöber W., Arnold M., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., 4, 73 (1960).
 123. Ганиченко Л. Г., Егоров М. М., Киселев В. Ф., Красильников К. Г., Ходаков Г. С.—ДАН СССР, 1960, т. 131, с. 597.
 124. Paterson M. S., Wheatley K., J. Appl. Chem., 9, 231 (1959).
 125. Koopmans M., Rieck G. D., Br. J. Appl. Phys. Res. Notes, 16, 1913 (1965).
 126. Lidstrom L., Acta Polytech. Scand. Chem. Met. Ser., 75 (1968).
 127. Henderson J. H., Syers J. K., Jackson M. L., Isr. J. Chem., 8, 357 (1970).
 128. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J., Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1029 (1962).
 129. Siever R., J. Geol., 70, 127 (1962).
 130. Kennedy G. C., Econ. Geol., 46, 821 (1951).
 131. Kennedy G. C., Wasserberg G. J., Heard H. C., Newton R. C., Inst. Geophys., Univ. Calif. Los Ang. Publ., 150 (1960).
 132. Wyart J., Sabatier G., C. R. Acad. Sci., 238, 702 (1954).
 133. Morey G. W., J. Am. Ceram. Soc., 36, 279 (1953).
 134. Anderson G. M., Burnham C. W., Am. J. Sci., 265, 12 (1967).
 135. Kitahara S., Rev. Phys. Chem. Jap., 30, 109, 115, 122 (1960).
 136. Hegelson H. C., private communication (see also [176]).
 137. Fournier R. O., Rowe J. J., Am. Mineral., 47, 897 (1962).
 138. Stöber W., Med. Welt, 43, 1 (1966).
 139. Stöber W., Beitr. Silikose-Forsch. I, 89, 1 (1966).
 140. Stöber W., Beitr. Silikose-Forsch. Sonderb., 6, 35 (1964).
 141. Stöber W., Beitr. Silikose-Forsch. 89, 113 (1966).
 142. Holt P. F., King D. T., Nature, Phys. Sci., 175, 514 (1955).
 143. Holt P. F., King D. T., J. Chem. Soc., 1955, 773.
 144. Stöber W., Adv. Chem., Ser., 67, 161 (1967).
 145. Stöber W., Kolloid Z., 145, 17 (1956).
 146. Weill D. F., Bottinga Y., Contrib. Mineral. Petrol., 25, 125 (1970).
 147. Азаков В. А.—Строительные материалы, 1972, № 11, с. 35.
 148. Конейкин В. А., Михайлов А. С.—ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 917.
 149. Bergman I., Cartwright J., Bentley R. A., Nature, 196, 248 (1962).
 150. Beckwith R. S., Reeve R., Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 745 (1969).
 151. Baumann H., Naturwissenschaften, 53, 177 (1966); Fortschrittsber. Kolloide Polym., 55, 37 (1971).
 152. Alexander G. B., J. Phys. Chem., 61, 1563 (1957).
 153. Elmer T. H., Nordberg M. E., J. Am. Ceram. Soc., 41, 517 (1958).
 154. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch., 37, 47 (1955).
 155. Krauskopf K. B., Geochim. Cosmochim. Acta, 10, 1 (1956).
 156. Морачевский Ю. Я., Пиротко М. М.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, с. 917.
 157. Struckman C., Ann. Chem., 94, 341 (1855).

158. Alexander G. B., Heston W. M., Ille R. K., J. Phys. Chem., 58, 153 (1954).
 159. Goto K., Okura T., Kayama I., Kagaku Tokyo, 23, 426 (1953).
 160. Черкинский Ю. С., Князькова И. С.—ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 358.
 161. Jorgensen S. S., Acta. Chem. Scand., 22, 335 (1968).
 162. Lagerström G., Acta. Chem. Scand., 13, 722 (1959).
 163. Рысс И. Г., Плахотник В. Н.—ЖХХ, 1970, т. 15, с. 3340.
 164а. Дмитриевский Г. Е., Мартынова Л. Г., Антошенко Е. И., Лукомская З. Т.—ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2451.
 164б. Oehler J. H., Geol. Soc. Am. Bull., 87, 1143 (1976).
 164в. Fournier R. O., Rowe J. J., Am. Mineral., 62, 1052 (1977).
 165. Okkerse C., Thesis, Tech. H. S. Delft, Delftische Uitgevers, Maatschappij, N. V. Delft, 1961.
 166. Spychalski R., Z. Anorg. Allg. Chem., 239, 317 (1938).
 167а. Goto K., J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 76, 1364 (1955).
 167б. Hulett G., Solubility and Size of Particles, in: Colloid Chemistry, J. Alexander, Ed., Chemical Catalog Co., New York, 1926, p. 637.
 168. Alexander G. B., Broge E. C., Ille R. K., natr. США 2765242 (Du Pont), 1956.
 169. Kitahara S., J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 87, 618 (1966).
 170. Charles R. J., J. Am. Ceram. Soc., 47, 154 (1964).
 171. Buurman P., Van der Plas L., Geol. Mijnbouw, 50, 9 (1971); New Sci., Sci. J., 1971 (June 3), 557.
 172. Knoll A. H., Barghoorn E. S., Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., 71, 2329 (1974); Tyler S. A., Barghoorn E. S., Am. J. Sci., 261, 424 (1963).
 173. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., 1, 31 (1955).
 174. Walton A. G., The Formation and Properties of Precipitates, Wiley—Interscience, 1967, p. 136.
 175. Ille R. K., Colloidal Silica, in: Surface and Colloid Science, E. Matijevic, Ed., Vol. 6, Wiley, 1973.
 176. Shartsis L., Skinner S., J. Res. Natl. Bur. Stand., 96, 385 (1951).
 177. Axelson J. W., Piret S. L., Ind. Eng. Chem., 42, 665 (1950).
 178. Zettlemoyer A. C., Young G. J., Chessick J. J., Healey F. H., J. Phys. Chem., 57, 649 (1953).
 179а. Jephcott C. M., Johnston J. H., Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., 1, 323 (1950).
 179б. Denny J. J., Robson W. D., Irwin D. A., Can. Med. Assoc. J., 40, 213 (1939).
 180. Lewin J. C., Geochim. Cosmochim. Acta, 21, 182 (1961).
 181а. Ille R. K., J. Colloid. Interface Sci., 43, 399 (1973).
 181б. Baumann H., Fortschr. Staubungenforsch., B2, 51 (1967). (Niederhein. Druckerei GmbH, Dinslaken.)
 182. Lieflander M., Stöber W., Z. Naturforsch., 15b, 411 (1960).
 183. Дмитриевский Г. Е., Мартынова Л. Г., Антошенко Е. И., Лукомская З. Т.—ЖПХ, 1971, т. 44, с. 2381.
 184. Weil W. A., Marboe E. C., The Constitution of Glasses, Vol. 2, Wiley, New York, 1967, pp. 1119—1120.
 185. Boehm H. P., Schneider M., Z. Anorg. Allg. Chem., 316, 128 (1962); Adv. Catal., 16, 226 (1966).
 186. Ballou E. V., Leban M. I., Wydeven T., J. Appl. Chem. Biotechol., 23, (2), 119 (1973).
 187. Bacon F. R., Raggon F. C., J. Am. Ceram. Soc., 42, 199 (1959).
 188. Hurd D. C., Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2257 (1973).
 189. Rahman Q., Beg M. U., Viswanathan P. N., Zaidi S. H., Environ. Physiol. Biochem. India, 3, (6), 286 (1973). [Chem. Abstr., 82, 93776 р.].
 190. Смирнова М. Ф., Душина А. П., Алексовский В. Б.—Изв. АН СССР, сер. «Неорганич. материалы», 1966, т. 2, с. 284.

191. *Hast N.*, *Ark. Kemi*, **9**, 343 (1956).
192. *Greenberg S. A.*, *Chang T. N.*, *J. Phys. Chem.*, **69**, 182 (1965).
193. *Мицюк Б. М.* — ЖХХ, 1972, **17**, с. 903.
194. *Lawrence M.*, *Vivian H. E.*, *Aust. J. Appl. Sci.*, **12**, 96 (1961).
195. *Stöber W.*, *Kolloid Z.*, **147**, 131 (1956).
196. *Rosenheim A.*, *Raibmann B.*, *Schendel G.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **196**, 160—176 (1931).
197. *Weiss A.*, *Reiff G.*, *Weiss A.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **311**, 142, 151 (1961).
198. *Vlach F.*, *Bock R.*, *Z. Anal. Chem.*, **249**, 19 (1970).
199. *Richardson E.*, *J. Appl. Chem. London*, **9**, 371 (1959).
200. *Gardner J. N.*, *Katritzky A. R.*, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4375.
201. *Weiss A.*, *Harvey D. R.*, *Angew. Chem.*, **76**, 818 (1964).
202. *Schlipkötter H. W.*, *Brakhaus A.*, *Dtsch. Med. Wochenschr.*, **85**, 920, 933 (1960).
203. *Meyer W. C.*, *Yen T. F.*, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr.*, **19**, 242 (1974).
204. *Foucault G.*, *Collette A.*, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 507 (1955).
205. *Kitahara S.*, *Asano T.*, *Bull. Fukuoka Univ. Educ.*, **23**, III, 53, (1973) [Chem. Abstr., **81**, 82901d].
206. *Kitahara S.*, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 237 (1969) [Chem. Abstr., **70**, 118461z].
207. *Kitahara S.*, *Yonekura A.*, *Fukuoka Univ. Educ.*, **22**, III, 121 (1972).
208. *Asano T.*, *Kitahara S.*, *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.*, **91**, 109 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 136792d].
209. *Kitahara S.*, *Asano T.*, *Hirowatari T.*, *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 377 (1971).
210. *Барсукова З. С.*, *Иванова И. Д.* — Минеральное сырье, 1970, вып. 4, с. 19.
211. *Стрелко В. В.* — Теор. и эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 359.
- 212a. *Yates D. E.*, *Healy T. W.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 9 (1976).
- 212b. *Balthis J. H.*, пат. США 2614994, 2614995 (Du Pont), 1952.
213. *Bechtold M. F.*, *Snyder O. E.*, пат. США 2574902 (Du Pont), 1951.
214. *Goto K.*, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1007 (1956).
215. *Suito E.*, *Hirai N.*, *Taki K.*, *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.*, **72**, 713 (1951).
- 216a. *Goto K.*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **31**, 900 (1958).
- 216b. *Okura T.*, *Goto K.*, *Murai M.*, *Mem. Fac. Eng., Hokkaido Univ.*, **11** (1), No. 47, 25 (1960).
217. *O'Connor T. L.*, *Greenberg S. A.*, *J. Phys. Chem.*, **62**, 43 (1958).
218. *Greenberg S. A.*, *J. Phys. Chem.*, **61**, 960 (1957).
219. *McNally P. H.*, *Rosenberg N. W.*, пат. США 3113112 (Diamond Alkali), 1963.
220. *Bergman I.*, *Paterson M. S.*, *J. Appl. Chem.*, **11**, 369 (1961).
221. *Анацкий Ф. И.*, *Ратинов В. Б.* — Завод. лаб., 1970, т. 36, с. 283.
222. *Анацкий Ф. И.*, *Ратинов В. Б.* — ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 1341.
- 223a. *De Keyser W. L.*, *Wollast R.*, *Sci. Ceram.*, **3**, 237 (1965) [Chem. Abstr., **70**, 100105b].
- 223b. *Baumann H.*, *Beitr. Silikose Forsch.*, **H85**, 27 (1965).
224. *Doremus R. H.*, *Alim-Marvasti F.*, *Pavelchek E. K.*, *Doremus R. H.*, U.S.N.T.I.S., AD Rep. **762767** (1973) [available from NTIS], Washington D. C.
225. *Friedberg K. D.*, *Beitr. Silikose Forsch. Sonderb.*, **1**, 49 (1955).
226. *Dienert F.*, *Wandenbulcke W.*, *C. R. Acad. Sci.*, **176**, 1478 (1923).
227. *Wiegel E.*, *Glastech. Ber.*, **34**, 259 (1961); **34**, 141 (1964); **38**, 166 (1965).
228. *Sasaki B.*, *Bull. Chem. Res. Inst., Non-aqueous Solutions*, *Tohoku Univ.*, **2**, 113 (1952).

- 229a. *Hudson G. A.*, *Bacon F. R.*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **37**, 185 (1958).
- 229b. *Ballou E. V.*, *Leban M. I.*, *Wydeven T.*, *J. Appl. Chem. Biotech.*, **23**, 119 (1973).
230. *Bach R.*, *Sticher H.*, *Experientia*, **22**, 515 (1966).
- 231a. *Baumann H.*, *Beitr. Silikose Forsch.*, **85**, 1, 15, 27 (1965). *Sonderb.*, **6**, 49 (1963) [Chem. Abstr., **64**, 5812, 5813, 5666].
- 231b. *Baumann H.*, *Klosterkötter W.*, *Robock K.*, *Silikoseber. Nordrhein-Westfalen*, **6**, 33 (1967) [Hermann-Bosman GmbH, Detmold, Germany].
232. *Bergman I.*, *J. Appl. Chem.*, **13**, 356 (1963).
233. *Bergman I.*, *J. Appl. Chem.*, **12**, 336 (1962).
234. *Strauss C. M.*, *Bauer J. M.*, пат. США 3650960 (Allied Chemical Corp.), 1972.
235. *Judge J. S.*, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1772 (1971).
236. *Pliskin W. A.*, *Lehman H. S.*, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1013 (1965).
237. *Леко В. К.*, *Комарова Л. А.* Стекло и керамика, 1973, № 11, с. 15.
238. *Blumberg A. A.*, *Stavrinou S. C.*, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1438 (1960).
239. *White D. E.*, *Brannock W. W.*, *Murata K. J.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 27 (1956).
240. *Nielsen A. E.*, *Kinetics of Precipitation*, Macmillan, New York, 1964.
241. *Fournier R. O.*, *Proc. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem.*, **1**, 122 (1970).
242. *Leitmeier H.*, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paleontol.*, **27**, 244 (1909).
243. *Harder H.*, *Flehmig W.*, *Naturwissenschaften*, **54**, 40 (1967).
- 244a. *Harder H.*, *Flehmig W.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 295 (1970).
- 244b. *MacKenzie F. T.*, *Gees R.*, *Sci.*, **173**, 533 (1971).
245. *Iler R. K.*, unpublished observation.
246. *Wohlb erg C.*, *Bucholz J. R.*, "Silica in Relation to Cooling Tower Operation", Paper 143, International Corrosion Forum, April 14—18, 1975, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.
- 247a. *Nardell E.*, *Water Treatment for Industrial and Other Uses*, 2nd ed., Reinhold, New York, 1961.
- 247b. *Willey J. D.*, *Mar. Chem.*, **5**, 267 (1977).
248. *Healy T. W.*, *Wiese G. R.*, *Yates D. E.*, *Kavanagh B. U.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 647 (1973).
249. *Goto K.*, personal communication.
- 250a. *Okamoto G.*, *Okura T.*, *Goto K.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 123 (1957).
- 250b. *Huang C. P.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **27**, 265 (1975).
251. *Шемякина О. Н.* Сб. Исследования по водоподготовке. № 3. — М.: Госстройиздат, 1959, с. 190.
252. *Чугунова В. С.*, *Шемякина О. Н.* — Электрические станции, 1956, т. 27, № 1, с. 13.
253. *Николаев А. В.*, *Самусенко А. П.*, *Туши К. Н.* — Электрические станции, 1958, т. 29, № 11, с. 26.
254. *Schumann E.*, *Mitt Ver. Grosskesselbesitzer*, **40**, 30 (1956) [Chem. Abstr., **50**, 8949].
255. *Ткаченко В. К.*, *Чернова Л. А.*, *Шурышкина Г. К.* — Электрические станции, 1951, т. 22, № 12, с. 26.
256. *Straub F. G.*, *Ill. Univ. Eng. Exp. Stn. Bull. Ser.*, **364**, 92 (1946). [Chem. Abstr., **41**, 5240a].
257. *Sramik J.*, *Mitt Ver. Grosskesselbesitzer*, **49**, 275 (1957).
258. *Kot A. A.*, *Lobanov V. P.*, *Trans. World Power Conf. 5th. Vienna*, 1956 [Chem. Abstr., **50**, 13343b].
259. *McDonald D. F.*, *Appita*, **24** (2), 270 (1971).
260. *Kot A. A.* — Электрические станции, 1951, т. 22, № 12, с. 24.
261. *Applebaum S. B.*, *Demineralization by Ion Exchange*, Academic, New York, 1968.
262. *Stassart M.*, *Bull. Cent. Belge Etude Doc. Eaux Liege*, **6**, 371 (1949).

263. Kun K. A., Kunin R., Ind. Water Eng., 3, 16 (1966).
264. Рябинин А. И., Новоселов А. А., Лазарева Е. А. Авт. свид. 401387 от 12 октября 1973 г.
265. Baumann H., пат. ФРГ 1161867, B65735 (Bergwerksberband G. M. B. H.), 1964.
266. Iter R. K., пат. США 2885336 (Du Pont), 1959.
267. Mindick M., Vassos P., пат. США 3538015 (Nalco Chemical Co.), 1970.
268. Barrett W. T., Arnold, Sanchez M. G., Burnie G., Vanik M. C., пат. США 3097175 (W. R. Grace and Co.), 1963.
- 269a. Azarian M. V., пат. США 3454513, 1969.
- 269b. Alexander G. B., пат. США 2913419 (Du Pont), 1959.
270. Barghoorn E. S., Schopf J. W., Sci., 150, 337 (1965); 152, 758 (1966).
271. Barghoorn E. S., J. Sediment. Petrol., 22, 34—41 (1952).
272. Allen E. T., Am. J. Sci., 28, 373 (1934); Econ. Geol., 30, 1 (1935).
273. Vail J. G., Soluble Silicates (ACS Monograph Series), Vol. 1, Reinhold, New York, 1952, 160.
274. Murata K. J., Am. J. Sci., 238, 586—596 (1940).
275. Correns C. W., Geochim. Cosmochim. Acta, 1, 49—54 (1950).
276. Hellmers J. H., Abh. Geol. Dienstes (D. D. R.), 218, 1—15 (1949).
277. Barghoorn E. S., Bot. Mus. Leafl. Harv. Univ., 14, (1), 1 (1949).
278. Siever R., Scott R. A., Organic Geochemistry, Chapter 14, Pergamon Press, Oxford, 1964.
279. Leo R. F., Barghoorn E. S., Bot. Mus. Leafl. Harv. Univ., 25, (1), 1 (1976).
280. Oehler J. H., Schopf J. W., Sci., 174, 1229 (1971).
281. Iter R. K., J. Colloid. Interface Sci., 53, 476 (1975).
282. Midkiff W. S., "Amorphous Silica in Cooling Waters", Annual Meeting, Cooling Tower Institute, Houston, Texas, January, 1976 (LA-UR-75-2313, Los Alamos, N. M.).
283. Midkiff W. S., Foyt H. P., "Silica Scale Technology and Water Conservation", National Association Corrosion Engineers, March 14—18, 1977, San Francisco, Calif.
- 284a. Howard P. B., Parfitt G. D., 49th Natl. Colloid Symp., Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., June 14—16, 1975.
- 284b. Sams R. H., пат. США 3565675 (Philadelphia Quartz Co.), 1971.
285. Bowntan J. A., Wills J. B., Anal. Chem., 39, 1210 (1967).
286. Terashima S., Chishitsu Chosajo Geppo, 23 (5), 287 (1972).
287. Hoston M. E., Baines S., Open Report GX/EX/43/72/C, British Steel Corp., 1975, 7 pp., England.
288. Urbain H., Carret G., Analysis (Soc. Chim. Fr.), 3 (2), 110 (1975).
289. Kolthoff I. M., Elving P. J., Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 2, Wiley, New York, 1962.
290. Bennett H., Reed R. A., Chemical Methods of Silicate Analysis, Academic Press, New York, 1971.
291. Andersson L. H., Ark. Kem., 19 (21), 257 (1963).
292. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
293. Морозюк И. Г. Сб. Методы анализа минерального сырья.—Апатиты: АН СССР, Колский филиал, 1971, с. 255.
294. Dienert F., Wandebulcke F., C. R. Acad. Sci., 176, 146, 1478 (1923).
295. Harman R. W., J. Phys. Chem., 31, 616 (1927).
296. Okura T., J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 72, 927 (1951) [Chem. Abstr., 46, 6995].
297. Weitz E., Heinz F., Schuchard M., Chem. Ztg., 74, 256 (1950).
298. Jolles H., Neurath F. Z., Angew. Chem., 11, 893 (1898).
299. Strickland J. D. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 862, 868, 872 (1952).

300. Garrett H. E., Walker A. J., Analyst, 89, 642 (1964).
301. Andersson L. H., Acta Chem. Scand., 12, 495 (1958).
302. Thompson T. G., Houlton H. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 417 (1933).
303. Alexander G. B., J. Am. Chem. Soc., 75, 5655 (1953).
304. Govett G. J. S., Anal. Chim. Acta, 25, 69 (1961).
305. Guignard J., Hazebrouck G., J. Chem. Phys., 63, (10), 1351 (1966).
306. Kautsky H., Pfleger H., Reise R., Vogell W., Z. Naturforsch., 17B, 491 (1962).
307. Iwasaki I., Tarutani T., Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 32 (1959).
308. Tarutani T., Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1292 (1956).
309. Kahler H. L., Betz W. H., Betz L. D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 536 (1941).
310. Kenyon O. A., Berwick H. A., Anal. Chem., 25, 145 (1953).
311. Isaacs L., Bull. Soc. Chim. Biol., 6, 157 (1924).
312. Foulger J. H., J. Am. Chem. Soc., 49, 429 (1927).
313. Gohr H., Scholl O., Beitr. Klin. Tuberk., B102, 29 (1949).
314. Snell F. D., Snell C. T., Colorimetric Methods of Analysis, 3rd ed., Vol. 2, Van Nostrand, New York, 1949, p. 692.
315. Mullen J. P., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 12, 162 (1955).
316. Volk R. J., Weintraub R. L., Anal. Chem., 30, 1011 (1958).
317. Jarabin A., Vajda M., Szarvas P., Acta Phys. Chim. Debrecina, 1970 (15/16), 201.
318. Andersson L. H., Ark. Kem., 19, 223 (1962).
319. Milton R., J. Appl. Chem., 1 (Suppl. 2), 130 (1951).
320. Baumann H., Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 319, 38 (1960).
- 321a. Austin J. H., Rinehart R. W., Ball E., Microchem. J., 17, 670 (1972).
- 321b. King E. J., Holt B. D., Yates D. M., Pickles D., Analyst, 80, 441 (1955).
- 321c. Furman N. H., Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., Vol. 1, Van Nostrand, New York, 1962, p. 962.
322. Мартынова О. И., Фурсенко В. Ф., Попов А. С.—Теплоэнергетика, 1972, № 6, с. 86.
323. Szabo Z. G., Zapp E. E., Perczel S., Mikrochim. Acta, 2, 167 (1974).
324. Wickbold R., Z. Anal. Chem., 171, 81 (1959).
325. Fisher S., Kunin R., Nature, 177, 1125 (1956).
326. Sonnenschein W., Z. Anal. Chem., 168, 18 (1959).
327. Golkowska A., Chem. Anal. Warsaw, 14 (4), 803 (1969); 15 (1), 59 (1970).
328. Thörner H. J., Tech. Wiss. Abh. Osram Ges., 9, 241 (1967) [Chem. Abstr., 69, 79786s].
329. Ткаченко Н. С., Добржанский А. В.—Завод. лаб., 1969, т. 35, с. 666.
330. Shapiro L., J. Res. U. S. Geol. Surv., 2 (3), 357 (1974).
331. Defasse C., Trib. CIBEDEAU, 25 (342), 267 (1972).
332. Burnel D., Malaprade L., Chim. Anal. Paris, 49 (5), 253 (1967). [Chem. Abstr., 67, 78721p].
333. Turner V. L., Jr., пат. США 3032401 (Du Pont), 1962.
334. König H., Z. Anal. Chem., 196, 401 (1963).
335. Halfter G., Angew. Chem., 61, 413 (1949).
336. Thomsen S. M., Anal. Chem., 23, 973 (1951).
337. Ackerman G., Lange J., Talanta, 17, 693, 701 (1970).
338. Funk H., Frydrych R., Natl. Acad. Sci., Nat. Res. Coun. Publ., 1389, 284 (1966).

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СИЛИКАТЫ

Несмотря на то что прошло свыше 25 лет с момента издания двухтомной монографии Вейла [1] по растворимым силикатам, эта книга все еще остается первоисточником технической и промышленной информации в данной области. Однако целесообразно представить обзор некоторых успехов, достигнутых с той поры в химии растворимых силикатов, из которых в основном получаются кремнеземные коллоиды и гели.

До настоящего времени силикат- и полисиликат-ионы не изучены достаточно хорошо. Основное различие между полисиликат-ионами и очень небольшими отрицательно заряженными частицами коллоидного кремнезема, вероятно, заключается лишь в терминологии. Раньше казалось, что растворы силикатов щелочных металлов, полученные растворением в воде натриевого (или калиевого) силикатного стекла, безусловно, отличаются от золей коллоидного кремнезема, стабилизированного незначительным количеством щелочи. Силикатные растворы приготавливались растворением силикатных стекол, имевших отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ (модуль) меньше, чем 4 : 1. Поскольку такие стекла не растворяются, если содержат больше кремнезема или меньше щелочи, то силикатные растворы с отношениями, превышающими 4 : 1, ранее не применялись.

С другой стороны, когда исследователи научились приготавливать частицы кремнезема различных размеров, то обнаружилось, что более мелкие частицы могли быть стабилизированы в виде золей при добавлении дополнительного количества щелочи. Так, частицы размером 5 нм стабилизировались при отношении 25 : 1. Однако все попытки получить концентрированные растворы с еще меньшими по размеру частицами и с отношениями в интервале от 25 : 1 до 4 : 1 приводили к желатинизации смесей, когда в качестве щелочи использовался гидроксид натрия. Затем было найдено, что подобные растворы можно было приготавлять при использовании других щелочей, и, таким образом, получались растворы, содержащие частицы золя размерами от 5 нм и менее, вплоть до молекулярных.

Растворы в указанной области будем называть в данной книге «полисиликатами», подразумевая, что образовавшиеся

полианионы одновременно могут трактоваться и как очень небольшие заряженные частицы.

Дальнейшее изучение этого вопроса упростилось, когда было признано, что ионы натрия необычны с точки зрения того влияния, которое они оказывают на поведение системы в процессе гелеобразования. Приготовленные в этой промежуточной области отношений растворы, содержащие основания калия, лития или тетраметиламмония, как было доказано, являлись более стабильными по отношению к процессам загущения и гелеобразования. Другими стабилизирующими систему веществами оказались гуанидин и комплекс меди с этилендиамином.

В течение прошедших 50 лет коренным образом изменились взгляды о природе кремнезема, находящегося в обычных щелочных силикатных растворах с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2 : 1 до 4 : 1. Сходство физических свойств вязких, «тягучих» растворов растворимых силикатов с растворами линейных органических полимеров давало повод в некоторых случаях предполагать, что вязкие силикатные растворы должны были содержать линейные полимеры с высокими молекулярными массами. (Такое представление имело место, несмотря на тот очевидный факт, что концентрированные растворы или сиропы сахара, т. е. вещества с низкой молекулярной массой, также оказываются очень вязкими.) Более того, быстрое гелеобразование в силикатных растворах при добавлении кислоты, по-видимому, поддерживало идею о том, что механизм образования геля по аналогии с органическими полимерными системами включал стадию поперечной сшивки уже существовавших к этому моменту линейных полимеров. Развитие таких теоретических представлений, применимых к органическим полимерам и ошибочно используемых при рассмотрении растворимых силикатов, может задержать выявление правильной интерпретации неорганической системы. Полимерные линейные силикатные разновидности, безусловно, в растворе встречаются, но они не очень вытянуты, а механизм полимеризации совершенно иной, чем в любой органической системе.

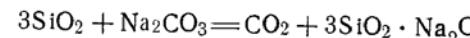
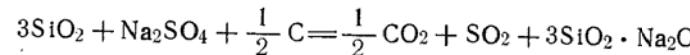
Силикаты натрия и калия

Получение силикатов

Еще с XVII в. было известно, что песок и карбонат натрия или калия вступают в реакцию между собой при температуре красного каления, образуя водорастворимый состав, называемый «жидким стеклом». Как отметил Вейл [1], Иоганн Непомук фон Фукс был первым исследователем, который систематично

ски изучал щелочные силикаты и предложил еще до 1850 г. использовать их в качестве клеев, связующих веществ и огнестойких красок. К 1855 г. жидкое стекло изготавлялось и в Европе, и в Америке для продажи.

Жидкое стекло обычно производилось в огромных открытого типа печах—горнах при температуре выше 1300°C по следующим реакциям:



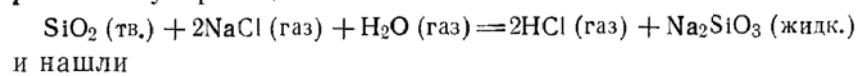
За исключением каких-то особых условий, в последней реакции всегда применяется кальцинированная сода.

Получение растворимых силикатов представлено в обзоре Уильямса [2]. Для реакционных печей были предложены различные усовершенствования. Так, Бурке [3] обнаружил, что нанесение на песок слоя, состоящего из смеси силиката натрия и NaOH с заданным отношением SiO₂:Na₂O в интервале от 2,5:1 до 4:1, и последующее нагревание частиц песка в образующейся суспензии в пламени до температуры выше 1920°C позволяют сформировать растворимое стекло в виде однородных частиц. Предложения других авторов касаются использования или печи циклонного типа [4], или вертикальной башенной печи, в которой реагенты подаются сверху вниз в горячую зону реактора, а полученный продукт движется вверх вокруг колонны, служащей теплообменником [5], или, наконец, печи, погруженной в воду, что позволяет снизить на 70 % расход топлива и уменьшить на 80 % габариты печи [6]. В настоящее время стали доступными количественные данные по величинам скорости растворения песка (кварца) в расплавленном карбонате Na₂CO₃ или в расплавленном стекле SiO₂—Na₂O. Было обнаружено [7], что при атмосферном давлении продуктом реакции в граничной зоне системы SiO₂—расплав Na₂CO₃ является метасиликат натрия, тогда как в вакууме скорость реакции понижается и метасиликат не обнаруживается. Диффузия ионов кислорода через пограничные слои силиката позволяет регулировать скорость реакции, но диффузия ионов натрия на скорость не влияет. Трухларова и Вепрек [8] нашли, что скорость растворения плавленого кремнезема в расплаве SiO₂—Na₂O имела энергию активации в температурном интервале 1050—1250°C, равную 29,8 ккал/моль. При 1200°C скорость растворения зависела от константы диффузии, которая возрастила от 1,86 · 10⁻⁸ см²/с до 64,5 · 10⁻⁸ см²/с при соответствующем увеличении содержания Na₂O от 22,5 до 50,8 масс. %. Крейдер и Купер [9] измерили скорость, с которой кварцевые шарики

диаметром 1 мм растворялись в натриевом силикатном стекле при 950°C, и пришли к заключению, что именно диффузия являлась регулирующим фактором процесса растворения. При содержании 40 % Na₂O коэффициент диффузии составлял 4,4 · 10⁻⁸ см²/с. К аналогичным результатам пришли Главак и Надельминска [10].

Исследователи продолжают вводить незначительные усовершенствования с целью получения прозрачных и чистых силикатных растворов. Так, было обнаружено [11], что если натриевое силикатное стекло с отношением 3,25 растворяется в воде под давлением до слишком высокого значения концентрации, то получаемый раствор становится мутным. Если же процесс растворения останавливается при концентрации, соответствующей значению 38°B., а затем в вакууме концентрации доводится до 41°B., то получается прозрачный концентрированный раствор. Ратмел [12] обнаружил, что добавление TiO₂ к жидкому стеклу при концентрации в точке плавления от 0,04 до 0,3 %, дает возможность получать более прозрачные растворы силиката натрия. По-видимому, присутствие 4 молей TiO₂ на 1 моль кальция предотвращает образование нерастворимых силикатов кальция.

Использование других солей натрия, помимо карбоната, до сих пор ограничено. Айлер и Точ [13] в 1941 г. изучили равновесную реакцию



$$K = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{NaCl}]^2 [\text{H}_2\text{O}]} = +2,9 \text{ при } 1000^\circ\text{C}$$

Расчеты показали, что невозможно производить HCl для практических целей, хотя конверсия NaCl вполне приемлема. Химическое равновесие более смещено при температуре 1000°C, но, однако, при этом слишком низка скорость реакции. Хенф и Соул [14] в 1972 г. повторно изучили эту реакцию при более низких температурах, вплоть до 700°C, и пришли к заключению, что константа химического равновесия позволяла использовать данную реакцию при технологической обработке некоторых медных руд, содержащих кремнезем.

Сульфат натрия вступает в реакцию с песком даже в окислительной атмосфере при 1400°C, если только реагирующие вещества распределяются в очень тонком слое (0,5 мм). Однако использование восстановительной среды (по-видимому, CH₄) при 900°C позволяет получать по данной реакции H₂S [15].

В закрытой системе при 700—900°C сульфит натрия реагирует с кремнеземом следующим образом [16]:



В том случае, когда стоимость NaOH более низка по сравнению с Na_2CO_3 , силикатные растворы с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ вплоть до 2,0 или даже до 2,5 можно приготавливать прямой автоклавной обработкой песка с использованием крепкого раствора NaOH . Сообщено [17], что имеется возможность получать силикатные растворы с отношением вплоть до 3,22, если применять такие гидратированные или микрокристаллические кремнеземы, как опал, халцедон, диатомит или триполит. Мори и Хесельгессер [18] исследовали систему вода—кремнезем—монооксид натрия при 400°C и давлениях вплоть до 2500 бар. Твердыми фазами были Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и кварц.

Коммерческие растворы

Уэлдес и Ланге [19] обобщили свойства растворимых силикатов и их применение. Типичные коммерческие (США) растворы перечислены в табл. 2.1. При рассмотрении силикатных растворов представляют интерес следующие основные параметры, которые могут изменяться:

- разновидность щелочного металла;
- отношение SiO_2 к оксиду щелочного металла (молярное

Таблица 2.1

Составы типичных коммерческих силикатов щелочных металлов, изготавляемых в США

Щелочной металл	Отношение $\text{SiO}_2 : M_2\text{O}$ (по массе)	Содержание, %		Плотность, г/см ³	Вязкость, сП
		SiO_2	$M_2\text{O}$		
Натрий	3,75	25,3	6,75	1,32	220
	3,25	29,9	9,22	1,41	830
	3,25	28,4	8,7	1,39	160
	3,22	27,7	8,6	1,38	100
	2,87	32,0	11,1	1,49	1 250
	2,58	32,1	12,5	1,51	780
	2,50	26,5	10,6	1,40	60
	2,40	33,2	13,85	1,56	2 100
	2,20	29,2	13,3	1,50	—
	2,00	29,4	14,7	1,53	400
	2,00	36,0	18,0	1,69	70 000
	1,90	28,5	15,0	1,52	—
	1,80	24,1	13,4	1,44	60
	1,60	31,5	19,7	1,68	7 000
Калий	2,50	20,8	8,3	1,26	40
	2,20	19,9	9,05	1,26	7
	2,10	26,3	12,5	1,38	1 050

или по массе); в случае силиката натрия оба этих отношения приблизительно одинаковы;

в) концентрации твердых веществ.

Силикаты натрия производятся в виде жидкого стекла в интервале молярных отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 1,6 до 3,9. Они поступают в продажу в кусковой или в порошкообразной

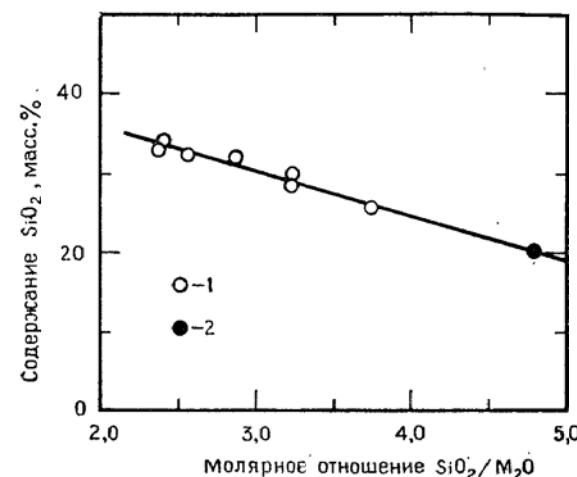


Рис. 2.1. Зависимость максимальной концентрации SiO_2 от молярного отношения $\text{SiO}_2 : M_2\text{O}$ силикатного раствора с вязкостью, при которой еще сохраняется его текучесть.
1 — $\text{M} = \text{Na}$; 2 — $\text{M} = \text{Li}$.

форме, как частично гидратированные порошки и концентрированные растворы. Жидкие стекла силиката калия имеют молярные отношения $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ в интервале 2,83—3,92 и продаются в виде порошков и растворов.

Для получения коллоидного кремнезема или тонкодисперсных порошков SiO_2 почти повсеместно используется раствор силиката натрия с отношением 3,25. Максимальная, практически получаемая концентрация кремнезема в коммерческих растворах силиката натрия ограничивается значением вязкости, которое для таких растворов должно быть достаточно низким, чтобы их можно было перекачивать при обычных условиях. Как показано на рис. 2.1, чем выше отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в коммерческих растворах, тем ниже максимальная концентрация кремнезема.

Растворимые кристаллические силикаты натрия и калия

Наногидрат метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 47°C) представляет собой единственный, приготовляемый в химически чистой форме силикат, применяемый в качестве стандартного вещества. Для промышленных целей наряду с другими, более высокощелочными сортами силикатов выпускается как безводный Na_2SiO_3 , так и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Следующие формы безводных кристаллических силикатов, полученные из расплава, имеют отношение $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$, равное 1 или выше:

Силикат	Т. пл., °C
Na_2SiO_3	1089
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	874
K_2SiO_3	976
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1045
$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	770

Многочисленные гидраты мета- и дисиликатов рассмотрены Вейлом [1], но основным коммерческим продуктом является $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 72,2°C).

Свойства раствора

Свойства растворов силиката натрия при различных отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ подробно были описаны Вейлом [1] в 1952 г. Очень полезные обобщенные сведения по таким основным свойствам растворов, как величины pH, плотность, вязкость и растворимость, и их фазовым диаграммам были собраны Уэлдесом и Ланге [19]. Ниже приведены примеры некоторых других исследований, хотя автор настоящей книги не проводил полного подбора библиографического материала в данной области.

Если известно отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, то знание величины плотности силикатного раствора позволяет определить его концентрацию. В противном случае требуется проводить анализ на содержание кремнезема или щелочи. Штыренков и др. [20] предлагают определять нормальность щелочи титрованием, на основании чего можно определить молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, используя соотношение

$$55,16(d-1)N = 2,28$$

где d — плотность раствора и N — нормальность щелочи.

Измерения некоторых физических свойств растворов силиката натрия проводились в широкой области отношений и концентраций. Точные данные по величинам pH были опубликованы Бэконом и Уилсом [21], которые для своих измерений использовали специально разработанные электродные ячейки. Сообщались также данные по плотностям растворов, для которых было дано эмпирическое уравнение

$$d = 1 + aA + bA^2 + cA^3$$

d — плотность, 20°C/20°C;

A — содержание Na_2O в растворе, масс. %;

a, b, c — константы, меняющиеся в зависимости от молярного отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ (правда, при условии, что величины отношения охватывают лишь область от 1,3 до 0,5).

Была измерена [22] электропроводность растворов в области отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 1,0—3,95 и концентраций от 10^{-3} и до максимальной вязкости растворов.

Грант и Массон [23] измеряли вязкость растворов силиката натрия при отношении 3,41 в пределах концентраций 0,005—0,3253 г/мл. Было определено, что величина истинной вязкости (т. е. удельная вязкость, отнесенная к концентрации) не зависит от скорости сдвига. При концентрации 0,325 г/мл истинная вязкость составила 16 мл/г; при 0,02 г/мл—3,2 мл/г и при нулевой концентрации экстраполированное значение вязкости оказалось равным 3,1 мл/г. Это показывает, что силикат-ионы имели низкую молекулярную массу, и даже в разбавленном растворе наблюдалось отсутствие цепочечных образований.

Области применения

Для растворимых силикатов, в частности для силикатов натрия, имеется три основные области применения.

1. Средства для чистки и моющие средства, которые в зависимости от контролируемой величины щелочности, как правило, приготавливаются из силикатов, имеющих молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ менее 2,5, в частности из мета- и ортосиликатов.

2. Применение в качестве клеев, вяжущих и диспергирующих веществ зависит от присутствия полисиликат-ионов, и, как правило, для этих целей пригодны силикаты, у которых отношения меняются в интервале 2,5—3,8. С целью получения максимальной адгезионной прочности используются силикаты с наиболее низкими отношениями в этом интервале, поскольку подобные силикаты можно получить с более высоким содержанием твердых веществ. Для большей водостойкости связующих

необходимо использовать силикаты с более высокими отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$.

3. Производство осажденных кремнеземов, золей и гелей. Здесь предпочтительно используется силикат натрия с отношением около 3,3 по сравнению с материалами, имеющими более низкие силикатные отношения, поскольку в первом случае требуется меньшее количество кислоты для нейтрализации щелочи в расчете на единицу количества кремнезема. Благодаря большим объемам производимой продукции силикат натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} \sim 3,3$ имеет более низкую стоимость. Однако, если важным фактором стоимости продукта является потребление кислоты, то использование силиката с отношением 3,8 дает некоторые дополнительные выгоды.

Для каждого частного применения фирмы—изготовители силикатов дают рекомендации по выбору конкретных видов продукта с тщательно подобранный величиной силикатного отношения и концентрации (или вязкости).

Общие тенденции в использовании силикатов будут, без сомнения, претерпевать изменения, поскольку наряду с силикатом натрия применяются органические связующие и kleящие вещества, которые становятся все более дорогостоящими. За последние более чем 40 лет крахмал в значительной степени заменил силикатные клеи, применяемые при изготовлении гофрированных картонных коробок, но такая тенденция может измениться и в обратную сторону. Смолы, используемые в качестве связующих веществ при изготовлении в литейном производстве изложниц и формовочных стержней, становятся все менее экономичными в связи с повышением цен на сырье и необходимостью снижения уровня атмосферных загрязнений. Замена подобных смол силикатами становится заманчивой по мере появления новых средств, обеспечивающих быстрое затвердевание применяемых смесей [24]. Быстрое затвердевание за счет использования диоксида углерода, применяемого в течение многих лет, но в ограниченном масштабе, может стать универсальным методом [25]. Применение силикатных материалов в качестве связующих в формовочных стержнях порождает проблемы, не встречающиеся при применении смол, которые легко сжигались. Добавление аморфного кремнезема вместе с силикатным связующим веществом позволяет при высокой температуре получать сильное схватывание материала за счет образования областей, богатых фазой кристобалита, которые распадаются при охлаждении системы ниже 200°C [26].

Силикаты натрия, используемые как клеи, имеют отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 2:1 до 4:1. Силикаты с отношением 3,3 наиболее широко используются при производстве

бумаги или асбеста. При силикатных отношениях 2 и ниже адгезионное схватывание ослабевает и становится очень чувствительным к воде. При отношениях выше 4,0 (полисиликаты) адгезионная прочность еще понижается, хотя водостойкость улучшается. Поскольку при выбранном значении вязкости с понижением отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ возрастает содержание твердых веществ, то силикаты с отношением, равным 2, и с более высокой концентрацией используются в таких плотных материалах, которые идут, например, на изготовление жерновов. В подобных изделиях вода должна быть полностью удалена для получения высокой прочности.

Как будет показано ниже, силикатный раствор, обладающий адгезионными свойствами и имеющий отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,3, можно представить себе как раствор с отношением 2, содержащий ионы Na^+ и HSiO_3^- , в котором остаточной кремнезем находится в виде взвешенных коллоидных частиц очень небольшого размера диаметром 1–2 нм. При более высоких соотношениях доли кремнезема в исходном состоянии уменьшается.

Отмечается, что в том случае, когда силикатные растворы с повышенными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ наносят в виде однородных тонких пленок на стеклянную подложку и затем высушивают, выше некоторого отношения подобные пленки начинают растрескиваться или покрываться волосными трещинами. Предполагается, что условия формирования пленки и ее высушивания достаточно постоянны, а такие величины, как толщина пленки, скорость ее высушивания и температура, могут влиять на степень образования волосных трещин. Чем больше степень покрытия трещинами или степень микрорастескивания, тем менее прочно склеивание силикатным kleem.

Вероятно, что растрескивание происходит в условиях, когда количества высушенного NaHSiO_3 недостаточно, чтобы заполнить все пространство или поры между сферическими коллоидными частицами, когда они совместно упаковываются в процессе высушивания. Если образующийся из ионной формы твердый силикат не заполняет поры, то подобная гелю сетка из частиц будет давать усадку и в пленке начнут развиваться трещины. Таким образом, чем больше тенденция к образованию микротрецшин, тем ниже будет прочность высушенной пленки.

Можно подсчитать относительные объемы, занимаемые NaHSiO_3 и коллоидным кремнеземом в высушенных силикатах с различным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Предполагается, что раствор NaHSiO_3 высушивается до указанного состава в случае, когда его плотность составляет около 2,0 г/см³. Частицы кремнезема диаметром ~ 11 Å содержат 23 % H_2O и 77 % SiO_2 .

и имеют плотность 1,72 г/см³ (гл. 1). Допускается, что когда такой силикат высушивается, то ионы натрия координируют с атомами кислорода и силанольными группами в системе и отсутствует вода, связанная с ионами натрия. В том случае, когда высушивается суспензия, имеющая небольшие по размеру сферические частицы, такие глобуллярные частицы упаковываются произвольным образом с плотностью упаковки около 50 % по объему.

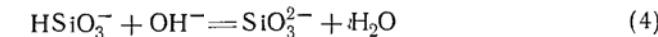
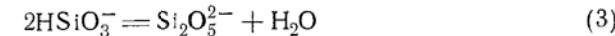
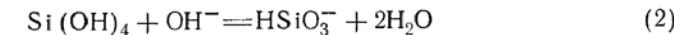
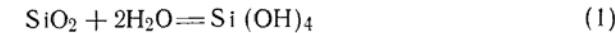
Для удовлетворения выше отмеченных требований, т. е. необходимости заполнения пор с целью создания условий, исключающих образование сетки волосных трещин, получаемый объем высшенного NaHSiO_3 должен быть равен объему коллоидных частиц. В таком случае для получения 100 см³ высшенного клея нужно израсходовать 85 г коллоидного кремнезема (19,5 г H_2O и 64,5 г SiO_2) и 100 г NaHSiO_3 (31 г Na_2O , 60 г SiO_2 , 9 г H_2O). Данный клей имеет соотношение по массе 4,0 : 1, или молярное соотношение 4,13. Этот состав согласуется с наблюдениями, показывающими, что силикатные растворы натрия или лития, имеющие соотношение выше 4 («полисиликаты» в коммерческой терминологии), в отличие от растворов с более низкими отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ не способны высыхать до прозрачных сплошных пленок, поскольку происходит образование микротрещин.

Следует отметить, что подобный состав, содержащий 50 объемн. % в виде твердого вещества, еще до удаления последней порции воды в процессе высушивания становится очень хрупким. Если такие наполнители вводят в пластмассы, например содержащие свыше 40 объемн. %, то обнаруживается, что полученная система представляет собой твердую, относительно хрупкую массу. Аналогичным образом при содержании менее 40 объемн. % коллоидного кремнезема в силикате при удалении остатков воды должно происходить формирование менее хрупкой пленки. В последнем случае расчетным путем найдено, что состав соответствует соотношению $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,5. Вполне возможно, что близкое совпадение этого значения с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, обычно используемым в kleях, просто является случайным.

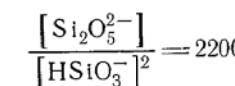
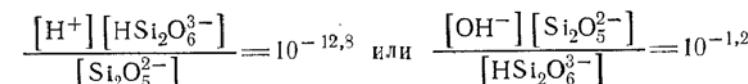
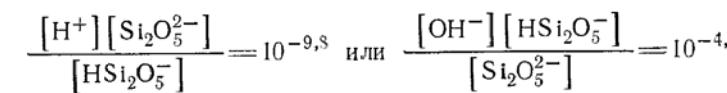
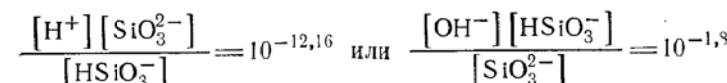
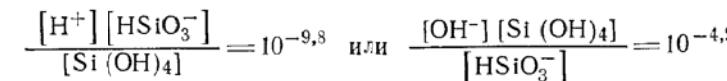
Кажется поэтому, что по крайней мере некоторые из черт поведения растворимых силикатов с соотношением более 2 находятся в согласии с теорией, утверждающей, что растворы содержат не только NaHSiO_3 , но и очень небольшие частицы коллоидного кремнезема, поверхность которых покрыта силанольными группами.

Природа силикатных растворов

Основные равновесия в системе, о которых упоминалось выше, представляются следующим образом:



Для этих уравнений, принимая константу диссоциации воды равной 10^{-14} , имеем при 25°C:



Вышеприведенные константы измерялись Роллером и Эрвином [27] в системе, содержащей в качестве основания кальций. В настоящее время имеются некоторые сомнения, будут ли в растворе силиката натрия образовываться дисиликат-ионы в соответствии с этими уравнениями. Наблюдения Айлера показывают, что в присутствии коллоидных частиц кремнезема и при очень низкой концентрации ионов натрия в равновесии с мономером Si(OH)_4 и ионами OH^- находятся лишь ионы HSiO_3^- и SiO_3^{2-} . 1 %-ный золь, состоящий из очень небольших частиц коллоидного кремнезема, приготавливали полимеризацией монокремневой кислоты, полученной в свою очередь из этилсиликата, в течение 24 ч при 25°C и pH 7,8. Отмечалось некоторое повышение значения pH по мере того, как удельная поверхность, определенная по методу Сирса [28], падала до значения 1040 м²/г, а частицы кремнезема вырастали приблизительно

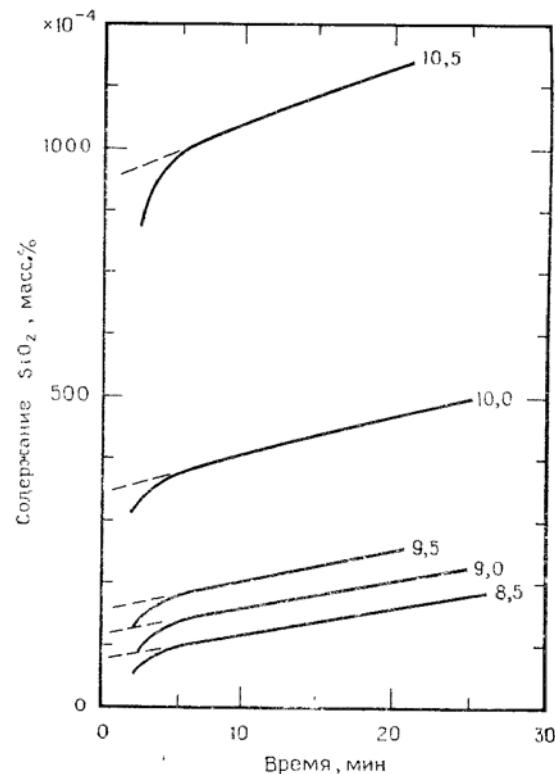


Рис. 2.2. Зависимость скорости реакции молибденовой кислоты с образцами золя кремнезема от времени при различных значениях pH (указана цифрами на кривых).

до 2,6 нм в диаметре. Для регулирования pH до различных значений в интервале 8,5—10,5 к отдельным порциям этого золя добавляли раствор NaOH. Затем золи подвергали старению при 25°C, в процессе которого многократно отбирали небольшие образцы проб с целью измерения скорости развития окрашивания в реакции с молибдатным реагентом. Через два часа после начала старения в величинах скорости этой реакции для разных образцов не было зарегистрировано каких-либо дальнейших изменений. На рис. 2.2 представлены кривые, показывающие количество прореагированного кремнезема в зависимости от времени. Примерно через 5 мин после начала процесса наклоны прямолинейных участков всех кривых становятся одинаковыми и соответствующими скорости реакции коллоидных частиц с молибденовой кислотой. Представлялось интересным определить скорость такой реакции. Для общего количества кремнезема 10^4 мг в образце золя с суммарной поверх-

ностью SiO_2 10 400 м² скорость реакции оказалась примерно равной 300 мг SiO_2 /ч. Удельная скорость реакции составила $3 \cdot 10^{-5}$ г/(м²·ч).

Путем экстраполяции прямолинейных участков кривых, показанных на рис. 2.2, к нулевому моменту времени определены суммарные концентрации растворимого кремнезема, т. е. монономерного и ионного кремнезема в исходных образцах золя:

Концентрация		
pH золя	масс. %	ммоль/л
8,5	0,0175	2,9
9,0	0,0220	3,7
9,5	0,0260	4,3
10,0	0,0450	7,5
10,5	0,0950	15,8

На рис. 1.10 б для случая линии В было показано, что равновесная растворимость частиц размером 2,6 нм при pH 8 приблизительно составляет 150 млн⁻¹ (0,015 %) или 2,5 мМ. Эта величина достаточно близка к значению, полученному из выше приведенных данных экстраполяцией к pH 8 (см. рис. 2.3).

Принимая значение 2,5 мМ как концентрацию $\text{Si}(\text{OH})_4$, а в качестве констант химического равновесия — константы по Роллеру и Эрвину, можно подсчитать концентрацию различных разновидностей в состоянии равновесия системы:

$$[\text{HSiO}_3^-] = [\text{Si}(\text{OH})_4] [\text{H}^+]^{-1} \cdot 10^{-9,8}$$

$$[\text{SiO}_3^{2-}] = [\text{HSiO}_3^-] [\text{H}^+]^{-1} \cdot 10^{-12,16}$$

$$[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}] = 2200 [\text{HSiO}_3^-]^2$$

$$[\text{HSi}_2\text{O}_5^-] = [\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}] [\text{H}^+] \cdot 10^{+9,8}$$

На рис. 2.3 приведены рассчитанные концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$, HSiO_3^- и SiO_3^{2-} для различных значений pH. Хотя такие кривые отличаются при pH 9, ясно, что при pH 10,5 общая концентрация растворимого кремнезема может быть объяснена присутствием $\text{Si}(\text{OH})_4$ и HSiO_3^- и, вероятно, небольшим количеством ионов $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Таким образом, никакие другие ионные разновидности не могут присутствовать в заметных количествах.

Согласно вышеприведенным уравнениям, дисиликат-ионы $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ и HSi_2O_5^- также должны присутствовать в более высоких концентрациях, чем HSiO_3^- . Поскольку хорошо известно, что дикремневая кислота полностью вступает в реакцию с мо-

лиденовой кислотой за время менее 5 мин, то, если бы к настоящей системе были применимы уравнения, относящиеся к дисиликат-ионам, количество суммарного кремнезема, про-реагировавшего за 5 мин, должно было быть гораздо больше, чем это наблюдалось в эксперименте.

Поэтому приходится сделать вывод, что наблюдения, выполненные Роллером и Эрвином [27] относительно образования

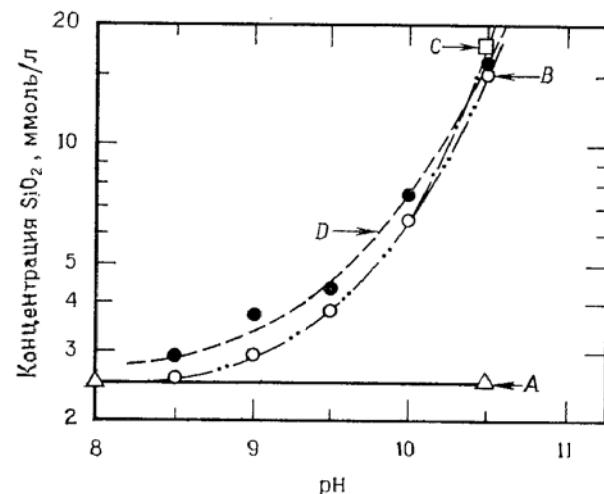


Рис. 2.3. Изменение концентрации разновидностей растворимого кремнезема, находящихся в равновесии с частицами кремнезема диаметром 2,6 нм, в области pH 8,5–10,5.

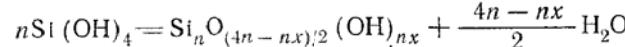
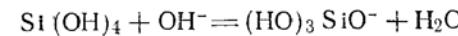
A — $\text{Si}(\text{OH})_4$ в равновесии с частицами диаметром 2,6 нм; B — рассчитанные суммарные концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ и HSiO_3^- , C — рассчитанные суммарные концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$, HSiO_3^- и SiO_3^{2-} ; D — экспериментально измеренные суммарные концентрации кремнезема.

дисиликат-ионов, правомерны только для изученной ими кальциевой силикатной системы. Тот факт, что двухзарядный ион кальция способствует формированию сложных дисиликат-ионов, в которые включены связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$, не вызывает удивления.

Теория

Концентрированный раствор силиката натрия или калия с молярными соотношениями $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ от 1:1 до 1:2 состоит главным образом из ионов SiO_3^{2-} и HSiO_3^- . Однако предполагается, что в растворах с более высокими соотношениями повышенное количество кремнезема способствует формированию чрезвычайно небольших трехмерных, сконденсированных

в объеме силикатных полимерных ионов или заряженных частиц. В общем случае такие частицы по своей форме равносные или же сферические. Атомы кремния внутри частицы связаны между собой через атомы кислорода, но на поверхности частицы каждый атом кремния несет по крайней мере одну группу OH . Такие частицы находятся в состоянии равновесной растворимости с растворимым мономерным кремнеземом $\text{Si}(\text{OH})_4$, находящимся, в свою очередь, в равновесии с мономерными силикатными ионами. К тому же подобные частицы заряжены отрицательно в результате частичной ионизации поверхностных групп SiOH до анионного состояния и образования групп SiO^- .



где x — отношение концентраций $\text{OH} : \text{Si}$ в частицах кремнезема, которое понижается по мере возрастания степени полимеризации n . При повышении pH происходит ионизация на поверхности:



где z — число зарядов на полимерной частице, содержащей n атомов кремния.

Хотя было давно известно, что в подобных растворах присутствуют полимерные силикатные ионы, но, однако, их не рассматривали как частицы кремнезема, находящиеся в состоянии равновесной растворимости с $\text{Si}(\text{OH})_4$ в соответствии с уравнением Оствальда—Фрейндлиха, показывающего, что с уменьшением размера частиц растворимость повышается. Высказывается предположение, что это уравнение, по крайней мере приближенно, может иметь силу даже для случая сферических частиц с диаметром менее 10–20 Å, когда большая часть атомов кремния расположена на поверхности.

Существование таких небольших плотных заряженных частиц кремнеземаказалось бы неправдоподобным, если бы не было установлено, что частицы такого типа обнаруживаются в виде дискретных ионов, содержащих до восьми атомов кремния. Как будет показано ниже в связи с рассмотрением вопроса о структуре некоторых кристаллических силикатов, для кремнезема имеется определенная возможность образовывать плотную октамерную структуру $(\text{HSiO}_{1.5})_8$, в которой атомы кремния

располагаются по углам куба, причем каждый из них связывается через атомы кислорода с тремя другими атомами кремния и имеет способную ионизироваться SiOH -группу. Это ведет к образованию полиона $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ (см. рис. 2.6). Такая структурная единица служит исходной для образования коллоидной «частицы» размером около 1 нм в диаметре. И лишь только после того, как подобная единица в последующем окружается конденсирующимся мономером, она становится «частицей кремнезема», имеющей сердцевину из SiO_2 .

По мере того как отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ становится больше, чем 2 : 1, из различных циклических полисиликат-ионов, находящихся в небольших количествах в растворе, начинают формироваться поликлинические олигомеры. Вначале это трехмерные корпускулярные «коллоидные» разновидности, которые становятся зародышами протекающего затем процесса, когда при более высоких соотношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ образуются еще большие по размерам коллоидно-ионные разновидности.

В ранее изданной книге [29] автора настоящей монографии были показаны возможные структуры полисиликат-ионов при допущении, что атом кремния имеет координационное число 6. Еще раньше было сделано предположение [30], что полисиликат-ионы представляют собой образования, аналогичные анионам изополи- или гетерополикислот. Однако имеющиеся в настоящее время данные, которые в дальнейшем будут рассмотрены, показывают, что атом кремния в силикат-ионах еще имеет координационное число 4 по отношению к атомам кислорода. Соответственно в предлагаемой теории не будут в какой-либо мере затрагиваться состояния атома кремния с координационным числом 6.

Размер полимерных или коллоидных разновидностей в растворах силиката натрия можно оценить, согласно приведенной теории, на основании различных имеющихся данных. Размеры также могут быть определены непосредственно с помощью ряда методов, включая ультрафильтрацию, измерение скорости протекающей реакции и превращение в устойчивые кремнеземные разновидности, которые затем могут быть выделены.

Бэкона и Уилсом [21] были измерены точные значения pH на образце силиката, имевшем молярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равное 3,36, и представлены при различных концентрациях Na_2O в растворе (табл. 2.2). Поскольку отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ оставалось постоянным, концентрации кремнезема были также известными. Используя вышеупомянутую теорию, можно оценить размер частиц полимерного кремнезема из значений его растворимости, т. е. из значений концентрации мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$, присутствующего в растворе.

Таблица 2.2

Значения pH растворов силиката натрия^a (по данным Бэкона и Уилса [21])

% Na_2O	A	pH	H	M'	$\frac{H}{A-H}$	Молярное содержание SiO_2, S_t
0,7	0,226	11,20	0,00158	0,224	0,00705	0,380
0,35	0,113	11,00	0,00100	0,112	0,00892	0,190
0,25	0,0806	10,80	0,00063	0,080	0,00788	0,1354
0,15	0,0484	10,60	0,00040	0,048	0,00829	0,0813
0,10	0,0323	10,40	0,00025	0,032	0,00784	0,0543
Среднее значение					0,008	

^a A — суммарная нормальность щелочи в растворе; H — нормальность ионов OH^- , равная $10^{-(14-\text{pH})}$; S_t — суммарное содержание кремнезема, моль SiO_2 на 1 л раствора; R — молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ (3,36); $R=2S_t/A$ и $S_t=1,68 A$; M' — нормальность HSiO_3^- ; M — молярность $\text{Si}(\text{OH})_4$; $M=K_1(A-H)/H$, где $K_1=10^{-4,2}$.

Принимая, что единственным силикатным ионом в растворе является ион HSiO_3^- , можно записать (обозначения даны в табл. 2.2)

$$A = H + M'$$

$$S_t = M + M'$$

$$K_1 = \frac{MH}{M'} = 10^{-4,2} \quad (\text{это значение приводилось выше})$$

$$M = \frac{K_1 M'}{H} = K_1 \frac{A - H}{H}$$

Для растворов, содержащих 0,7—0,10 % Na_2O , величина $H/(A-H)$ сохраняется относительно постоянной и в среднем равной 0,008. Этот факт также подтверждает, что весь кремнезем может рассматриваться только в форме мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ионов HSiO_3^- и что в растворе не присутствуют дисиликаты. Из этих данных можно рассчитать концентрацию $\text{Si}(\text{OH})_4$:

$$M = 10^{-4,2} \frac{M'}{H} = 10^{-4,2} \frac{A - H}{H}$$

где $M = 10^{-2,1}$ (0,0079 М, или 0,0474 % в пересчете на SiO_2).

Это приведенное значение остается относительно постоянным в пределах семикратной области концентраций. Принима-

ется, что концентрация, равная 0,0474 %, является равновесной растворимостью коллоидного кремнеземного компонента в силикате при молярном отношении 3,36. Из формул, приведенных в гл. 1, связывающих диаметр частиц с растворимостью (см. рис. 1.10б), вытекает, что данная растворимость соответствует диаметру частиц кремнезема 11 Å. Из уравнений, связывающих размер частицы с ее молекулярной массой, следует, что этот диаметр соответствует молекулярной массе $1,15 \cdot 10^{-21} d^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}$, или 920 (приблизительно 15 атомов кремния в расчете на одну частицу).

Известно, что подобные полимерные разновидности присутствуют в растворе только в том случае, когда молярное отношение превышает $2\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Отсюда следует, что в растворе с отношением 3,3 приблизительно $(3,3 - 2,0)/3,3$ или же 39 % от всего кремнезема будет представлять собой полимерную форму, тогда как 61 % составляет главным образом мономер. Если степень полимеризации высокомолекулярной фракции составляет ~ 15 , то тогда усредненные по числу и по массе молекулярные массы будут, по расчетам, равны 180 и 284 соответственно. Эти значения имеют по крайней мере тот же самый порядок величины, что и среднечисленная молекулярная масса, равная 280, определенная криоскопическим методом [63], и усредненная по массе молекулярная масса, равная 325, определенная Дебаем и Нойманом [37] методом рассеяния света. Значение молекулярной массы 900, полученное Эвестоном [31] методом равновесного центрифugирования, оказалось выше, вероятно, из-за того, что автор измерял молекулярную массу в растворах хлорида натрия. Экстраполяция его данных к значению наименьшей концентрации соли (0,08 M) дает основание полагать, что молекулярная масса для данного отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ равна ~ 600 ; в отсутствие соли молекулярная масса была бы еще ниже.

Может возникнуть вопрос, почему полисиликатная фракция не может иметь широкую область распределения полионов или частиц по размерам. Однако если бы даже это имело место, то, поскольку меньшие по размеру частицы более растворимы по сравнению с большими, должно было бы происходить быстрое перераспределение кремнезема, до тех пор пока все заряженные частицы не стали бы находиться в пределах относительно однородной области размеров.

Ультрафильтрация является другим методом, благодаря которому могут быть получены по крайней мере приблизительные представления о размере полимерных образований. В предварительно выполненнном исследовании Айлер использовал мембранны для ультрафильтрации с известными диаметрами пор (данные не опубликованы).

Силикатный раствор частично разбавляют, подвергают ста-рению, очищают и фильтруют через ультрафильтр при быстром перемешивании в ячейке под давлением 145 кг/см². Измеряя концентрации SiO_2 и Na_2O в фильтрате, можно подсчитать по разности, какое количество силиката полимеризуется до такого размера, когда частицы уже не будут проходить через поры. К тому же можно показать, что молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ионы HSiO_3^- свободно проходят через мембрану и, следовательно, первоначальная концентрация этих разновидностей в фильтрате та же самая, что и в исходном растворе. Технические растворы силиката натрия разбавляли равным объемом воды и подвергали процессу старения примерно в течение недели. Для удаления следов супензированного вещества растворы отфильтровывали через тонкую фильтровальную бумагу, а затем подвергали ультрафильтрации.

При отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равном 3,75, были проведены следующие измерения:

Номинальный диаметр пор мембранны, Å	Количество кремнезема, не проходящего через мембрану, %
18	38
24	25
33	15
52	0

В другой серии испытаний использовался один тип мембран с размером пор 18 Å. Исследовались растворы с различными значениями отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$:

Молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$	Количество кремнезема, не проходящего через мембрану, %
2,4	7
3,25	14
3,75	25
$\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$	
3,9	25

В последующем эксперименте, выполненном Айлером, раствор силиката натрия с отношением 3,25 разбавляли до 6 % SiO_2 , а затем добавляли равный объем кислоты, при этом достигалось pH 2; раствор быстро разбавляли до содержания 3 % SiO_2 . Ультрафильтрация такого раствора показала, что примерно половина кремнезема не проходила через фильтр, имевший размер пор 24 Å, и только 7 % кремнезема оставалось в виде мономера.

Как будет показано ниже, этерификация такой кремневой кислоты *n*-бутиловым спиртом дает органозоль, который, как

показывает расчет его состава, состоит из частиц диаметром $\sim 23 \text{ \AA}$. Очевидно, что при подкислении такого силиката мономер быстро осаждается на уже имеющихся зародышах коллоидного кремнезема. Так как 14 % этого кремнезема представляло собой частицы размером 11 \AA , то последние должны были расти за счет добавления мономера вплоть до рассчитанного размера частиц, составляющего $11 \cdot (93/14)^{1/3}$ или 21 \AA в диаметре. Это значение находится в разумном согласии с размером, подсчитанным из данных по органозолю.

Основной вывод заключается в том, что коллоидные разновидности присутствуют в растворах силиката натрия только в том случае, когда отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ превышает 2 : 1, и что при более высоких значениях отношений основная доля кремнезема находится в растворе в виде полисиликат-ионов или частиц, имеющих в основном диаметр менее 30 нм.

Эти наблюдения согласуются с упомянутой выше теорией, показывающей, что частицы находятся в состоянии равновесной растворимости с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$, который в свою очередь находится в равновесии с ионами HSiO_3^- .

Исследование физических свойств

Известно, что результаты некоторых исследований, выполненных в прошлом, привели к заключению о присутствии димерных разновидностей в растворах силиката натрия. Так, измерения скоростей диффузии силикат-ионов, проведенные в 1940 г. [32] и еще раньше [33], показали, что SiO_3^{2-} является основным ионом, присутствующим в растворе при $\text{pH} > 13,6$, но в интервале $\text{pH} 13,6 - 10,9$ основным ионом оказывается дисиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Ниже $\text{pH} 10,9$ в растворе также присутствуют полимерные ионы, тогда как ниже $\text{pH} 9,0$ кремнезем существует главным образом в виде коллоидных частиц, находящихся в равновесии с $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Однако возможно, что более низкая скорость диффузии, приписываемая ионам $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, могла быть обусловлена ионами HSiO_3^- , связанными водородной связью с молекулами воды, или же сформировавшимся комплексом $[\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{SiO}_3]^{2-}$ с водородными связями, а не димерными ионами, связь в которых осуществляется через кислород. В любом случае вопрос об определении истинной природы димерных ионов в силикатных растворах, если такие ионы присутствуют, остается открытым.

В большинстве работ, выполненных в данной области, особенно начиная с 1950 г., указывается, что в водных растворах

силиката натрия при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равном 3,3 : 1, мало димерных и тримерных ионов, а кремнезем распределяется между мономерными ионами HSiO_3^- или SiO_3^{2-} и трехмерными полимерными ионами или заряженными частицами. Имеются также некоторые доказательства возможного присутствия в растворах незначительного количества циклических тетрамерных ионов.

Еще в 1928 г. Харман [34] на основании данных, полученных измерением электропроводности, чисел переноса, коэффициентов активности, гидролиза, осмотической активности, температуры замерзания, соотношения фаз и диффузии, пришел к заключению, что имеется только лишь два простых силиката, Na_2SiO_3 и NaHSiO_3 , способных в области отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2 : 1 до 4 : 1 превращаться во всевозрастающей степени в «коллоидную» форму.

Изучение вязкости, выполненное Майном [35], привело его к выводу, что выше отношения $2\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в суспензии наряду с простыми силикат-ионами присутствуют некоторые типы коллоидных агрегатов. К подобному заключению на основании потенциометрических измерений пришел и Хэтт [36].

Науман и Дебай [37] выполнили исследования методом рассеяния света тщательно отфильтрованных растворов с различными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ и измерили молекулярные массы, представленные ниже:

Молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$	Средняя молекулярная масса
0,48	60
1,01	70
2,03	150
3,32	325
3,9	400

Они пришли к заключению, что при отношениях менее 2,0 в растворах отсутствуют какие-либо полимеры или частицы, но при более высоких отношениях количества этих разновидностей кремнезема в растворе все более возрастают.

В растворе силиката калия при молярном отношении $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$, равном 3,8, Бреди, Браун и Хафф [38a] обнаружили, что средняя молекулярная масса полимеров составляет 2000.

Используя метод ядерного магнитного резонанса на кремнии ^{29}Si , Марсман [38b] исследовал растворы силиката натрия, калия и тетраэтиламмония с молярными отношениями основания к кремнию в интервале от 4 : 1 до 0,02 : 1. Были обнару-

жены следующие разновидности: тетрафункциональные разветвленные группы $\text{Si}(\text{OSi})_4$, трифункциональные группы $(\text{HO})\text{Si}(\text{OSi})_3$, промежуточные группы $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$, концевые группы $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{OSi})$ и ортосиликат-ионы $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$. Все эти разновидности находятся в равновесии, и автором были получены константы химического равновесия. При более низких отношениях основания к кремнию преобладают тетрафункциональные группы, что указывает на присутствие коллоидных частиц.

Энгельгардтом и др. [38в] был сделан обзор подобных исследований с включением работ вплоть до 1975 г. Эти авторы также провели более детальные измерения, с помощью которых были идентифицированы различные циклические тетрамеры и тример с двойным кольцом (т. е. подобный призме гексамер). Наблюдается множество типов ионов, находящихся в равновесии, и, по мере того как отношение $\text{Na} : \text{Si}$ падает ниже 1,0 (т. е. отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ выше 2,0), начинают преобладать разветвленные группы, а также группы, связанные поперечной связью. Эти факты находятся в согласии с другими данными, подтверждающими, что коллоидные разновидности появляются, когда отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ превышает 2 : 1.

ИК-спектроскопия может быть использована для идентификации простых силикат-ионов (полоса поглощения в области 950 см^{-1}) и отличия их от полимерных разновидностей с молекулярными массами вплоть до 10^6 (полоса поглощения при 1120 см^{-1}) [39].

Борисов и Рыженко [40] в аналогичных исследованиях наблюдали спектры поглощения и отражения (500 — 1700 см^{-1}) при изменении отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. В концентрированном растворе при отношении 1,5 преобладали ионы циклического тетрамера $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и $(\text{HO})_4(\text{SiO})_4\text{O}_4^{4-}$, но, когда добавлялось больше щелочи или же когда раствор разбавлялся, такие ионы исчезали. В работе ни о каких димерах или тримерах не упоминалось.

Деполимеризация, сопровождающая разбавление раствора, вероятно, объясняет, почему Гринберг [41] на основании литературных сведений и собственных измерений э. д. с. и электропроводности растворов пришел к заключению, что подобные данные не обязательно объяснять присутствием полимерных разновидностей даже в растворах, имеющих отношение $3\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Тем не менее тщательные измерения, выполненные автором при различных концентрациях, дали ценную информацию относительно изменений величины pK_1 , т. е. первой константы диссоциации мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ в процессе превра-

щения его в ион HSiO_3^- , при разных значениях ионной силы. При нулевой ионной силе значение pK_1 оказалось равным 9,85.

Методами хронопотенциометрии и термогравиметрии были идентифицированы [42] в расплаве с отношением $2,5\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ионы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ по их потенциалам электровосстановления. Однако отсутствуют доказательства того, что эти ионы сохраняются неизменными в процессе растворения жидкого стекла в воде.

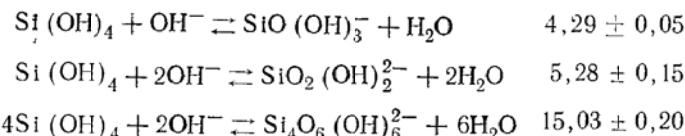
Используя метод, предложенный Силленом и соавторами, Лагерстрём [43] изучал силикаты натрия в 0,5 и 3,0 М растворах перхлората натрия, что давало возможность поддерживать постоянной ионной силу при измерении значений э. д. с. с помощью водородного электрода. Для растворов, имеющих молярные отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 2 : 1 до 2,8 : 1 (т. е. 1—0,7 отрицательных зарядов в расчете на один атом кремния), эти данные могут быть объяснены при допущении, что в растворе присутствуют три мономерные разновидности $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ и тетramer $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$. В 3 М растворе NaClO_4 постулировалось также наличие некоторых дополнительных ионов — $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$. Изменяя в исходной смеси соотношения таких компонентов, как кремневая кислота в коллоидной форме, NaOH , HClO_4 , деаэрированная вода и NaClO_4 , и принимая особые меры предосторожности, чтобы исключить попадание CO_2 , авторы получали растворы с различными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Для всех разновидностей были подсчитаны константы химического равновесия. Равновесие в системе достигалось быстро, поскольку рассматривались только прозрачные растворы (очищенные от визуально наблюдаемых коллоидных частиц).

В тех растворах, в которых на один атом кремния приходилось менее чем 0,75 величины отрицательного заряда ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,67 : 1$), концентрация мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ достигала значения, приблизительно равного растворимости коллоидного кремнезема (0,012 % при 25°C и 0,216 % при 50°C). В этих случаях происходило формирование коллоидных разновидностей кремнезема. Таким образом, растворы силиката натрия с отношениями выше чем 2,6 содержали не только мономерные ионные разновидности и тетramer, но также и полисиликат-ионы с более высокими молекулярными массами или же очень небольшие коллоидные частицы, несущие отрицательные заряды.

Ингри [44а] выполнил серию измерений по кислотно-основному титрованию в 0,5 М растворах NaCl и получил близкие результаты. Он также привел дополнительное подтверждение

существования тетрамера $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ и следующие константы химического равновесия

$\lg \beta_{1,1}$ при 25 °C



Вслед за Ингри Буси и Месмер [44б] провели потенциометрические исследования при температурах до 290°C в 1 М растворах NaCl при концентрациях кремнезема 0,005—0,05 Мл. Были определены величины равновесных отношений для ионизации мономера Si(OH)_4 до ионов SiO(OH)_3^- и $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ в 0,1—1,5 Мл растворах NaCl вплоть до 300°C. В более концентрированных (0,02 Мл) растворах в интервале pH 8—10 одна из разновидностей кремнезема представляла собой полианион $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, содержание которого в растворе понижалось с ростом температуры.

Исследования силиката натрия в 0,5—2 М NaCl, выполненные Эввестоном [31] с использованием ультрацентрифуги, дали возможность выявить более детальную картину. Он изучал растворы, в которых на каждый атом кремния приходилось 0,5—1,0 заряда, что соответствовало отношениям $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2 : 1 до 4 : 1. Полученные им данные подтверждают, что хотя циклический тетramer и может являться важным компонентом, однако должна существовать серия высших полимеров, находящихся в растворе в равновесии, причем их средняя молекулярная масса повышается сначала постепенно, а затем более быстро, по мере того как отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ возрастает от 2 : 1 до 4 : 1. При изменении «гидроксильного числа» (т. е. числа зарядов, приходящихся на 1 атом кремния) до значения молярного отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ с последующей аппроксимацией средних степеней полимеризации находят, следовательно, средние молекулярные массы в 0,5 М растворе NaCl. Молекулярные массы увеличивались с возрастанием концентрации раствора.

Молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$	Степень полимеризации	Молекулярная масса по SiO_2
2,0	2,5	150
2,2	3	180
2,6	7	420
3,1	15	900
4,0 (экстраполированное значение)	27	1600

Принималось, что полимеры, существующие совместно с тетрамером и мономером, но не димером или тримером, состоят из отдельных единиц, содержащих q атомов кремния с числом зарядов p . К полимерам постепенно добавляются молекулы мономера и гидроксил-ионы:

$$B_{pq} = \frac{[\text{Si}_q(\text{OH})_4^{p-}_q + p]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]^q [\text{OH}^-]^p}$$

Авторы не допускали возможности того, что по мере развития процесса полимеризации может иметь место конденсация групп SiOH . Однако указанное уравнение можно переписать, если принять, что частицы содержат безводные ядра SiO_2 и поверхностные группы $\text{Si}(\text{OH})_2$ с некоторой долей ионизированных гидроксильных групп. На основании того, что максимальный поверхностный заряд сосредоточен на более крупных частицах, считается вполне вероятным, что приблизительно 40 % групп SiOH на поверхности ионизировано. В этом случае доля от общего содержания кремнезема, способного удерживать отрицательные заряды, должна уменьшаться, т. е. отношение p/q должно падать с ростом молекулярной массы частиц, как только степень полимеризации достигает 10—12. Выше этого значения уже не все атомы кремния способны располагаться на поверхности приблизительно сферических по форме частиц.

Для случая $p=q=1$ имеем

$$\lg \beta_{1,1} = \frac{[\text{Si}(\text{OH})_5^-]}{[\text{Si}(\text{OH})_4][\text{OH}^-]} = 4,72$$

Эта величина сравнима со значением 4,29, полученным на основании данных Ингри [44а].

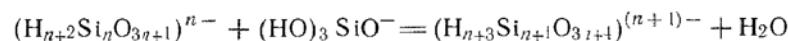
Измерения электропроводности были выполнены Ивановым и Гурьевой [45] на образцах силиката калия с молярными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ от 0,39 до 4,78. В этой работе подвижность анионов определялась и трактовалась с точки зрения обычного допущения о том, что ион $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ находится в равновесии с ионами $[(\text{HO})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_2]^{2-}$ и $(\text{HO})_3\text{SiO}^{2-}$.

Рыженко [46] из данных по измерениям электропроводности подсчитал значения констант диссоциации силикат-ионов в разбавленном растворе силиката натрия при температурах от 0 до 250°C.

Была всесторонне изучена природа силикат-ионов в распавленном сульфате натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 32,38°C) и установлены усредненные по количеству молекулярные массы силикат-ионов на основе метода понижения точки плавления силиката [47—49]. Оказалось, что степень гидролиза зависела

не от концентрации, а от величины отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. При очень сильных разбавлениях в системе присутствовали такие разновидности, как мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ионы $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$. При более высоких концентрациях между этими мономерными формами и анионами с высокими молекулярными массами или частицами устанавливается равновесие. В состоянии равновесия средняя молекулярная масса кремнезема изменялась обратно пропорционально содержанию Na_2O [50].

Более высокие степени полимеризации наблюдались по мере того, как происходило постепенное добавление мономерных форм к полимерам. Этот процесс можно также интерпретировать как изменение размера частицы:



Для интервала соотношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2,0 до 3,34 было предложено общее уравнение и подсчитана константа химического равновесия. Однако взаимосвязь между подобными наблюдениями в расплаве глауберовой соли и распределением полимерных форм по их молекулярным массам в водном растворе не известна.

Другой метод Тило и соавторов [51] заключался в осаждении силикатов из раствора в виде солей серебра. Начиная с соотношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 1 и 2, степень полимеризации кремнезема в соли серебра изменялась обратно пропорционально величине концентрации кремнезема и содержанию средней соли. Этим было подтверждено, что соль серебра, содержащая один атом серебра на один атом кремния, представляла собой линейный полимер, хотя и не было проведено каких-либо измерений вязкости или молекулярных масс.

Влияние разбавления силикатных растворов

Поскольку при сильном разбавлении концентрированных силикатных растворов щелочных металлов понижается как концентрация гидроксил-ионов, так и величина pH, то не кажется удивительным, что происходит гидролиз силикатных ионов и значительная часть кремнезема превращается в высшие полимерные разновидности или коллоидные частицы наряду с остающимся в растворе силикатом с более низким отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$.

В своей работе МакГарри и Хацель [52] использовали электронный микроскоп, что позволило им охарактеризовать коллоидные частицы в растворах силиката калия (при отношении 3,45 $\text{SiO}_2 : 1\text{K}_2\text{O}$), которые разбавлялись различным образом в области 10—0,03 % SiO_2 . В дальнейшем образцы разбавляли до 0,015 % SiO_2 непосредственно перед исследованием. В том

случае, когда разбавление проводили сразу же до 0,03 % SiO_2 , 89 % всех частиц имели размер в интервале 1—5 нм. Но когда разбавленный вначале до 0,3 % кремнезем подвергали старению в течение часа, а затем разбавляли до 0,03 %, то усредненный по числу частиц диаметр составил 8 нм.

Эти результаты показывают, что когда раствор подвергается старению при концентрации 0,3 % SiO_2 , то коллоидные частицы размером 1—2 нм, перешедшие из исходного 10 %-ного силикатного раствора, действуют как зародыши. На таких зародышах осаждается мономерный кремнезем, выделившийся при гидролизе силикат-ионов. С другой стороны, если 10 %-ный раствор сразу же разбавляется до 0,03 % SiO_2 или до концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ M, то pH составляет 10,26 и весь кремнезем переходит в раствор в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ионов HSiO_3^- . При этом даже имевшиеся в исходном растворе полисиликат-ионы диаметром 1—2 нм, т. е. коллоидные частицы, медленно переходят в разбавленный раствор. Как было показано в гл. 1, общая растворимость кремнезема, включая мономерные разновидности $\text{Si}(\text{OH})_4$ и HSiO_3^- при pH 10,26, составляет около 0,05 %. Авторы рассматриваемой работы, для того чтобы обнаружить присутствие коллоидных частиц, использовали пинцианолхлорид. Мицеллы красителя, сформировавшиеся на поверхности коллоидных частиц в результате адсорбции, меняли цвет раствора от голубого до красного (от 500 до 600 нм).

Дальнейшая полимеризация коллоидных разновидностей вследствие понижения pH при разбавлении исходного силикатного раствора, имевшего отношение 3,3 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, была изучена также Лерманом и Шульденером [53]. Они измеряли количество кремнезема в растворе, способного вступать в реакцию с молибдатом за период в несколько дней. Было обнаружено, что при концентрации $\sim 0,14$ % SiO_2 количество реакционноспособного кремнезема, вероятно его мономерных разновидностей, понижалось в течение двух суток, хотя некоторое дальнейшее уменьшение концентрации отмечалось в течение одной недели. Тот же самый эффект наблюдался при концентрации 0,07 % кремнезема. Но при содержании 0,03 % SiO_2 , в отличие от предыдущих случаев, происходила полная деполимеризация, и при этом в течение нескольких часов весь кремнезем вступал в реакцию с молибдатом.

Когда раствор силиката натрия с отношением 3,25 разбавляют примерно до 2 % SiO_2 и затем нагревают в течение одного часа, то наблюдаемая в таком случае диспропорция состава раствора вызывает рост коллоидных частиц, в то время как отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ так называемого кристаллондного или способного к дисперсии растворимого силиката приближается

к 2,6:1 или 2,0:1 в зависимости от степени разбавления. По экспериментальным наблюдениям Айлера в течение этого времени раствор становится пересыщенным по отношению к аморфному кремнезему, так что любая чистая поверхность стекла или оксида металла покрывается пленкой кремнезема толщиной в несколько нанометров.

Действие солей щелочных металлов и других коагулянтов

Добавление соли поливалентного металла к раствору растворимого силиката приводит к образованию осадка силиката металла. В таком осадке силикат-ионы, по-видимому, связываются вместе за счет ионов металла, что обеспечивает формирование нерастворимой сетки. С другой стороны, добавление соли одновалентного металла, например хлорида натрия, к раствору силиката натрия приводит к образованию осадка, который способен растворяться при разбавлении системы водой.

Силикат щелочного металла высаливается из раствора особенно легко в том случае, когда отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ превышает 2:1. Тот факт, что осадок может растворяться в воде, является подтверждением возможности образования полисиликат-ионов, связанных между собой посредством координационной связи через ионы натрия. Подобные связи должны сохраняться только лишь в присутствии значительного избытка ионов натрия.

Более детально влияние солей натрия, например хлорида или сульфата, на растворы силиката натрия рассмотрено Вейлом [1]. Так, хлорид натрия вызывает выделение осадка силиката натрия, который более богат кремнеземом, чем исходный раствор. Меньшие количества хлорида натрия, а также сульфат и карбонат натрия повышают вязкость растворов силиката натрия. По-видимому, добавляемая соль натрия вызывает процесс коагуляции коллоидных частиц или полисиликат-ионов с высокой молекулярной массой, но мало влияет на метасиликат-ионы.

Действие солей на равновесия в силикатном растворе изучалось Певзнером и др. [54] вплоть до концентраций 5 н. NaCl при концентрациях кремния 0,001—0,3 г-ион/л в интервале pH 10,2—14,0. Равновесное состояние достигалось как со стороны более низких, так и со стороны более высоких значений pH . Константы диссоциации (pK) для воды при 25°C в 0,5, 3 и 5 н. растворах соли натрия соответственно составили 13,7; 14,1 и 15,2. Был зарегистрирован тетрамерный силикат-ион, о котором также сообщалось другими исследователями [44]. Примечателен тот факт, что ни димер, ни тример в дан-

ной работе не упоминались. Полученные результаты суммированы в табл. 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3
Состав и устойчивость силикат-ионов при 25°C в 0,5; 3,0 и 5,0 М водных растворах хлорида натрия (по данным [54])

Равновесная реакция	Значения pK при данной ионной силе в растворе		
	0,5	2,0	5,0
$\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O}$ (1)	$4,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,2$
$\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si}_1\text{O}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	$5,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$
$4\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	$15,1 \pm 0,3$	$11,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 1,0$
$4\text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_4^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$ (4)	—	~25	~27

Таблица 2.4
Изменение свободной энергии, энталпии и энтропии при образовании силикат-ионов в 5,0 М водных растворах хлорида натрия при 25°C (по данным [54])

Равновесная реакция ^a	$-\Delta G$, ккал/г-ион	$-\Delta H$, ккал/г-ион	ΔS , э. е.
1	$7,6 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,5$	22 ± 3
2	$9,7 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,5$	28 ± 3
3	$16,4 \pm 1,5$	3 ± 1	45 ± 8

^a Цифрами показаны типы равновесных реакций, представленные в табл. 2.3.

Действие соли на степень полимеризации полисиликат-ионов в водном растворе силиката калия было изучено Брэди, Брауном и Хаффом [55], использовавшими метод рассеяния света. Молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ составляло 3,8:1, и в свежеприготовленных разбавленных растворах среднемассовая молекулярная масса SiO_2 составляла ~2000. При добавлении нейтральных солей молекулярная масса кремнезема возрастала пропорционально четвертой степени концентрации соли и обратно пропорционально корню квадратному из концентрации кремнезема. В щелочном растворе молекулярная масса изме-

нялась с температурой. Полимеризация, вызываемая присутствием соли, оказалась обратимой при высоких значениях рН в разбавленных растворах. Но если такой процесс полимеризации индуцировался кислотой при нейтральном или более низких значениях рН, то он оказывался необратимым.

Кажется вполне вероятным, что при высоких концентрациях соли катионы способствуют связыванию полинионов (по типу поперечных связей) благодаря их способности координировать с кислородными атомами полисиликата, которые замещают координационно связанную воду на этих катионах. Этот процесс должен быть обратимым при добавлении к раствору воды. С другой стороны, полимеризация, вызываемая присутствием кислоты, приводит к образованию силоксановой мостиковой связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) между полисиликат-ионами, которые не разрываются при разбавлении.

Согласно Приходько и Молчанову [56], добавление спирта или ацетона к раствору метасиликата натрия вызывает образование двух жидкых слоев, причем силикат накапливается в нижнем слое. Вполне вероятно, что такой процесс представляет собой простую дегидратацию силикатного раствора, причем органический растворитель удаляет воду из раствора силиката и не смешивается с ней благодаря «высаливающему» действию ионов в нижнем слое. Одвей [57] изучал силикаты при других отношениях и пришел к заключению, что органические растворители всегда вызывают отделение жидкой или твердой фазы, имеющей более высокое отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, чем исходный водный раствор силиката. Это указывает на то, что, в то время как силикат отделяется от жидкого слоя, обогащенного органическим растворителем, гидроксид натрия растворяется в таком слое и, следовательно, покидает богатую кремнеземом водную fazу.

Гидроксид аммония действует подобно спирту. Гидроксид натрия растворим в крепком растворе гидроксида аммония или в жидким амиаке, но силикат натрия в них не растворяется. На этом основан процесс очистки гидроксида натрия от небольших количеств силиката натрия, запатентованный Мускатом и Айресом [58a], в котором при определенных высоких концентрациях амиака и воды слой, обогащенный амиаком, растворяет гидроксид натрия, тогда как силикат натрия в системе накапливается в несмешивающемся нижнем слое.

Эффекты подобного рода, очевидно, включаются в процесс осаждения кремнеземных покрытий на стекле из раствора силиката натрия, когда имеется критическое содержание «клластерирующих» или «коацервирующих» агентов, таких, например, как NH_4OH , Na_2SO_4 или CH_3OH , при обычной температуре [58b].

Превращение в кремневые кислоты

Нельзя определить свойства кремнезема в силикат-ионах химическими методами, если такие ионы находятся в каком-либо щелочном растворе. Химические методы так или иначе изменяют концентрацию кремнезема или щелочи, содержание электролита или температуру, поскольку все они сдвигают равновесие между мономерными и различными полимерными и ионными разновидностями. Однако если образец щелочного силикатного раствора одновременно очень быстро разбавить и подкислить до рН 2 при температуре ниже 30°C, то образующаяся кремневая кислота оказывается достаточно стабильной, чтобы получить ее характеристику. Весь вопрос заключается лишь в осуществлении настолько быстрого подкисления, чтобы различные разновидности кремнезема в системе не успели полимеризоваться или деполимеризоваться по мере понижения рН от обычной величины 11—13 до 1,5—2,0. Одновременно концентрация кремнезема должна быть доведена до 1 % или ниже, с тем чтобы свести к минимуму процесс полимеризации даже при таком рН, когда скорость процесса и так минимальна. Кроме того, желательно поддерживать температуру 0—5°C, чтобы иметь возможность сохранить образец в течение времени, большего чем несколько минут.

Как будет обсуждено более подробно в гл. 3, этот метод, по данным Александера и других, позволяет получать мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ из силиката $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Методами ионного обмена можно получать и бессолевые растворы. После того как были найдены условия для превращения мономерных силикат-ионов в монокремневую кислоту, которая склонна в сильной степени к полимеризации, кажется, что подобные превращения высших полисиликатов возможны даже с меньшими трудностями и с образованием более стабильных по сравнению с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$ поликремневых кислот.

Как показано измерениями молекулярных масс, растворы метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, особенно при предварительном смешивании их с избытком щелочи, содержат мономерные ионы и после того, как быстрым подкислением получены молекулы монокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ [59—61]. Александр [62] и Айлер [63] описали приготовление 0,1 М раствора монокремневой кислоты перемешиванием тонко раздробленного кристаллического $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде суспензии с ионообменной смолой сульфокислотного типа в H^+ -форме при 0°C в 10⁻³ н. растворе HCl , что обеспечивало поддержание рН ~ 3,0. Степень полимеризации, определяемая по температуре замерзания, ока-

залась равной 1,1. С успехом использовался также и измельченный в порошок силикат Na_4SiO_4 .

В аналогичных исследованиях Айлер [64] обнаружил, что при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,3 : 1,0 раствор силиката натрия, содержащий 12 % SiO_2 , добавленный к кислому смолянному шламу, образует кремневую кислоту со среднечисленной молекулярной массой 200 в пересчете на SiO_2 . Более разбавленный раствор, содержащий 2 % кремнезема, давал возможность получать кремневую кислоту с молекулярной массой 180 [63]. Последнее значение сравнимо с молекулярной массой 325, определенной Науманом и Дебаем [37] в случае более разбавленного раствора силиката натрия, когда из-за низкого значения pH процесс полимеризации полисиликат-ионов протекает несколько дальше.

Реакция с молибденовой кислотой

В первой главе уже рассматривались возникновение, развитие и применение кремнемолибдатного метода для целей анализа растворимого кремнезема. Поэтому здесь достаточно лишь отметить, что молибденовая кислота вступает в реакцию только с мономерным кремнеземом, образуя желтую кремнемолибденовую кислоту. Благоприятно то, что эта реакция происходит при pH 1—2, т. е. когда с наименьшей скоростью идет полимеризация кремневой кислоты. Таким образом, кремнезем в полимерной форме, прежде чем сможет вступать в реакцию с молибденовой кислотой, должен быть деполимеризован. Следовательно, чем выше степень полимеризации, тем больший промежуток времени требуется для деполимеризации и образования окраски. Более подробно этот вопрос рассматривается в гл. 3.

Подобный метод получения характеристики растворимых силикатов усложняется тем, что для выбранного типа силиката могут быть получены различающиеся результаты, если не проводить процесс старения раствора при фиксированных концентрации и температуре, вплоть до установления равновесия. Например, Айлер проводил разбавление образцов силиката натрия с концентрациями от 400 г/л до 200—100 г/л, имеющих отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,25. Каждый образец разделяли на две части: а) образец, подвергавшийся старению при 30°C в течение 6 ч, и б) образец, выдержаный при 100°C в течение 6 ч, а затем охлажденный до 30°C и подвергавшийся старению при этой температуре также в течение 6 ч.

Образцы относительно концентрированного раствора силиката объемом 50 мкл с помощью микрошприца очень быстро вводились при энергичном перемешивании в раствор молибденовой кислоты объемом 50 мл. При этом конец иглы микро-

шприца перед впрыскиванием погружался на несколько миллиметров ниже уровня раствора кислоты. Оказалось, что ионные разновидности силиката вступают в реакцию с кислотой за время менее 10 мин, тогда как время реакции большей части коллоидных или полисиликатных разновидностей составляет более 20 мин.

Благодаря процессу деполимеризации, происходящему в результате разбавления раствора силиката, содержание коллоидных частиц или полисиликатных разновидностей уменьшалось примерно от 70 % при концентрации кремнезема 400 г/л до 45 % при 100 г/л SiO_2 . С другой стороны, нагревание раствора при данной высокой концентрации и последующее его охлаждение влияли очень мало или же вовсе не давали какого-либо постоянного эффекта, так как равновесное состояние системы повторно устанавливалось при 30°C лишь в течение нескольких часов. К такому выводу пришел также О'Коннор [65], который выполнил аналогичные эксперименты с концентрированными силикатными растворами, имевшими различные отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Так, он нашел, что растворы с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в интервале 0,5—2,4 содержат только незначительное количество полисиликат-ионов. Но содержание полисиликатных (или коллоидных) разновидностей заметно повышается по мере возрастания отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2,4 до 2,8 и еще выше. О'Коннор предлагает уравнение скорости рассматриваемой реакции, устанавливающее взаимосвязь между константой скорости реакции с молибденовой кислотой и молекулярными массами ионных силикатных разновидностей, определяемыми методом рассеяния света. Он показал, что распределение ионных разновидностей зависело главным образом от концентрации раствора и что равновесное состояние достигалось быстро даже в том случае, когда раствор разбавлялся от 400 г/л SiO_2 до 20 г/л, и в дальнейшем не изменялось в течение двух недель при 25°C.

Скорости реакций ряда определенных поликремневых кислот с молибденовой кислотой также были измерены Викером и Хоббелем [66]. Их данные показали, что время, необходимое для того, чтобы 95 % кремнезема вступало в реакцию с молибденовой кислотой, приблизительно равно 1,5 мин для монокремневой кислоты, 2,5 мин — для дикремневой кислоты (почти неразличимой в смеси) и 9,5 мин — для октакремневой кислоты, имеющей молекулы кубической формы. Авторы в последующей работе вычислили константы скоростей реакции $k_{\text{т}}$ для разновидностей с высокими молекулярными массами. Оказалось, что константа скорости была приблизительно обратно пропорциональна молекулярной массе поликремневой кислоты [67]. Из полученных ими данных средняя степень полимеризации n_t ,

т. е. число атомов кремния, приходящееся на единицу молекулу поликремневой кислоты, может быть следующим образом связана с константой скорости реакции:

$$k_{HM} = 2n_t^{-1.1}$$

При дальнейшем исследовании этих реакций [68б] было доказано, что и моно- и дикремневая кислоты непосредственно реагируют с молибденовой кислотой, причем последняя реагирует в два раза медленнее. Высшие полимеры должны предварительно деполимеризоваться до мономера, прежде чем реакция сможет произойти. На основании этих данных было установлено эмпирическое соотношение между молекулярной массой полимера и скоростью образования кремнемолибденовой кислоты (см. гл. 3).

Тило, Викер и Штаде [68а] стандартизировали молибдатную реакцию, проводимую с силикатными разновидностями, и рассчитали константы скоростей этой характеристической реакции:

$$k = 2,3(t_1 - t_2)[\lg(1 - r_2) - \lg(1 - r_1)]$$

где r_1 — доля кремнезема, превращаемая в соль кремнемолибденовой кислоты за время t_1 (мин), а r_2 — доля кремнезема, превращаемая за время t_2 (мин). На графике зависимости $-\lg(1 - r)$ от времени t обычно получается линейный участок с постоянным наклоном между t_1 и t_2 , из которого подсчитывается константа скорости реакции.

Некоторые кристаллические силикаты, такие, как $\text{NaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Ca_2SiO_4 , Li_4SiO_4 и MgK_2SiO_4 , содержащие ионы SiO_4^{4-} , имеют одну и ту же величину константы скорости реакции, которая, следовательно, характерна для мономерного кремнезема. Другие кристаллические силикаты, такие, как $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, содержат дисиликат-ион и служат в качестве стандартов для димерного кремнезема.

Константа скорости для мономера составляет $k = 1,7 \text{ мин}^{-1}$, а для димера $k = 0,90 \text{ мин}^{-1}$. Константа скорости для циклического тетрамера равна примерно половине величины константы для димера. В этом случае в качестве стандарта использовался силикат $(\text{KH})_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

Было показано, что в растворе с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$ при более сильном разбавлении происходит деполимеризация. Так, в растворе, одномолярном по SiO_2 , кривая молибдатной реакции была подобна кривой для циклического тетрамера. Однако при разбавлении раствора до $0,1\text{M}$ ход реакции был таким, как если бы кремнеземной разновидностью являлся димер. При разбавлении до $0,01\text{ M}$ происходил гидролиз циклического тетрамера до мономера.

Превращение кремневых кислот в сложные эфиры

Некоторые сведения, в частности о наибольшем размере силикатных разновидностей, находящихся в растворе силиката натрия с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 3,3, были получены на основании изучения соответствующего сложного эфира кремневой кислоты [69]. Кремневая кислота с низкой молекулярной массой настолько нестабильна в водных растворах, что любая попытка выделить ее путем испарения воды даже при комнатной температуре приводит лишь к быстрой полимеризации такой кремневой кислоты в гель. Вследствие этого прямая этерификация кремневой кислоты оставалась непрактичной вплоть до того времени, когда Кирк [70] открыл метод переведения кремневой кислоты с низкой молекулярной массой из водного раствора в спиртовой. Это достигается экстракцией кремневой кислоты подходящим полярным органическим растворителем с одновременным насыщением водной фазы хлоридом натрия. Затем добавляется подходящий спирт, например *n*-бутиловый. При этом эффективно протекает этерификация за счет азеотропной дистилляции воды из спиртового раствора [29].

Сложный поликремневый эфир, который после удаления бутилового спирта под вакуумом представлял собой липкую смолу, содержал, как правило, около 25 % углерода и 62 % SiO_2 . Состав полученного вещества можно выразить в виде молярных отношений $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,25$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,22$.

Исследования вязкости показали, что полимер состоял из единичных образований скорее сферической, чем линейной формы. Можно подсчитать из полученного состава, что отношение суммы гидроксильных и бутокси-групп к числу атомов кремния составляет 0,95, что должно соответствовать отношению $\text{OH} : \text{Si}$ для данной кремневой кислоты. Используя формулу, приведенную в гл. 1 и связывающую размер кремнеземной частицы с ее составом, получают для случая гидроксилированной поверхности $\text{OH} : \text{Si} = 24,6 \text{ } d^2 / 11,5 \text{ } d^3$. Диаметр частицы по такой оценке должен быть равен 2,3 нм.

Мономерный кремнезем и разновидности с низкими молекулярными массами, имевшиеся в исходном силикате, полимеризовались в полисиликатные разновидности с высокими молекулярными массами или в коллоидные частицы, диаметр которых, как было показано, составляет 1,0—1,5 нм. Следовательно, конечный диаметр частицы, находящейся в сложном эфире, будет несколько большим.

Получение триметилсилильных производных кремневых кислот

Различные ионные разновидности, которые могли быть обнаружены в растворах силиката натрия, в чистой форме можно найти только лишь в некоторых кристаллических силикатах. Ленц [71] впервые в 1963 г. сообщил, что из некоторых минералов, ионная структура которых известна из данных по дифракции рентгеновских лучей, кремнезем может быть выделен в форме соответствующих триметилсилильных производных. Так, из оливина $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, который содержит мономерный кремнезем, может быть выделен $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$. Из хемиморфита $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего димерную форму кремнезема, выделялся $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiOSi}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_3]_3$. Подобным образом из натролита $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается линейный тример, а из лаумонита $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется циклический тетramer, который выделяется в виде $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_8\text{Si}_4\text{O}_4$.

Ленц затем получил прямое и убедительное доказательство истинной природы кремнезема в растворах силиката натрия [72a], развив метод превращения силикатных разновидностей в соответствующие органосилильные производные и выделяя последние посредством дистилляции и газовой хроматографии. Степень превращения и выход производных оказались меньшими, чем ожидалось. Исследования проводились с 1 М растворами силикатов, когда, как известно, происходят до некоторой степени процессы гидролиза и полимеризации. Результаты сравнивались с соответствующими данными, полученными для концентрированных растворов коммерческих силикатов. Необходимо также отметить, что поскольку данный метод включает в себя и образование переходного комплекса кремневой кислоты, то некоторая частичная полимеризация может происходить при локальных кислотных условиях с образованием димерных и тримерных разновидностей, которые могут и не существовать в исходном щелочном силикате.

Результаты исследований показали, что димеров всегда обнаруживается меньше, чем мономеров, а тримеров меньше, чем димеров, но важной количественной характеристикой оказывается присутствие тетрамера в *разбавленном* растворе, имеющем отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$. С повышением отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ возрастает доля коллоидных разновидностей в общем содержании кремнезема. При отношении, равном 2 : 1 (или отношении $\text{Na} : \text{Si}$, равном 1), коллоидные формы кремнезема составляли до 45 % всего кремнезема, а при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3 : 1$ эти формы уже охватывали около 70 %.

Коллоидные разновидности превращались в триметилсилильные производные при значениях молярного отношения $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5} : \text{SiO}_2$, находящихся в интервале 1,32—1,05. Ленц пришел к заключению, что такие коллоидные разновидности представляли собой сферические частицы, причем их рассчитанный диаметр был равен 10—15 Å.

Поскольку изучаемые растворы были относительно разбавленными и содержали только около 6 % SiO_2 по массе (1 М растворы), то, без сомнения, в них протекали до некоторой степени процессы гидролиза и полимеризации. Было показано [68a], что еще большее разбавление приводит к деполимеризации сначала до димера, а затем и до мономера. В 1 М растворе метасиликата натрия ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$) коллоидная форма кремнезема составляла 22 %, циклический тетрамер — 10 %, линейный тример — 7 %, дисиликатная форма — 12 % и мономерная разновидность составляла только лишь 26 %. (Общий выход кремнезема составлял 76 %). Однако посредством реакции с молибденовой кислотой было показано, что в концентрированном растворе метасиликата натрия и в $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ при тщательно регулируемых условиях большая часть кремнезема представляет собой мономерную форму.

Глассер и Шарма [72b] сравнили различные методики для проведения реакции триметилсилирования кремнезема в растворе метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$). Содержание полисиликат-ионов в растворе понижалось с его разбавлением от 1 до 0,001 М, когда обнаруживался только мономер, хотя в 1 М растворе всего лишь треть силиката была мономерной.

Условия реакции $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с минералами в различных растворителях были исследованы Гоцем и Массоном [73]. Они обнаружили, что необходимо присутствие небольшого количества воды, а из растворителей предпочтительны гексаметилдисилоксан и изопропиловый спирт. При тщательно контролируемых условиях, для того чтобы свести к минимуму процессы, ведущие к уменьшению величины молекулы кремнеземных разновидностей или же к их полимеризации, удается получить оптимальный выход триметилсилильных производных, образуемых из исходного силикатного иона. Впоследствии было обнаружено, что силикат натрия представляет собой особенно трудный объект с той точки зрения, что при проведении реакции триметилсилирования не удается избежать частичной полимеризации разновидностей кремнезема [74].

В дальнейшем была объяснена структура ионов для большого числа кристаллических силикатов. Индивидуальные силикат-ионы непосредственно превращались в соответствующие триметилсилильные производные, которые идентифицировали после их разделения методом тонкослойной хроматографии.

Это возможно, если такие производные растворимы, т. е. если силикатные ионы существуют в виде изолированных единичных образований, а не как непрерывные цепочки или трехмерные силоксановые сетки. Таким образом, Викер и Хобель [66] показали, что когда раствор $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ концентрируется добавлением избыточного количества H_2SO_4 , то ионы главным образом присутствуют в виде циклического тетрасиликата. К тому же кристаллический силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ фактически содержит циклогексасиликат-ионы и должен быть записан в виде $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$.

Эти же авторы [75] рассмотрели следующие силикаты с соответствующими триметилсилильными (T) производными, которые используются в качестве стандартов для идентификации индивидуальных кремневых кислот:

Кристаллический силикат	Формула производного	Структура
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$T_4\text{Si}_1\text{O}_4$	Мономер
CaSiO_4	$T_4\text{Si}_1\text{O}_4$	Мономер
$\text{Na}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)$	$T_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Димер
$\text{Na}_4\text{Cd}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$	$T_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$	Линейный тример
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$T_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$	Линейный тетramer
$(\text{CaSiO}_3)_3$	$T_6\text{Si}_3\text{O}_9$	Циклический тример
$(\text{KHSiO}_3)_4$	$T_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$	Циклический тетramer
$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]_{10}\text{Si}_7\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$T_{10}\text{Si}_7\text{O}_{19}$	Трициклический гептамер
$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 69\text{H}_2\text{O}$	$T_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Кубический октамер
$[\text{Cu}(\text{en})_2]_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$T_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Кубический октамер

Кубический октамер, структура которого описана в литературе как «сдвоенные кольца по четыре атома кремния в каждом кольце», имеет в действительности структуру, в которой восемь атомов кремния располагаются по углам куба.

Силикаты с координационными числами четыре и шесть

Ранее теоретически было показано, что в водном силикатном растворе атом кремния координирует шесть атомов кислорода. Такую точку зрения Вейля [76] и Тредвелла и Виланда [77] рассмотрел Айлер [78]. Однако более поздние спектроскопические исследования силикатных растворов, по-видимому, показывают, что кремнезем в таких растворах представляет собой соединение, в котором атом кремния координирован

с четырьмя атомами кислорода, и что, например, ион $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ не существует, по крайней мере, в растворе. Другие авторы [79] пришли к заключению, что $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ не может присутствовать в растворе, поскольку линии спектров комбинационного рассеяния этого иона, аналогичные линиям SiF_6^{2-} , PF_6^- и $\text{Te}(\text{OH})_6$, не были обнаружены. Найденные слабоинтенсивные линии при 448, 607, 777 и 935 cm^{-1} подтвердили, что рассматриваемый ион представляет собой $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$, подобный иону $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$, имеющему линии 401, 511, 885 и 1050 cm^{-1} .

К подобному заключению пришли авторы работы [80], которые отметили близость спектров комбинационного рассеяния $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и $(\text{HO})_2\text{SO}_2$. Используя обычную и тяжелую воду D_2O , Фрайнд [81] исследовал силикатные растворы с применением КР-спектроскопии и идентифицировал ионы $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$, $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и $(\text{HO})_3\text{SiO}_2^{3-}$, причем последний появлялся только при очень высоких концентрациях щелочи. Равновесие устанавливалось быстро и полностью. Однако не было получено никакого доказательства присутствия димерных разновидностей.

С другой стороны, вероятно, что в большинстве *реакций*, протекающих в водных растворах кремнезема и силикатов, происходит временное увеличение координационного числа от 4 до 5 или даже до 6. К тому же в определенных кристаллических силикатах, например в таумасите [82], атом кремния координирован шестью атомами кислорода. Это было также подтверждено Иджем и Тейлором [83], которые описали структуру кристалла, состоящего из кальциевых солей кремневой, серной и угольной кислот, и показали присутствие ионов $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$.

В том случае, когда такой ион находится в гидратированном кристалле метасиликата натрия, можно ожидать, что атом кремния окружен шестью гидроксил-ионами. Однако Джеймсон и Глассер показали, что этого не происходит [84]. Методом рентгеноструктурного анализа они обнаружили, что в силикате $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ атом кремния окружен только четырьмя атомами кислорода, ионы натрия — шестью атомами кислорода и более правильной структурной формулой будет $\text{Na}_2[(\text{HO})_2\text{SiO}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Подобными методами Джост и Хилмер [85] установили аналогичную структуру и пришли к заключению, что изолированные SiO_4 -тетраэдры связываются между собой посредством водородных связей и образуют слои, которые в свою очередь разделяются слоями натрия и воды. Та же самая формула была найдена совсем иным методом. Гидролизом соли во влажном спирте Тило и Мидрейх [86] исследо-

давали природу силиката $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x 9, 6 или 5. Анализируя остаток, авторы пришли к заключению, что формулу соли следует записать как $\text{Na}_2(\text{HO})_2\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где y 8, 5 или 4. Гидратная форма, или так называемый «дисиликат», записывается как $\text{Na}(\text{HO})_3\text{SiO}$. Эта форма имеет ту же самую структуру, что и $\text{Li}(\text{HO})_2\text{PO}_2$, и фактически является мономерной.

Из анализа ИК-спектров Борисов и Рыженко [87] пришли к заключению, что в растворах метасиликата натрия (при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 1 : 1) наиболее распространены ионы $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и незначительно содержатся ионы $(\text{HO})_4(\text{Si}_4\text{O}_4)\text{O}_4^{4-}$ представляющие собой циклический тетramer. Концентрация последних возрастает с ростом отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Авторы также сообщают о том, что атом кремния координирован четырьмя атомами кислорода.

Таким образом, за исключением очень редких примеров, силикатные ионы в растворе или в кристаллах, по-видимому, содержат атом кремния с координационным числом 4.

Растворы полисиликатов

В течение многих лет предполагалось, что растворы щелочных силикатов не могут быть приготовлены с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ выше, чем 4 : 1. Соответствующие таким высоким отношениям жидкые силикатные стекла не являются гомогенно растворимыми в воде. Попытки получить желаемые высокие отношения $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ непосредственным растворением порошков кварца или аморфного кремнезема в очень слабом растворе NaOH оказались безуспешными. Жидкие силикаты с отношениями выше, чем 4 : 1, изыскивались с целью использования их в kleевых составах, поскольку ожидалось, что более низкое содержание щелочи придает связующим материалам большую водостойкость. В огнеупорных составах также желательно иметь более низкое содержание щелочи, с тем чтобы повысить температуру размягчения материала и улучшить его термостойкость.

Как отмечалось в начале настоящей главы, силикаты с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 4 : 1 до 25 : 1 обычно называются «полисиликатами». В них содержание ионов натрия и силикат-ионов значительно ниже, чем в обычных растворимых силикатах с отношениями менее 4 : 1. Однако и в них содержание щелочи заметно больше, чем это необходимо для стабилизации золей в виде частиц с наименьшими размерами, которые производятся и продаются как коллоиды.

Границу между полисиликатным раствором и «стабилизованным щелочью золем коллоидного кремнезема» вполне

логично провести при таком размере частиц кремнезема, ниже которого при комнатной температуре повышенная растворимость кремнезема вызывает самопроизвольный рост частиц при условии, что щелочь больше не добавляется. Однако в том случае, когда частицы размером менее 5 нм стабилизируются с целью предотвращения их роста, для чего доводят отношение до 25 : 1 и менее, всевозрастающая, значительная доля кремнезема превращается в силикат-ионы. Таким образом, «полисиликатный» раствор можно рассматривать как равновесную смесь силикат-ионов и отрицательно заряженных частиц колloidного кремнезема таких чрезвычайно малых размеров, что последние также могут быть классифицированы как полианионы.

Поскольку силикаты лития резко отличны по своему поведению от силикатов натрия и калия, то полисиликаты лития рассматриваются в настоящей главе отдельно.

Полисиликаты натрия

Связующие вещества, состоящие из силиката щелочного металла и золя колloidного кремнезема и имеющие отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 10 : 1, предлагаются для изготовления водонепроницаемых огнестойких смесей для покрытий, несмотря на то что такие смеси имеют короткий срок хранения [88].

Примерно в 1950 г. в поисковых работах, выполняемых с целью получения концентрированных стабилизованных щелочью золей кремнезема, было обнаружено, что, чем меньше размер частиц, тем большее количество щелочи и более низкое отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ требуется для стабилизации системы. Однако в области отношений примерно от 4 : 1 до 25 : 1 составы с пониженной концентрацией натрия оказывались, как правило, нестабильными и в конце концов превращались в гель. Когда раствор силиката натрия с отношением 3,25 добавлялся к концентрированному золю кремнезема, с тем чтобы понизить отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, например, от 100 : 1 до 5 : 1, то немедленно образовывался гель. Тем не менее Айлер [89] обнаружил, что при старении или нагревании подобной смеси получалась вновь устойчивая жидкость. Таким образом, растворы с отношениями от 4,2 : 1 до 6 : 1 при содержании в них 10—30 % SiO_2 могли быть приготовлены из исходных золей, содержащих вначале частицы с типичными размерами 5—25 нм. Однако более продолжительное нагревание вызывает дестабилизацию такой смеси, и снова начинает появляться нерастворимый кристаллический полисиликат или гель. Полисиликатный раствор представляет собой светлую прозрачную жидкость с низкой вязкостью, в которой примерно половина кремнезема присутствует в виде растворимого или ионного силиката, о чем свидетель-

ствует его способность вступать в реакцию с молибдатным реагентом. Таким образом, значительная часть кремнезема, вводимая в виде коллоидных частиц, в таком состоянии и осталась, но благодаря идущему в условиях равновесия процессу частичной деполимеризации размер подобных частиц уменьшается.

Своеобразие такого полисиликатного раствора проявляется в том, что когда раствор смешивается с равной массой золя кремнезема, содержащего коллоидные частицы размером 7 нм, и золя, содержащего коллоидные частицы размером 100 нм, то образовавшаяся смесь после ее осаждения в виде пленки на стеклянной подложке и высушивания при 150°C превращается в прозрачное, твердое, прочно скрепленное с поверхностью стекла водостойкое покрытие. Пространства между частицами диаметром 100 нм заполняются частицами размером 7 нм, а между последними располагаются еще меньшие по размеру коллоидные частицы полисиликата. В свою очередь оставшиеся пустоты молекулярного размера заполняются растворимыми ионными разновидностями силиката. Когда пленка высыхает, на развитой поверхности кремнезема образуется слой адсорбированного натрия, никакого растворимого кремнезема не остается и пленка оказывается непроницаемой.

Вместо золя, имевшего уже предварительно сформированные частицы, Окэн [90] предложил использовать раствор кремневой кислоты с низкой молекулярной массой. Временно стабилизированные жидкости могли быть получены в этом случае в интервале отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 4 : 1 до 6 : 1, как и в случаях композиций, предложенных Айлером. Кроме того, были получены составы с отношениями в интервале от 8 : 1 до 40 : 1.

Недавно были приготовлены составы с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, превышающими 4 : 1. Их готовили нагреванием порошка аморфного кремнезема, имевшего силикатное отношение 3,22, до температуры несколько выше 100°C, чтобы вызвать набухание. Частично высушенному массу нагревали затем до 315°C, после чего она могла быть растворена с образованием полисиликатного раствора [91]. Очевидно, что при более высокой температуре происходит частичное растворение слипшихся частиц порошка кремнезема и их дезагрегация. Понятно, используемый аморфный порошок должен состоять из частиц кремнезема тех же размеров, что и частицы золей, употребляемых в упоминавшихся ранее процессах. Согласно патенту ФРГ [92], если использовать порошок кремневой кислоты, получаемый в виде отходов от производства AlF_3 , то он настолько легко слипается, что может быть диспергирован только щелочью. В результате получается раствор с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 4,3 : 1 и содержанием 13,7 % SiO_2 .

Полисиликаты калия

В общем не было установлено, что ионы калия ведут себя в полисиликатной системе иначе, чем ионы натрия. Хотя коагулирующее влияние этих ионов в основном одинаково для большинства коллоидных систем, и даже для случая коллоидного кремнезема при pH 7—10, однако калий в отличие от натрия не оказывает коагулирующего действия при еще более высоких значениях pH. (Более подробно это будет обсуждаться в гл. 4).

Когда концентрированный силикат натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,25 смешивается со стабилизированным щелочью золем, содержащим 30 % SiO_2 , то сразу же происходят коагуляция и гелеобразование. При добавлении силиката калия эти процессы не происходят. Очевидно, что этот факт и явился основой открытия, сделанного Уолтерсдорфом [93]. Таким образом могут быть приготовлены стабильные смеси коллоидного кремнезема и силиката калия с концентрацией кремнезема 15—30 масс.-% и в интервале молярных отношений $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ от 11 : 1 до 24 : 1. Хотя прямо и не утверждалось, тем не менее такие составы относительно более стабильны к продолжительному нагреванию по сравнению с аналогичными смесями с силикатом натрия, которые имеют тенденцию кристаллизоваться при нагревании.

Этот эффект послужил основой развития ряда практических применений. Так, при нагревании аморфного порошка кремневой кислоты с раствором силиката калия, имеющим отношение $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ 2,4 : 1, получается вязкий раствор, пригодный в качестве связующего вещества для пигментных покрытий на асбосцементном картоне [94]. Конечное молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ составляет 5,7 : 1. Состав смеси для подобных применений описывается в работе [95].

Шоуп [96] описывает другое необычное применение смеси силиката калия с очищенным от натрия коллоидным кремнеземом. Смешиванием концентрированного раствора силиката калия с концентрированным золем кремнезема и добавлением сложного эфира, альдегида или амида, способных выделять кислоту, являющуюся агентом гомогенного гелеобразования, можно приготовить очень прочные, плотные и однородные гели кремнезема в виде отливок в формах. После промывания кислотой для удаления соли калия подобные гели оказываются настолькоочно прочно связанными, что при высушивании принимают форму, в которую отливались. Поскольку такой кремнезем сильно концентрирован, то растрескивание в процессе усадки геля при его высушивании минимально. В процессе нагревания до 900°C образуется прочная твердая масса с объем-

ной пористостью около 70 %. Образец может быть затем нагрет до 1400°C, при этом происходит его дальнейшая усадка, масса плавленого кремнезема становится прозрачной, но сохраняет первоначальную форму [97].

Силикаты лития

Ионы лития по своему поведению в кремнеземных системах сильно отличаются от ионов натрия или калия. Напоминая до некоторой степени натрий и калий при обычной температуре, ионы лития приобретают некоторые из характерных особенностей кальция при температурах выше ~60°C. Таким образом, хотя раствор силиката лития и может быть приготовлен растворением аморфного кремнезема в LiOH при 20—40°C, но при нагревании такого раствора до более высоких температур из него будет снова выделяться силикат лития. Этот эффект обратим; удивительно видеть, как раствор при нагревании затвердевает, образуя белую массу, но затем при охлаждении до 25°C в течение нескольких часов снова разжижается до однородного прозрачного состояния.

Одвей [57] в 1907 г. исследовал свойства силиката лития с молярным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ в интервале от 1:1 до 2,3:1 и отметил своеобразную обратимую нерастворимость при нагревании и охлаждении раствора. Даже и в 1952 г. Вейл [1] считал, что возможные значения концентраций и области составов силиката лития по сравнению с силикатом натрия гораздо более ограничены. В 1969 г. Уэлдиз и Ланге [19] обобщили данные по свойствам имеющихся водных систем силиката лития.

Вероятно, только с 1950 г. был признан тот факт, что устойчивые растворы силикатов и полисиликатов лития можно готовить с любым желаемым отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ и что такие растворы обладают полезными свойствами.

Различие между натрием и литием особенно явно проявляется для концентрированных растворов силикатов лития с молярными соотношениями $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 4:1 до 15:1 и выше. Такие растворы силиката лития прозрачны и вполне устойчивы при 25°C, хотя большинство аналогичных составов силиката натрия, как обсуждалось выше, либо превращается в гель, либо кристаллизуется. К тому же свойства концентрированных золей коллоидного кремнезема в литиевых системах заметно отличаются от свойств золей, стабилизованных щелочью NaOH. Особенно это наглядно проявляется на примере гораздо большей совместимости золей первого типа с органическими растворителями, способными смешиваться с водой.

Раствор силиката лития невозможно приготовить растворением соответствующего силикатного стекла. Поэтому такой раствор готовят растворением очень тонко дисперсного аморфного кремнезема в растворе LiOH при 20—50°C. Такая реакция протекает гораздо быстрее в автоклаве при 75—250°C. В результате получаются раствор Li_2SiO_3 и осадок с высоким отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$, способный растворяться в процессе старения при 20—30°C [98]. Раствор с молярным отношением 3,8 можно приготовить добавлением при перемешивании порошка кремния с размером частиц 50—70 мкм к 12 %-ному раствору $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, из которого при поддержании температуры раствора в пределах 38—45°C будет выделяться водород. После фильтрования получается немного вязкий раствор, содержащий 19 % SiO_2 [99]. Другой способ заключается в приготовлении катионаобменной смолы в литиевой форме и пропускании через нее раствора силиката натрия. При этом будет происходить замещение ионов натрия на ионы лития [100].

Полисиликаты лития

Айлер [101] в 1954 г. обнаружил, что концентрированные устойчивые растворы с молярными отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 4:1 до 25:1 можно получать добавлением LiOH либо к раствору поликремневой кислоты, либо к суспензии геля кремнезема, либо к золю кремнезема, причем все реагенты должны быть свободны от ионов щелочных металлов или других катионов. Поскольку такие смеси сгущаются или же немедленно превращаются в гель, то подобный способ казался бесполезным до тех пор, пока не было обнаружено, что полученная масса самопроизвольно разжижается после выдерживания при комнатной температуре в течение нескольких часов (до суток). Если же с целью ускорения разжижения смеси нагревали до 80—100°C, то они оставались в желатинизированном состоянии. Жидкие составы содержали как ионную форму, так и коллоидный кремнезем.

Технические растворы полисиликата лития имеют следующие свойства [102]:

Полисиликат	Тип № 48	Тип № 85
SiO_2 , %	20	20
Li_2O , %	2,1	1,2
Молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$	4,8:1	8,5:1
Вязкость, сП	12	8
Плотность	1,17	1,17
pH	11	11
Срок хранения при 24°C, мес	12	12

Поскольку составы во всем интервале отношений $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 4 : 1 до 25 : 1 растворимы и устойчивы, то такая предложенная Айлером система дает возможность изучать взаимосвязь между отношением содержания кремнезема к содержанию щелочи и природой присутствующих коллоидных разновидностей. Растворы полисиликата лития приготавливали смешиванием раствора поликремневой кислоты, полученного ионным обменом из силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,25 с раствором гидроксида лития. Эти смеси подвергали старению при 25°C в течение недели до получения прозрачных жидкостей в равновесном состоянии. Растворы содержали 10 % SiO_2 и имели отношения $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ в интервале от 3 : 1 до 10 : 1.

Такие растворы сравнивали между собой путем измерения скоростей образования желтой формы кремнемолибденовой кислоты. Процедура заключалась в мгновенном смешивании микрокаличеств указанных растворов с раствором молибденовой кислоты при низких значениях pH. Для каждого образца отмечалась доля в процентах P от полного содержания кремнезема, прореагировавшего при 25°C за определенное время t , равное 2,5; 5; 10; 15 и 20 мин. Рассматривался также раствор силиката натрия с молярным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,3 : 1,0. Было отмечено, что он реагирует с раствором молибденовой кислоты примерно таким же образом, как и раствор силиката лития с соответствующим отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$.

Принималось, что все растворы состояли в основном из мономерных силикат- и полисиликат-ионов с высокими молекулярными массами, причем полисиликатные ионы представляли собой очень небольшие заряженные коллоидные частицы. Так как мономерные ионы вступают в реакцию с молибдатом примерно в течение 2,5 мин, то в каждом случае отмечалась и доля в процентах P_m , относящаяся к мономерному кремнезему.

Следовательно, разность $P - P_m$, или p , соответствовала процентному содержанию кремнезема в полимерном состоянии, который вступал в реакцию с молибдатом к моменту времени t . Изменение количества полимера в ходе реакции выражается следующим уравнением:

$$\lg \frac{100 - p}{100} = kt \quad (\text{см. рис. 2. 4.})$$

Графическая зависимость величины относительной скорости реакции k от величины $(R - 2)^{-1}$ (где R — молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$) представлена на рис. 2.5. Разность $R - 2$ берется потому, что коллоидные разновидности присутствуют только при отношении R , большем чем 2 : 1. Поскольку, как уже отмечалось, скорость рассматриваемой реакции является обрат-

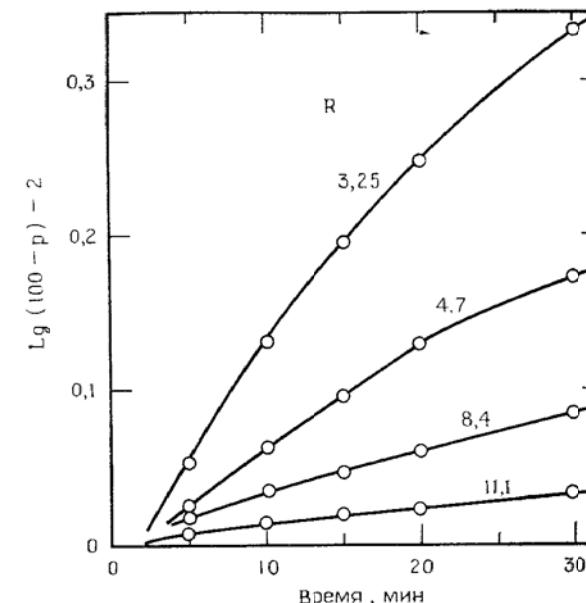


Рис. 2.4. Ход реакции коллоидных разновидностей кремнезема с молибденовой кислотой в растворах полисиликата лития при различных отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ (указаны на кривых).

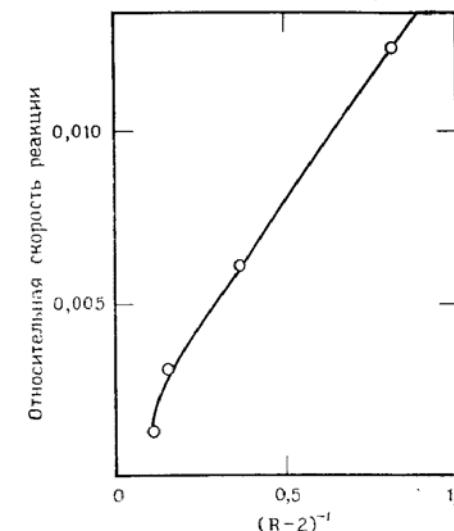


Рис. 2.5. Зависимость относительных скоростей реакции коллоидных разновидностей в растворах полисиликата лития с молибденовой кислотой от величины $(R - 2)^{-1}$.
 R — молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$.

ной функцией от размера коллоидных частиц, то отсюда делается заключение, что размер коллоидных разновидностей равномерно и самопроизвольно должен возрастать пропорционально той степени, при которой отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ превышает 2 : 1. Это по крайней мере справедливо для области отношений $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 3 : 1 до 10 : 1. При более высоких отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ размер частиц взаимосвязан с этими величинами в меньшей степени. Так, хорошо известно, что при отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$, больших чем 25 : 1, стабилизация золей различающихся по размерам частиц почти не зависит от размера частиц.

Таким образом, полисиликатный раствор самопроизвольно достигает равновесия со смесью мономерных и коллоидных разновидностей, причем размер последних возрастает, когда отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ больше, чем 2 : 1.

Были предложены многочисленные производственные технологические процессы. Например, был приготовлен полисиликат лития из 2,6 %-ного золя кремнезема [103]. Золь получали ионным обменом из силиката натрия с добавлением LiOH для достижения области отношений $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 2,5 : 1 до 8 : 1. Раствор затем концентрировали испарением в вакууме, что позволило повысить содержание кремнезема до 21 %. Как было указано автором, в растворе присутствовал в большей степени «кристаллоидный», чем коллоидный, кремнезем. Такой кремнезем получался вследствие того, что исходный золь, вероятно, содержал частицы кремнезема размером 1—2 нм.

Раствор полисиликата лития с молярным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ 3,5 можно приготовить нагреванием тонкодисперсного аморфного кремнезема в растворе LiOH при молярном отношении 1,5 : 1 [104]. Образующийся при повышенной температуре осадок после охлаждения разжижается до полисиликатного раствора с содержанием 23,4 % SiO_2 . Очевидно, что силикат, выделяемый из горячего раствора, имеет более высокое отношение $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ по сравнению с отношением в оставшемся растворе [104]. Согласно Пэттону и Коксу [105], силикаты лития с молярными отношениями от 2 : 1 до 6,3 : 1 могут приготавляться аналогичным образом при 75—150°C с сохранением осадка в суспензии и с последующим охлаждением, для того чтобы оказать воздействие на весь раствор. Полисиликат можно также приготавлять растворением порошка кремния в растворе LiOH при 50—80°C в присутствии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в качестве катализатора [106].

Наличие некоторого количества силиката лития в растворах силиката натрия или силиката калия, очевидно, дает некоторое преимущество [107, 108].

Применение силикатов и полисиликатов лития

Полисиликаты лития в основном используются как противокоррозионные покрытия, содержащие тонкодисперсный цинк, в которых кремнезем играет роль неорганического связующего вещества [109, 110]. Добавление органосиликоната улучшает водостойкость покрытия [111]. Сообщается, что подобный состав годится как связующее вещество для тормозных накладок [112]. Возможное добавление в этот состав небольшого количества эмульсии стирол-акрилового сopolимера ведет к улучшению адгезии к стали [113]. Другой добавкой, способной улучшить стойкость полисиликатов к морской воде, является небольшое количество гидроксида бария [114]. Согласно Дюпре и Бумену [115], силикат бария более растворим, чем соль кальция или стронция, поэтому в растворе будет достаточное количество силикат-ионов, способных ингибировать коррозию алюминия под действием щелочи. Адгезия и способность к связыванию грунтовых лаков, обогащенных цинком, соединенных с полисиликатом лития, были улучшены замещением некоторого количества дифосфита железа или кадмия на цинк [116].

Некоторые трудности, встречающиеся при использовании обогащенных цинком красок, связанных с полисиликатами лития, были рассмотрены в обзоре Райта [117]. Он указал, что медленно происходящая при хранении реакция между цинком и связующим веществом в процессе старения материала вызывает ухудшение качества окончательно получаемого покрытия.

Оценивалось несколько типов растворимых силикатов, но однако лишь полисиликат лития с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O} \sim 5 : 1$ оказался удовлетворительным при использовании цинковой пыли с размером частиц 2—3 мкм. Преимущество лития выражалось главным образом в том, что смеси оказывались более стабильными [118].

Связующие свойства полезны и для других пигментных покрытий, таких, например, как краски на основе глин [119]. Цинк-литиевые силикатные покрытия могут быть получены посредством анодного электролитического осаждения на стали [120]. Другим применением полисиликата лития является уменьшение липкости кухонной посуды [121], что обеспечивается за счет способности полисиликата лития образовывать промежуточное соединение, связывающее между собой фторуглеводородное полимерное покрытие и металл.

Осаждение нерастворимых силикатов с высоким отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ из горячего раствора может быть использовано для образования кремнеземистых покрытий на гидрофильных по-

верхностях. Так, Сэмс [122] обнаружил, что обогащенные кремнеземом покрытия, обеспечивающие оптические или защитные эффекты, получаются на таких поверхностях, как стекло, при погружении поверхности стекла в раствор силиката лития с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O} = 2 : 1$ по мере его нагревания до 95°C. Уже через 10 с образуется окрашенная пленка, показывающая интерференцию света, толщиной порядка 0,3 мкм. Могут быть использованы растворы с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ от 1,3 : 1 до 10,7 : 1.

Силикаты органических оснований

Поскольку кремнезем растворяется в области pH 10,7—11,0 и выше, то могут быть приготовлены силикаты органических оснований, имеющих константы диссоциации, большие чем 10^{-3} . Некоторые из видов кремнезема способны растворяться в водных растворах более слабых оснований с константами диссоциации 10^{-4} — 10^{-5} [123—125]. Меррил и Спенсер [124] сообщили о приготовлении ряда водорастворимых силикатов четвертичных аммониевых оснований путем добавления измельченного силикагеля к основному раствору. Однако все такие соединения, по-видимому, имеют величину отношения 2 : 1, выраженную по аналогии с щелочными металлами, в виде $\text{SiO}_2 : (\text{NR}_4)_2\text{O}$.

Необычное поведение иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в системах кремнезема, вероятно, обусловлено его неспособностью образовывать координационные связи с атомом кислорода группы SiOH , тогда как атом натрия в системе с высокой концентрацией образует путем обмена с одной или большим числом молекул воды ион $(\text{H}_2\text{O})_6\text{Na}^+$, способный связываться с атомами кислорода силенольных групп. Следовательно, четырехзамещенный ион аммония не может действовать как агент, способствующий установлению координационной попечечной связи и промотирующий процессы осаждения и гелеобразования. Кроме того, имеются некоторые доказательства, что такие ионы адсорбируются на поверхности кремнезема, взаимодействуя тем самым с растворенным и осажденным кремнеземом, который включается в процесс роста частиц.

Взаимодействие гидроксида тетраметиламмония с коллоидным кремнеземом подтверждает тот факт, что в отличие от NaOH подобное четвертичное основание не способствует быстрому установлению равновесия между коллоидными и ионными разновидностями кремнезема. По-видимому, это происходит из-за того, что ионы $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ адсорбируются в сильной степени на поверхности коллоидных частиц и замедляют растворение кремнезема. Такое явление описывалось Бёдом [39],

который методом ИК-спектроскопии исследовал смеси коллоидных кремнеземов с гидроксидом тетраметиламмония (ТМА) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ или с NaOH в области молярных отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 0,5 до 3,25. Указанный метод не требует процедуры разбавления, т. е. не требует нарушения равновесия системы. Концентрации кремнезема составляли 13,3, 15 и 20 масс.%. Для того чтобы достичь равновесия, смеси подвергали процессу старения длительностью до 6 сут.

Полимерные или коллоидные разновидности могли быть обнаружены в растворах силиката натрия по полосе поглощения при $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$. Предполагалось, что при $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,0$ полоса около 1025 см^{-1} обусловливается димером, но более вероятно, что она объясняется наличием ионов HSiO_3^- . При значении отношения 0,67, т. е. когда кремнезем должен присутствовать главным образом в виде ионов SiO_3^{2-} , характеристическая полоса находится около 980 см^{-1} , тогда как при $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1,0$ полоса размыта из-за возможного присутствия некоторого количества ионов HSiO_3^- . При подобной интерпретации данных результаты показывают, что концентрированные растворы силиката натрия с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,25$ или 3,0 содержат только коллоидный кремнезем и ионы HSiO_3^- .

Однако растворы силикатов, содержащие ионы $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, отличаются от тех растворов силиката натрия, в которых даже при $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1$ наряду с ионами HSiO_3^- продолжает еще существовать коллоидный кремнезем. В растворах с отношением 3,3 содержание коллоидного кремнезема в основных растворах с ионами $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ заметно больше, чем в растворах со щелочью NaOH. Авторы пришли к заключению, что катион ТМА «сдвигает равновесие в сторону смеси, в которой присутствуют разновидности кремнезема как с низким, так и высоким его содержанием». Вполне вероятно, что коллоидная фаза стабилизируется в результате появления адсорбированного монослоя $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$.

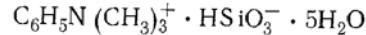
Как будет отмечено ниже, растворы в подобных экспериментах приготавливались из гидроксида ТМА и коллоидного кремнезема. Возможно, что если бы ТМА добавлялся к разбавленному раствору поликремневой кислоты низкой молекулярной массы с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$ с последующим испарением раствора под вакуумом до содержания 10 % SiO_2 , то установилось бы равновесное состояние растворимости, а распределение кремнеземных разновидностей было бы подобным распределению в растворах силиката натрия.

Соль тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ приготавлялась и исследовалась Хоббелем и Викером [126a]. Из полисиликат-иона они получили триметисилильное производное

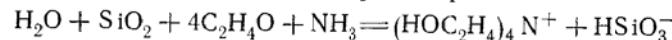
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, охарактеризованное по химическому составу и изученное методом масс-спектрометрии. Полисиликат-ион в действительности является разновидностью SiO_2 кубического строения. Это указывает на возможность существования небольших компактных частиц в растворах силиката натрия, имеющих отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2 : 1 до 4 : 1. Медноаммониевая соль рассматривается в этой главе ниже.

В кристаллических силикатах органических оснований структура полисиликатного аниона определяется, очевидно, размером органического катиона. Хоббель и Викер [126б] приготовили кристаллогидрат силиката тетра(*n*-бутил)аммония, который имел эмпирический состав $0,81\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4 \cdot \text{SiO}_2 \times 26,5\text{H}_2\text{O}$. Кремнезем присутствует в нем в виде двух параллельных пятичленных силоксановых колец, удерживаемых вместе пятью кислородными мостиками. Каждый атом кремния несет одну ионизированную группу OH . Однако на каждом пятичленном силоксановом кольце располагается только четыре анионных заряда; возможно, что в центре каждого кольца имеется протон в виде H_3O^+ . Соответствующий силикат иона $\text{N}(\text{трет-}\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ также имеет подобную структуру.

В 1954 г. был запатентован [127] ряд органических силикатов с азотистым основанием, общая формула для которых может быть записана как $(\text{NRR}'\text{R}''\text{R}''')_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ представляют собой H , гидроксиламин, радикалы: алкил, арил, аралкил и аминозамещенный алкил, а R''' — любая из вышеупомянутых групп (кроме H , алкила или R'') или же группы CH_2 , образующие гетероциклическую кольцевую структуру с включением атома азота. Значение x меняется от 0,5 до 4,0, а y — от 0 до 15. В качестве типичных примеров были представлены соединения $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ и гуанидины. Было выделено кристаллическое соединение с химическим составом, соответствующим формуле



Для приготовления силикатных растворов, освобожденных от щелочных металлов, подходящими являются четвертичные алканоламмониевые основания, поскольку обычно эти соединения не обладают запахом амина и очень хорошо растворяются в воде. Уэлдес запатентовал [128] ряд подобных веществ и метод их изготовления, в котором используется оксид этилена, вступающий в реакцию в водном растворе:



При выпаривании в вакууме получалось сиропообразное вещество, содержащее 39,3 % SiO_2 , состав которого соответствовал формуле $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_2\text{O} \cdot 5,9\text{SiO}_2 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$ [129].

При другом способе приготовления такого типа органического силиката $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ добавляется к раствору силиката натрия, имеющему отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,75 : 1,0, с последующим удалением натрия ионным обменом с ионами $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ на катионообменной смоле. Смесь вначале образует гель, но затем переходит в вязкий раствор. Еще одним вариантом способа оказывается приготовление разбавленного раствора этианоламина и кремнезема аналогичным путем с последующим образованием четвертичной аммониевой соли в результате реакции с оксидом этилена [130]. Также приготавлялись силикаты диэтаноламмония, морфолина и соответствующие родственные соли [131].

Некоторые из доступных силикатов четвертичного аммония были перечислены Уэлдесом и Ланге [19], хотя природа иона NR_4^+ и не была раскрыта. Молярные отношения $\text{SiO}_2 : (\text{NR}_4)_2\text{O}$ могли меняться в интервале от 1,2 : 1 до 30 : 1, а содержание кремнезема в растворах составляло 10—45 %. В перечень вошли и гидратированные аморфные порошки с отношениями 15,6 : 1 и 19,7 : 1. Эти порошки способны быстро растворяться в воде и заметно растворяться в смесях воды с органическими растворителями, такими, как ацетон и низшие спирты.

Следующие данные наводят на мысль, что даже при отношении до 7,5 : 1 в растворе может быть главным образом коллоидный кремнезем, а не растворимый силикат. Уолтер [132] первым обнаружил, что при наличии в очищенном от натрия золе кремнезема достаточного количества гидроксида тетраметиламмония на 1 nm^2 поверхности кремнезема приходится четыре или пять ионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Такой золь кремнезема можно высушить до липкого, твердого вещества, которое при повторном растворении в воде переходит в первоначальное состояние золя. В золе с размером частиц 1,6 nm требуемое отношение $\text{SiO}_2 : [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}$ составляло 7,5 : 1.

Силикат гуанидина, получаемый в среде основания, легко приготавлялся из карбоната, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и коллоидного кремнезема [133]. Растворы имели молярные отношения $\text{SiO}_2 : \text{G}_2\text{O}$ вплоть до 3,1 : 1 (G — ион гуанидина). Затем растворы высушивали до образования прозрачной водорастворимой пленки. При добавлении спирта наблюдалось осаждение соли в виде аморфного порошка. Такой порошок пригоден в качестве связующего вещества при получении огнеупорных оксидов [134, 135]. Порошок устойчив и может использоваться для приготовления растворов, применяемых как связующее вещество в формовочных стержнях, изготовленных из песка с обработкой диоксидом углерода. После заливки расплавленных металлов такие вещества легко удаляются. Раствор может использоваться

для процесса осаждения кремнезема при нагревании, так как при этом происходит медленный распад указанного сильного основания. Осадок получается вязким и может скручиваться в нить, которая после нагревания образует кремнеземное волокно. Имеются сведения, что смесь, образованная из силиката гуанидина и силиката натрия, является особенно хорошим связующим в песчаных литейных формах, используемых при литье металла, поскольку может застывать под действием углекислоты и придавать литейным формам высокую прочность [136].

Был предложен целый ряд применений для силикатов четвертичного аммония. Как показали Уэлдес и Ланге [19], подобные составы теряют большую часть своей органической составляющей при нагревании до 300—400°C, остаток же обогащается кремнеземом и является хорошим связующим. Такие составы могут найти применение также для заполнения пор и формирования покрытий. Потенциальные возможности их использования — обработка неорганических волокон, армирование полимеров, добавки в качестве связующих для высокотемпературных покрытий и красок. Медленно растворяющийся тетраалкилсиликат способен действовать как схватывающий агент в цементе [137]. Описаны свойства и возможные применения серии четвертичных аммониевых силикатов неизвестного ионного типа, выпускаемых под фирменным названием QURAM® [138]. Молярные отношения $\text{SiO}_2 : (\text{NR}_4)_2\text{O}$ таких силикатов меняются в интервале от 2,25 до 11,3, содержание кремнезема в растворах составляет 34—45 %, а растворимый порошок содержит 71 % SiO_2 .

Силикаты органических оснований и основные силикаты щелочных металлов

Были приготовлены двойные силикаты, содержащие четвертичный аммониевый силикат и силикат лития, натрия или калия. Уэлдес описал смеси солей оксиалкиламмония [139—141]. Растворы полисиликата натрия, обычно нестабильные в определенной области силикатных отношений, могут быть стабилизированы добавлением даже небольших количеств четвертичного аммониевого основания. Конечно, добавление больших количеств будет понижать отношение $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ (где M — катион металла) и вызывать образование растворимых силикатов, но действие, оказываемое небольшими количествами аммониевого основания, не было объяснено. Например, растворы, содержащие 21,8 % SiO_2 при отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в области от 4 : 1 до 12 : 1, устойчивы в присутствии такого четвертичного аммониевого основания, как гидроксид N-гексаметилгексамети-

лендиаммония, позволяющего получить молярное отношение SiO_2 к четвертичному аммонию, равное 850 : 1 [142].

В близком по содержанию патенте [143] показано, что отношение $\text{SiO}_2 : (\text{R}_4\text{N})_2\text{O}$ может меняться от 35 : 1 до 1000 : 1. Возможно, что сильная адсорбция относительно небольшого числа больших органических катионов на поверхности коллоидных частиц предотвращает их агрегацию, происходящую в том случае, когда присутствуют только лишь ионы натрия.

Органические основания, зачастую более слабые по сравнению с силикатами четвертичного аммония, присутствуя в растворе совместно с гидроксидом щелочного металла, оказывают различное стабилизирующее воздействие на кремнезем. Так, они способны удерживать коллоидный кремнезем в форме чрезвычайно малых частиц. Была показана [144] возможность сохранять золи кремнезема с величиной удельной поверхности 950—1800 $\text{m}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц всего лишь 2—3 нм при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 7 : 1 до 20 : 1, за счет присутствия органического основания с константой диссоциации по крайней мере 10^{-2} и концентрацией 0,1—1,5 Мл. Подходящими являются такие основания, как морфолин или циклогексиламин, а также третичные и четвертичные аммониевые основания. Небольшой размер частиц не может быть сохранен в присутствии только одного гидроксида щелочного металла или же одного органического основания. Необходимые составы приготовляют добавлением амина к раствору силиката натрия с последующим удалением натрия до желаемого количества с помощью ионообменной смолы. При отсутствии амина величина удельной поверхности образующегося коллоидного кремнезема самопроизвольно уменьшается, а частицы растут. Но если амин присутствует в системе, то он адсорбируется пропорционально величине удельной поверхности кремнезема и способен тем самым стабилизировать кремнезем в форме чрезвычайно небольших частиц или полионов.

Такое действие не эквивалентно влиянию, оказываемому величиной pH или одной лишь общей силой основания. Это показано в другой работе [145]: полиоксиорганические соединения, такие, как глицерин или сахар, совместно с основанием щелочного металла проявляли схожий эффект, препятствующий росту частиц и удерживающий их в устойчивом состоянии с высоким значением удельной поверхности. В таком случае, вероятно, имеет место адсорбция полиоксиорганического соединения или соединений типа спирт—эфир на поверхности кремнезема, поскольку расчеты показывают, что на 1 nm^2 поверхности кремнезема должна находиться по крайней мере одна гидроксильная группа спирта.

Другие силикаты органических оснований

Необычный тип силиката органического основания, а именно силикат метионинметилсульфония, находит применение при изготовлении фармацевтических препаратов. Преимуществом такого силиката является то, что он негигроскопичен и не имеет запаха [146]. Разнообразные осажденные силикаты органических оснований также используются в качестве промежуточных соединений в производстве лекарственных средств. Учитывая метод приготовления и слабую силу некоторых из этих оснований, можно предположить, что такие соединения способны адсорбироваться на осажденном кремнеземе, имеющем очень высокое значение удельной поверхности [147].

В том случае, когда смешиваются растворы силиката и алюмината тетраметиламмония, образуется стабильный золь алюмосиликата, но при добавлении солей натрия немедленно начинается выпадение осадка, продолжающееся до тех пор, пока растворы не становятся очень разбавленными. При добавлении к золю хлорида натрия образуется гель или осадок, растущие кристаллы которого имеют структуру цеолита, причем размеры кристаллов возрастают от 25 до 300 нм, по мере того как отношение $\text{NaCl} : \text{Al}_2\text{O}_3$ меняются от 0,1 до 1,0 [148].

Четвертичные алкиламмониевые силикаты с длинными цепями, вероятно, формируются в том случае, когда к растворам силиката натрия добавляются катионные поверхностно-активные вещества указанного вида. Взбивание таких растворов позволяет получать устойчивые пены. Таким образом, силикат, содержащий гелеобразующий агент, способен вспениваться и образовывать гель с малой массой [149]. Смесь силиката калия и коллоидного кремнезема, из которой при подкислении формируется очень прочный гель, используется в качестве связующего вещества для различных неорганических волокон и распущенного перлита. Такая масса вспенивается за счет добавления длинноцепочечной четвертичной аммониевой соли, перед тем как из нее получают термоизоляционный материал с низкой плотностью, составляющей 0,16—0,32 г/см³ [150]. Кроме того, с перлитом может смешиваться только лишь силикат натрия, имеющий отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,25. Такая смесь вспенивается за счет введения ионов гексадецилtrimетиламмония и схватывается в результате обработки ее углекислым газом.

В данном разделе следует также упомянуть об исключительных по своим свойствам нерастворимых четвертичных аммониевых силикатах с высоким содержанием кремнезема, которые имеют кристаллическую цеолитоподобную структуру. Удалением из подобных силикатов органических ионов можно полу-

чать безводный, гидрофобный, микрокристаллический кремнезем совершенно нового типа, который был открыт и описан Фленигеном и Гросе (см. гл. 1, работы [71в, 71г]).

Силикаты комплексных ионов металлов

Вернеровские комплексные соединения металлов, такие, например, как соединение кобальта с аммиаком, дают возможность получать сильные основания, которые в свою очередь

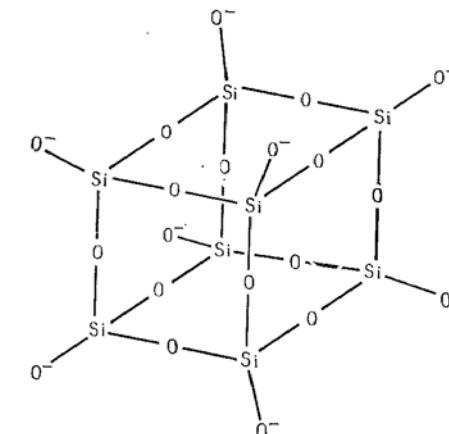


Рис. 2.6. Кубическая форма октакремневого иона $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{4-}$, включающая два четырехатомных кремниевых кольца.

могут образовывать силикаты. Шварц и Бауш [151] проводили реакции Na_2SiO_3 с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}$ для получения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{ClSi}_4\text{O}_9]$ и Na_2SiO_3 с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}$ для получения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_3\text{O}_7]\text{SiO}_3$, хотя авторами и не было представлено доказательств, что кремнезем присутствовал как в анионе, так и в катионе. Хоббель и Викер [152а] установили структуру силикатных ионов силиката медьюэтанедиамина. Было показано, что в этом соединении, имеющем эмпирическую формулу $\text{CuO} \cdot 2\text{ep} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$ (еп — группа $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$), сложный анион имеет структуру куба, содержащего два кольца Si_4O_4 , связанных атомами кислорода. Такое строение, вероятно, соответствует «частице» наименьшего из возможных размеров, состоящей из полностью сконденсированного в объеме кремнезема. Это может быть октамер поликремневой кислоты, в котором на один атом кремния приходится только одна гидроксильная группа и который можно записать в виде формулы $[\text{HOSiO}_{1,5}]_8$. Соль меди имеет состав $[\text{Cu}(\text{ep})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.6). Это соединение было изучено методом хроматогра-

фии на бумаге путем проведения реакции с молибдатом. Из этой соли было также получено производное кремнеорганического соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSiO}_{1,5}]_8$, которое, кроме того, предварительно приготавлялось и из соответствующего силиката тетраметиламмония [126, 153]. Такая октакремневая кислота, называемая кремневой кислотой «с двумя четырехатомными кольцами», способна вступать в реакцию с молибденовой кислотой. Реакция идет с характерной скоростью и завершается приблизительно за 8,5 мин.

Хоббелль и Викер [152б] позже показали, что аналогичный силикат комплексного соединения кобальта имел близкий состав — $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ — и кристаллизовался с 16—28 молекулами воды. В данном случае на одно кольцо, состоящее из четырех атомов кремния, приходится только три отрицательных заряда. Возможно, что в центре каждого кольца размещается протон в виде иона H_3O^+ .

Был получен гидрат силиката медьютилендиамина $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, структура которого определена методом дифракции рентгеновских лучей в работе Смолина, Шепелева и Бутиковой [153]. Авторы подтвердили существование аниона $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$, строение которого они представляли как «четырехкратное двухъярусное кольцо». Анионы и катионы связаны в общую структуру благодаря водородным связям участвующих в этом образовании молекул воды.

Предшественником иона с «двумя четырехатомными кольцами», вероятно, является циклический ион-тетramer с «одинарным четырехатомным кольцом». Последний был обнаружен как анион в кристаллическом ортосиликате свинца $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{PbO}$. Гоц, Массон и Кастелиц [154] показали, что в свинцовых силикатных стеклах кремнезем присутствует в виде ортосиликатного иона SiO_4^{4-} , но, по мере того как идет процесс расстекловывания, образуются более высокие полимерные разновидности $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ вплоть до такого состояния, когда все стекло превратится полностью в кристаллический циклический тетрасиликат свинца, имеющий структуру $\text{Pb}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$.

Итес обратил внимание на существование многочисленных металполиаминовых силикатных составов, которые могут быть образованы с аминами вида $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n})_x\text{NH}_2$ ($n = 2-6$ и $x = 0-3$). В состав образований могут включаться такие ионы металлов, как Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . При нагревании такие силикатные растворы образуют пленки и нерастворимые силикаты металлов [155].

В другом типе силикатного раствора, содержащего катионы металла, из которого обычно получаются водонерастворимые силикаты, ионы металла связываются в комплексы веществами,

вызывающими образование хелатных соединений [156], что понижает их реакционную способность.

Органические хелатные соединения кремния

Тот факт, что атом кремния может образовывать соединения хелатного типа с отдельными кислород- и азотсодержащими органическими соединениями, в которых атом кремния координирован с шестью окружающими его полярными атомами, еще не является широкопризнанным. Вся структура целиком может быть заряжена как отрицательно, так и положительно или даже может быть нейтральной, в зависимости от того, какая органическая молекула вовлекается в образование. Подобные шестикоординированные соединения кремния встречаются относительно редко из-за пространственных ограничений в расположении и ориентации координированных атомов.

Такой структурой обладает катехин, в котором смежные гидроксильные группы удерживаются в плоскости за счет ненасыщенности углеродного кольца и благодаря тому, что расстояние кислород-кислород в точности равно требуемому расстоянию между атомами кислорода в структуре с октаэдрической координацией атомов кремния. Если же углеродное кольцо насыщено, как, например, в 1,2-циклогександиоле, то гидроксильные группы уже не располагаются в одной плоскости и стремятся отклониться дальше в сторону. Другой структурой, в которой снова проявляется ненасыщенность углеродного кольца, оказывается 1-оксипиридин-N-оксид, где два атома кислорода присоединяются к смежным атомам углерода и азота в шестичленном кольце. По-видимому, два атома кислорода или две гидроксильные группы, расположенные у соседних атомов углерода в структурах, отличных от шестичленного кольца, могут образовывать хелатную связь с атомом кремния, если они удерживаются на определенном расстоянии друг от друга (см. также гл. 7).

Хелатные соединения кремния уже рассматривались достаточно подробно в гл. 1 в связи с воздействием, которое могут оказывать органические соединения на растворимость кремнезема, а также на скорость его растворения. Дальнейшее обсуждение мы ограничим рассмотрением таких соединений, которые уже упоминались.

Производные катехина

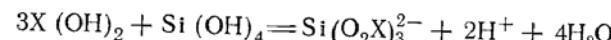
Флинн и Боуэр [157] методом дифракции рентгеновских лучей исследовали анионы шестикоординированного кремния в трис(о-фенилендиокси)силиконате пиридина. Для атомов

кислорода имеется лишь небольшое отклонение от октаэдрической симметрии. Правильная формула такого соединения записывается, как $[C_6H_5NH]^{2+} [(C_6H_4O_2)_3Si]^{2-}$.

Рядом исследователей были изучены реакции кремнезема с катехином, пирокатехином и 2, 3-нафталиндиолом [158—162]. Однако, по-видимому, лишь Бартелс и Эрленмайер [163а] использовали подобную реакцию для получения характерных данных о скорости деполимеризации кремнезема. Например, мономерная кремневая кислота, полученная из этилсиликата в стандартном растворе катехина в 0,8 н. HCl, быстро вступала в реакцию и могла быть оттитрована до постоянного значения pH 8,5 эквивалентным количеством стандартного раствора NaOH в течение нескольких минут. На реакцию эквивалентного количества геля кремнезема требовалось 2,5 ч, тогда как прогаренный гель реагировал уже слабо в течение 5 ч. По скорости реакции и значению pH, установленному методом титрования, можно оценивать относительную степень полимеризации кремнезема и даже удельную поверхность.

Бауман [163б] изучил относительные константы устойчивости анионных комплексов шестикоординированного кремния с некоторыми производными катехина. Он измерил константу химического равновесия K , а также значение pH, при котором 99 % всех атомов кремния в растворе, содержащем 0,006 % кремнезема в виде мономера, переходило в комплекс при концентрации органического вещества, равной 0,1 М:

Вещество (X)	K	pH
Катехин	$2,1 \cdot 10^{11}$	8,25
Допамин	$2,4 \cdot 10^{10}$	7,8
Адреналин	$5,7 \cdot 10^9$	7,3



Бауман детально изучил реакцию кремневой кислоты с катехином [163в] и с конденсированной смесью катехин—формальдегид, которая оказывает действие, аналогичное полифенолу [163г]. Последнее вещество, представляющее собой смолу, при не слишком развитой поперечной связи между цепями способно удалять растворимый кремнезем из слабощелочного водного раствора.

Гуминовые кислоты

Обнаружение в разлагающейся растительности веществ, подобных катехину, таких, например, как дубильная кислота, и их способности растворять кремнезем привело к появлению

интересной теории, согласно которой алюминиевая руда — боксит — должна встречаться преимущественно в тропической зоне вследствие предпочтительного выщелачивания кремнезема из глин в условиях сильных ливней и огромных количеств разлагающейся растительности. С другой стороны, в холодных климатических зонах в осадочных породах оказываются относительно большие содержания кремнезема благодаря повышенной растворимости алюминия в воде, имеющей более низкое значение pH и более высокое содержание угольной кислоты из-за недостатка растительности [164].

Предполагается, что образующаяся из разлагающейся растительности гуминовая кислота имеет структуру, родственную структуре фульвиновой кислоты, которая имеет смежные гидроксильные группы на ненасыщенном шестичленном углеродном кольце и способна образовывать хелатные соединения с атомом кремния [165]. Растворимые хелатные соединения с гуматом аммония нашли применение для обеспечения кремнием рисовых культур, нуждающихся в нем как в питательном веществе при формировании своей структуры [166].

Образование гуминовой кислоты в почве может повлечь за собой процесс окисления фенольных веществ растительного происхождения, таких, как танины, способных адсорбироваться на кремнеземе. При быстром пропускании раствора пирогаллола через силикагель получаются продукты окисления коричневого цвета. Поверхность кремнезема в таких процессах играет определенную роль, поскольку она теряет свою активность при нагревании до высоких температур или же вследствие адсорбции таких ионов металлов, как Al, Ca или Mg [167]. Механизм отмеченной реакции изучался Цихманом [168].

Кремнеорганические производные с пятикоординированным кремнием $RSi(OH)_3$ (R — углеводородная группа), образованные в результате реакции с катехином, были описаны Фрайем [169, 170].

Другие органические соединения

Трополон (T), или 1,2-дикетоциклогептан, в кислом растворе может образовывать катионное хелатное соединение с шестикоординированным атомом кремния $T_3Si^+Cl^-$ [171]. Такое соединение может кристаллизоваться в водном растворе, но неустойчиво по отношению к щелочи.

Катионное хелатное соединение кремния образуется также при реакции с 1-оксипиридин-N-оксидом. Гарднер и Катрицкий приготовили 24 производных этого соединения и его 1-аминоаналоги [172], а Вейс и Харви получили соли с различными анионами [173, 174]. Однако такие хелатные соединения, как

было описано в гл. 1, стабильные в водной среде при низких значениях рН, очевидно, быстро распадаются при более высоких рН. Органический полимер, содержащий подобную конфигурацию N-оксида, например поли(2-винилпиридин-N-оксид), по-видимому, способен присоединять монокремневую кислоту [175], но в этом случае может иметь место образование водородных связей.

Воронков [176] классифицирует хелатные соединения кремния с триэтаноламином как «атраны». Они фактически представляют собой сложные эфиры с дополнительной группой R, присоединенной к атому кремния, который координирует с атомом азота. Это проявляется в высоком значении дипольного момента, как было показано на ИК- и ЯМР-спектрах. Такие хелатные соединения можно записать как $N(C_2H_5O)_3Si \cdot R^*$.

По данным Кларка и Уоддемса [177], оксикислоты, подобные винной, не способны образовывать комплексы с атомом кремния, хотя имеется возможность комплексообразования с большим по размеру атомом германия. Авторы изучили большое число моно- и полиоксилифатических кислот, включая кислоты, получаемые путем замещения из сахаров.

Гидратированные кристаллические полисиликаты щелочных металлов

Оказывается, что некоторые кристаллические силикаты Li, Na и K содержат полимерные силикат-ионы и поэтому нерастворимы в воде. В гл. 1 уже обсуждались превращения, которым могут подвергаться некоторые из таких гидратированных кристаллических видов кремнезема. Поскольку они могут существовать или образовываться в силикатных растворах и представляют собой различные полисиликатные структуры, то вполне целесообразно продолжить их обсуждение.

Вплоть до тех пор, пока не был выделен кристаллический гидратированный «тетрасиликат» натрия [178], не было четко осознано, что щелочные силикаты с соотношением $SiO_2 : Na_2O$ выше, чем 2 : 1, могут кристаллизоваться. Последующее изучение [179a] показало, что такой водонерастворимый силикат лучше характеризуется формулой $13SiO_2 \cdot 3Na_2O \cdot 11H_2O$. Вероятно, фактически это тот же самый (или очень близкий) силикат, что и минерал канемит, описанный позднее [179б]. Бенке и Лагали [179в] показали, что этот минерал имеет слоистую структуру, в которой натрий может быть заменен

* Подробнее об этих работах см. монографию: Воронков М. Г., Дьялов В. М. Силатраны.—Новосибирск: Наука, 1978.—Прим. ред.

целым рядом органических катионов. Были описаны несложный способ получения и множество свойств и превращений в другие формы силиката натрия и кристаллического гидратированного кремнезема. Формулу силиката в идеализированном виде можно записать как $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Мак-Калоч [180] обнаружил существование двух более гидратированных форм кристаллического силиката с повышенными значениями отношений $SiO_2 : Na_2O$, равными 9,4 : 1 и 11,1 : 1. К тому же он нашел и другой тетрасиликат, отличавшийся от соединения, предложенного Уэгстом и Уилсом.

Все ионы натрия в таких полисиликатах способны к обмену на водород и ионы других металлов, как это было найдено Уилсом в случае указанного «тетрасиликата» [181]. Вероятно, ему первому удалось синтезировать кристаллическую гидратированную форму кремнезема. Более поздние исследования, выполненные Айлером [182], показали, что микрокристаллический полисиликат натрия в гидратированной форме, для которого справедлива формула $8SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 9H_2O$, имел по данным дифракции рентгеновских лучей кристаллическую решетку, подобную решетке соединения $9,4SiO_2 \cdot Na_2O \cdot xH_2O$, полученного Мак-Калочем. Кроме того, было установлено, что поскольку подобные кристаллы обладали ионообменными свойствами, то можно было менять степень замещения иона Na^+ на ион H^+ . Далее Айлер пришел к заключению, что кристаллы имеют слоистую структуру, так как ион натрия мог замещаться сложным ионом $C_{16}H_{33}N(CH_3)^+$, для чего требуется большее расстояние между слоями, приблизительно 11,2—13,6 Å. Оказалось возможным даже этирифицировать внутреннюю поверхность таких кремнеземных слоев *n*-бутиловым спиртом с незначительным изменением в величине межплоскостного расстояния.

Минералоги, очевидно, совершенно независимо от опубликования отмеченных выше работ проявили интерес к силикатам данного типа. Так, в 1967 г. Югстер [183] доложил о существовании минералов магадита и киньента, обнаруженных у озера Магади, в Кении, и имевших составы $14SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 9H_2O$ и $22SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 10H_2O$. Утверждалось также, что соответствующая указанным минералам кислота, имевшая формулу $6SiO_2 \cdot H_2O$, была первой из известных кристаллических гидратированных форм кремнезема. Это показывает, что минералоги не были знакомы с более ранними исследователями Мак-Калоча и последовавшими затем работами. Магадит вскоре был также обнаружен в США, в Калифорнии [184] и в Орегоне [185].

Несмотря на заметную аналогию свойств, касающихся дегидратации и ионного обмена, между синтетическим полисиликатом натрия, впервые полученным Мак-Калочем, и магадии-

том, последний имеет несколько иное межплоскостное расстояние, равное 15,4—15,8 Å, в отличие от 11,2 Å для синтетического полисиликата. Это, вероятно, связано с различием отношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равных соответственно 14 : 1 для магадиита и 8 : 1 для синтетического полисиликата. Условия формирования магадиита изучались Маринером и Сэрдамом [186], которые пришли к заключению, что этот минерал должен кристаллизоваться из раствора, обогащенного кремнеземом и обедненного алюминием, поскольку образцы рассолов, взятые из озера Магади, содержали до 0,19 % SiO_2 , в то время как концентрация Al_2O_3 составляла всего лишь 0,0001 %. Отсутствие оксида алюминия, без сомнения, является чрезвычайно важным обстоятельством.

Брикер [187] измерил константы устойчивости магадиита и киньеита и пришел к заключению, что эти минералы стабильны в щелочном водном растворе, обогащенном натрием и растворимым кремнеземом. По-видимому, при pH 9 такие кристаллические силикаты натрия фактически менее растворимы в воде по сравнению с аморфным кремнеземом. Подсчитано также значение свободной энергии Гиббса, равное —1762,2 ккал/моль для магадиита и —2603,5 ккал/моль для киньеита.

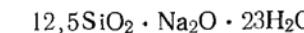
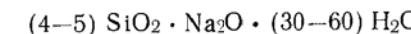
Бриндли [188] исследовал изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки магадиита в процессе дегидратации и при замещении Na^+ на H^+ . Лагали и Бенеке [189] в дальнейшем изучили водородную форму минерала, т. е. гидратированного кремнезема, для которого они предложили формулу $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$. Авторы обнаружили, что при 100°C все еще остается заметное количество воды, выражаемое отношением $14\text{SiO}_2 : 1,5\text{H}_2\text{O}$. Водородная форма магадиита способна также поглощать различные органические жидкые вещества, которые внедряются между слоями кремнезема. Например, диметилсульфоксид, различные N-оксиды и оксиды фосфина имели отличавшиеся межплоскостные расстояния в зависимости от расположения ароматических колец в пространстве между слоями. Был исследован большой ряд гетероциклических азотистых оснований, различавшихся по размерам колец. Оказалось, что межплоскостные расстояния коррелировали с молекулярной структурой таких органических веществ. Подобным образом были изучены амиды кислот, мочевина и ее производные, а также алкиламины.

В других работах [190а, 190б] исследовался магадиит, в котором ионы натрия методом ионного обмена замещались на длинноцепочечные и другие четвертичные аммониевые ионы. Обращалось особое внимание на расположение цепочек в пространстве между слоями. Айлер [182] ранее получал подобные соединения, замещая ион натрия в кристаллическом полисили-

кате МакКалоча на ион цетилtrimетиламмония. Замещение иона натрия в магадиите на другие ионы металлов не было исследовано, хотя аналогичные исследования Айлера [182] на силикате Мак-Калоча с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 8 : 1$ выполнялись с солями лития, магния, меди и никеля.

Теперь уже вполне очевидно, что может существовать целый ряд подобных полисиликатов, структура которых зависит от условий их образования и от присутствующих ионов. Интересно отметить, что магадиит с молярным отношением 14 : 1 был синтезирован Лагали и Бенеке из раствора, содержащего 27,4 масс.% SiO_2 и 4,06 масс.% Na_2O при исходном молярном отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 7 : 1$. В другом случае, по существу в идентичных условиях, Айлер [182] использовал исходное отношение 4,6 : 1 с целью получения конечного продукта — полисиликата Мак-Калоча с $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 8 : 1$. Айлер также сообщил, что при начальных отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 5 : 1 до 8 : 1 получался конечный продукт в кристаллической форме с отношением $\sim 20 : 1$. Однако данных по изучению кристаллической структуры методом дифракции рентгеновских лучей не приводилось.

Работы русских ученых — Ильина и др. [191] — расширили знание в этой области в результате получения аналогичными методами полисиликатов:



Эти полисиликаты, очевидно, отличались от ранее упоминавшихся кристаллических полисиликатов натрия, однако имели сходные ионообменные свойства. Были также изучены системы, содержащие ионы Li^+ и K^+ при различных соотношениях кремнезем—щелочь. Можно было ожидать образования кристаллических силикатов для литиевой системы, но результаты опытов автора настоящей монографии, выполненных с калиевой системой, свидетельствуют о том, что нерастворимые полисиликаты лития и калия нельзя получить при тех же условиях, при которых формируются полисиликаты натрия.

Ильиным и др. [192] были выполнены также исследования с системой силиката натрия. Сообщалось, что было обнаружено два структурных типа полисиликата натрия. Один из них состоял из агрегатов округлой формы размером 1—6 мкм и имел общий состав $(9-16)\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (9-12)\text{H}_2\text{O}$. Частицы второго типа, приготовленные при более высоком содержании щелочи, имели форму прямоугольных пластинок размером 2—6 мкм в поперечнике. Общая формула полисиликата

$(8-10) \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (9-11) \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, авторами сообщалось о третьем типе состава $2,5 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который также был нерастворим в воде. Известные ранее полисиликаты, по-видимому, принадлежат к одному из двух первых структурных типов, за исключением тетрасиликата, о котором ничего не сообщалось. Авторы указывали, что все полисиликаты проявляли ионообменные свойства, аналогичные свойствам цеолитов.

Как показали Уэгст и Уилс [178], впервые приготовившие «тетрасиликат», для образования нерастворимых кристаллических разновидностей нет необходимости брать смеси или растворы с отношениями $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, большими чем 4 : 1. Согласно МакКалочу [180], подобные разновидности в одной или нескольких кристаллических формах могут выкристаллизоваться из технического раствора «жидкого стекла» с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,3 при 25°C. Каковы центры кристаллизации таких кристаллических систем, пока неизвестно. Однако установлено, что, за исключением очень редких случаев, все содержимое сосудов, частично заполненных концентрированным раствором технического силиката натрия данного типа, кристаллизуется с образованием твердой массы. Это обычно происходит после старения раствора в процессе его хранения в течение нескольких лет. Отсюда следует, что целесообразно иногда очищать складские емкости от технического продукта.

Силикаты, способные превращаться в кристаллические формы типа $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_x$

Некоторые безводные кристаллические силикаты способны образовывать слоистые кристаллические гидратированные формы кремнезема, имеющие приблизительную формулу $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_x$. Такие системы здесь упоминаются для иллюстрации сложности, казалось бы, простых соединений.

Безводные кристаллические силикаты K_2SiO_3 и $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ гидролизуются в метиловом спирте при 200°C и образуют два типа кристаллического гидратированного силиката KHSi_2O_5 . В присутствии щелочи KOH получается кристаллический силикат $(\text{KHSiO}_3)_x$ [193]. Этот тип имеет структуру пластинчатого кремнезема, и из него может быть приготовлен соответствующий гидрат $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [194]. Сходные кристаллические гидраты кремнезема могут получаться путем реакции между кислотой и $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, BaSi_2O_5 и $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [195]. Из $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ были получены две филлокремневых кислоты $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ пластинчатой формы, в зависимости от того, раствор какой кислоты (сильной или слабой) в метиловом спирте использовался для замещения

ионов натрия. Оба вида кремнезема имели структуру, подобную структуре $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, который не поддается выщелачиванию кислотой [194].

По данным [196], гидрат $\beta\text{-H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, получаемый из $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, образует новые гидратированные формы кремнезема, на термограмме которых имеется одиночный ДТА-пик при 220°C, соответствующий потере гидроксильных групп. Еще одна форма гидрата $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ получена экстракцией основного силиката меди кислотой. Эта форма имела двумерную (лепидоидальную) структуру [197], поверхность которой оценивалась по адсорбции газа.

Те немногие формы, если они вообще существуют, «дикремневых кислот», полимеризованных в высокой степени по двум направлениям, идентичны. Их связь с ранее рассмотренными гидратированными кристаллическими формами кремнезема, полученными из гидратированных полисиликатов натрия, не установлена. Очевиден факт, что может существовать большое число кристаллических гидратированных форм кремнезема с различной стабильностью, но все они получаются из кристаллических силикатов путем ионного обмена. Похоже, что никаких кристаллических гидратированных форм кремнезема непосредственно в системе кремнезем—вода не образуется при отсутствии катионов, способствующих формированию регулярных полисиликатных структур.

Осаждение нерастворимых силикатов

В том случае, когда растворимые силикаты смешиваются с растворами солей металлов (кроме щелочных), осаждаются нерастворимые аморфные силикаты таких металлов. Однако характер получаемого осадка даже при одних и тех же начальных условиях может в значительной степени изменяться в зависимости от интенсивности перемешивания при данной температуре смеси и от того, какой компонент присутствует в избытке. Механизм формирования осадка в отсутствие перемешивания особенно заметен в процессе развития так называемого «химического сада», когда кристаллы солей металлов опускаются в относительно концентрированный раствор силиката натрия. Как только соль металла растворяется, тотчас же между двумя растворами образуется мембрана, состоящая из аморфного силиката металла. Так как ионы водорода и гидроксилионы быстро диффундируют, то со стороны силиката формируется гель кремнезема, а со стороны соли металла — гидроксид металла. Однако в том случае, когда оба раствора совместно попадают в зону интенсивного действия силы сдвига, получаемой за счет энергичного перемешивания смеси, в осадок будет

выпадать более однородный, студенистый, аморфный силикат металла.

С той точки зрения, что по существу все природные силикаты являются кристаллическими, интересно рассмотреть, почему же большинство синтетических силикатов оказывается аморфными, когда осаждение происходит из водного раствора. В кристаллическом силикате металла как ионы металла, так и силикат-ионы, однородные по размеру и форме, выстраиваются в регулярном порядке в кристаллической решетке (или каркасе) твердого вещества, определяемой размерами и зарядами ионов. Однако в большинстве растворов силикатов находятся не однородные по размеру силикат-ионы, а смесь полисиликатных ионов, содержащих иногда вплоть до 5–10 единиц SiO_2 . Даже в растворах высокощелочных метасиликатов, которые, как известно, содержат мономерные силикат-ионы, понижение значения pH при добавлении раствора соли металла вызывает быструю полимеризацию с образованием полисиликатных ионов. Поскольку такие полисиликат-ионы оказываются неоднородными по размеру, то они не могут совместно с ионами металлов образовывать регулярную кристаллическую решетку. Таким образом, когда полисиликат-ионы соединяются с ионами металла, то образующийся нерастворимый осадок почти всегда аморфен. Для того чтобы получить кристаллический силикат, необходимо деполимеризовать полисиликат-ионы до меньших и однородных по размеру силикат-ионов, которые уже могут выстраиваться в регулярную кристаллическую решетку.

Полимеризация катионов является другим фактором, который может препятствовать процессу кристаллизации. В том случае, когда соль металла смешивается с силикатом, возрастание значения pH в окружающей ионы металла среде в некоторой области может вызвать образование полимерных катионов металла или коллоидных частиц гидроксида металла, которые также не способны образовывать силикатный кристалл.

По этой причине при осаждении силиката металла из водного раствора при комнатной температуре не происходит формирования кристаллического силиката. Вместо этого обычно получается коллоидная смесь, которая становится видимой по мере того, как происходит адсорбция ионов металла на студенистом кремнеземе, или же по мере взаимной коагуляции положительно заряженных коллоидных частиц гидроксида металла и отрицательно заряженных коллоидных частиц кремнезема.

Согласно Бриттону [198, 199], из разбавленных растворов коллоидные силикаты металлов осаждаются при несколько более низких значениях pH, чем те, при которых осаждаются гидроксиды этих металлов. Тем самым подтверждается, что никаких определенных соединений не образуется и что гидро-

ксиды металлов осаждаются совместно с кремнеземом в процессе взаимной коагуляции.

На основании рассмотренного выше вполне очевидно, что «коллоидные силикаты» могут варьировать от достаточно однородных коллоидных агрегатов, состоящих из чрезвычайно небольших первичных единичных образований поликремневых кислот и гидроксида металла, до гетерогенной массы, в которой кремнезем или гидроксид металла присутствует в виде дискретных коллоидных частиц, удерживаемых вместе за счет другого компонента.

Вейл [1] в своем обзоре подробно рассмотрел использование на практике осажденных силикатов металлов. Так, силикаты магния находят применение в качестве адсорбентов, обесцвечивающих веществ, катализаторов и наполнителей красок, а также как препарат для лечения язвенных заболеваний желудка. Состав таких силикатов может меняться в широких пределах. Сильная склонность гидроксида магния вступать в реакцию с кремнеземом (даже если последний находится в мономерном состоянии) проявляется в том, что при добавлении 0,03 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к воде содержание растворимого кремнезема понижается от 0,0042 до 0,00001 %.

Кристалличность осажденных силикатов кальция, приготовленных из технического силиката натрия при комнатной температуре ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,4 : 1,0$), не была доказана [200].

Было обнаружено, что осадки, полученные из силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$ [201], состоят из гелей и содержат избыток гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Область применения таких растворимых силикатов, зависящая от образования соответствующих нерастворимых силикатов, довольно широка: от получения поверхностных покрытий, пигментов, адсорбентов и наполнителей до использования в цементах, а также в качестве веществ для удаления загрязнений, образующихся при бурении нефтяных скважин. Осаждение солей цинка силикатами натрия при обычной температуре, по-видимому, влечет за собой взаимную коагуляцию гидратированного оксида цинка и кремнезема, но никаких кристаллических соединений при этом не образуется [202].

Уэллс [203] исследовал осаждение ряда солей металлов при силикатном отношении 3,2, применяя недостаточное количество силиката, с тем чтобы вызвать лишь реакцию с ионами металла. Он обнаружил, что при применении двух солей металлов сразу можно было наблюдать относительно легкое образование осадка. Уэллс расположил металлы в следующий ряд по их способности к осаждению в сульфатных растворах: медь, цинк, марганец, кадмий, свинец, никель, серебро, магний и

кальций (в начале ряда стоит наиболее легкоосаждаемый металл).

При определенных условиях, когда гидроксид металла формируется так, что он может быть окружен гидратированным кремнеземом, можно получать золи «силиката металла», стабилизированные щелочью. Вейл констатирует, что соли металлов, имеющие кислую реакцию, как, например, FeCl_3 , а также подкисленные растворы, содержащие Co^{2+} , Zn^{2+} или Cu^{2+} , реагируют с силикатом, выделяя коллоидный кремнезем. Последний после образования способен действовать как защитный колloid, т. е. формировать защитный слой на коллоидных частицах гидроксида металла. С учетом подобного случая не кажется удивительным, что силикаты, имеющие высокое силикатное отношение, благоприятствуют образованию таких дисперсий при подведении большего количества кремнезема.

Вейл отмечает, что осажденные силикаты металлов трудно охарактеризовать физически, поскольку они обычно не однородны по составу. Очевидно, что при добавлении одного раствора к другому в локальной области смешивания трудно контролировать величину отношения силиката к ионам металла. Поскольку состав осадка по мере его формирования все же будет зависеть от отношения компонентов в реакционной среде, то состав первой порции образовавшегося осадка отличается от состава завершающей порции. Гомогенные гели можно приготовить, например, при поддержании низкого значения pH вплоть до полного перемешивания соли металла и раствора силиката. Однако когда после этого значения pH повышается и происходит образование геля по всей массе, то такой гель не будет еще действительно однородным. Это объясняется тем, что кремнезем полимеризуется в такой смеси длительно, так что количественное соотношение ионов металла, связываемых с частицами кремнезема, зависит от того, насколько кремнезем успел полимеризоваться перед тем, как повышается значение pH.

Силикаты металлов могут кристаллизоваться в аморфной массе после окончания процесса старения, особенно если компоненты присутствуют в подходящем стехиометрическом соотношении. К тому же в некоторых случаях микрокристаллические силикаты металлов могут формироваться немедленно, если соответствующие растворы соли металла и силиката смешиваются при повышенной температуре или очень разбавлены. Непохоже, что в каком-либо из этих случаев будут формироваться макрокристаллические силикаты металлов, подобные тем, что обнаружены в природных минералах, за исключением условий, когда процесс идет при высокой температуре под давлением. Однако в присутствии алюминия, необходимого для

получения алюмосиликат-ионов, при 100°C может происходить достаточно быстрая кристаллизация некоторых видов алюмосиликатов, таких, например, как цеолиты.

Более детальное обсуждение вопроса о коллоидных силикатах можно найти в библиографии, приведенной во введении, в главе по коллоидным силикатам в монографии «Коллоидная химия кремнезема и силикатов» [29] и в главе 6, в разделе, посвященном многозарядным катионам металлов.

Растворимые силикатные стекла

Поскольку большинство растворимых силикатов приготавляется растворением соответствующих натриевых или калиевых силикатных стекол, то, по-видимому, будет вполне уместен обзор по некоторым из исследований, выполненным с такими стеклами за период после опубликования в 1952 г. Вейлом [1] его исчерпывающего обзора. Однако следует иметь в виду, что структуры, имеющие место в подобных стеклах, очень мало или вовсе никак не связаны с природой кремнезема в образующихся водных растворах, выше пределов воздействия соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$.

Существует теория, объясняющая, почему силикатные стекла не так легко расстекловываются, и постулирующая присутствие в системе небольших полимерных кремнеземных образований, которые имеют пятиугольную симметрию и не способны вписываться в какую-либо регулярную кристаллическую решетку. Тилтон [204] предполагает, что эти так называемые «витрона» образуются из пятиугольных колец, состоящих из тетраэдров SiO_4 , в которых атомы кремния лежат в одной плоскости, а величина всех углов Si—O—Si близка к 180° . По мере добавления новых тетраэдров будет выстраиваться кластер из 20 единиц SiO_2 , имеющий напряженную сетчатую структуру, препятствующую дальнейшему росту кластера.

В натриевых (или калиевых) силикатных стеклах при молярных отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 2:1 до 4:1 «витронные» единицы, если они на самом деле присутствуют, могли бы диспергировать без полной деполимеризации, образуя коллоидные разновидности, существующие, как известно, в растворе. Однако поскольку при отношении 3,3:1 свойства растворов, приготовленных из силикатного стекла или же путем растворения аморфного, тонкодисперсного кремнезема в щелочном растворе, по-видимому, одинаковы, то кажется маловероятным, что подобные «витронные» единицы самопроизвольно формируются в растворе. Возможно, что подробное исследование растворов силиката натрия с отношением 3,3 или 3,8, приготовленных ука-

занными двумя методами, дало бы возможность раскрыть еще сохраняющееся различие.

«Витронная» теория, вероятно, связана с более поздней теорией «айсберга», согласно которой кремнезем имеет тенденцию образовывать небольшие несмешивающиеся кластеры в расплавах с пониженным содержанием щелочи [205]. В натриевых силикатных стеклах с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 7 : 1$ такая модель предсказывает, что диаметр коллоидных кремнеземных единичных образований или частиц должен составлять ~ 1.9 нм.

Электронно-микроскопическое исследование натриевых силикатных стекол показало наличие двух основных структурных элементов: кремнезема и групп $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ [206]. Массон применил теорию органических полимеров к силикатным расплавам для того, чтобы предсказать распределение ионных разновидностей во всей области составов, вплоть до состава, в котором имеет место максимальная полимеризация, допускаемая указанной теорией. Результаты сравнивались с экспериментальными значениями для распределения полимерных разновидностей, найденными путем превращения ионных разновидностей в силикатных стеклах в триметилсилильные производные [207—212].

Подобные расчеты распределения ионов по размерам в силикатных расплавах были выполнены Гессом [213]. Структурные модели бинарных силикатных расплавов были предложены также Гаскеллом [214], который обсудил экспериментальные доказательства, как подтверждающие, так и отвергающие обоснованность подобных моделей.

Пероксиликаты

Единственным упоминанием Вейла [1] о пероксидных структурах в силикатах был тот факт, что стабилизирующее действие силиката натрия в комбинации с силикатом магния наблюдалось в пероксидных отбеливающих ваннах. Такое действие, вероятно, вызвано адсорбцией и инактивированием следов катализически активных металлов, таких, например, как медь.

Риц и Копп [215] обнаружили, что растворение метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 30 %-ном H_2O_2 приводит к образованию кристаллического силиката $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Однако такой пероксид распадается при комнатной температуре сначала до $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а затем до соединения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое дегидратируется до $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение стабильно до 480°C , а выше этой температуры распадается экзотермически до $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$.

Пероксид водорода оказывается полезным в качестве газообразующего вещества, когда совместно с MgO и параформальдегидом используется при приготовлении из раствора силиката натрия пен с низкой плотностью [216].

ЛИТЕРАТУРА

1. Vail J. G., Soluble Silicates (ACS Monograph Series), Vols. 1 and 2, Reinhold, New York, (1952).
2. Williams I. R., Ind. Chem., 37, 419 (1961).
3. Burke O. W., Jr., пат. США 3537815 (1967).
4. Чубинидзе В. А., Полляк В. В., Троянкин Ю. В.— Тр. НИИ стекла, 1971, № 2 (141), с. 122.
5. Spalink F., пат. ФРГ 2116661 (Cl. C0lb), Nov. 2, 1972; Pat. Appl. 21—18—661.8, April 17, 1971.
6. Anders G. Y., (Selas Corp., Dresher, Pa.), Proc. Fall Meeting, Material Equipment White Wares Divn., Amer. Ceram. Soc., 1970, p. 94.
7. Terai R., Sugae I., Hayami R., Zeiryo, 17 (177), 527 (1968).
8. Truhlarova M., Veprek O., Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anorg. Chem. Technol., 13, 89 (1969) [Chem. Abstr., 73, 123152r]; Glastech. Ber., 40 (7), 257 (1967) [Chem. Abstr., 67, 102416f].
9. Kreider K. G., Cooper A. R., Glass. Technol., 8 (3), 71 (1967).
10. Hlavac J., Nadelmynska H., Glass. Technol., 10 (2), 54 (1969) [Chem. Abstr., 70, 117666h].
11. Tauch E. J., пат. США 3090679 (Du Pont), 1963.
12. Rathmell R. K., пат. США 3203755 (Du Pont), 1965.
13. Iler R. K., Tauch E. J., A. I. Ch. E. Trans., 37, 853 (1941).
14. Hanf N. W., Sole M. J., Inst. Min. Metall. Trans. Sect. C, 81, 97 (1972).
15. Beyersdorfer P., Silikat tech., 3, 11 (1952); Ceram. Abstr. J. Am. Ceram. Soc., 36 (9), 159 (1953).
16. Holmquist S. B., Glass. Ind., 47 (10), 558 (1966).
17. Ordiales E., пат. ФРГ 1900066 (Cl. C0lb), Aug. 28, 1969 [Chem. Abstr., 71, 103706e].
18. Morey G. W., Hessengesser J. M., Am. J. Sci., Bowen Vol. Pt. 2343 (1952).
19. Weldes H. H., Lange K. R., Ind. Eng. Chem., 61, 29 (1969).
20. Штыренков Е. В., Яушев В. М., Горюков В. И., Ядринцев Н. С., Якунин Ю. П.—Хим. нефт. машиностр., 1975, № 3, с. 40.
21. Bacon L. R., Wills J. H., J. Franklin Inst., 258, 347 (1954); Soap Chem. Spec., 30, 85, 86, 89, 105 (1954).
22. Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 537 (1956).
23. Grant R., Masson C. R., J. Colloid Interface Sci., 41, 606 (1972).
24. Warren D., Fonderia, 21 (11), 379 (1972).
25. Nicholas K. E. L., The Carbon Dioxide-Silicate Process in Foundries (British Cast Iron Research Association Alvechurch), 1972.
26. Yates P. C., пат. США 3540519 (Du Pont), 1970.
27. Roller P. S., Ervin G., Jr., J. Am. Chem. Soc., 62, 461 (1940).
28. Sears G. W., Anal. Chem., 28, 1981 (1956).
29. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.—М.: Госстройиздат, 1959.
30. Baker C. L., Jue L. R., Wills J. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5369 (1950).
31. Aveston J., J. Chem. Soc., 1965, 4444.
32. Jander G., Jahr K. F., Kolloid-Beih., 41, 48 (1934).
33. Jander G., Heukeshoven W., Z. Anorg. Allg. Chem., 201, 301 (1931).
34. Harman R. W., J. Phys. Chem., 32, 44 (1928).

35. Main V. R., J. Phys. Chem., **30**, 535 (1926).
 36. Hägg G., Z. Anorg. Allg. Chem., **155**, 21 (1926).
 37. Nauman R. V., Debye P., J. Phys. Chem., **55**, 1 (1951).
 38a. Brady A. B., Brown A. G., Huff H., J. Colloid Sci., **8**, 256 (1953).
 38b. Marsman H. C., Z. Naturforsch., **29B**, 495 (1974).
 38b. Engelhardt G. et al., Z. Anorg. Allgem. Chem., **418**, 17 (1975).
 39. Beard W. C., Adv. Chem. Ser., **121** (Mol. Sieves, Int. Conf. 3rd), 162 (1973).
 40. Борисов М. В., Рыженко Б. Н.—Геохимия, 1974, № 9, с. 1367.
 41. Greenberg S. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6508 (1958).
 42. Franks E., Mukherjee A., J. Appl. Electrochem., **3** (3), 179 (1973).
 43. Lägerström G., Acta Chem. Scand., **13**, 722 (1959); Rec. Trav. Chim., **75**, 721 (1956).
 44a. Ingri N., Acta Chem. Scand., **13**, 758 (1959); Sven. Kem. Tidskr., **75** (4), 199 (1963).
 44b. Busey R. H., Mesmer R. E., Inorg. Chem., **16** (10), 2444 (1977).
 45. Иванов Н. К., Гурьева Т. Г.—ЖХ, 1974, т. 44, с. 964.
 46. Рыженко Б. Н.—Геохимия, 1967, № 2, с. 161.
 47. Thilo E., Krüger G., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **61**, 24 (1957).
 48. Thilo E., Angew. Chem., **70**, 107 (1958).
 49. Thilo E., Krüger G., Angew. Chem., **68**, 154 (1956).
 50. Thilo E., Krüger G., et al., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 1305 (1957).
 51. Thilo E., Wodtke F., Funk H., Z. Anorg. Allg. Chem., **278**, (5—6), 225 (1955).
 52. McGarry M. A., Hazel J. E., J. Colloid Sci., **20**, 72 (1965).
 53. Lehrman L., Shuldener H. L., J. Am. Water Works Assoc., **43**, 175 (1951).
 54. Певзнер И. З., Еремин Н. И., Князева Н. Н., Розен Ю. Б., Миронов В. Е.—ЖХ, 1973, т. 18, с. 1129.
 55. Brady A. P., Brown A. G., Huff H., J. Colloid Sci., **8**, 252 (1953).
 56. Приходько Н. Е., Молчанов В. С.—Коллоид. журнал, 1951, т. 13, с. 450.
 57. Ordway J. M., Am. J. Sci., **40**, (Ser. 2), 173, 190 (1865); (Ser. 4), 473 (1907).
 58a. Muskat I. E., Ayres E. D., пат. США 2285299 (1942).
 58b. Baker C. L., Austin J. F., пат. США 3301701 (Philadelphia Quartz Co.) 1967.
 59. Mylius F., Groschuff E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **39**, 116 (1906).
 60. Kraut H., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **64B**, 1709 (1931).
 61. Weitz E., Franck H., Schuchard M., Chem. Zbg., **74**, 256 (1950).
 62. Alexander G. B., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2887 (1953).
 63. Iler R. K., пат. США 2588389 (Du Pont) 1952.
 64. Iler R. K., J. Phys. Chem., **57**, 654 (1953).
 65. O'Connor T. L., J. Phys. Chem., **65**, 1 (1961).
 66. Wieker W., Hoebbel D., Z. Anorg. Chem., **366**, 139 (1969).
 67. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., **400**, 148 (1973).
 68a. Thilo E., Wieker W., Stade H., Z. Anorg. Allg. Chem., **340**, 261 (1965).
 68b. Couderier M., Baudru R., Donnet J.-B., Bull. Soc. Chim. France (9), 3147 (1971).
 69. Her R. K., Pinkney P. S., Ind. Eng. Chem., **39**, 1379 (1947).
 70. Kirk J. S., пат. США 2408656 (Du Pont), 1946.
 71. Lentz C. W., Chem. Eng. News, **44** (Sept. 23, 1963).
 72a. Lentz C. W., Inorg. Chem., **3**, 574 (1964).
 72b. Glasser L. S. D., Sharma S. K., Br. Polym. J., **6**, 283 (1974).
 73. Götz J., Masson C. R., J. Chem. Soc. A, **1970**, 2683; J. Chem. Soc. A, **1971**, 686.

74. Sharma S. K., Glasser L. S. D., Masson C. R., J. Chem. Soc. A., **1973**, 1324.
 75. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., **405**, 163 (1974).
 76. Weyl W. A., "A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis", Miner. Ind. Exp. Stn. Bull., **57**, 46—48 (1951) (State College, Pa.).
 77. Treadwell W. B., Wieland W., Helv. Chim. Acta, **13**, 842 (1950).
 78. Iler R. K., see [29], p. 37.
 79. Fortnum D., Edwards J. O., J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 264 (1956).
 80. Early J. E., Fortnum D., Wojcicki A., Edwards J. O., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1295 (1959).
 81. Freund E., Bull. Soc. Chim. Fr., **1973**, (7—8), 2238, 2244.
 82. Мицюк Б. М., Дороши А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.—Укр. хим. журнал, 1966, т. 32, с. 833.
 83. Edge R. A., Taylor H. F. W., Nature, **224**, 363 (1969).
 84. Jamieson P. B., Dent Glasser L. S., Acta Crystallogr., **20**, 688 (1966); **22**, 507 (1967).
 85. Jost K. H., Hilmel W., Acta Crystallogr., **21**, 583 (1966).
 86. Thilo E., Miedreich W., Z. Anorg. Allg. Chem., **267**, 76 (1951).
 87. Борисов М. В., Рыженко Б. Н.—Геохимия, 1974, № 9, с. 1367.
 88. Schneider R. H., Schutt J. B., пат. США 3615781, 1971.
 89. Iler R. K., пат. США 3492137 (Du Pont), 1970.
 90. Oken A., пат. США 3533816 (Du Pont), 1965.
 91. Meyers C. B., пат. США 3712941 (Diamond Shamrock Corp.), 1973.
 92. Biegler H., Wiljes J., пат. ФРГ 2219503, Appl. p—22—19—503,5 (De-gussa), Apr. 21, 1975 [Chem. Abstr. **80**, 38891f].
 93. Waltersdorf W. J., Def. Publ. U. S. Pat. Off. 728926, Jan. 7, 1969.
 94. Sano R., et al., пат. ФРГ 2060155 (Kansai Paint Co.) June 16, 1971. [Chem. Abstr., **75**, 119286m].
 95. Yano T., пат. Япон. 74—34529 (NGK Insulators) [Chem. Abstr., **81**, 79489r].
 96. Shoup R. D., пат. ФРГ 2129029, 1972; пат. США 3678144 (Corning Glass Works), 1972; Shoup R. D., Weing W. J., пат. США 4059658, 1977.
 97. Shoup R. D., "Controlled Pore Silica Bodies Gelled from Silica Sol-Alkali Silicate Mixtures", in Colloid and Interface Science, Vol. 3, Academic Press, New York, 1976, p. 63.
 98. Patton R. H., Stich W. K., пат. США 3180746 (Esso Research and Engineering), 1965.
 99. Bobb J. S. S., Weldes H. H., англ. пат. 1198313 (Philadelphia Quartz Co) 1970 [Chem. Abstr., **81**, 93572y].
 100. Segura M. A., Hunter E. A., англ. пат. 1263984 (Esso Research and Engineering), 1972.
 101. Her R. K., пат. США 2668149 (Du Pont), 1954.
 102. Polysilicate 48 and 85, E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (technical bulletin).
 103. Cuneo F. L., пат. США 3392039 (Philadelphia Quartz Co.), 1968.
 104. Freyhold H. V., Wehle V., пат. США 3579597 (Philadelphia Quartz Co.), 1971 [Chem. Abstr., **72**, 47972z].
 105. Patton R. H., Cox J. B., пат. США 3180747 (Esso Research and Development), 1965.
 106. Ohsawa K., Tanaka M., япон. пат. 73—15160, 73—32796 (Furukawa Electric Co.), 1973 [Chem. Abstr., **79**, 46131c].
 107. Forsyth M. W., пат. США 3522066 (Lithium Corp. Amer.), 1970.
 108. Isohata S., Sasaki K., япон. пат. 74—18920 (Asaki Chem. Ind.), 1974 [Chem. Abstr., **81**, 16098w].

109. McMahon W. M., Abda C. B., пат. США 3130061 (American Pipe and Construction Co.), 1964.
110. Sears G. W., пат. США 3455709 (Du Pont), 1969.
111. Sears G. W., Smith D. R., пат. США 3549395 (Du Pont), 1970.
112. Steck R. E., пат. США 3624234, 1971.
113. Suzuki K. et al., япон. пат. 74—15721 (Nissan Chem. Ind.), 1974.
114. Suzuki K. et al., япон. пат. 74—22427 (Nissan Chem. Ind.), 1974.
115. Dupre J., Booman K. A., япон. пат. 3655582 (Rohm and Haas), 1972.
116. Simpson V. P., Simko F. A., J. Oil Colour Chem. Assoc., **56**, (10), 491 (1973).
117. Wright M. G. B., Paint Varn. Prod., **61** (10), 65 (1971).
118. Zincolite Zinc Dust, Suppl. 2, March, 1964, Amalgamated Oxides, 1939 Limited, Victoria Works, Dartford Kent (Richmond Towers Publishers, London).
119. Shimano M., япон. пат. 74—44564 (Kubota, Ltd.), 1974.
120. Man C. Y., пат. США 3630869 (Du Pont), 1971.
121. Werner E. R., Jr., пат. США 3692558, 3697309, 3694392 (Du Pont), 1972.
122. Sams R. H., пат. США 3565675 (Philadelphia Quartz Co.), 1971 [Chem. Abstr. **82**, 179729n].
123. Schwarz R., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **49**, 2358 (1916).
124. Merrill R. C., Spencer R. W., J. Phys. Colloid Chem., **55**, 187 (1951).
125. Merrill R. C., пат. США 2689245 (National Aluminate Ltd.), 1954.
- 126a. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., **384** (1), 43 (1971).
- 126b. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allgem. Chem., **418**, 35 (1975).
127. Joseph Crosfield and Sons, Ltd., англ. пат. 709634, 1954 [Chem. Abstr. **48**, 12461f].
128. Weldes H. H., нидерланд. пат. Appl. 6611654, 1967 [Chem. Abstr., **67**, 90385q].
129. Weldes H. H., пат. США 3301853 (Philadelphia Quartz Co.), 1967.
130. Weldes H. H., пат. США 3326910 (Philadelphia Quartz Co.), 1967.
131. Weldes H. H., пат. США 3239521 (Philadelphia Quartz Co.), 1966.
132. Wolter F. J., пат. США 2601352 (Du Pont), 1952.
133. Yates P. C., пат. США 3597248 (Du Pont), 1971.
134. Yates P. C., пат. США 3592832 (Du Pont), 1971.
135. Yates P. C., пат. США 3475375 (Du Pont), 1969.
136. Nakajima M., Yamaguchi A., Tahara M., япон. пат. 73—71728 (Nippon Carbide Indust. Co.), 1973.
137. Lee W. N., пат. США 3024125 (Pennsalt Chem. Corp.), 1962.
138. QURAM Bulletin 20-H, Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Pa., 1975.
139. Weldes H. H., Nuova Chim., **47** (8), 37 (1971) [Chem. Abstr., **75**, 147244q].
140. Weldes H. H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., **9**, 243 (1970).
141. Weldes H. H., пат. США 3769309 (Philadelphia Quartz Co.), 1973.
142. Henkel, Cie, франц. пат. 1551442, Dec. 27, 1968 [Chem. Abstr., **71**, 114765z].
143. Freyhold H. V., Wehle V., пат. США 3625722 (Philadelphia Quartz Co.), 1972.
144. Yates P. C., пат. США 3630954 (Du Pont), 1971.
145. Yates P. C., пат. США 3655578 (Du Pont), 1972.
146. Sawai H., япон. пат. 71—38590 (Sawai Pharmaceutical Co.), 1971.
147. Mengel W., Leuchs H., Wolfgang K., Strufe R., белъг. пат. 626545, 1963 [Chem. Abstr., **60**, 8038a].
148. Meier W. M., Uytterhoeven J. B., Molecular Sieves, (Adv. Chem. Ser., **121**), 132 (1973).
149. Gerow S. A., пат. США 3661602 (Du Pont), 1972.
150. Weidman V. W., Yates P. C., пат. США 3725095 (Du Pont), 1973.
151. Schwarz R., Bausch H., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **54**, 802 (1921).

- 152a. Hoebbel D., Wieker W., Z. Chem., **12** (8), 295 (1972).
- 152b. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., **423**, 225 (1976).
153. Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф., Бутикова И. К.—Кристаллография; 1972, т. 17, с. 15.
154. Götz J., Masson C. R., Castelliz L. M., Amorphous Materials, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 317.
155. Yates P. C., пат. США 3637775 (Du Pont), 1972.
156. Campbell L. E., пат. США 3715224 (Corning Glass Works), 1973.
157. Flynn J. J., Boer R. P., J. Am. Chem. Soc., **91**, 5756 (1969).
158. Hess R., Bach R. et al., Experientia, **16**, 38 (1960); **22**, 515 (1966).
159. Schwarz R., Kuchen W., Z. Anorg. Allg. Chem., **266**, 185 (1951).
160. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., **5**, 11 (1962); **6**, 49 (1963).
161. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch., **85**, 1, 15, 27 (1965).
162. Weiss A., Reiff G., Weiss A., Z. Anorg. Allg. Chem., **311**, 142 151 (1961).
- 163a. Bartels H., Erlenmeyer H., Helv. Chim. Acta, **47**, 7 (1964).
- 163b. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., **4**, 43 (1960).
- 163c. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., **5**, 11 (1963).
- 163d. Baumann H., Kolloid Z. Z. Polym., **188**, (1), 23 (1963).
164. Miller J. P., personal communication.
165. Фогиев А. В.—Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 198.
166. McCormack Roger W., пат. США 3552943 (Scientism Labs.), 1971.
167. Siegel S. M., Experientia, **16**, 358 (1960).
168. Ziechmann W., Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenkd., **84**, 155 (1959).
169. Frye C. L., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3170 (1964).
170. Frye C. L., пат. США 3455980 (Dow Corning Corp.), 1969; пат. США 3576025 (Dow Corning Corp.), 1971.
171. Muetterties E. L., Wright C. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 5132 (1964); **87**, 21 (1969).
172. Gardner J. N., Katritzky A. R., J. Chem. Soc., 1975, 4375.
173. Weiss A., Harvey D. R., Angew. Chem., **76**, 818 (1964); **77**, 347 (1965).
174. Weiss A., Harvey D. R., Angew. Chem. Int. Ed., **3** (10), 698 (1964).
175. Holt P. F., Nasrallah E. T., Nature, **211**, 878 (1966).
176. Воронков М. Г.—Химия гетероциклических соед., 1966, № 4, с. 511.
177. Clark E. R., Waddams J. A., Nature, **180**, 904 (1957).
178. Wegst W. R., Wills J. H., пат. США 2179806 (Philadelphia Quartz Co.), 1939.
- 179a. Baker C. L., Jue L. R., Wills J. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5369 (1950).
- 179b. Johan Z., Maglione G. F., Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr., **95**, 371 (1972).
180. Benke K., Lagaly G., Amer. Mineral., **62**, 763 (1977).
180. McCulloch L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2453 (1952).
181. Wills J. H., пат. США 2640756 (Philadelphia Quartz Co.), 1953.
182. Iler R. K., J. Colloid Sci., **19** (7), 648 (1964).
183. Eugster H. P., Sci., **157**, 1177 (1967).
184. McAtee J. L., House L. R., Eugster H. P., Am. Mineral., **53**, 2061 (1968).
185. Rooney T. P., Jones B. F., Neal J. T., Amer. Mineral., **54**, 1054 (1969).
186. Mariner R. H., Surdam R. C., Sci., **170**, 977 (1970).
187. Bricker O. P., Amer. Mineral., **54**, 1026 (1969).
188. Brindley G. W., Am. Mineral., **54**, 1583 (1969).
189. Lagaly G., Beneke K., Am. Mineral., **60**, 642, 650 (1975).
- 190a. Lagaly G., Beneke K., Weiss A., Z. Naturforsch., **28b**, 234 (1973).
- 190b. Voitläder J., Wittich E. K. H., Lagaly G., Z. Naturforsch., **30a**, 1330 (1975).
191. Ильин В. Г., Кириченко Л. Ф. и др.—Докл. АН СССР, 1967, т. 174, с. 408.

192. Ильин В. Г., Туртюна Н. В., Казаков К. П., Березовский В. М.—
Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 1102.
193. Funk H., Stade H., Z. Anorg. Allg. Chem., 315, 80 (1962).
194. Le Bihan M. T., Kalt A., Wey R., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 94,
15 (1971).
195. Wodtcke F., Liebau F., Z. Anorg. Allg. Chem., 335, 178 (1965).
196. Hubert Y., Guth J. L., Wey R., C. R. Acad. Sci. Ser. D., 278 (11), 1453
(1974).
197. Kautsky H., Irnich R., Z. Anorg. Allg. Chem., 295, 193, 206 (1958).
198. Britton H. T. S., J. Chem. Soc., 1927, 425.
199. Britton H. T. S., Hydrogen Ions, 3rd ed., Vol. 2, Chapman and Hill,
London, 1942.
200. Каргин В. А., Кац С. А., Комовский А. Ф.—ЖПХ, 1937, т. 10, с. 82.
201. Kalousek G. L., J. Res. Natl. Bur. Stand., 32, 285 (1944).
202. Vail J. G., see [1] Vol. 1, pp. 154, 234, 241.
203. Wells R. C., U. S. Geol. Surv. Bull., 609 (1915).
204. Tilton L. W., J. Res. Natl. Bur. Stand., 59 (2), 139 (1957).
205. Bloom H., Bockris J. O'M., in B. R. Sundheim, Ed., Fused Salts,
McGraw-Hill, New York, 1964, p. 56.
206. Tran T. L., C. R. Acad. Sci., 258, 4234 (1964).
207. Masson C. R., Proc. R. Soc. London, Ser. A., 287, 201 (1965).
208. Masson C. R., J. Am. Ceram. Soc., 51, 134 (1968).
209. Masson C. R., Can. J. Chem., 48 (1), 201 (1970).
210. Masson C. R., Chemtech, 56 January (1974).
211. Masson C. R., Nuova Chim., 50 (3), 39 (1974).
212. Masson C. R., Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Iron Steel Inst.
London, Publ., 1973, p. 3.
213. Hess P. C., Geochim. Cosmochim. Acta, 35 (3), 289 (1971).
214. Gaskell D. R., Metall. J., 19, 14 (1969).
215. Rietz G., Kopp H., Z. Anorg. Allg. Chem., 382 (1), 31 (1971); 384 (1),
19 (1971).
216. Von Bonin W., пат. ФРГ 2227640 (Bayer A. G.), 1973.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА

Со времени проведения интенсивного изучения золей и гелей Грэмом [1] многие исследователи делали попытки объяснить вопросы, связанные с поведением кремневой кислоты. Полученная подкислением растворимого силиката или гидролизом сложного эфира свежеприготовленная кремневая кислота не является «коллоидной», поскольку она свободно диффундирует через пергамент или пленки животного происхождения и имеет молекулярную массу, измеренную по понижению точки замерзания, соответствующую мономерной форме. Однако вскоре молекулы такой кислоты начинают увеличиваться в размере и все медленнее проходить через мембранны, а затем наступает момент, когда диффузия через мембранны совсем прекращается [2]. Это может происходить или вследствие того, что мономерные молекулы и другие небольшие первичные частицы образуют агрегаты, или из-за увеличения размеров индивидуальных частиц при уменьшении их общего количества.

По-видимому, Фрейндлих имел в виду такую альтернативу, когда писал:

«По вопросу о поликремневых кислотах все еще цельзя определенно утверждать, образуются ли большие по размеру *мицеллы* из обычновенной кремневой кислоты, или же с самого начала присутствуют кристаллоидные частицы поликремневых кислот, представляющие собой чрезвычайно мелкие *амикронные частицы*, непрерывно увеличивающиеся по величине».

По его терминологии «мицелла» представляет собой коллоидную частицу, в структуре которой присутствуют посторонние вещества (ионы, вода), т. е. некий пористый агрегат, тогда как «амикронная частица»—это дискретная *частица* настолько малого размера, что ее нельзя видеть с помощью ультрамикроскопа. Фрейндлих определил, что такие дискретные частицы в коллоидном растворе могли «состоять из одной очень большой молекулы», или, иными словами, из единичного образования, не быть агрегатом.

Поскольку наиболее очевидным фактом в поведении раствора кремневой кислоты является возрастание вязкости и, в конце концов, образование геля, то в общем было принято, что полимеризация такого раствора представляет агрегацию

или совместное связывание меньших по размеру молекулярных единиц в большие. Образование зародышей и рост дискретных частиц до начала агрегации многими исследователями не были установлены, вследствие чего они придерживались такого представления, что молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$, подобно многим органическим полимерам, вначале полимеризовались в силоксановые цепочки, которые затем разветвлялись и связывались поперечными связями. Даже в настоящее время все еще делаются попытки применить идею о подобном поведении мономера и перенести теорию конденсационной полимеризации из органической химии на систему кремнезема. Фактически же нет никакой связи или аналогии между полимеризованной в водных растворах кремневой кислотой и органическими полимерами конденсационного типа. (Однако совсем иначе ведет себя кремнезем в расплавах стекла, и поэтому, как показано Массоном [3], в этом случае применима обычная теория полимеров *.)

В 1925 г. Круйт и Постма [4a] указали, что существует две группы золей кремневой кислоты. Для первой группы, имеющей pH 4,5 или менее, вязкость золя со временем возрастает. В другой группе при pH 7 и выше чистые золи кремнезема относительно стабильны, причем со временем вязкость либо остается неизменной, либо понижается. Такое различие в поведении объясняется следующим образом. Более щелочные золы несут на поверхности частиц отрицательный заряд и тем самым стабилизируются. Однако добавление некоторого количества растворимых солей снижает величину заряда частиц и вызывает образование геля или флокуляцию. В кислой области pH, где по существу, у частиц нет зарядов, происходит процесс агрегации или флокуляции. При этом вязкость повышается и в конечном счете образуется гель. Турки [4б] также рассмотрел структурные различия между растворами кремневой кислоты в кислой и щелочной областях pH. В кислых растворах наблюдается формирование волокнистых или сетчатых структур благодаря образованию кислородных мостиков или силоксановых связей между индивидуальными частицами кремневой кислоты.

Кармен [4в] первым четко установил, что кремневая кислота полимеризуется с образованием дискретных частиц, которые затем агрегируют в цепочки или сетчатые структуры:

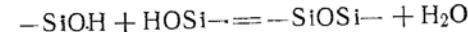
«Образование геля кремнезема можно рассматривать в две стадии. Во-первых, первоначально образованные молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ конденсируются, формируя коллоидные частицы. В разбавленном растворе единственным последующим изменением является дальнейшее медленное увеличение размера

* В последнее время рядом исследователей — В. В. Тарасовым, Г. М. Бартеневым, Стивелсом и др.— плодотворно развивается концепция строения ненеорганических стекол как полимеров каркасно-сетчатой структуры.— Прим. ред.

частиц. Но при концентрации кремнезема в растворе ~1% такие первичные частицы уже в состоянии сконденсироваться вместе, образуя очень открытую, но вместе с тем непрерывную, распространяющуюся по всей среде структуру. Таким образом обеспечивается определенная степень жесткости данной среды. Механизм на обеих стадиях полимеризации одинаков, т. е. конденсация происходит с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Однако если на первой стадии конденсация ведет к формированию частиц, состоящих из плотного кремнезема, то на второй стадии вследствие невозможности точного совмещения двух частиц по общему участку поверхности число связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ между частицами будет меньшим по сравнению с числом связей внутри самих частиц. Эти силоксановые связи достаточны только для связывания вместе соседних частиц в фиксированном положении по отношению друг к другу, что приводит к образованию жесткой, высокопористой, переплетенной объемной сетки разветвленных цепочек...»

Таким образом, фактически признается существование трех стадий: а) полимеризации мономера с образованием частиц; б) роста частиц; в) связывания частиц сначала в разветвленные цепочки, затем в сетки, распространяющиеся в конце концов на всю жидкую среду и уплотняющие ее в гель.

Кармен опубликовал эти положения в 1940 г., и для подтверждения его точки зрения было продолжено дальнейшее накопление экспериментальных данных. Существует общее мнение, что процесс полимеризации как результат протекания таких реакций, которые приводят к увеличению молекулярной массы кремнезема, включает в себя конденсацию силанольных групп:



Здесь термин «полимеризация» используется в широком понимании, а именно как взаимная конденсация групп $-\text{SiOH}$, приводящая к появлению молекулярно связанных единичных образований кремнезема с постоянно возрастающими размерами, причем такими образованиями являются или сферические частицы со все увеличивающимся диаметром, или агрегаты с возрастающим числом составляющих их частиц. Один из двух видов полимеризации — образование и рост сферических частиц — происходит при определенных условиях. Агрегация частиц с образованием вязких золей и гелей (*гидрогелий*) кремнезема представляет другой вид полимеризации, происходящий при иных условиях. Оба вида полимеризации могут происходить и одновременно.

Общая теория полимеризации

В настоящей главе сначала описывается общая теория полимеризации, затем рассматриваются подробности каждого этапа и наконец обсуждаются последние работы ряда исследователей. Последовательные этапы полимеризации от мономера до частиц больших размеров и гелей схематически были представлены

Айлером в работе [5] и показаны на рис. 3.1. Такое представление правомерно для водных систем, в которых кремнезем частично растворим. Имеется очень мало сведений о процессе полимеризации в том случае, когда образование $\text{Si}(\text{OH})_4$ происходит в неводных растворах.

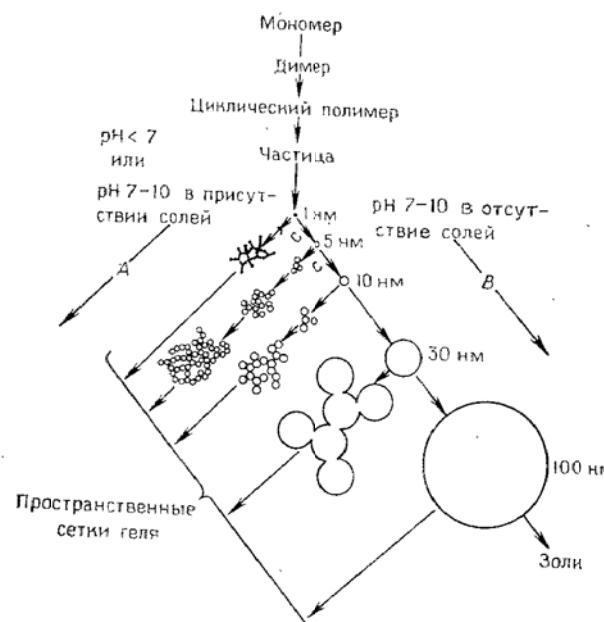


Рис. 3.1. Полимеризация кремнезема.

В основном растворе (B) частицы золя увеличиваются в размере с уменьшением их общего числа. В кислом растворе или в присутствии вызывающих флокуляцию солей (A) частицы агрегируют в пространственные сетки и образуют гели.

Ниже перечисляются отдельные этапы. Позже каждый этап будет рассматриваться более подробно на основании работ отдельных исследователей.

1. Монокремневая кислота растворима в воде и стабильна при 25°C в течение длительного времени, если концентрация кремнезема в растворе составляет менее 0,01 масс.% SiO_2 . Когда раствор мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ имеет концентрацию более 0,01–0,02 % SiO_2 , т. е. выше растворимости твердой фазы аморфного кремнезема, и когда отсутствует твердая фаза, на которой растворимый кремнезем мог бы осаждаться, тогда мономер полимеризуется посредством конденсации, образуя димер и другие разновидности кремневой кислоты с более высокими молекулярными массами.

2. Процесс конденсационной полимеризации включает в себя ионный механизм. Выше pH 2 скорость процесса пропорцио-

нальна концентрации ионов OH^- , а ниже pH 2 — концентрации ионов H^+ .

3. Кремневая кислота имеет сильную склонность к такой полимеризации, когда в полимере может образоваться наибольшее число силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и наименьшее число несконденсированных групп SiOH . Таким образом, уже на самой ранней стадии процесса конденсация быстро приводит к образованию кольцевых структур, например циклического тетрамера. Последующее добавление мономера к циклическим полимерным структурам и связывание их вместе ведет к формированию еще больших по размеру трехмерных молекул кремнезема. Продолжающаяся конденсация уплотняет молекулы при сохранении снаружи групп SiOH .

4. Образующиеся сферические частицы представляют собой в действительности центры конденсации, на которых затем растут частицы большего размера. Растворимость этих очень небольших частиц зависит от их размера, т. е. от радиуса кривизны поверхности. Она также зависит от того, насколько завершен процесс дегидратации внутри твердой фазы. Если такая фаза формируется при обычной температуре, то она может содержать несконденсированные OH -группы, но если образование твердой фазы протекает при температуре выше 80°C и, особенно при $\text{pH} > 7$, то внутри она почти безводна.

5. Поскольку, чем меньше частицы, тем более они растворимы (гл. 1) и не все небольшие трехмерные частицы имеют одинаковый размер, то их рост продолжается до некоторого среднего размера, причем число частиц уменьшается по мере того, как самые мелкие частицы растворяются, а крупные увеличиваются за счет осаждения кремнезема на больших частицах («созревание по Остwaldу»). Однако более высокая растворимость частиц заметна только в том случае, когда их размер меньше 5 нм, и особенно сильно выражена для частиц величиной менее 3 нм. Поэтому выше pH 7, когда наблюдается высокая скорость растворения и осаждения кремнезема, при обычной температуре частицы растут непрерывно вплоть до 5–10 нм. После этого рост частиц замедляется. Однако при низких pH, когда скорости полимеризации и деполимеризации замедлены, рост частиц, после того как они достигают размера 2–4 нм, становится незначительным. При более высоких температурах частицы вырастают до больших размеров, особенно при $\text{pH} > 7$.

Механизм ранних стадий образования частиц был предложен Высоцким и др. [6]. Авторы пришли к аналогичному заключению о том, что в водной системе имеется два основных процесса, связанных с ростом частиц кремнезема: а) первоначальный рост частиц в растворе с момента его приготовления с за-

тратой на этот процесс кремневой кислоты и б) дальнейший рост больших по размеру частиц за счет осаждения кремневой кислоты, полученной при растворении более мелких частиц. Последний процесс протекает более медленно и может быть совсем незначителен при низких pH, после того как мономер полностью израсходован.

6. Выше pH 6—7, вплоть до 10,5, т. е. в области, где кремнезем начинает растворяться в виде силиката, частицы кремнезема заряжены отрицательно и взаимно отталкиваются. Поэтому они не сталкиваются между собой, и рост частиц продолжается без их агрегации. Однако если в растворе присутствует соль в концентрации, большей чем 0,2—0,3 н. (например, когда силикат натрия нейтрализуется кислотой), то отталкивание заряженных частиц уменьшается и начинают происходить процессы агрегации частиц и образования гидрогеля.

Парадоксально, что при некоторых условиях процесс осаждения или гелеобразования *предотвращается* в результате повышения температуры. Если в рассматриваемой области, значений pH 2—3 %-ный золь кремнезема с нижней граничной концентрацией соли, равной 0,2—0,3 н., подвергается процессу старения при комнатной температуре, то он превращается в гель. Однако если такой золь сначала нагреть до 80—100°C, то частицы будут увеличиваться по размеру, а число их — уменьшаться. Тогда процесс агрегации и гелеобразования в сильной степени тормозится или даже надолго приостанавливается.

7. При низких значениях pH частицы кремнезема несут лишь очень незначительный ионный заряд и, следовательно, могут сталкиваться друг с другом и агрегировать сначала в цепочки, а затем в сетки геля. При концентрации SiO_2 выше 1 % такой процесс агрегации может начинаться сразу же вслед за формированием самых первых маленьких частиц. Но при более низких концентрациях и при $\text{pH} \sim 2$ мономер в значительной степени образует дискретные частицы еще до того, как они начинают агрегировать. С другой стороны, при pH 5—6 быстро образуются частицы, которые сразу же агрегируют и превращаются в гель, и, следовательно, эти два процесса невозможно разделить. Скорость агрегации быстро повышается с ростом концентрации кремнезема в растворе, так что в любом случае при содержании SiO_2 выше 1 % в процесс агрегации, вероятно, включаются не только частицы, но также и олигомеры.

Процесс агрегации и гелеобразования в кремнеземной системе в отличие от систем оксидов металлов уникален вследствие того, что твердая фаза полностью остается аморфной и в заметной степени растворимой в воде, в основном находясь

в состоянии равновесия с мономером. Необходимо понимать, что, в то время как золь *превращается в гель, растущие агрегаты имеют ту же самую концентрацию кремнезема и воды, что и окружающие частицы золя в суспензии*. Эти агрегаты («фаза геля») не могут быть различимы, поскольку имеют те же плотность и показатель преломления, что и оставшийся еще золь. Таким образом, до начала затвердевания золя может быть отмечено лишь медленное возрастание вязкости, сопровождаемое незначительным изменением других свойств. Когда достигается «точка гелеобразования», происходит быстрое повышение вязкости и затвердевание кремнезема. Наиболее распространенный способ определения этой точки заключается в визуальном фиксировании момента, когда при наклоне сосуда, содержащего золь, мениск не остается горизонтальным, а тоже наклоняется.

При визуальном наблюдении трудно заметить, когда частицы в суспензии начинают перестраиваться в трехмерные полимерные сетки без изменения концентрации кремнезема. В некоторых микрообластях частицы золя располагаются в цепочки, которые в свою очередь разветвляются и образуют сетки. При низких pH подобные сетки могут быть выделены в результате добавления какой-либо инертной смешивающейся жидкости, такой, например, как вода или этиловый спирт. При двукратном разбавлении все частицы, еще не присоединившиеся к трехмерной сетке, будут свободно перемещаться, тогда как жесткие сетки сохраняют свою структуру и, следовательно, будут иметь большую плотность, чем остальная среда. Благодаря этому их можно отделить от суспензии центрифугированием. Таким способом можно измерить долю кремнезема, превратившуюся в «фазу геля». Гелеобразование происходит тогда, когда «фаза геля» охватывает примерно половину всего кремнезема. Можно представить, что она имеет вид сферических сгустков в суспензии, вызывающих быстрое повышение вязкости, если их «объемная доля» достигает значения $\sim 0,5$.

Структура сформированвшейся сетки геля становится все более прочной, по мере того как перешейки между частицами становятся толще благодаря растворению и осаждению кремнезема.

В этой главе внимание концентрируется на подробном описании различных процессов вплоть до точки образования геля. Стадия полного гелеобразования и последующие изменения в структуре геля рассматриваются в гл. 6.

Влияние pH на процесс гелеобразования

При рассмотрении поликремневых кислот или больших по размеру коллоидных частиц кремнезема необходимо всесто-

ронне учитывать влияние pH на процесс образования геля, которое в общем виде показано на рис. 3.2. Кривая ABC характеризует поведение кремнезема при отсутствии в системе солей. Максимальная по времени устойчивость золей с наиболее продолжительным периодом гелеобразования наблюдается при

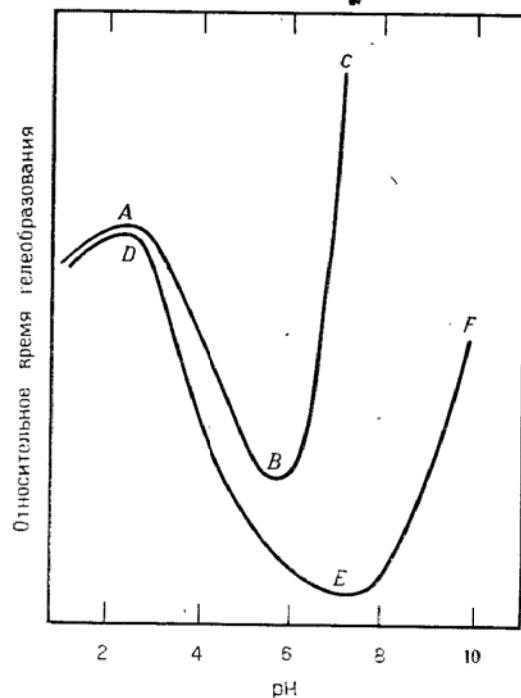


Рис. 3.2. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема в отсутствие (кривая ABC) и в присутствии (кривая DEF) солей натрия.

мерно при pH 1,5—3, тогда как минимальная устойчивость золей и быстро протекающий процесс образования геля наблюдаются в области pH 5—6. Выше pH ~7 гель вообще не образуется, так как в этом случае частицы кремнезема заряжаются и происходит только лишь их рост. Кривая DEF отражает поведение кремнезема, когда в системе присутствуют электролиты, такие, как NaCl или Na₂SO₄, с концентрацией выше 0,2—0,3 н. Присутствие соли вызывает понижение заряда на поверхности частиц.

При низких pH и концентрация ионов водорода, и присутствие солей оказывают очень небольшое влияние на процесс образования геля из золей. В нейтральной среде минимальная устойчивость системы с наиболее быстрым процессом образования геля наблюдается в случае присутствия соли (область E).

Монокремневая кислота

Мономерная кремневая кислота Si(OH)₄ никогда отдельно в чистом виде не выделялась. Она представляет собой очень слабую кислоту и может существовать только в разбавленной водном растворе, поскольку такая кислота сразу начинает полимеризоваться, как только становится более концентрированной. Ее надо рассматривать как растворимую форму кремнезема, находящуюся в равновесии с твердой кремнеземной фазой. Как уже отмечалось в гл. 1, монокремневая кислота представляет собой нейтральное, в высокой степени гидрофильное и, по существу, неионизированное вещество, которое невозможно отделить от воды. Если бы кислоту можно было предохранить от полимеризации, то следовало ожидать, что в чистом виде она выглядела бы как прозрачная жидкость, напоминающая глицерин. Основанием для такого предположения может служить тот факт, что Робинсон [7] выделил поликремневую кислоту с очень низкой молекулярной массой в виде прозрачной вязкой безводной жидкости. Робинсон обнаружил, что эта поликремневая кислота немедленно полимеризовалась до состояния прозрачного твердого геля, как только подвергалась воздействию следов атмосферной влаги. Гель был высокогигроскопичен и растворим в полярных органических растворителях, например в этиловом спирте, но нерастворим в углеводородах. Учитывая совершенно необычный характер этого вещества, ниже прилагаем краткую методику его приготовления.

При интенсивном перемешивании к смеси, состоящей из 83,2 г. диметилового эфира тетраэтиленгликоля, 52 мл H₂O и 40 мл 20%-ной H₂SO₄, добавляют тонкой струйой 125 мл раствора силиката натрия, содержащего 122 г/л SiO₂ и 38 г/л Na₂O. Через 10 мин добавляют 50 г безводного Na₂SO₄, затем смесь перемешивают и снова выдерживают. Всплывший сверху прозрачный жидккий слой эфира содержит кремневую кислоту и весит 186 г. Слой отделяют и тотчас же подвергают вакуумной перегонке при комнатной температуре для удаления воды. Затем высококипящий эфир экстрагируют равным объемом бензола, а в остатке остается вязкая, прозрачная, как вода, безводная поликремневая кислота. Присутствие некоторого количества H₂SO₄ придает этой жидкости кислотные свойства и, следовательно, временную устойчивость. Жидкость вскоре превращается в прозрачный твердый гель, особенно под действием влаги или при нагревании.

Мономер может быть удален из водного раствора с помощью сильно-основной ионообменной смолы, вероятно, вследствие того, что он ионизируется до HSiO₃⁻ под действием гидроксилионов OH⁻, находящихся на поверхности смолы. Ионы HSiO₃⁻ затем адсорбируются смолой.

Способы получения

Различные методы приготовления монокремневой кислоты можно суммировать следующим образом. Насыщенный раствор монокремневой кислоты Si(OH)₄, содержащий ~0,01% SiO₂,

получается в том случае, когда при комнатной температуре чистый аморфный кремнезем приводится в равновесие с водой. Более концентрированный (пересыщенный) раствор можно получить только косвенным образом — путем выделения монокремневой кислоты из ее соединений при тщательно контролируемых условиях. При невысокой температуре и низком pH разбавленные растворы остаются в пересыщенном состоянии по отношению к аморфному кремнезему в течение продолжительного времени. Например, при pH 3 и 0°C можно приготовить растворы монокремневой кислоты с концентрацией до 0,1 М (до 0,6 % SiO₂). Такие растворы получаются самопроизвольным гидролизом мономерных соединений кремния, таких, как его тетрахлорид или метилортосиликат, а также реакцией мономерных силикатов, например ортосиликатов натрия или магния или гидратированной формы кристаллического метасиликата натрия с разбавленной кислотой.

Растворенный кремнезем

Было установлено [8], что аморфный силикагель образует истинный раствор кремнезема в воде. Такой кремнезем имеет в растворе коэффициент диффузии 0,53, что указывает на существование молекул с размером, близким к величине молекул Si(OH)₄ [9]. Впоследствии Александер, Хестон и Айлер [10] подтвердили, что равновесная растворимость аморфного кремнезема в воде в насыщенном растворе достигает значения 0,01—0,012 % SiO₂. Китахара и Ошимо [11, 12] растворили кварц под высоким давлением при 400°C с целью получения концентрации SiO₂ 0,035—0,04 %. Резкое охлаждение приводило к образованию раствора мономера при pH 6, который затем полимеризовался. Насыщение воды достигалось при ее контакте с силикагелем при температуре 95—100°C, причем содержание мономера в растворе составляло 0,04 % [13]. Егорова [14] сообщает, что в области pH 1,2—3,7 кремнезем остается в неполимеризованном состоянии в растворе в течение двух часов.

Этот способ, по-видимому, удобен для приготовления устойчивого раствора мономера с содержанием ~0,04 % SiO₂ для последующего проведения исследований процессов полимеризации или осаждения мономера при 25°C, когда растворимость геля составляет 0,01—0,012 %.

Гидролиз мономерных соединений кремния

Разбавленные растворы мономера могут быть получены гидролизом галогенидов, сложных эфиров или ацилпроизводных, например тетраацетата кремния. При гидролизе SiCl₄ требуется

последующее удаление HCl. Так, Вильштеттер, Краут и Лобингер [15] вводили пары SiCl₄ в воду при 0°C с добавлением оксида серебра для поддержания pH 3 и осаждения хлорид-иона. Грюнер и Элод [16] также изучили возможности этого метода. Согласно сообщению Шотта и Фишера [17], очень быстрый гидролиз тетраацетата кремния приводил к образованию монокремневой кислоты, тогда как при гидролизе (CH₃COO)₃SiOSi(CH₃COO)₂ получалась дикремневая кислота. Используя криоскопический метод анализа, авторы показали, что в подобной системе при 25°C и pH 2,8 наиболее стабильной формой был мономер Si(OH)₄, а при pH 3,1 — дикремневая кислота. Сравнивались относительные скорости полимеризации мономера и димера при соответствующих оптимальных pH, но без указания концентраций. Отмечалось, что мономер более стабилен, чем димер, однако такое положение зависит, вероятно, как от pH, так и от способа приготовления.

Кремневая кислота, полученная из этилового эфира ортотремневой кислоты, не полностью мономерна из-за того, что гидролиз протекает в две стадии и не слишком быстро. Дикремневая кислота может быть приготовлена также из тетраэтилового эфира ортотремневой кислоты [18].

Метиловый эфир ортотремневой кислоты быстро гидролизуется до мономера. Так, Бринтцингер и Тромер [19] получили в основном монокремневую кислоту гидролизом метилового эфира ортотремневой кислоты в 0,001—0,01 н. HCl. Вейц, Франк и Шухард [20] приготовили монокремневую кислоту гидролизом тетраметилового эфира ортотремневой кислоты в 0,002 н. HCl при комнатной температуре, контролируя молекулярную массу по температуре замерзания. Метиловый эфир образует мономер в том случае, когда он гидролизуется в течение примерно 10 с в воде при pH 3. Шварц и Кнауф [21] описали получение монокремневой кислоты в виде 0,13 М раствора (0,8 % SiO₂) гидролизом метилового эфира ортотремневой кислоты в 10⁻³ н. H₂SO₄ или в 10⁻³ н. HCl при 25°C. Такая монокремневая кислота практически сохраняется без изменений в течение 2—3 ч. Авторы гидролизовали сложный эфир в аппаратуре, в которой можно было проводить вакуумную перегонку метилового спирта и некоторого количества воды, и определяли молекулярную массу кремневой кислоты по точке замерзания. Через 24 ч после получения кремневой кислоты молекулярная масса соответствовала димерной форме. Однако авторы не приводят данных относительно стабильности димера при таком состоянии.

При концентрациях 0,5—1 % SiO₂ мономерную форму невозможно сохранить при 25°C даже при значениях pH, соответствующих области оптимальной устойчивости. Как указывается в работе [22], некоторое количество дикремневой кислоты обна-

руживается через пять минут после приготовления 0,083 М раствора мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ (0,5 % SiO_2) при рН 2.

Растворы мономерных силикатов в кислоте

С целью выделения монокремневой кислоты мономерные кристаллические силикаты растворяют и нейтрализуют при $\text{pH} \sim 2$. Краут [23] приготовил монокремневую кислоту растворением гексагидрата метасиликата натрия в различных кислотных растворах при низкой температуре. Он сообщил, что монокремневая кислота наиболее стабильна при $\text{pH} 2\text{--}3$. Вейц, Франк и Шухард [20] показали, что в том случае, когда силикат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вступал в реакцию с уксусной кислотой, происходило образование мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$. Подобным образом оливин (ортосиликат магния Mg_2SiO_4) растворялся в 1,0 н. растворе HCl , практически давая 100 %-ный выход монокремневой кислоты при содержании в растворе 0,04 % SiO_2 . Таким образом, монокремневую кислоту можно выделять из силикатов, которые содержат ионы SiO_4^{4-} , осаждаемые катионами, обычно присутствующими в безводных ортосиликатах.

Александер [24a] обнаружил, что метасиликат натрия гидролизуется в воде до дисиликата, если в раствор не был добавлен NaOH с целью получения ортосиликата натрия Na_4SiO_4 . Однако при одновременном добавлении кристаллического силиката $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и сильнокислотной ионообменной смолы в H^+ -форме к 10^{-3} н. раствору H_2SO_4 при 0°C и постоянном $\text{pH} 3$ можно было получить 0,1 М раствор мономера.

Тило, Викер и Штадт [24б] приготовили мономер растворением силикатного стекла, образованного Na_4SiO_4 , в охлажденной разбавленной кислоте. Дикремневая кислота получалась при составе силикатного стекла $1 \text{ SiO}_2 : 1,5 \text{ Na}_2\text{O}$. В отличие от Шотта и Фишера [17] они обнаружили, что дикремневая кислота по сравнению с мономером представляет собой гораздо более устойчивую форму и что с хорошей воспроизводимостью могут быть приготовлены ее высококонцентрированные растворы.

Кудюре, Бодру и Донне [25] видоизменили способ Александера за счет поддержания $\text{pH} 2,5$. Оккерсе [29] предпочитал работать с 0,01 н. HCl в качестве реакционной среды при $\text{pH} 2$.

Функ [26] приготавлял кремневую кислоту действием на ряд минеральных ортосиликатов (называемых в ФРГ «моносиликатами») раствором HCl в обезвоженном метиловом спирте. Хлориды кальция, бария и магния растворялись в метиловом спирте, и образующаяся при этом монокремневая кислота была гораздо более устойчивой, чем в воде. Растворимыми соединениями являлись β - и $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (дикальцийсиликат);

$\text{Ca}_2\text{OH}(\text{HOSiO}_3)$ (α -гидрат дикальцийсиликата); $\text{Ca}_3(\text{HOSiO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaOH}(\text{H}_3\text{SiO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Mg_2SiO_4 (синтетический форстертит) и $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гранат). При добавлении воды полученная монокремневая кислота полимеризовалась и осаждалась. Вполне правдоподобно, что монокремневая кислота, по крайней мере частично, может присутствовать в виде сложного метилового эфира. Функ и Фридрих [27] приготовили растворы с концентрациями вплоть до 1 %, в которых 90 % всего растворенного кремнезема составлял мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$. Растворы были получены растворением безводного Ca_2SiO_4 в осушеннем метанольном растворе HCl . Если подобный раствор тотчас же не разбавлялся до содержания 0,1 % SiO_2 , то очень быстро протекала полимеризация. При добавлении ацетона осаждался CaCl_2 и оставался относительно чистый раствор кремневой кислоты [28].

Характеристики кремневой кислоты

Поскольку мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ никогда не выделялся в чистом виде или даже не был получен в виде концентрированного раствора без заметной степени полимеризации, то имеется лишь очень мало сведений о его физических или химических свойствах. Большинство измерений, таким образом, проведено с очень разбавленными растворами.

Константа диффузии

Было установлено [30], что константа диффузии кремневой кислоты в морской воде равна $1,0 \pm 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Константы диссоциации

Константы диссоциации монокремневой кислоты оценивались разными способами. Как уже было обсуждено в гл. 1 и 2, значение $\text{p}K_a$, по-видимому, составляет приблизительно 9,8 при 25°C , по данным [31], для системы, включающей оксид кальция, кремнезем и воду. Недавно были проведены тщательные измерения равновесия между $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{HSi}(\text{OH})_3^-$ во всей области pH и получено значение $\text{p}K_a = 9,9$ [32].

Шварц и Мюллер [33], выполнив измерения в системе с очень чистым кремнеземом, уточнили это значение: $\text{p}K_a = 9,91 \pm 0,04$. Они проводили гидролиз очень чистого метилового эфира ортокремневой кислоты в воде при полном исключении попадания примесей из атмосферы и получили растворы с содержанием 0,00124—0,0155 % SiO_2 . Препцизионные измерения электропро-

водности и pH проводились при 25°C с использованием переменного тока низкой частоты. Константа кислотности подсчитывалась из значений электропроводности.

Билинский и Ингри [34а] нашли, что для диссоциации монокремневой кислоты по первой ступени в 0,5 М растворе NaClO_4 $pK_a = 9,46 \pm 0,02$ при 25°C.

По Щербаню [34б], имеются следующие значения констант диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HSiO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+] [\text{SiO}_4^{4-}]}{[\text{HSiO}_4^{3-}]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Была измерена зависимость первой константы диссоциации монокремневой кислоты от температуры [34в]. Данные были получены в присутствии боратного буферного раствора для концентраций кислоты 0,1—0,6 М. Значение pK_1 изменялось от $8,88 \pm 0,15$ при 130°C до $10,0 \pm 0,2$ при 350°C.

Способность мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ к ионизации и образованию полисиликат-ионов в 1—5 М растворах NaCl при концентрациях кремнезема 0,005—0,05 Мл была измерена с высокой точностью [34г]. Авторы обнаружили незначительное образование какого-то комплекса между мономером и ионом натрия, находящимся в растворе в виде $\text{NaO}(\text{OH})_3$. (Комpleксы, образованные из поликремневых кислот, ведут себя, конечно, совсем иначе.)

Зависимость константы диссоциации от степени полимеризации

Ниже рассматриваются константы диссоциации дикремневой и поликремневых кислот, коллоидных форм и гелей кремнезема в связи с их непосредственным отношением к процессу полимеризации монокремневой кислоты.

Беляков и др. [35] сообщали о возрастании кислотности кремневой кислоты при полимеризации. В процессе полимеризации мономера величину pK_a определяли титрованием, а степень полимеризации — криоскопическим методом. Отмечалось, что максимальное значение $pK = 10,7$ было зарегистрировано

для $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, для полимеров с более высокой массой значение pK_a падало до 6,5. Однако неизвестно, происходит ли такое понижение pK_a в результате образования циклических соединений с группами $=\text{Si}(\text{OH})_2$ или же в результате образования трехмерных частиц с поверхностными группами $\equiv\text{SiOH}$.

Наибольшее сомнение в указанном сообщении вызывает значение $pK_a = 10,7$ для дикремневой кислоты, поскольку это означало бы, что дикремневая кислота является более слабой по сравнению с монокремневой кислотой, для которой $pK_a = 9,8$. По аналогии с другими неорганическими кислотами следовало бы предположить, что дикремневая кислота должна быть более сильной кислотой, чем мономер. К сожалению, димерную форму трудно или даже невозможно приготовить и сохранить в достаточно чистом виде для проведения обоснованных измерений. Тем не менее был приготовлен раствор, в котором, вероятно, по крайней мере 50 % всего кремнезема составлял димер [36].

В исследованиях, выполненных ионообменным методом, было показано [37, 38], что поликремневая кислота представляет собой более сильную кислоту, чем мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$. Константы диссоциации кислотных центров на поверхности поликремневой кислоты по крайней мере на два-три порядка выше, чем константа диссоциации мономера. Даггер и др. [39а] методом измерения катионного обмена ионов 20 различных металлов оценили кислотность силанольных групп на поверхности кремнезема. Этим методом они показали, что когда первые атомы водорода покидают чистую силанольную поверхность кремнезема, константа диссоциации K_a должна иметь порядок 10^{-6} — 10^{-8} . Эти значения показывают, что силанольные группы на поверхности кремнезема являются гораздо более кислыми, чем мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$, для которого $K_a = 10^{-9,8}$.

Изменение pK_a на поверхности кремнезема в зависимости от степени нейтрализации поверхности показано на рис. 3.3 [39б]. Оно определено исследованием механизма ионного обмена ионов Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на силикагеле, а также

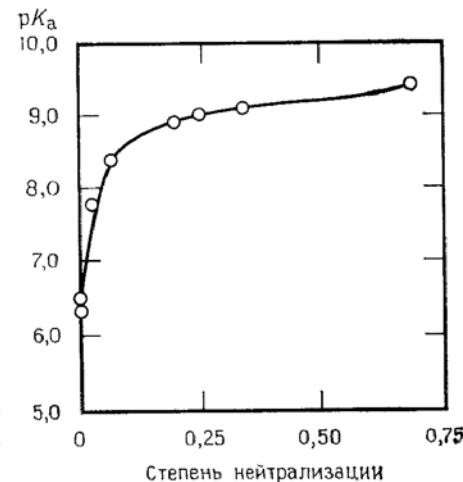


Рис. 3.3. Зависимость pK_a силанольных групп на поверхности аморфного кремнезема от степени нейтрализации (по данным [39б].)

на геле с использованием солей двух- и трехвалентных металлов.

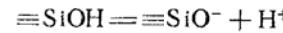
Дафи и Ингрэм [39в] сумели оценить константы диссоциации большого числа кислот на основании имеющихся данных по электроотрицательностям составляющих элементов, а также по льюисовской основности или по «оптическим основаниям», полученным из спектроскопических данных. Хотя такие методы и нельзя применить к монокремневой кислоте, для поликремневых кислот полезные данные были получены [39г].

Аллен, Матиевич и Мейтес [39д] предложили уравнение, связывающее степень замещения поверхностных атомов на частицах коллоидного кремнезема с величиной pH раствора. Они показали, что для полностью водородной формы поверхности pK_a составляет 6,4, а для полностью натриевой формы $pK_a=9,6$.

Шиндлер и Камбер [40] исследовали кислотность силанольных групп на поверхности кремнезема или поликремневой кислоты. Они подсчитали истинную константу кислотности K_{int} на основании результатов, полученных при титровании геля кремнезема в 0,1 М растворе NaClO_4 при 25°C:

$$\lg K_{int} = -6,8 \pm 0,2$$

Для процесса



$$\text{имеем } \lg K = \lg [\text{H}^+] + \lg \frac{a}{1-a}$$

где a — степень нейтрализации или доля силанольных групп на поверхности, способных ионизироваться при данном значении pH.

Истинная константа кислотности K_{int} равна, по определению авторов, константе K при $a \rightarrow 0$. Из этих данных выведено следующее уравнение:

$$\lg K = \lg K_{int} - \frac{1,9(a+a^2)}{0,039+a}$$

где $\lg K_{int} = -6,81$. Тогда

$$\lg [\text{H}^+] = \lg K_{int} - \frac{1,9(a+a^2)}{0,039+a} - \lg \frac{a}{1-a}$$

Чтобы это уравнение было правомерным, необходимо принять во внимание имеющиеся в растворе в равновесии силикат-ионы. Билинский и Ингри [34а] рассчитали значения констант диссоциации для различных силикат-ионов в 0,5 М растворе NaClO_4 при 25°C.

Для процесса



$$K_s = 10^{-2,7}$$

Предполагается, что растворимость силикагеля составляет 0,012 %.

$$\frac{[\text{H}^+][(\text{HO})_3\text{SiO}^-]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = 10^{-9,46} = K_1^*$$

$$\frac{[\text{H}^+][(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}]}{[(\text{HO})_3\text{SiO}^-]} = 10^{-12,56} = K_2^*$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2[(\text{HO})_6\text{Si}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = 10^{-12,57} = B_{4,6}^*$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-13,8} = K_w$$

Суммарная обменная емкость C , определяемая как максимальное число групп, способных ионизироваться при данных условиях титрования, оказалась равной 2,43 групп OH/nm^2 в 0,1 н. растворе NaClO_4 . Авторы также приводят значения C при других концентрациях: 3,4 групп OH/nm^2 в 1 М NaClO_4 и 5,83 групп OH/nm^2 в 3 М NaClO_4 .

Рассмотренный подход при определении кислотности поверхности кремнезема совершенно отличен от подхода [41, 5], при котором видоизменено стандартное уравнение, применяемое к органическим поликислотам:

$$\text{pH} = \text{p}K - k_1 \lg aN - k_2 \lg \left(\frac{AR}{k_3} - 1 \right) \quad (1)$$

где R — отношение молярных концентраций $C_{\text{SiO}_2}/C_{\text{Na}_2\text{O}}$ (Na_2O — титрант);

A — удельная поверхность кремнезема, $\text{m}^2/\text{г}$;
 a и N — активность и нормальность соли натрия в системе.

На основании данных Болта [42] были определены константы в уравнении: $\text{p}K = 12,08$, $k_1 = 0,74$, $k_2 = 3,47$ и $k_3 = 2430$.

В этом уравнении нет допущения, принятого выше в отношении доли силанольных групп, способных к ионизации. Однако число зарядов, приходящееся на единичную площадь поверхности, может быть подсчитано из величин $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ и A . В качестве примера можно рассмотреть какую-либо точку на кривой Шиндлера и Камбера для образца силикагеля с удельной поверхностью 372 $\text{m}^2/\text{г}$. При выбранном значении $a = 0,1$ было получено $\lg K = -8,3$ и по уравнению Шиндлера и Камбера рассчитано pH 7,35.

Из уравнения (1) при известных pH 7,35 и $A = 372 \text{ m}^2/\text{г}$ было определено значение R , оказавшееся равным 240 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Таким образом, для 60 · 240 г SiO_2 имеется $2 \cdot 6 \cdot 10^{23}$ противоионов Na^+ и ионизированных групп OH. Далее подсчитывается

число ионизированных мест на поверхности, приходящееся на 1 нм²:

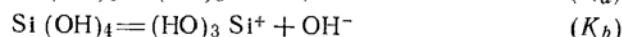
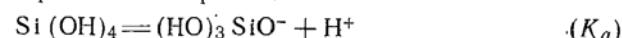
$$\frac{12 \cdot 10^{23}}{60 \cdot 240 \cdot 372 \cdot 10^{18}} = 0,22$$

Согласно Шиндлеру, имеется 2,43 способных к ионизации групп OH в расчете на 1 нм². Следовательно, степень нейтрализации $a = 0,22/2,43 = 0,09$. Эта величина очень близка к значению 0,10 для первоначально выбранной точки в рассматриваемом примере. Другими словами, оба указанных приближения, по-видимому, дают сходные результаты.

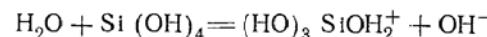
Было также показано совершенно другим методом, что константа кислотной диссоциации групп OH на поверхности полимерного кремнезема составляет около 10^{-7,1}. Был измерен [43] сдвиг частот ИК-полос поглощения гидроксильных групп фенола, адсорбированного на поверхности кремнезема, и сравнен со сдвигами частот в присутствии спиртов с известными константами кислотности. Маршалл и др. [44] на основании подобных исследований пришли к заключению, что значение pK_a для части групп SiOH на поверхности кремнезема может составлять $\sim 7,2$.

Изоэлектрическая точка

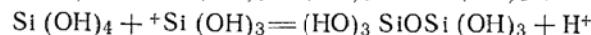
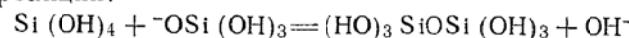
Изоэлектрическая точка (*иэт*) мономера Si(OH)₄ в растворе в отсутствие коллоидного кремнезема или твердой фазы, по-видимому, не была измерена, но она располагалась бы, вероятно, между значениями pK_a и pK_b — отрицательными логарифмами констант химического равновесия реакций:



Последнее уравнение может быть также записано в виде



В большинстве измерений в растворах присутствовали или мономер Si(OH)₄ и полимерная форма кремнезема, или коллоидный кремнезем, или же твердая кремнеземная фаза. Исключение составляет лишь измерение начальной скорости полимеризации мономера Si(OH)₄ при различных pH. Тогда самый начальный этап полимеризации можно выразить одной из следующих реакций:



Можно предположить, что значение pH, при котором мономер наиболее медленно образует димер, могло бы соответство-

вать значению *иэт* мономера Si(OH)₄. Оккерс [29] измерил скорость удаления кремнезема из раствора молибдатным методом и обнаружил, что *иэт* имеет минимум между pH 2 и 3. При исследовании скорости убывания мономера из раствора с содержанием 0,24 % SiO₂ при 25°C минимум был обнаружен в области pH 2,0—2,2 [45].

Катион кремния. Существование катионной формы мономерного кремнезема, конечно, правомерно при допущении, что мономер Si(OH)₄ имеет изоэлектрическую точку. Как было показано, коллоидные частицы кремнезема при низких значениях pH несут положительный заряд. Однако прямого доказательства существования кремния в виде катиона не было представлено. Поэтому интересен тот факт, что в очень разбавленном растворе (0,0066 %) мономерный кремнезем вступает в реакцию с HCl с образованием иона H₂O₃Si(OH)₃⁺Cl⁻, как показано Черкинским и Князьковой [46]. Такой ион определялся прецизионным методом измерения разности электропроводностей 0,0025 н. раствора NaOH, оттитрованного 0,005 н. раствором HCl, в присутствии или в отсутствие 0,0011 M раствора мономера Si(OH)₄. Показано, что подобное хлоридное соединение существует только в очень разбавленном растворе.

Точка нулевого заряда

Точка нулевого заряда (*тнз*), когда заряд на поверхности кремнезема равен нулю, так же как и изоэлектрическая точка, когда подвижность частиц кремнезема равна нулю, измерялась многими методами. При измерении *тнз* геля кремнезема калориметрическим методом [47] пришли к заключению, что она должна находиться между pH 2,5 и 3. Однако в данных, полученных этими авторами, отсутствовала возможность оценки значений ниже pH 2, поскольку теплота реакции нейтрализации при pH < 3 становится чрезвычайно малой.

Де Бур, Линсен и Оккерс [48] в своем обширном исследовании процесса полимеризации кремнезема нашли, что значение *иэт* лежит между pH 1 и 1,5 и что именно здесь наиболее медленно протекает конденсация, как это было показано различными методами, в том числе изучением вязкости.

Высоцкий и Стражеско [49] отметили, что исследователи уделяли мало внимания изучению *тнз* или *иэт* кремнезема, несмотря на тот очевидный факт, что для других коллоидных систем эти характеристики являются ключевыми. Авторы напомнили о наблюдениях Фрейндлиха [2], показавших, что, в то время как в изоэлектрической точке лиофобные коллоидные системы наименее устойчивы, лиофильные коллоидные системы, в частности кремнезем, напротив будут, по-видимому, в ней наиболее стабильными. Это не совсем верно, так как коллоидный

кремнезем находится в устойчивом состоянии, когда частицы заряжены отрицательно при pH 9—10. Но как указал Фрейндлих, заметный максимум устойчивости системы во времени наблюдается при *иэт* около pH 2 (см. рис. 3.2).

Высоцкий и Стражеско показали также, что в присутствии какой-либо кислоты (например, серной) *иэт* является не только точкой минимальной скорости процесса гелеобразования, но и синерезиса и, кроме того, точкой, в которой гели образуются наиболее прочными и с максимальной величиной удельной поверхности. Все эти характеристики получаются не только из-за

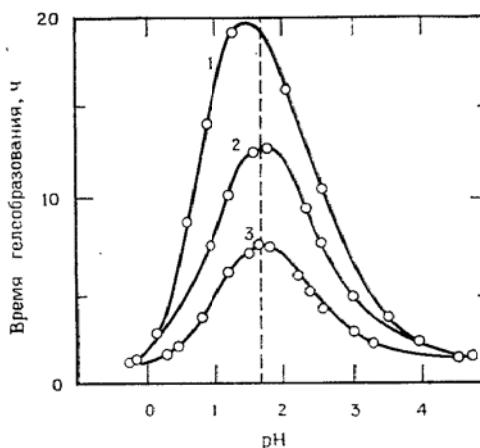


Рис. 3.4. Зависимость времени гелеобразования от pH для золей кремневой кислоты, приготовленных из H_2SO_4 и силиката натрия, при $25^\circ C$ и различных концентрациях золя (по данным [49]).

1 — 1,09 M, 65,4 g/l SiO_2 ; 2 — 1,33 M, 79,8 g/l SiO_2 ; 3 — 1,78 M, 106,8 g/l SiO_2 .

того, что скорость процесса агрегации в *иэт* минимальна, но и потому, что скорость роста первичных частиц, образующихся из мономера, также минимальна. Следовательно, при формировании геля в *иэт* первичные частицы являются наименьшими по размеру.

Те же авторы отметили существование взаимосвязи между значениями pH при наиболее медленном процессе гелеобразования и pK_a выбранной кислоты. Их данные показаны на рис. 3.4 и 3.5. Полученные значения pH для HNO_3 , H_2SO_4 и H_2CrO_4 аналогичны данным Айлера [50]. Айлер также указал ряд других сильных кислот, например NH_2SO_3H , $HClO_4$ и $CH(SO_3H)_2$, дающих наиболее продолжительное время гелеобразования примерно при том же самом значении pH, что HCl и HNO_3 . Однако подобное значение pH не было выявлено в случае более слабых кислот, например уксусной, хотя известно, что золь, полученный в присутствии этой кислоты, может быть наиболее стабильным при pH 3,5. Тем не менее следует отметить, что золь, приготовленный в уксусной кислоте при pH 3,5, значительно менее устойчив, чем золи, приготовленные в более сильных кислотах при pH 1,5—2,0.

Тай и Кианг [51] получили близкие результаты и сообщили, что в соляной, серной и азотной кислотах максимальное время гелеобразования наблюдалось при pH 2, в фосфорной — 2,5 и

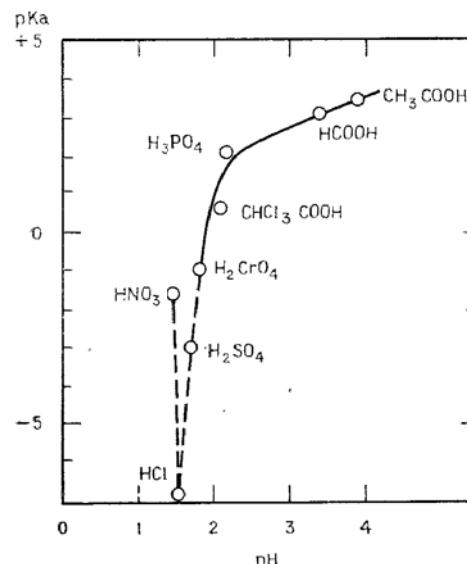


Рис. 3.5. Зависимость величин pK_a от pH при наименьшей скорости гелеобразования для различных кислот, используемых при нейтрализации силиката натрия (по данным Высоцкого и Стражеско [49]).

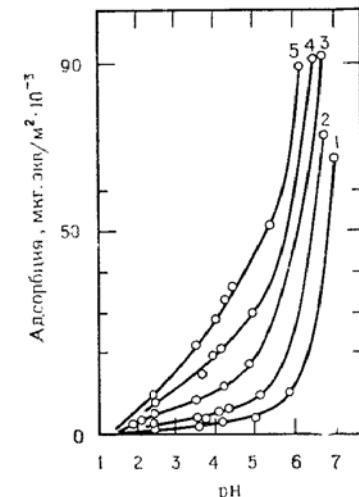


Рис. 3.6. Изоэлектрическая точка. Зависимость величины адсорбции ионов рубидия на силикагелях, предварительно термически обработанных при различных температурах, от pH раствора (по данным Кириченко и Высоцкого [53]).

Кривые 1—5 — температура обработки 300, 500, 700, 900 и 1000°C соответственно.

уксусной — 4,0. Они предположили, что скорость процесса полимеризации пропорциональна отношению

$$\frac{[(HO)_4Si]}{[(HO)_3SiOH^+] [(HO)_3SiO^-]}$$

По-видимому, значение *иэт* находится около pH 1,5, как на это указывают исследования, выполненные Высоцким и Стражеско [52] и Кириченко и Высоцким [53] методом ионообменной сорбции ионов рубидия из 0,1 н. раствора $RbNO_3$ на силикагелях, предварительно термически обработанных при температурах до 1000°C (рис. 3.6). Все кривые, представленные на рис. 3.6, сходятся к указанному значению pH, когда величина адсорбции равна нулю. Такой вывод сделан в работе Климентовой, Кириченко и Высоцкого [54].

Резюмируя, необходимо отметить, что значения *иэт* и *тнз* для кремнезема, по приведенным в литературе данным, охватывают область pH 0,5—3,7. Об этом сообщает Паркс [55], который цитирует 12 библиографических ссылок. Тем не менее pH $2 \pm 0,5$ можно, по-видимому, принять за среднее для различных типов кремнезема — от очищенного молотого кварца до коллоидного кремнезема. Следует ожидать проявления некоторого разброса значений, зависящего от типа поверхности кремнезема (кристаллическая или аморфная), возможно, от размера частиц и главным образом от присутствия примесей. Остается невыясненным вопрос, как определять *иэт*: по максимальному времени гелеобразования или по минимальной скорости убывания мономера, поскольку метод определения *иэт* связан с возможными механизмами полимеризации последнего.

Климентова, Кириченко и Высоцкий [54] обобщили данные, устанавливающие взаимосвязь между изоэлектрической точкой поликремневой кислоты и устойчивостью золей, скоростью гелеобразования и свойствами формируемых гелей. Можно кратко сказать, что все подобного рода наблюдаемые явления затрагивают образование и гидролиз связей Si—O—Si и что скорости таких реакций зависят от катализитического эффекта, который минимален при pH 1,5—2,0 в присутствии анионов сильных кислот. Катализитический эффект несколько возрастает при более высоких значениях pH в присутствии анионов более слабых кислот.

На основании того факта, что скорость исчезновения мономера в процессе полимеризации имеет второй порядок при $pH > 2$ и третий порядок при $pH < 2$, Оккерс [29] пришел к заключению, что в первом случае играет роль анионная форма кремнезема, а во втором — катионная. Таким образом, изоэлектрическая точка должна находиться при pH 2. Подобным же образом авторы работы [56] полагали, что изоэлектрическая точка должна находиться около pH 2, так как скорость полимеризации с каждой стороны от этой точки является функцией концентрации ионов H^+ и OH^- . В последующей работе [57] в результате исследований методом электрофореза было установлено, что *иэт* находилась между pH 1,0 и 1,5 для 0,5%-ного золя SiO_2 и при pH 2, когда золь разбавляется до 0,26 %. Вязкость имела резкий минимум при pH 1,9.

При установлении связи между временем гелеобразования и константой диссоциации кремнезема были сделаны аналогичные наблюдения [58].

Все еще остается невыясненной важность величины *иэт* кремнезема в системе кремнезем—вода, когда в растворе помимо мономера $Si(OH)_4$ имеются полимеризованные формы или твердые кремнеземные поверхности. Большинство данных доказы-

вает, что в этом случае для мономерной формы $Si(OH)_4$ *иэт* может находиться в интервале pH 2—3, а для полимерных форм — в интервале 1,5—2.

Устойчивость мономерного кремнезема

Считается, что до тех пор, пока концентрация мономера $Si(OH)_4$ остается ниже равновесной растворимости аморфного кремнезема (обычно принимаемой 0,012 % для силикагеля и 0,007—0,008 % для кварцевого стекла), мономер может сохраняться без изменений в водном растворе при 25°C. Однако подобный раствор оказывается пересыщенным по отношению к кварцу и, вероятно, другим кристаллическим разновидностям кремнезема (гл. 1). Не исключается также возможность того, что на частицах мономера в растворе с концентрацией 0,01—0,015 % SiO_2 , как на центрах конденсации, мог бы происходить рост отдельных, менее растворимых полимерных разновидностей кремнезема.

Такой случай встречается в исследованиях Шварца и Мюллера [33], которые приготовили из метилового эфира ортокремневой кислоты растворы кремневой кислоты высокой чистоты с концентрациями до 0,015 % SiO_2 . Измерения электропроводности исходных растворов показали, что растворимый кремнезем был мономерным. Но через полчаса электропроводность всех имевшихся растворов понижалась примерно до 50 % начальной величины, хотя для половины образцов концентрации были ниже, чем растворимость аморфного кремнезема. Авторы предположили, что при pH 7 мономер медленно полимеризовался до такой полимерной разновидности, которая меньше обычных частиц коллоидных размеров, поскольку она проходила черезультрафильтр. Однако эта разновидность должна была быть менее растворима, чем аморфный кремнезем.

К сожалению, отмеченные изменения не подтверждены реакцией с молибденовой кислотой, которая позволила бы установить, не является ли процесс простой димеризацией при pH 7. Такую димеризацию могли упустить в своих экспериментах и предыдущие исследователи. Однако если бы подобный процесс протекал и если дикремневая кислота, как сообщалось Беляковым и др. [35], имела бы $pK_a = -10,7$, то тогда электропроводность понижалась бы более чем на 50 %. (Этот вопрос обсуждается ниже более подробно.)

Реакции монокремневой кислоты

Ввиду относительно нейтрального характера мономера $Si(OH)_4$ и его сходства с органическим многоатомным спиртом не удивительно, что при pH 2, т. е. когда мономер не ионизи-

рован, он очень медленно реагирует или вообще не реагирует с другими веществами. Наиболее очевидной его реакцией является самополимеризация с участием только молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ и с образованием более реакционноспособных поликремневых кислот с большой молекулярной массой. Взаимодействие поликремневых кислот с другими веществами будет рассмотрено ниже. Все же известно несколько реакций, в которых может принимать участие мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$. К ним относится взаимодействие с другими кислотами, приводящее к образованию ангидридов, и с некоторыми слабоосновными катионами металлов.

Фосфорная и борная кислоты

Как уже давно было известно, кремнезем вступает в реакцию с безводной H_3PO_4 . Однако многообразие возможных их соединений до сих пор не было исследовано. Реакция с этой кислотой представляет собой в действительности конденсацию без участия воды. Например, фосфат кремния образуется при нагревании и выдерживании в течение недели при температуре 80—180°C смеси аморфного кремнезема с H_3PO_4 при их молярном отношении 1 : 2. Избыток кислоты удаляют диоксаном, и полученное вещество высушивают при 100°C. Можно приготовить 10 %-ный водный раствор фосфата кремния с содержанием кремнезема 2,7 % [59a]. Фосфат кремния известен давно, но данный пример водорастворимого вещества упоминается потому, что такой фосфат, вероятно, гидролизуется до мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Реакции кремнезема с борной кислотой, по-видимому, аналогичны реакциям с фосфорной кислотой, так как в разбавленном растворе, вероятно, не будет никакого взаимодействия между соответствующими кислотами. Но при дегидратации при достаточно высокой температуре образуются связи Si—O—B как результат стеклообразования из смешанных оксидов. В водных растворах связи Si—O—P и Si—O—B гидролизуются.

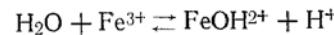
Серная кислота

Опубликование серии патентных заявок, касающихся серно-кислотных солей кремния, кажется удивительным, поскольку трудно было ожидать, что продукт реакции двух давно известных химических веществ способен до сих пор привлекать внимание. Однако существование фосфата кремния наводит на мысль о возможном существовании также и сульфата кремния. Блаунт [59b] обнаружил «силикодигидросульфат» $\text{SiO}(\text{HSO}_4)_2$, который получался дегидратированием «диоксидигидросульфата кремния» $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{HSO}_4)_2$ концентрированной серной кислотой. Автор утверждает, что подобные твердые соединения полу-

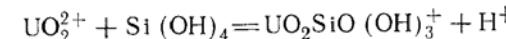
чаются перемешиванием порошка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в течение нескольких часов в избытке конц. H_2SO_4 . Конечными продуктами гидролиза сульфата кремния в воде являются «силикомуравьиная кислота» или «моносиланол» $\text{HSi}(\text{O})\text{OH}$, выпадающий в виде белых гранул, и «моносиландиол» $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (?). Однако в дальнейшем никакой информации относительно свойств полученных веществ или их анализа не приводилось. Если бы были приведены дифрактограммы кристаллических структур подобных продуктов или какие-либо характерные их свойства, то существование этих соединений не было бы так сомнительно. В случае их кристаллического характера можно было бы ожидать образования с H_2SO_4 клатратов внутри кристаллической решетки или существования различных структур, как, например, в случае фосфатов кремния. С другой стороны, если эти порошки являются аморфными, то тогда они могут представлять собой микропористые силикагели с заполненными кислотой порами; если же они безводны, то тогда на поверхности стенок пор могут существовать группы $\equiv\text{SiOSO}_3\text{H}$.

Железо и уран

Мономерный кремнезем не вступает в реакцию с большинством ионов металлов в водном растворе кремнезема при низких pH, когда в растворе может существовать молекула $\text{Si}(\text{OH})_4$. Для того чтобы такая реакция происходила, вероятно, необходим прежде всего процесс гидролиза, продуктом которого являются основные ионы металлов:



Однако лишь немногие металлы способны образовывать основные ионы при pH 2, когда мономерный кремнезем $\text{Si}(\text{OH})_4$ наиболее стабилен. Такими металлами, о которых достаточно много сообщалось, являются железо и уран. Согласно Порттеру и Веберу [60], мономерный кремнезем вступает в реакцию с уранил-ионом следующим образом:

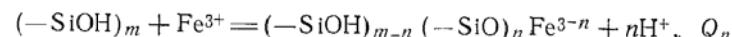


Константа химического равновесия данной реакции при концентрациях мономера 0,024—0,035 М равна $0,01 \pm 0,001$.

Доказательством существования некоторого химического соединения урана может служить наблюдаемая Айлером контрастная зеленовато-желтая флуоресценция образцов гелей кремнезема при облучении их ультрафиолетовым светом. В качестве образцов брались некоторые формы природных гидратированных гелей кремнезема, а также приготовленные в лабораторных

условиях гели, которые предварительно пропитывались солями уранила.

Известна также реакция мономера с катионом трехвалентного железа, о которой сообщалось Вебером и Штуммом [61] и которая в дальнейшем исследовалась Портером и Вебером для определения эффекта степени полимеризации кремнезема. Авторы полимеризовали мономерный кремнезем при его концентрации 0,228 % и при pH 9—10 в течение различных интервалов времени. Как известно, подобные условия позволяют получить сферические частицы кремнезема очень малого размера. В процессе полимеризации на поверхности кремнезема образуются смежные, близко расположенные группы SiOH, способные реагировать с железом при pH 2. Число вступающих в реакцию групп SiOH в расчете на ион железа повышается от одного в случае мономера до двух или трех в случае полимерных форм, поскольку, по мере того как частицы кремнезема становятся больше, радиус кривизны тоже возрастает и группы SiOH располагаются ближе друг к другу. Предложенное авторами уравнение не указывает степень полимеризации кремнезема, но отмечает только число групп SiOH, способных вступать в реакцию с ионом Fe³⁺ с выделением соответствующего числа ионов H⁺:



После получения абсорбционных характеристик комплексов железа авторы определили следующие величины:

Молекулярная масса	Степень полимеризации	Диаметр, нм	n	$-\lg [Q_n (\text{Si})]$
60	1	—	1,02	2,76
13 000	217	2,6	1,67	4,22
26 000	434	3,4	1,67	4,26
120 000	2000	5,6	1,76	4,48

(Q_n — константа химического равновесия)

В исходных растворах с концентрацией 0,228 % SiO₂ при pH 9—10 должно существовать значительное количество мономера Si(OH)₄, находящегося в равновесии с полимером. На основании рассчитанных размеров частиц содержание мономера в растворе должно по крайней мере составлять 2,6; 2,2 и 1,7 мМ или соответственно 0,0156, 0,0132 и 0,0102 %. Мономер, без сомнения, взаимодействовал также с железом, но это не учитывалось.

Взаимодействие Si(OH)₄ с железом(III) доказывается тем фактом, что при концентрациях SiO₂ в воде 10⁻⁴—10⁻³ моль/л мономер катализирует окисление Fe²⁺ до Fe³⁺. Шенк [62] вывел количественное соотношение между скоростью окисления же-

леза и концентрацией мономерного кремнезема. Ниже pH 3,5 существует растворимый комплекс между мономером Si(OH)₄ и ионом Fe³⁺.

При pH 6—8 и соотношении 3Si(OH)₄:1Fe³⁺ предотвращается осаждение Fe(OH)₃. Однако в присутствии ионов Al³⁺ для предотвращения осаждения требуется пятикратный избыток мономера Si(OH)₄.

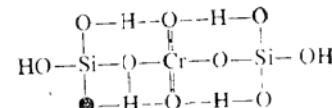
Хром

Особенности хрома выявляются при сравнении его с алюминием. Ионы Al³⁺ и Cr³⁺ имеют большое сходство с точки зрения их поведения при осаждении в виде гидроксидов, однако они сильно отличаются при взаимодействии с кремнеземом. Одна из причин заключается в том, что хромит-ион не образуется столь же легко, как AlO₄⁻. Ион Cr³⁺ значительно больше по размеру, чем Al³⁺, и поэтому не может входить в решетку SiO₂ с образованием стабильных анионов, как это имеет место в случае алюминия, когда образуются ионы (SiAlO₄)⁻.

Таким образом, ионы Cr³⁺ проявляют специфическую инертность по отношению к мономерному кремнезему, заметно отличаясь по поведению от ионов Al³⁺. При нагревании аморфного кремнезема со смесью Cr(OH)₃ и Al(OH)₃ под давлением при температуре 300°C в течение 2 суток только оксид алюминия присоединялся к кремнезему [63]. Таким поведением хрома, вероятно, объясняется очень малая распространенность силикатных минералов хрома в природе.

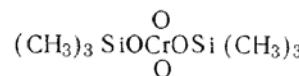
Согласно Айлеру [50], шестивалентный хром в виде H₂CrO₄, по-видимому, образует комплекс с мономером Si(OH)₄. Хромат-ион отличается от других неорганических анионов тем, что замедляет процесс полимеризации Si(OH)₄ в области pH 0,5—3,0. При pH 1,7, когда мономер Si(OH)₄ наиболее стабилен, наблюдалось линейное возрастание времени гелеобразования одномолярной суспензии золя кремнезема в зависимости от молярного отношения CrO₃:SiO₂. Время менялось от 69 ч в отсутствие CrO₃ до 270 ч при отношении CrO₃:SiO₂ 0,75, а затем оставалось постоянным при более высоких отношениях. Это время (270 ч) соответствует времени гелеобразования в 0,5 М суспензии золя SiO₂ в отсутствие H₂CrO₄.

Таким образом, подобная система ведет себя так, как если бы хромовая кислота H₂CrO₄ количественно димеризовала кремнезем, а избыток H₂CrO₄ не оказывал бы дальнейшего действия:



По-видимому, этот «димер» затем превращается в гель с такой же скоростью, как и раствор с концентрацией кремнезема, равной лишь половине исходной. К сожалению, полученный гель не был исследован, для того чтобы убедиться, действительно ли ион CrO_4^{2-} связан в подобную структуру.

Никаких сообщений о таком соединении, как хромат кремния, не имеется, но вполне очевидно, что кремний может связываться с хромом(VI) через кислород силанольной группы. Шмидт и Шмидбаур [64] приготовили сложный триметилсилильный эфир хромовой кислоты:



Алюминий

В других главах уже обсуждался вопрос, связанный с действием ионов алюминия, и отмечалось специфическое средство между оксидами алюминия и кремния. С такой позиции отме-

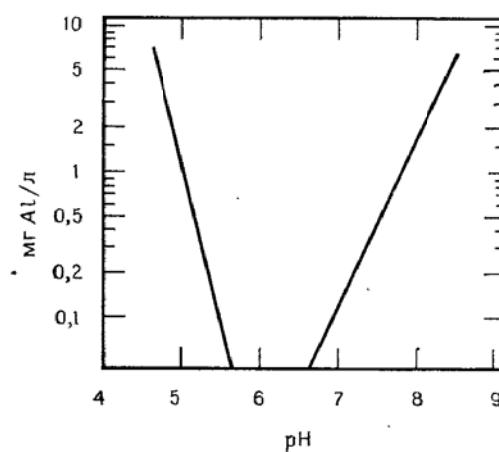


Рис. 3.7. Зависимость растворимости оксида алюминия в воде от pH (по данным [65]).

ти лишь несколько экспериментальных наблюдений, относящихся к взаимодействию Al^{3+} с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Как доказано ранними исследованиями Окура, Гото и Мураи [65] (рис. 3.7), оксид алюминия значительно менее растворим в воде, чем кремнезем, в интервале pH 5—8 при 25°C.

Согласно Гото [66], мономерный кремнезем вступает в реакцию с ионами Al^{3+} и наиболее эффективно осаждается при pH 9. Так, если к исходному раствору кремнезема с содержанием 0,0035 % SiO_2 добавлялось 0,002—0,01 % алюминия в виде ионов Al^{3+} , то это приводило к снижению концентрации кремнезема

в растворе до такого значения C , когда $AC = 300$ (A и C — концентрации Al^{3+} и SiO_2 соответственно в весовых частях на миллион частей раствора). Однако такое состояние, вероятно, не представляло истинного равновесия.

Если реакция мономерного кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$ с ионами Al^{3+} протекает в течение длительного времени при 25°C, то образуется силикат алюминия в коллоидной форме с составом галлоизита:



Хем и др. [67] проводили реакцию между кремнеземом и оксидом алюминия при различных pH в течение периодов времени вплоть до 4 лет и измеряли оставшиеся в растворе концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ и Al^{3+} . Таким путем были определены следующие константы:

$$\frac{[\text{Al}^{3+}][\text{Si}(\text{OH})_4]^2}{[\text{H}^+]^6} = 10^{11,28} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^2 [\text{Si}(\text{OH})_4]^2 [\text{H}^+]^2 = 10^{-32,93}$$

Значение стандартной свободной энергии коллоидного силиката алюминия составило -897 ± 1 ккал/моль.

Мономерный кремнезем сильно адсорбируется на поверхности гидроксида алюминия. В результате реакции между $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхности последнего образуется несколько слоев вступившего в реакцию кремнезема и наблюдается в то же время понижение pH суспензии [68a]. Образование первого слоя происходит быстро, но второй и третий слои застраиваются гораздо медленнее. Вероятно, с поверхности кристалла должна происходить диффузия ионов Al^{3+} или AlO_2^- с образованием обогащенного кремнеземом алюмосиликата. Относительно небольшое содержание ионов алюминия в слое кремнезема тем не менее заметно понижает растворимость такого слоя. Этим объясняется осаждение SiO_2 из раствора, не насыщенного по отношению к чистому аморфному кремнезему.

Бауман [68b] нашел, что при добавлении к раствору мономерного кремнезема (0,042 % SiO_2) различных количеств ионов алюминия относительно большая доля кремнезема вступала в реакцию с молибдатным реагентом, чем в отсутствие алюминия. Так, когда алюминий не добавлялся, через 4 сут 0,013 % кремнезема в виде мономера вступало в реакцию с молибдатным реагентом, а 0,029 % оставалось в равновесном состоянии в растворе в виде относительно неактивного высокополимера. Но в присутствии алюминия при отношении $\text{Al} : \text{Si}$, равном 1 : 7, в реакцию с молибдатом вступало около 0,02 % кремнезема. Это

можно объяснить тем, что оксид алюминия присоединялся к кремнезему, образуя алюмосиликат. Такой алюмосиликат затем распадался под действием сильнокислого молибдатного реагента, дополнительно выделяя активный кремнезем в виде мономера.

Однако когда концентрация кремнезема составляла лишь 0,006 %, т. е. была ниже растворимости аморфного кремнезема, никакой полимеризации не происходило, *за исключением* случаев, когда добавляли оксид алюминия. При отношениях Al : Si от 1 : 1 до 1 : 10 ионы алюминия переносятся вместе с мономером, образуя обогащенный кремнеземом комплекс, в котором некоторое количество кремнезема к тому же связывается в такую форму, которая менее реакционноспособна по отношению к молибдату. Обширные данные Баумана заслуживают более детального изучения.

Конечным продуктом реакции на поверхности оксида алюминия является галлоизит. Когда разбавленный раствор мономерного кремнезема вступал в контакт с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбировался со скоростью, зависящей в сильной степени от pH и величины поверхности оксида алюминия A. Обнаружено, что в среде с постоянной ионной силой (0,1 н. раствор NaCl) и при концентрациях кремнезема 10^{-3} — 10^{-4} М начальный этап адсорбции протекает быстро [69a]. При $\text{pH} < 9$ скорость пропорциональна произведению $A^2 [\text{SiO}_2]^{1,5} [\text{H}^+]^{-0,5}$, но при $\text{pH} > 9$ она пропорциональна $A^2 [\text{SiO}_2]^{1,5} [\text{H}^+]$. Хуанг предположил, что основной реакционноспособной разновидностью являются ионы HSiO_3^- .

Возможно, что в присутствии четвертичного аммониевого основания, но в отсутствие катионов металлов в растворе могут оставаться анионы алюмосиликата, например $(\text{HO})_3\text{SiOAl}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3^-$. Флениген [69б] сообщил, что четвертичные аммониевые силикат и алюминат оставались в растворе до тех пор, пока не добавлялась натриевая соль.

Айлер при использовании чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не обнаружил никакого его взаимодействия с мономерным кремнеземом. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в коллоидной форме, свободный от других форм оксида алюминия и от ионов Al^{3+} , приготавлялся следующим образом. Частицы исходного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывали 24 %-ным раствором HF в течение 24 ч с целью удаления всех примесей оксидов алюминия и кремнезема, промывали водой и затем гидроксидом аммония NH_4OH для удаления всех ионов F^- с поверхности оксида алюминия [70a]. При $\text{pH} 7$ — 8 не наблюдалось ни адсорбции мономерного кремнезема, ни вступления его в реакцию с данной формой оксида алюминия, несмотря на то что удельная поверхность оксида алюминия составляла 24 $\text{m}^2/\text{г}$. По-видимому, для

реакции с мономером $\text{Si}(\text{OH})_4$ требуется присутствие ионов Al^{3+} или многоосновных ионов алюминия.

Двухзарядные катионы

По сообщению Вебера и Штумма [61], лигандные свойства депротонированного мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ при взаимодействии его с многозарядными катионами металлов могут приводить к образованию устойчивых комплексов, например $[\text{FeOSi}(\text{OH})_3]^{3+}$. Однако гораздо меньше известно о комплексах двухзарядных катионов. Санчи и Шиндлер [70б] измерили устойчивость комплексов с участием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при $\text{pH} 8$ — 9 в 1 М растворе перхлората натрия при 25°C . Комpleксы были неустойчивы и образовывались только при избытке солей. В природных водах подобные комплексы не образуются.

Характеристика кремневых кислот

Невозможно обсудить все методы, применяемые для получения характеристик кремневых и поликремневых кислот, а также небольших коллоидных частиц. Однако некоторые из методов будут рассмотрены, и в первую очередь те, что применяются для исследования полимеризации.

Реакция с молибденовой кислотой

История данной реакции и ее использование в анализе кремнезема подробно обсуждались в первой главе, а применение для получения характеристик силикат-ионов — в гл. 2.

В настоящей главе описываются дальнейшие модификации реакции и ее использование при изучении полимеризации кремнезема. Главное ее назначение — контроль за ходом полимеризации посредством измерения скорости, при которой мономер или же и мономер, и димер убывают. Это в свою очередь влечет за собой необходимость отличать мономер и димер, которые быстро вступают в реакцию с молибденовой кислотой, от полимеров, которые реагируют с кислотой более медленно. Рассматриваемый метод очень полезен, поскольку, как уже упоминалось, эта цветная реакция выполняется при низких pH, когда процессы полимеризации или деполимеризации кремнезема протекают с минимальной скоростью. Образцы, взятые из быстро полимеризующихся или деполимеризующихся растворов при высоких или низких значениях pH, «замораживаются» в момент отбора, после чего они добавляются к реагенту — молибденовой кислоте. Мономер и димер реагируют с молибденовой кислотой очень быстро, тогда как каждая полимерная разновидность

с более высокой молекулярной массой деполимеризуется с меньшей, характерной для нее скоростью.

Структура образующейся кремнемолибденовой кислоты такова, что в молекуле кислоты четыре атома кислорода образуют тетраэдр, в котором может находиться только один атом кремния [20, 24]. Таким образом, непосредственно реагировать с молибденовой кислотой с образованием кремнемолибденовой кис-

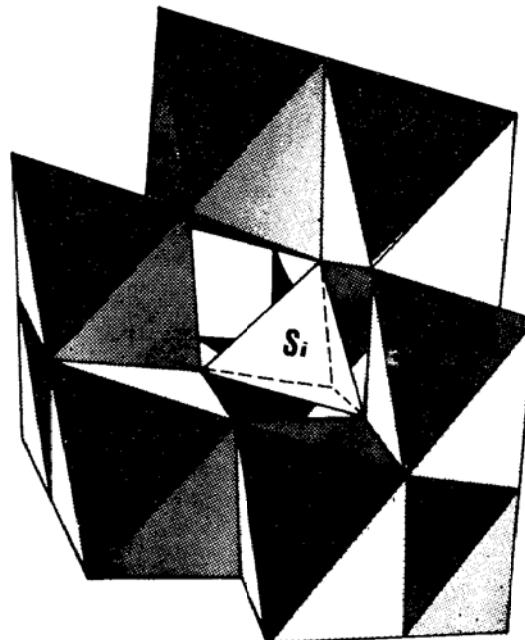


Рис. 3.8. Структура гетерополиона кремнемолибденовой кислоты. Все углы октаэдров заняты атомами кислорода. Атом молибдена находится в центре каждого октаэдра.

лоты может только лишь монокремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$. Все полимерные разновидности кремнезема должны сначала деполимеризоваться до мономера. Силикомолибдат-ион $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, очевидно, имеет компактную структуру, подобную структуре, установленной для основного хлорида алюминия, в котором существует многоосновный ион $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})^{7+}_{12}$ [71]. В аналогичной структуре силикомолибдат-иона необходимым является заполнение атомами кислорода всех предусмотренных для кислорода мест (включая те места, которые в указанном алюминиевом комплексе заполнены группами OH и координационно-связанными молекулами воды).

Структура силикомолибдатного гетерополиона $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ показана на рис. 3.8. Коттон и Уилкинсон [72a] представили

четкое и подробное описание распределения атомов кислорода (или ионов) между октаэдрами MoO_6 и центральным тетраэдром SiO_4 .

α - и β -кремневые кислоты

Гото [45] впервые классифицировал полимеры кремнезема на два типа. Тип «А» быстро реагирует с молибденовой кислотой и имеет низкую, менее четырех, степень полимеризации. Тип «В» реагирует с кислотой гораздо медленнее, причем тем медленнее, чем больше молекулярная масса. Такое различие определяется, вероятно, размером первичных частиц, и, следовательно, скорость реакции изменяется пропорционально величине удельной поверхности. Другие исследователи различными методами показали, что увеличение степени полимеризации подтверждается понижением скорости реакции с молибденовой кислотой. Они подразделили кремневые кислоты на α -, β - и γ -разновидности. Обычно α -кремневой кислотой считается такая, которая реагирует с молибденовой кислотой почти полностью менее чем за 5 мин. β -Кремневая кислота реагирует полностью в течение 10–30 мин и по классификации Баумана [72b] представляет собой олигомер или олигокремневую кислоту. К γ -кремневой кислоте в таком случае относятся высшие полимеры, которые не реагируют с молибденовой кислотой за указанное время; эта разновидность часто упоминается просто как «высшие полимеры».

Гото и Окура [72b] предложили отнести к типу А мономерную и димерную разновидности кремнезема, которые реагируют с молибденовой кислотой в течение 5 мин. Эти разновидности могут быть удалены из раствора сильноосновным анионитом. Авторы подразделили тип В на различные полимерные разновидности, поскольку полимеры, сформировавшиеся в кислой среде, деполимеризовались быстрее, чем полимеры, полученные в основной среде.

Метод, который, как было сказано, позволяет отличать α - и β -кремневые кислоты от γ -кремневой кислоты, был разработан Немодруком и Безроговой [73a]. Они определили γ -кремневую кислоту как такую, которая не реагировала с молибдатным реагентом при 100°C в течение 20 мин, тогда как β -кремневая кислота в этих условиях реагировала полностью.

Измерения скоростей реакций

Для того чтобы измерять скорости реакций специфических поликремневых кислот с молибденовой кислотой, некоторые исследователи начали применять методику, предложенную Александром [24a]. В действительности эта методика представляла

собой измерение скорости деполимеризации в присутствии колориметрического реагента. Выражалась надежда, что если известны скорости реакций индивидуальных поликислот, то суммарная скорость реакции смеси полимеров могла быть интерпретирована как распределение по молекулярным массам.

Деполимеризация данной разновидности кремневой кислоты является реакцией первого порядка, которая может быть охарактеризована конкретной константой скорости реакции. Так как в большинстве растворов кремнезема наряду с высшими полимерами или коллоидными частицами присутствует и мономер, то будет выполняться следующее уравнение:

$$\frac{C_r}{C_t} = M_0(1 - e^{-k_m t}) + P_0(1 - e^{-k_p t})$$

C_r — доля кремнезема от общего количества, который проагировал с силикомолибдатом к моменту времени t ;

C_t — общее количество кремнезема в системе при $t = 0$;

M_0 — общее количество мономера в системе при $t = 0$;

P_0 — общее количество полимера в системе при $t = 0$;

k_m и k_p — константы скорости реакции для мономера и полимера соответственно.

Рассмотрим гипотетический случай, когда в системе мономер с концентрацией 0,0735 масс. % SiO_2 находится в равновесии с кубическим октамером с концентрацией 0,7265 масс. % (т. е. мономер составляет 9,2 % всего кремнезема) при известных значениях $k_m = 1,5$ и $k_p = 0,45$. Кривые интенсивности окраски раствора рассчитываются из приведенного уравнения (рис. 3.9). Кривая A на рис. 3.9 получена при условии, что весь кремнезем является мономерным; кривая B рассчитана для указанной выше смеси мономера с октамером; кривая C соответствует случаю, когда весь кремнезем представляет собой только высший полимер. Следует отметить, что количество мономера трудно оценить из рис. 3.9. Однако если построить зависимость логарифма доли кремнезема, еще не прореагировавшего к моменту времени t , как функцию времени, то в случаях A и C будут получаться прямые линии, а при более продолжительных интервалах времени прямая получится также и для смеси B . Эти линейные зависимости показаны на рис. 3.10. Линейный участок прямой B , экстраполированной к моменту времени $t = 0$, показывает долю, приходящуюся на высший полимер в смеси (90,8 %).

Из-за довольно низкой точности этот метод представляет ценность только как способ, позволяющий отличить мономер и очень низкомолекулярные полимеры от относительно высокомолекулярных полимеров. Метод не позволяет прослеживать ранние стадии полимеризации. Однако Бауман [726] изучал ранние

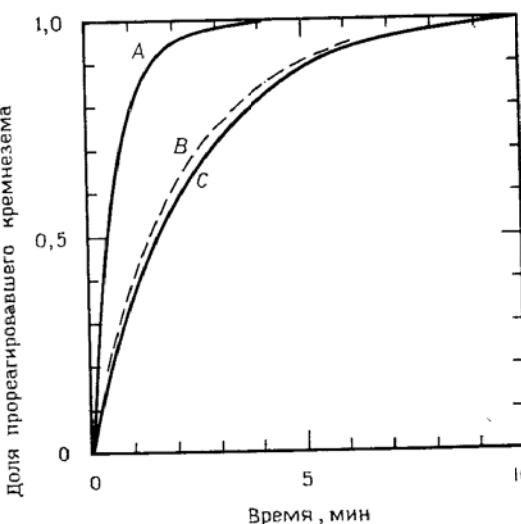


Рис. 3.9. Рассчитанная временная зависимость хода реакции кремнезема с молибденовой кислотой.

А — мономерный кремнезем; В — смесь, состоящая из 9,2 % мономера и 90,8 % кубического октамера; С — кубический октамер.

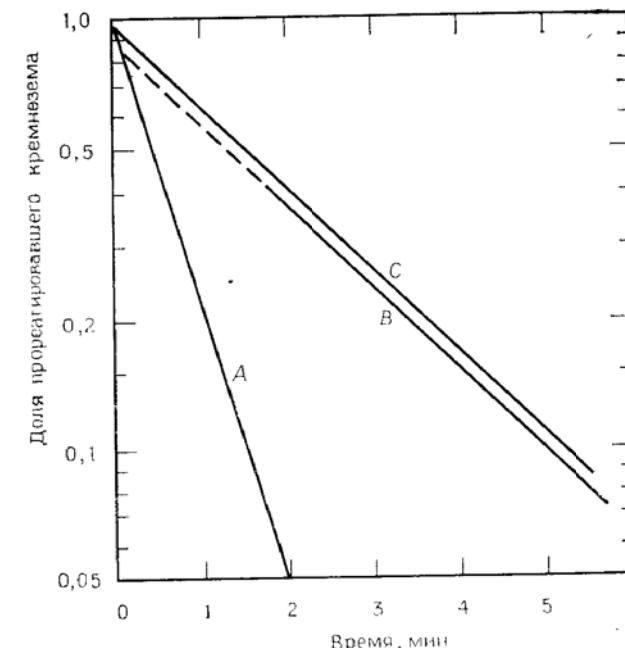


Рис. 3.10. Временная зависимость хода реакции кремнезема с молибденовой кислотой.

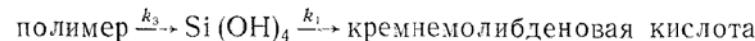
А — мономер; В — смесь, состоящая из 9,2 % мономера и 90,8 % кубического октамера; С — кубический октамер.

стадии, останавливая реакцию добавлением лимонной кислоты и превращая желтый комплекс в более чувствительную молибденовую синь.

Метод Александера [24а] был применен Тило [73б] и рядом других исследователей, для того чтобы охарактеризовать поликремневые кислоты по скоростям реакций с молибденовой кислотой, поскольку каждая полимерная разновидность имеет свою характеристическую константу скорости реакции k . Применяемая методика, немного измененная для удобства работы, рекомендована в первой главе.

В некоторых случаях возникает необходимость выделить поликремневую кислоту из какого-либо кристаллического силикатного образца. Для этого обрабатывают силикат соляной кислотой при температуре 2°C или даже смесью метанол — HCl. Такая методика позволяет получить раствор кремнезема, устойчивый в течение достаточно долгого времени, чтобы готовить из него пробы для контрольных испытаний молибдатным методом. Реакция молибденовой кислоты с дикремневой или с линейной трикремневой кислотой протекает быстро, так как такие кремневые кислоты деполимеризуются до мономера в течение нескольких минут при pH 3. Шварц и Кнауф [21] приготовили очищенные сложные метиловые эфиры подобных кислот и обнаружили, что через 4 и 10 мин соответственно после завершения гидролиза кремневых кислот в растворе присутствовал только один мономер.

Авторы работы [36] несколько модифицировали молибденовую кислоту для проведения своих обширных исследований процесса полимеризации дикремневой кислоты. При pH 1,4 использовались два раствора молибденовой кислоты, содержащие соответственно 4 и 6 г/л молибдата аммония. Концентрации молибдена в них составляли 0,0235 и 0,0352 моль/л. Константы скорости реакций при взаимодействии этих растворов с мономерами при 25°C оказались равными 2,1 мин⁻¹ для первого и 2,6 мин⁻¹ для второго раствора. Но в случае высших полимеров скорости реакций оставались без изменений. Это показывает, что деполимеризация полимеров в мономер является медленной стадией процесса:



Однако при различных концентрациях молибденовой кислоты дикремневая кислота, так же как и мономер, реагировала с различными скоростями, что указывает на очень быструю диссоциацию димера в мономер. На основании того, что полимер, перед тем как вступить в реакцию с молибденовой кислотой, должен вначале деполимеризоваться, были выведены расчетные уравнения. Используя их и графическую экспериментально по-

лученную зависимость логарифма доли не прореагированного к моменту времени t кремнезема от времени, можно получить сведения по относительному содержанию мономера, димера и полимера в смеси.

Скорость реакции молибденовой кислоты с определенными полисиликат-анионами измерялась после того, как был получен раствор, содержащий только поликремневую кислоту. Он был приготовлен растворением нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах силикатов с хорошо известной кристаллической структурой. Викер [74] применил этот метод для изучения ряда силикатов кальция. Функ и Фридрих [75] по скоростям реакций с молибденовой кислотой охарактеризовали четыре различных типа кремневой кислоты. Однако авторы не использовали метод Александера. Вместо обычного реагента был применен более концентрированный с содержанием 0,28 моль/л Mo при отношении H⁺:Mo, равном 1,5. Высокая концентрация молибденовой кислоты и относительно низкая кислотность объясняют большую скорость реакции с мономером, а также его промотирующее действие при деполимеризации полимеров, протекавшей более чем в два раза быстрее по сравнению с деполимеризацией при использовании реагента Александера. Реактив Функа и Фридриха может оказывать постепенное воздействие даже на кварц. Ход реакции в последнем случае контролировался не колориметрически, а осаждением силикомолибдата в виде соли хинолина и титрованием ее основанием. Следовательно, этот метод имеет то преимущество, что не требует наличия спектрофотометра или колориметра (более подробно см. гл. 1).

Кристаллические растворимые в кислотах соли монокремневой, дикремневой и циклических три-, тетра- и гексакремневых кислот, используемые в качестве источников получения кремневых кислот, быстро растворялись в смеси метанол — HCl. В такой смеси кремневые кислоты растворяются достаточно быстро и в то же время более устойчивы в отношении полимеризации по сравнению с водой. По мере выделения кремневые кислоты сразу же вступали в реакцию с молибденовой кислотой при 20°C.

Для каждой разновидности кремневой кислоты такая реакция представляет собой реакцию первого порядка. Константа скорости реакции K (с⁻¹) подсчитывалась из уравнений

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad \text{или} \quad K = t^{-1}(-\ln C)$$

где C — доля не прореагированного к моменту времени t кремнезема ($C=1,0$ при $t=0$). В таком случае $K=0,693$ (t_h)⁻¹мин⁻¹,

где t_h — время уменьшения наполовину концентрации кремнезема в реакции первого порядка.

Константы скорости реакции

В таблице 3.1 приведены значения констант скоростей реакций для кремневых кислот, полученных из известных кристаллических силикатов. Следует подчеркнуть, что эти значения правомерны только в случае использования реактива Функа и Фридриха. Скорость реакции уменьшается быстрее, чем успевает возрасти число силоксановых связей, которые должны гидролизоваться в процессе деполимеризации поликремневой кислоты в мономер. Это, вероятно, связано с тем, что кольцевые структуры более устойчивы по сравнению с цепочечными структурами соответствующих полимеров.

Таблица 3.1

Константы скорости реакции кремневых кислот с молибденовым реагентом Функа и Фридриха

Исходный силикат	Разновидность кремневой кислоты	Время уменьшения наполовину концентрации кремнезема, с	$K, \text{с}^{-1}$	$K, \text{мин}^{-1}$
Ca_2SiO_4	$\text{Si}(\text{OH})_4$	5,5	0,12	7,2
$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$	23,5	0,032	1,9
Ca_3SiO_9	$[(\text{HO})_2\text{SiO}]_3$	35,0	0,019	1,14
$\text{K}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$[(\text{HO})_2\text{SiO}]_4$	83,0	0,0084	0,50
$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[(\text{HO})_2\text{SiO}]_6$	360,0	0,0018	0,11

Поскольку некоторые исследователи использовали примерно такой же раствор молибденовой кислоты, что и Александр [24а], то целесообразно сравнить ряд значений констант скоростей реакций для мономера и полимеров, исключая, конечно, значения Функа и Фридриха, полученные при других условиях. Каждая из представленных в таблице 3.2 поликремневых кислот приготовлялась из подходящего кристаллического силиката с известным полисиликатным анионом растворением его при условиях, позволяющих избежать каких-либо структурных изменений.

Согласно О'Коннору [77], линейные поликремневые кислоты быстро гидролизуются до мономера. Так, линейный пентамер, по его данным, имеет константу скорости реакции $0,66 \text{ мин}^{-1}$, т. е. 90 % этого линейного полимера вступает в реакцию с молибденовой кислотой в течение 3,5 мин. По-видимому, в рас-

Таблица 3.2
Константы скорости реакции кремневых кислот с молибдатным реагентом Александера

Степень полимеризации кремневой кислоты	Разновидность полимера	Константа скорости $K, \text{мин}^{-1}$	Автор
1	Мономер	2,3	Александр
		1,7	Тило и др.
		2,05	Марш и др.
		1,87	О'Коннор
		1,5	Хоббелль и др.
		2,1	Кудюрье и др.
2	Димер	0,9	Александр
		0,9	Тило и др.
		1,09	О'Коннор
		0,82	Хоббелль и др.
4	Циклический	1,00	Кудюрье и др.
		0,67	Тило и др.
		0,79; 0,65	Хоубел и др.
5	Линейный	0,66	О'Коннор
6	Циклический	0,6	Хоббелль и др.
		0,51	Викер и др.
8	С двойным четырехзвенным кольцом кубический полимер	0,46	Хоббелль и др.
		0,42	Хоббелль и др.
Одинарная цепочка	С высокой молекулярной массой	0,050	Викер
Двойная цепочка	С высокой молекулярной массой	0,015	Хоббелль и др.

сматриваемых в табл. 3.2 примерах все линейные, циклические или полициклические кремневые кислоты имеют настолько большую скорость деполимеризации, что скорость реакции с молибдатом с увеличением степени полимеризации сильно не возрастает. Это объясняется тем, что у указанных кремневых кислот все силоксановые связи подвержены действию раствора. Однако в случае быстро реагирующего реагента Функа и Фридриха различия в скоростях деполимеризации проявляются более явно.

Состав молибдатных реагентов

В табл. 3.3 представлены составы растворов, в которых наблюдалось образование окраски. Одна группа исследователей, по существу, использовала состав Александера без каких-либо

Таблица 3.3
Состав молибдатных реагентов

Автор	$H^+ : Mo$	Концентрация Mo, моль/л	Кислота
Александр Тило и др.	4,4 4,4	0,0227 0,0227	H_2SO_4 H_2SO_4 HCl
Марш и др. О'Коннор Кудорье и др. Функ и Фридрих Говетт Айлер Каутский Немодрук	4,4 4,4 (pH 1,4) 1,5 3,3 5,3 6,5 2,2	0,0227 0,0227 0,0235 0,28 0,0600 0,0566 0,0566 0,0226	HCl H_2SO_4 HCl H_2SO_4 H_2SO_4 H_2SO_4 H_2SO_4 H_2SO_4

изменений. Другие исследователи по разным причинам модифицировали этот состав. За исключением составов, предложенных Функом и Фридрихом, а также Немодруком, константы скоростей реакций для различных кремневых кислот приблизительно все одинаковы. При использовании более концентрированных реагентов, как, например, у Айлера, появляется возможность применять высококонцентрированные растворы кремнезема. Указанное в табл. 3.3 отношение $H^+ : Mo$ не определяется концентрацией ионов H^+ в растворе, а представляет собой отношение кислоты к молибдату аммония, используемому при составлении смеси. Фактически, чтобы нейтрализовать ионы NH_4^+ , требуется отношение $H^+ : Mo$, равное 0,86.

Другие наблюдения

Состав кремнемолибденовой кислоты, определенный Хомченко и др. [78], соответствовал формуле $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$.

Согласно Марсу [79], полное превращение кремнемолибденовой кислоты из β -формы в менее окрашенную желтую α -форму наблюдалось при отношении $H^+ : MoO_4^{2-}$, равном 1,66 : 1,0. Поэтому для образования β -формы обычно используется отношение $H^+ : Mo$ больше 4.

Сахарá и другие поликсиорганические соединения дают наложения на изучаемые полосы поглощения при проведении реакции молибденовой кислоты с мономерным кремнеземом. Предполагается, что такие наложения возникают вследствие образования стабильных комплексов с молибденовой кислотой [80].

Гото и Окура [81] первыми обнаружили, что деполимеризация кремневой кислоты катализируется в присутствии молибденовой кислоты. Так, при pH 1—2 и при наличии лишь одной кислоты HCl поликремневая кислота образует мономер очень медленно. Это было подтверждено добавлением молибденовой кислоты через 50 мин после начала эксперимента. Скорость образования кремнемолибдата оказалась такой же, как и в случае, когда молибдат добавлялся с самого начала. Однако остается неизвестным, участвует ли молибденовая кислота в процессе именно как катализатор с прямым воздействием на полимер, или же она просто понижает концентрацию мономера в растворе до такого низкого уровня, что происходит смещение равновесия между полимером и мономером.

Своеобразное явление было отмечено Айлером. При добавлении небольшого количества соли NaF к раствору поликремневой кислоты при pH 2 эквивалентное количеству кремнезема превращалось в ионную форму SiF_6^{2-} . При добавлении затем к раствору молибденовой кислоты ионы SiF_6^{2-} реагировали с этой кислотой, как если бы они представляли собой мономер $Si(OH)_4$. Но когда то же самое количество NaF добавляют совместно с молибдатным реагентом или после него, то соль уже не деполимеризует эквивалентное количество кремнезема до ионной формы, а сама действует как катализатор на процесс деполимеризации поликремневых кислот. В первом случае, когда NaF добавляется перед введением молибденовой кислоты, образующиеся ионы SiF_6^{2-} реагируют с молибденовой кислотой. При этом ионы фторида необратимо связываются с молибденом и поэтому отсутствуют в системе в свободном состоянии. Во втором случае, когда соль NaF добавляется позже, молибденовая кислота вступает в реакцию с мономером по мере его образования, но, однако, она неактивна по отношению к фториду, который при низких pH, вероятно, присутствует в растворе в виде HF .

Разделение кремневых кислот

Хотя скорость реакции молибденовой кислоты с индивидуальной разновидностью поликремневой кислоты, полученной из кристаллических силикатов, и может быть измерена, подобные результаты будут иметь значение при исследовании полимеризации только тогда, когда можно показать, какие поликислоты в действительности присутствуют в полимеризационной смеси. Это определяет важность методов разделения олигомеров или разновидностей с низкой молекулярной массой. Ниже приводится несколько примеров.

В частности, может быть использован хроматографический метод разделения, если обеспечиваются такие условия, которые позволяют свести к минимуму процессы полимеризации или деполимеризации во время хроматографирования. Было установлено, что при ускоренном проведении эксперимента мономер, димер и высшие полимерные разновидности могут быть разделены методом бумажной хроматографии в течение 3—4 ч [22]. При этом использовали два раствора диоксана: а) с содержанием 1,6 г/л CCl_3COOH и 30 г/л H_2O для выделения мономера и низших полимеров и б) с добавкой 8,0 г/л CCl_3COOH и 90 г/л H_2O для выделения высших циклических полимеров. Бумагу высушивали, разделенные пятна проявляли 0,1 н. раствором NaOH . После старения в увлажненном состоянии в течение 10 мин для деполимеризации кремнезема бумагу обрабатывали 2 %-ным раствором молибдата аммония в 0,3 н. HCl и вновь подвергали 30-минутному старению в увлажненном виде в горизонтальном положении. Затем проявленные желтые пятна восстанавливали до синего цвета обработкой 0,1 н. раствором аскорбиновой кислоты. Разрушение молибденовой сини проводилось газообразным аммиаком. Таким образом, на бумаге оставались только пятна синего кремнемолибдата.

Методом бумажной хроматографии с использованием смеси изопропилового спирта, воды и уксусной кислоты в качестве подвижной жидкости и молибденовой кислоты для определения местоположения отдельных разновидностей Бауман [82] разделял кремневые кислоты с низкими молекулярными массами.

Поликремневые кислоты с различными молекулярными массами можно разделять с одновременной оценкой их молекулярных масс методом гель-хроматографии на колонках типа «Сефадекс» с использованием в качестве элюента 0,1 М раствора NaCl с добавлением HCl до pH 2. В качестве стандарта применялся 0,2 %-ный раствор декстрана синего 2000. Тарутани [83] приготовил кремневую кислоту с концентрацией 0,05 % нейтрализацией мономерного раствора метасиликата натрия кислотой до pH 7. Такой раствор подвергался старению в течение различных интервалов времени и для прекращения полимеризации подкислялся до pH 2.

Хоббель и др. [84] методами тонкослойной и газовой хроматографии разделяли поликремневые кислоты с низкими молекулярными массами, которые предварительно выделялись в виде сложных триметилсилильных эфиров. Для приготовления соответствующих триметилсилильных производных с целью применения их в качестве стандартов были использованы существующие в некоторых кристаллических силикатах специфические полисиликат-ионы. Предложенный метод дает возможность разделять такие производные и затем получать их характеристики

методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Силикаты, из которых были получены соответствующие индивидуальные кремневые кислоты, а также хроматографические константы таких кислот перечислены в табл. 3.4. Триметилсилильные производные разделяли хроматографически с использованием в качестве адсорбента смеси из коммерческих оксидов алюминия и силикагеля марки «Merck G» и *n*-гептана в качестве растворителя. Применялась также и хроматография с программированием температуры [84].

Таблица 3.4

Источники получения индивидуальных кремневых кислот и хроматографические константы их триметилсилильных производных (по данным Хоббеля и др. [84])

Источник	Кремневая кислота	Хроматографические константы	
		P_k	R_F
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Si}(\text{OH})_4$	1,25	0,56
Ca_2SiO_4	$\text{Si}(\text{OH})_4$		
	OH		
$\text{Na}_4\text{Cd}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$	(HO_3) $\text{SiOSiOSi}(\text{OH}_3)$	1,35	0,60
	OH		
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	(HO_3) $\text{SiOSiOSiOSi}(\text{OH}_3)$	1,51	0,68
	OH		
$(\text{CaSiO}_3)_3$ псевдоволластонит	[$(\text{HO})_2\text{SiO}_3$] ₃ (циклический тример)	0,71 ^a	0,31 ^a
$(\text{KHSiO}_3)_4$	[$(\text{HO})_2\text{SiO}_4$] ₄ (циклический тетramer)	1,00	0,44
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_{10}[\text{Si}_7\text{O}_{19}]_{(aq)^{10-}}$	Трициклогептакремневая кислота	0,38	0,16
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$	Кубическая октакремневая кислота [$\text{HOSiO}_{1,5}]_8$	0,26	0,11
$[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$	Кубическая октакремневая кислота [$\text{HOSiO}_{1,5}]_8$	0,26	0,11

^a При сравнении констант циклического тримера с константами циклического тетрамера подтверждается тот факт, что первый оказывается более стабильным и менее реакционноспособным, хотя тримерное кольцо должно было бы находиться под большим напряжением.

Определение размеров частиц и удельной поверхности титрованием

На относительно ранней стадии процесса полимеризации имеется возможность получить характеристику полимерного кремнезема или же кремнеземных частиц, выраженную величиной удельной поверхности раздела кремнезем—вода. Это выполняется измерением адсорбции гидроксил-ионов в области pH 4—9 (рН-метр фирмы Бекман с электродом типа Е) в почти насыщенном солевом растворе, что позволяет измерять плотность поверхностного заряда кремнезема вплоть до ее максимальной величины. Этот метод был разработан Сирсом [85] для определения величины удельной поверхности коллоидных частиц и гелей. Было обнаружено, что при быстром титровании можно получать воспроизводимые результаты, но только на золях с размером частиц 3—4 нм при удельной поверхности, приближающейся к $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако в золях с такими малыми частицами при равновесии в суспензии имеется мономер Si(OH)_4 в заметной концентрации. Кроме того, для случая щелочных золей при pH 9—10,5, наблюдается заметное количество кремнезема в ионной форме, который превращается в мономер перед проведением титрования. Поскольку мономер при pH 9 вступает в реакцию с основанием, то, чтобы получить надежные результаты для величины удельной поверхности полимера, необходимо, следовательно, провести коррекцию данных титрования на присутствие растворимого кремнезема. Под «расторимым кремнеземом» в данном случае подразумеваются кремнезем в ионной форме и димер, способные реагировать подобно мономеру со щелочью.

Расторимый кремнезем можно, конечно, удалить либо промыванием кремнезема при pH 2 с использованием фильтра или ультрафильтра, либо центрифугированием. Можно также довести pH суспензии до 8 и оставить ее стоять в течение нескольких часов, пока растворимый кремнезем не полимеризуется до коллоидного состояния.

Однако в случае коллоидных частиц чрезвычайно небольшого размера или в случае разбавленных золей, когда в суспензии имеется заметная доля растворимого кремнезема, количество мономера лучше определять мгновенным подкислением суспензии с последующим применением молибдатного метода. Затем можно выполнить соответствующую коррекцию.

Коррекция на растворимый кремнезем

В методике Сирса исследуемый образец кремнезема, находящийся в 150 мл раствора, содержащего 30 г NaCl при pH 4,0, титруют вначале 0,1 н. раствором NaOH.

В качестве источника растворимого кремнезема используют 0,1 %-ный раствор SiO_2 , полученный из $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в 0,1 н. NaOH. Различные порции (x мл) этого раствора добавляли при быстром перемешивании к (135— x) мл воды, содержащей 1,25 мл 4 н. HCl. Затем добавляли 40 г NaCl и, как можно быстрее повышали pH до 3, используя 1,0 н. раствор NaOH, и до 4, используя 0,1 н. раствор NaOH.

Эту смесь сразу же после ее получения быстро титровали 0,1 н. NaOH до pH 9,0 и замеряли объем. Образцы последнего раствора анализировали затем молибдатным методом для того, чтобы определить, сколько еще кремнезема оставалось в виде мономера и димера (продолжительность реакции 2—3 мин). Когда с самого начала добавлялось не более чем 0,02 % мономера, то, по существу, система не претерпевала изменений, т. е. мономер не полимеризовался. В качестве контрольных опытов титровали объем x мл 0,1 н. NaOH, в котором кремнезем отсутствовал. На титрование контрольного раствора затрачивалось 0,3 мл.

В случае проведения опытов с образцами исследуемого кремнезема в интервале 3,8—45 мг SiO_2 наблюдаемая величина объема, требуемого для достижения pH 9, оказалась равной $0,135 \pm 0,005$ мл на 1 мг 0,1 н. раствора NaOH. Чтобы превратить мономер Si(OH)_4 полностью в HSiO_3^- , потребовалось бы 0,166 мл/мг. Следовательно, 81,3 % растворимого кремнезема находится при pH 9 в растворе NaCl в ионизированном состоянии. (Из этих данных можно подсчитать, что в 3,4 н. NaCl значение pK_a для мономера Si(OH)_4 равно 8,37). В таком случае для образцов, титруемых с целью определения удельной поверхности, на каждые 0,01 % растворимого кремнезема (15 мг) в 150 мл титруемой смеси должна вноситься поправка, равная —2,08 мл 0,1 н. раствора NaOH.

В качестве примера, когда подобная коррекция важна, рассмотрим титрование для определения поверхности золя с размером частиц 4 нм, содержащего в суспензии 5 % SiO_2 при pH 10. Золь выдерживался до тех пор, пока общее содержание растворимого кремнезема (0,0154 %) и кремнезема в ионной форме не составило 0,0439 %. Обычно для титрования используется 1,5 г SiO_2 . В таком случае требуется 30 г золя при содержании в нем 0,0439 % растворимого кремнезема. Для титрования золь разбавляется до 150 мл, что приводит к концентрации

мономера 0,0088 %. Тогда коррекция на растворимый кремнезем при титровании равна 1,83 мл 0,1 н. раствора NaOH. Общий объем при титровании составляет 25,9 мл, что должно давать значение удельной поверхности частиц золя без поправки 734 м²/г. После вычитания поправки на растворимый кремнезем удельная поверхность коллоидного кремнезема оказывается равной 686 м²/г, т. е. относительная разность значений составляет 6,5 %.

Мефферт и Лангенфельд [86а] автоматизировали определение удельной поверхности кремнезема по методу Сирса. Они использовали насыщенный раствор хлорида натрия, содержащий суспендированные мелкие кристаллы соли. Такие кристаллы, по-видимому, способствуют удалению кремнезема с поверхности стеклянного электрода pH-метра. В противном случае кремнезем осаждался бы и постепенно изменял характеристики электрода. В работе использовался автоматический титратор, причем pH в любой момент времени поддерживалось не выше 9. Для расчета применялась формула

$$A = K(V_t - V_b)$$

A — удельная поверхность, м²/г;

V_t — объем 0,1 н. раствора NaOH, требуемый для 1,5 г SiO₂ в интервале pH 4,0—9,0, мл;

V_b — объем, затрачиваемый на титрование контрольного опыта, мл.

Мефферт нашел значение *K* = 25,2 при использовании 200 мл насыщенного раствора NaCl. Это значение сравнимо с коэффициентом *K* = 26,5, применяемым при работе по методу Сирса, когда используется 150 мл раствора NaCl с концентрацией 200 г/л. *V_b* составляет 1,3 мл при работе по методу Мефферта и Лангенфельда и 0,75 мл — по методу Сирса.

Коагуляция кремнезема добавлением желатина и соли

По мере развития процесса полимеризации первичные частицы поликремневой кислоты начинают агрегировать в цепочки и в пространственные сетки небольшого размера. Можно проследить за увеличением размера полимерного кремнезема, если использовать эмпирический метод, заключающийся в осаждении комплекса кремневой кислоты с определенным типом «пшеничного желатина» без специфических вкусовых добавок [86б]. Этот метод может быть стандартизован для выбранного золя кремнезема измерением молекулярной массы по температуре замерзания.

Метод основан на том, что в интервале pH 1,5—3,5 сам желатин без введения в систему поликремневой кислоты коагули-

рует из разбавленного раствора при концентрации хлорида натрия в этом растворе выше некоторой критической величины. Эта критическая концентрация соли понижается с ростом молекулярной массы желатина. В присутствии в системе поликремневой кислоты происходит образование водородных связей и по-

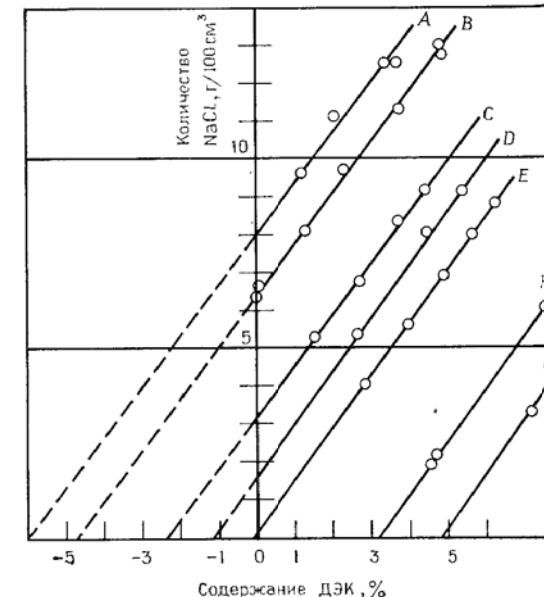


Рис. 3.11. Зависимость количества NaCl, требуемого для осаждения комплекса желатин—кремнезем, от концентрации диэтилового эфира диэтиленгликоля (ДЭК). Осаджение происходит при концентрациях хлорида натрия выше указанных на рисунке линий. (По данным Айлера и Пинкни [98].)
A — желатин без кремневой кислоты; B — желатин с поликремневой кислотой низкой молекулярной массы; C, D, E — желатин с золями промежуточного времени старения и возрастающими размерами областей микрогеля и более высокими молекулярными массами; F, G — желатин с золем, приближающимся к стадии геля. Шкала абсцисс может использоваться для эмпирического измерения степени агрегации — полимеризации кремнезема.

перечных связей между кремнеземом и желатином. Это в свою очередь приводит к повышению молекулярной массы последнего. В таком случае для осаждения желатина требуется более низкая концентрация соли.

Однако по мере увеличения молекулярной массы поликремневой кислоты вскоре достигается точка, когда в присутствии желатина в системе происходит осаждение даже без введения в нее соли. Для увеличения интервала титрования используется также конкурентоспособный по отношению к соли агент или вещество, имеющее низкую молекулярную массу и способное образовывать водородные связи. В частности, для этой цели находит применение диэтиловый эфир диэтиленгликоля (ранее известный как диэтилкарбитол или ДЭК). Как показано на рис. 3.11,

при повышении концентрации ДЭК требуется увеличение содержания соли в системе, для того чтобы вызвать осаждение желатина.

Поскольку в процессе полимеризации кремневой кислоты с ростом содержания желатина наблюдается тенденция к осаждению кремневой кислоты, то все эксперименты обычно выполняются вблизи pH 2, т. е. когда полимеризация наиболее замедлена. Характеристики осаждения не будут зависеть от величины pH в области 1,5—3,5 и будут относительно независимы от концентраций кремневой кислоты и желатина, если выбранный золь подвергается процессу старения в течение заданного времени, а концентрация электролита остается неизменной. Если и другие факторы поддерживаются постоянными, то осаждение происходит только в том случае, когда концентрация соли превышает некоторое критическое значение. Если концентрация соли постоянна, то растворение образовавшегося осадка (или торможение процесса осаждения) будет наблюдаться, когда концентрация агента, способствующего образованию водородных связей, превышает определенный критический уровень. Коагулирующее действие соли на комплекс желатин—кремневая кислота, следовательно, компенсируется растворяющим действием такого агента.

Обычное поведение подобной системы приведено на примере, показанном на рис. 3.11. На этом рисунке графически представлены возможные варианты, возникающие из-за изменений концентраций хлорида натрия и ДЭК, а также возраста золя кремневой кислоты в процессе его старения. Образование осадка исследовалось в системе желатин—кремневая кислота, содержащей 0,5—2 % желатина и 1—5 % SiO_2 при pH 2,5 и 27°C. Каждая из линий, построенная для отдельного золя, является граничной, выше которой формируется осадок. Отметим, что желатин в отсутствие поликремневой кислоты высаливается из воды при pH 3, если концентрация NaCl превышает примерно 8 г/100 мл. Однако в присутствии ДЭК, чтобы вызвать подобное осаждение желатина, требуется, как это показано на рис. 3.11 (линия A), более высокая концентрация соли. Для золей кремневой кислоты с большими периодами старения получены линии B—G. Экстраполяция этих линий до пересечения с осью абсцисс, на которой отложены значения концентраций ДЭК, дает удобную шкалу, позволяющую охарактеризовать состояние полимеризации поликремневой кислоты.

Перед тем как обсудить возможные эффекты, связанные с присутствием в системе кремневой кислоты, необходимо рассмотреть поведение чистого желатина. Выдвигается гипотеза о том, что молекулы желатина в растворе окружены гидратной оболочкой, состоящей из молекулы воды, удерживающихя-

ся, водородными связями. По мере того как к системе добавляется соль, вода постепенно удаляется из гидратных оболочек молекул желатина, а число дегидратированных мест возрастает. Благодаря наличию дегидратированных мест молекулы желатина связываются друг с другом, формируя сетку геля желатина с поперечными связями, который и представляет собой осадок. Для коротких молекул желатина с более низкой молекулярной массой требуется, таким образом, большее число поперечных связей по сравнению с молекулами поликремневой кислоты и, следовательно, более высокая концентрация соли для процесса коагуляции. Растворяющий эффект агента, образующего водородные связи, можно проследить следующим образом. Когда, например, в системе присутствует ДЭК, то добавление соли вызывает, как и прежде, частичное удаление воды из гидратной оболочки, окружающей молекулы желатина. Однако дегидратированные места немедленно покрываются молекулами ДЭК в результате их адсорбции, поэтому предотвращается процесс образования поперечных связей, который мог бы иметь место благодаря возникновению водородных связей на таких дегидратированных местах.

В присутствии кремнезема происходит следующее. Молекулы поликремневой кислоты могут адсорбировать, или, иначе говоря, удерживать вместе несколько молекул желатина благодаря образованию водородных связей. Кроме того, большие по размеру молекулы поликремневой кислоты могут адсорбировать большее число молекул желатина и, таким образом, формировать больший единичный комплекс. Однако этот большой единичный комплекс ведет себя точно так же, как и одиночная молекула желатина, но с большей молекулярной массой, требуя лишь меньшего количества соли для осаждения. Следовательно, механизм агрегации комплекса желатин—кремнезем является тем же самым, что и механизм агрегации одних только молекул желатина, что подтверждается параллельным наклоном линий на рис. 3.11.

Методика титрования. Образец раствора кремневой кислоты объемом 10 см³, свободный от органических растворителей и содержащий 4—6 % SiO_2 при pH 1,5—2,5, отмеривают пипеткой в пробирку размером 2,5·20 см. К этому образцу добавляют 2—3 см³ водного раствора диэтилового эфира диэтиленгликоля (диэтилкарбитола) при его содержании 500 г/л, после чего добавлением кислоты HCl доводят pH до 2,5. К смеси добавляют 5 см³ 2 %-ного раствора высококачественного пищевого желатина. Чтобы предотвратить образование осадка в момент добавления раствора желатина, используют нужное количество раствора диэтилкарбитола. Полученную смесь затем титруют стандартным раствором NaCl с содержанием 300 г/л (предварительно добавив HCl до pH 2,5) до тех пор, пока весь раствор не станет мутным. Это можно наблюдать, удерживая пробирку на уровне подсвеченного сзади лампой в 60 Вт круглого отверстия диаметром 6 мм. Момент помутнения смеси отмечается довольно произвольно, когда контур освещен-

ного отверстия, просматриваемый через пробирку, становится нечетким. Такой относительно грубый метод вполне удовлетворителен, поскольку конец титрования отмечается достаточно отчетливо: переход от совершенно прозрачной жидкости до крайне мутного состояния осуществляется в пределах небольшого объема ($0,2\text{--}0,3 \text{ см}^3$). После добавления каждой порции солевого раствора, перед тем как наблюдать помутнение, смесь энергично встряхивают в течение примерно 10 с. Помутневший раствор затем снова проясняется при добавлении новой порции диэтилкарбитола объемом $1\text{--}2 \text{ см}^3$.

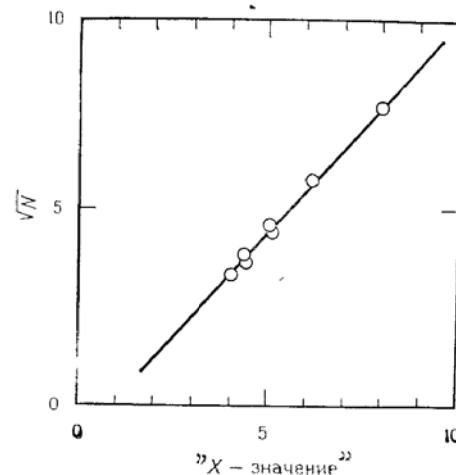


Рис. 3.12. Зависимость степени полимеризации N , определяемой криоскопически, от « X -значения».

После этого повторяют процедуру добавления раствора NaCl с определением конца титрования по помутнению смеси. В каждой точке конца титрования подсчитывают общие концентрации (в г на 100 см^3) NaCl и диэтилкарбитола с учетом суммарного объема смеси. Полученные значения представлены на рис. 3.11.

Положение прямых линий, полученных для образцов золей со все возрастающими молекулярными массами, постепенно смещается вправо. Это означает, что для предотвращения осаждения требуется вводить все более высокие концентрации диэтилкарбитола. Таким образом, отсекаемые прямыми линиями отрезки

на оси абсцисс (указывающей концентрацию диэтилкарбитола), представляют собой показатели относительной величины молекулярной массы кремневой кислоты.

Для того чтобы иметь произвольную шкалу с положительными значениями определяемых величин, выбирается функция X в виде

$$X = 6 + C$$

где C — отрезок, отсекаемый на оси абсцисс. Такое « X -значение» изменяется от нуля для растворов желатина без кремнезема (или для золей кремневой кислоты с чрезвычайно низкими молекулярными массами) и до 11—12 для растворов кремневой кислоты, которые полимеризовались до геля и, следовательно, представляют собой вещество с высокой молекулярной массой.

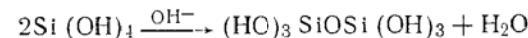
На рис. 3.12 показано соотношение между « X -значением» и степенью полимеризации по мере протекания процесса полимеризации кремневой кислоты, полученной добавлением раствора силиката натрия с отношением 3,25 к энергично перемешиваемому раствору кислоты до достижения $\text{pH} \sim 2$. В действии

тельности данный метод показывает степень агрегации дискретных частиц кремнезема. В рассматриваемом примере исходные дискретные частицы поликремневой кислоты имели диаметр около 2 нм. Если проводить исследование частиц начиная с размера 5 нм, прослеживая за процессом агрегации, по мере того как золь превращается в гель, то приведенная методика титрования даст такую же серию линий, как и на рис. 3.11, но отличающуюся наклоном.

Механизм конденсации и гидролиза

Как уже обсуждалось в связи с рассмотрением величины изоэлектрической точки кремнезема, скорость полимеризации мономера и образования геля кремнезема минимальна при $\text{pH} \sim 2$. Поскольку это значение является изоэлектрической точкой кремнезема, то допускалось, что катализатором ниже $\text{pH} 2$ служит ион H^+ , который способен формировать активный катионный комплекс. Выше $\text{pH} 2$ катализатором процесса, в результате которого образуется активная анионная форма кремнезема, является ион OH^- .

Однако Айлер [87] обнаружил, что значение pH , при котором наблюдается минимальная скорость полимеризации, вильной степени определяется наличием следов фторид-иона, оказывающего заметный эффект вплоть до концентрации 10^{-4} моль/л ($0,00019\%$ F). Так как избежать его присутствия трудно, то предполагалось, что катализитическое действие иона H^+ могло целиком определяться фторидными примесями. Однако в связи с наблюдениями, выполненными различными исследователями на системах кремнезема высокой чистоты, теперь стало очевидным, что катализитическое действие F^- является просто наложением на действие собственно иона H^+ . Процесс самоконденсации мономера, катализируемый ионом OH^- , в общем виде записывается так:



Тредвелл и Виланд [88] выдвинули следующую гипотезу:

«Для того, чтобы объяснить механизм полимеризации кремневой кислоты, следовало бы начать с указания того, что четырехвалентный кремний остается еще координационно ненасыщенным. Обе его неопровергнуто доказанные вторичные валентности, активно проявляющиеся в случае фторидных комплексов кремния, должны также играть роль и для гидратированных оксидов».

Айлер [89] представил промежуточное шестиковалентное соединение кремния, показанное на рис. 3.13. Уэйль [90] постулировал существование даже еще более протяженных комплексов, включающих атомы кремния с координационным числом 6.

По-видимому, в этом и заключается основное различие, наблюдавшееся в механизме полимеризации ниже и выше $\text{pH} 2$ (см.

также раздел об изоэлектрической точке). Выше pH 2 скорость исчезновения мономера определяется реакцией второго порядка, а ниже pH 2 — реакцией третьего порядка. Порядок реакций

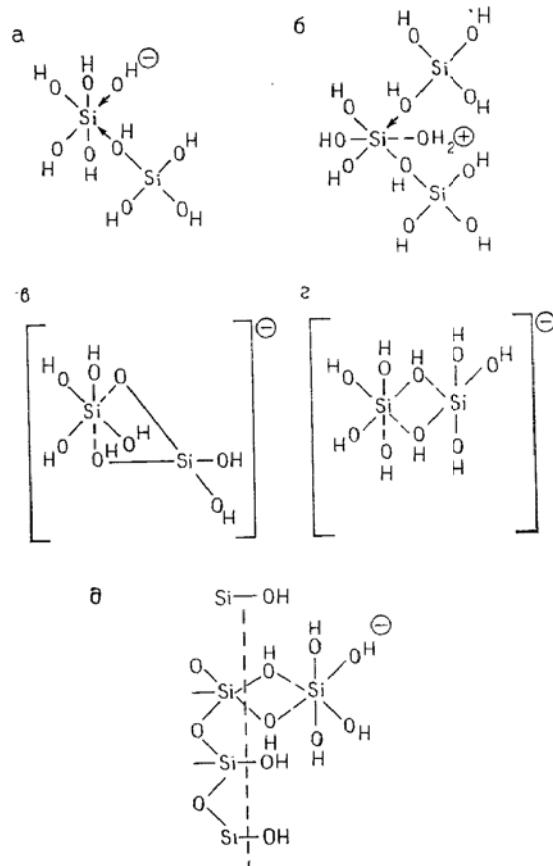


Рис. 3.13. Вероятные промежуточные соединения, которые могут образоваться при полимеризации кремнезема.

при pH 2 — комплекс из двух атомов кремния с включением иона OH⁻; б — комплекс из трех атомов кремния с включением иона H⁺ (по данным [29, 91]); в и г — предполагаемые варианты комплекса а; д — промежуточное соединение на поверхности кремнезема.

был объяснен Оккерсом [91] на основании того, что атом кремния повышает свое координационное число до 6 по мере формирования ниже pH 2 промежуточного комплекса, состоящего из трех атомов кремния, как это показано на рис. 3.13, б).

Выше pH 2 помимо предложенного комплекса (рис. 3.13, а), состоящего только из двух атомов кремния, может быть другой вариант — комплекс также из двух атомов кремния (рис. 3.13, в).

Еще одна промежуточная структура в этой области pH была предложена Дальтоном [92] (рис. 3.13, г). В том случае, когда один или два атома кремния будут входить в поликремневую кислоту или располагаться на поверхности частицы кремнезема, следует рассматривать только координационное число 5 (рис. 3.13, д).

В любом случае предполагается, что когда атом кремния координирует пять или шесть атомов кислорода, то все связи кремний—кислород ослабевают, так что могут происходить перегруппировки. Достаточно подробно это рассматривалось Стрелко [93], который предложил следующее уравнение скорости реакции для области pH 2—10:

$$\text{Скорость реакции} = C^2 \left[k_1 \frac{K_D [H^+]}{(K_D + [H^+])^2} + k_2 [H^+] \right]$$

$$K_D = M^- [H^+]/M$$

M и *M*⁻ — соответственно концентрации Si(OH)₄ и HSiO₃⁻:

$$M^- = C - M \quad \text{и} \quad M = \frac{C [H^+]}{K_D + [H^+]}$$

где *C* — суммарная концентрация SiO₂.

Данное уравнение соответствует максимальному значению скорости полимеризации в средней области значений pH.

Штобер [94] предложил общую теорию равновесной поликонденсации в растворах кремневой кислоты. Из этой теории он сделал заключение о концентрации мономера, находящегося в равновесии с полимерами различной степени конденсации. Необходимы дальнейшие исследования для проверки обоснованности приведенных уравнений.

Катализитическое действие HF

Следы фторид-ионов оказывают заметное катализитическое действие при низких значениях pH, когда присутствует главным образом HF. Айлер [87] обнаружил, что, в то время как при pH > 2 реакция полимеризации катализируется гидроксил-ионами, о чем уже сообщалось другими исследователями, при pH < 2 катализатором является фторид водорода, или, точнее сказать, скорость реакции пропорциональна концентрациям ионов водорода и фторид-ионов (см. рис. 3.14).

Значение pH, при котором наблюдается оптимальная устойчивость кремневой кислоты, зависит от того, какие примеси присутствуют в растворе. Следы ионов алюминия, и в меньшей степени — ионов железа, тория и бериллия, способны отчасти компенсировать влияние фторид-ионов за счет образования фторидных комплексов и, таким образом, тормозить процесс полимери-

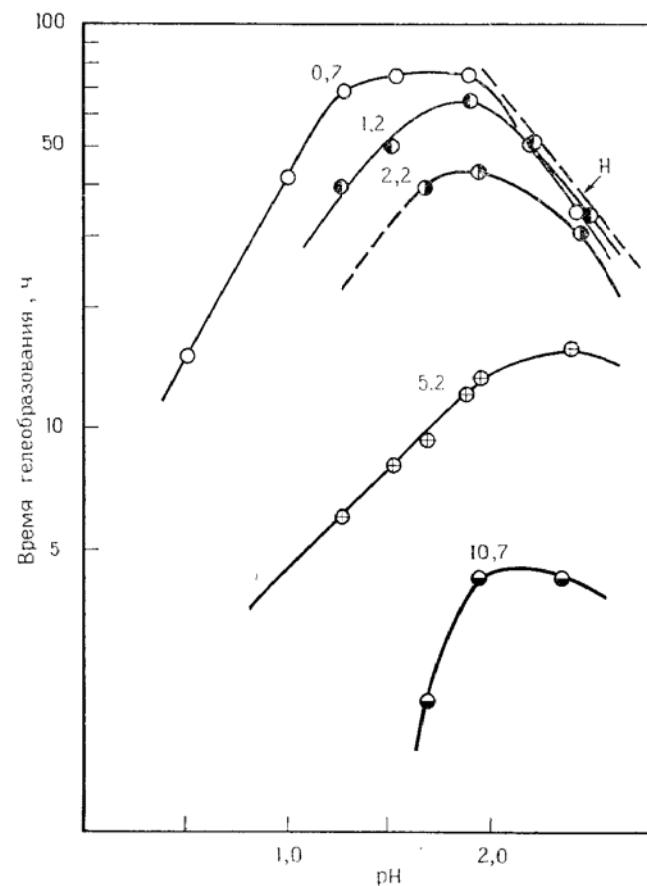


Рис. 3.14. Зависимость продолжительности гелеобразования золей кремневой кислоты от pH и концентрации F^- (по данным Айлера [89]).

Ниже изоэлектрической точки (pH 2) скорость гелеобразования (величина, обратная времени гелеобразования) пропорциональна концентрациям ионов H^+ и F^- при условии, что содержание примесей Al^{3+} и Fe^{3+} остается постоянным. Из показанных на рисунке данных следует, что HF представляет собой катализатор процесса. Пунктирная линия H отражает действие иона OH^- . Цифрами показана концентрация NaF в ммоль/л. Золь содержал 1,0 моль/л SiO_2 и 0,3 ммоль/л Al_2O_3 . Данные взяты для технического силиката.

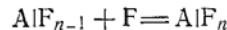
зации при данном pH. В зависимости от чистоты раствора область pH, в которой наблюдается оптимальная устойчивость, составляет от 1 до 3—3,5. В растворах кремневой кислоты, свободных от примеси алюминия, заметное действие на скорость полимеризации в кислых средах может оказывать F^- при его содержании до 0,0001 %.

Айлер выдвинул гипотезу, согласно которой механизм полимеризации может включать в себя временное повышение координационного числа кремния от четырех до пяти или шести в случае участия в процессе иона OH^- . Неизвестно, является ли

реакция, катализируемая фторидом водорода, реакцией третьего порядка, как и реакция, катализируемая ионами H^+ в отсутствие фторидов при $pH < 2$, или же она имеет второй порядок и, следовательно, аналогична реакции, катализируемой ионами OH^- при $pH > 2$. Стрелко также признавал возможность альтернативных вариантов механизма реакции полимеризации, но в настоящее время не имеется достаточно надежных экспериментальных данных, чтобы сделать определенный выбор.

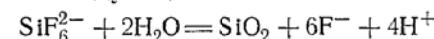
В то время как Айлер показал влияние примеси фторида на скорость гелеобразования — конечную стадию полимеризации, Тарутани [95] продемонстрировал, что скорость полимеризации мономера пропорциональна содержанию ионов F^- вплоть до 0,0019 % в 3 н. растворе HCl . Фториды не оказывали никакого действия при pH 7. Тай и Чен [96] нашли, что, когда гель кремнезема формировался при низких pH в присутствии фторид-ионов, последние удерживались на поверхности геля и совсем не появлялись в жидкости, выделяемой при синерезисе. В щелочной среде на поверхности геля никаких фторид-ионов не содержалось.

Как было измерено авторами работы [97а], удаление ионов F^- ионами Al^{3+} можно оценить из значения константы устойчивости реакции



При 25°C значения pK_n при $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно составили 6,69; 5,35; 3,68 и 2,75 (погрешность для всех значений была меньше чем $\pm 0,04$).

Согласно Щербаню [34б], константа химического равновесия при рассмотрении реакции гидролиза SiF_6^{2-} в присутствии избытка SiO_2 имеет следующее значение:



$$\frac{[F^-]^6 [H^+]^4}{[SiF_6^{2-}]} = 10^{-17}$$

Полимеризация в области pH 2—7

Полимеризацию кремнезема в растворе в областях pH ниже и выше 7 необходимо рассматривать отдельно по следующим причинам:

1. Только при низких значениях pH полимеризация протекает достаточно медленно, что позволяет проследить ее на ранних стадиях. Соответствующие изменения, которые происходят в течение нескольких часов при pH 2, завершаются за несколько минут или секунд при pH 8—9.

2. Дискретные полимерные единицы или частицы, сформированные при низких pH, не несут заряда, и, если только концен-

трация кремнезема не является очень низкой, вскоре после образования таких полимерных частиц начинает происходить их агрегация. Этот процесс происходит не только вследствие отсутствия заряда на поверхности частиц, но также из-за того, что частицы чрезвычайно малы и прекращают свой рост, когда достигают размера 2–3 нм. Так как скорость процесса агрегации зависит главным образом от числа частиц в единице объема суспензии и в меньшей степени от размера частиц, такой процесс происходит даже при очень низких концентрациях кремнезема.

3. Выше pH 7 каждая индивидуальная частица продолжает расти вплоть до некоторого большего размера, зависящего в основном от температуры процесса, если только не накладываются агрегация или гелеобразование, имеющие место в том случае, когда присутствует какой-либо электролит в количестве, близком к критической концентрации коагуляции при данном pH.

Следовательно, только при низких pH может быть прослежена постепенная полимеризация мономера и начальное формирование трехмерных сеток кремнеземных полимеров конденсационного типа или зародышевых частиц. В настоящем разделе суммированы общие положения, детальное обсуждение вопроса будет приведено ниже.

↓ Формирование олигомеров

Под «олигомерами» подразумеваются поликремневые кислоты с низкой молекулярной массой от тримера до, вероятно, октамера или додекамера, которые обычно реагируют с молибденовой кислотой в течение 10–20 мин. Сюда включаются линейные, циклические и полициклические структуры поликремневых кислот. Их производные — сложные trimetilsilyльные эфиры — можно перегонять под высоким вакуумом. За исключением эфира, соответствующего мономеру, они представляют собой твердые вещества. По-видимому, никакого четкого отличия от полимеров с несколько более высокими молекулярными массами не было проведено. Однако достаточно обоснованная возможность для проведения подобного различия все же имеется. Как только достигается указанная степень полимеризации, дальнейший рост размера частиц вследствие повышения их молекулярной массы происходит быстро, если в суспензии имеется мономер или же достаточно высока общая концентрация кремнезема.

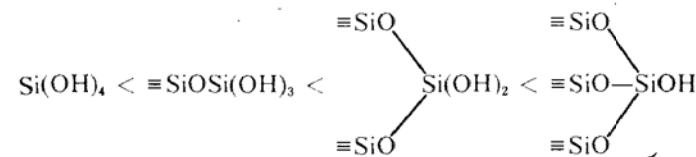
По-видимому, своеобразное поведение процесса полимеризации для такой системы объясняется следующим образом:

а) мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ имеет значение pK_a около 9,9;

б) несмотря на приведенное в литературе еще более высокое значение pK_a для димера, похоже, что оно должно быть все-таки ниже, чем для мономера;

в) высшие полимерные разновидности имеют гораздо более низкие значения pK_a , приближающиеся к 6,7, и, следовательно, находятся в более ионизированном состоянии по сравнению с димером или мономером.

Это означает, что, чем большее число силоксановых связей и чем меньшее число групп OH приходится на один атом кремния кремневой кислоты, тем выше кислотность:



Сообщалось, что димер представляет собой исключение, однако этот факт кажется сомнительным.

Как уже упоминалось ранее, при рассмотрении полимеризации необходимо учитывать промежуточную ионизацию до $\equiv\text{SiO}^-$ или $\equiv\text{Si}^+$ при pH выше или ниже 2 соответственно. Для упрощения рассмотрим в качестве примера только состояние $\equiv\text{SiO}^-$.

Хотя в нижеприведенном примере ионы и представляются как безводные, на самом деле они, вероятно, связаны с гидроксильными группами воды или молекулами воды, удерживающими водородными связями. Однако ввиду отсутствия конкретных сведений о такой воде будем использовать безводные формы ионов.

Ключ к пониманию полимеризации заключается в том, что процесс конденсации включает в себя реакцию иона $\equiv\text{SiO}^-$ с неионизированной силенольной группой:



В таком случае совершенно очевидным будет следующее:

1. При низких pH, когда мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ ионизирован в очень небольшой степени и отсутствуют какие-либо полимерные разновидности, процесс димеризации протекает медленно.

2. Если димер оказывается более сильной кислотой, чем мономер, то основная реакция с ионизированным димером будет: $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{O}^- + \text{Si}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons (\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$. Однако такой линейный тример является переходной формой, и его концентрация, вероятно, остается низкой.

3. Благодаря ионизации частицы димера могут связываться друг с другом с образованием линейного тетрамера.

4. Благодаря близкому расположению концевых групп SiOH в каком-либо конкретном линейном полимере, например тетра-

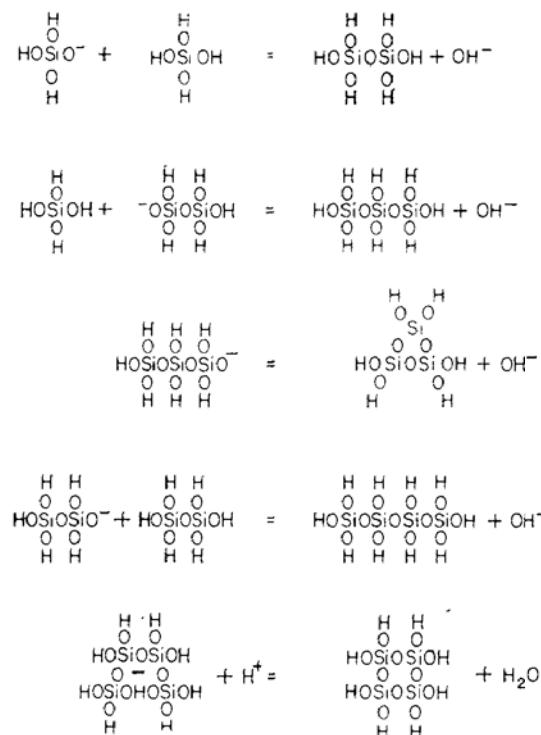


Рис. 3.15. Предполагаемые стадии процесса полимеризации кремнезема вплоть до образования циклических разновидностей.

Рассмотрение углов, возникающих между связями, вынуждает сделать вывод о том, что образование циклического тримера гораздо менее вероятно, чем образование циклического тетрамера (по данным Айлера [976] с разрешения Plenum Press.)

мере, а также из-за низкой концентрации мономера быстро происходит замыкание полимера в кольцо. Образуется главным образом циклический тетramer [84], так как вероятные величины углов между связями в случае замыкания в кольцо линейного тримера делают такую циклическую структуру неправдоподобной.

5. Как только начинают преобладать циклические разновидности, то мономер и димер уже предпочтительнее вступают в реакцию с этими более высоконеонизированными разновидностями, увеличивая их молекулярную массу.

6. В то же самое время близко расположенные соседние группы SiOH на полимерных разновидностях конденсируются, образуя, где это возможно, последующие замыкания в кольца и приводя к формированию более компактных трехмерных разновидностей, непосредственных предшественников коллоидных частиц.

На рис. 3.15 представлены в виде обычных формул простые поликремневые кислоты. Как только полимеры становятся трехмерными, их можно представить в виде сфер, в которых атомы кислорода тетраэдрически окружают атомы кремния. Послед-

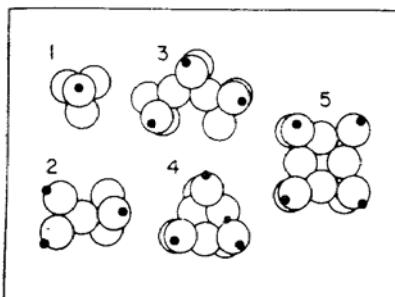


Рис. 3.16. Молекулярные модели кремневых кислот, соответствующие структурам, изображенным на рис. 3.15. Атомы кислорода изображены в виде сфер; атомы водорода — в виде черных кружочков. Атомы кремния находятся внутри кислородных тетраэдров и на рисунке не видны. Видны не все атомы водорода и кислорода: 1 — $\text{Si}(\text{OH})_4$; 2 — $(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_3$; 3 — $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OH})_3$; 4 — $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_3$; 5 — $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_4$. Существование циклического тримера остается под вопросом. (По данным Айлера [976] с разрешения Plenum Press.)

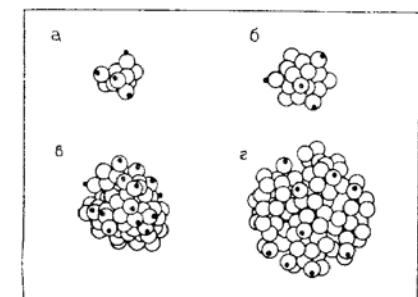


Рис. 3.17. Модели поликремневых кислот и коллоидных частиц. а — циклическая трикремневая кислота; б — кубическая октакремневая кислота; в и г — коллоидные частицы, образованные в соответствии с теоретическими представлениями в результате конденсации мономера при условии, что замкнутые кольца не будут полностью окружены мономолоем осажденного кремнезема, несущего в свою очередь силенольные группы. Когда формирование структур проходит при $\text{pH} > 7$, внутренняя часть кремнезема содержит мало силенольных групп. Различные виды не полностью сконденсированных олигомеров могут образовать ядра коллоидных частиц. Доказательство о существовании структур а и б не имеется. Атомы кислорода изображены в виде сфер; атомы водорода — в виде черных кружочков. Атомы кремния на рисунке не видны. (По данным Айлера [976] с разрешения Plenum Press.)

ние поэтому на рис. 3.16 и 3.17 не могут быть видны. На рис. 3.17 показаны в виде моделей симметричные структуры двойного циклического тримера и двойного циклического тетрамера (кубического октамера) как наименьших по размеру пространственных, полностью конденсированных полимерных разновидностей. Однако эти циклические структуры никогда не были выделены из растворов полимеров, поскольку должны составлять лишь небольшую долю от всех возможных полимерных разновидностей, которые могут сформироваться как произвольные комбинации мономера и различных низкомолекулярных олигомеров.

После образования таких объемных полимерных разновидностей с их более сильно ионизированными силенольными группами оставшиеся еще молекулы мономера и димера начинают предпочтительно реагировать с ними и путем замыкания

в кольцо застраивают большие по размеру сфероидальные частицы, как это показано на рис. 3.17. Такие почти сферические полимерные частицы испытывают дальнейшую внутреннюю конденсацию и перестройку до более уплотненного состояния, что приводит к образованию затем коллоидных частиц, сердцевина которых состоит из SiO_2 , а поверхность покрыта группами SiOH . Подобные изменения протекают быстро при $\text{pH} > 7$ и особенно при повышенной температуре.

Олигомеры как частицы

В общем было известно, что в том случае, когда мономер полимеризуется в щелочном растворе при $\text{pH} 8—10$, коллоидные частицы кремнезема формируются быстро и самопроизвольно растут до различных размеров. Но возможность образования трехмерных или корпускулярных полимеров «субколлоидного» размера в процессе полимеризации мономера сразу же вслед за появлением циклических олигомеров не была раскрыта. Было доказано, однако, что частицы диаметром около 20 Å, что соответствует степени полимеризации ~ 100 , присутствовали в поликремневой кислоте, полученной и подвергшейся старению при $\text{pH} 2$ [98]. Возможность образования еще меньших по размеру сферических полимеров с более низкими степенями полимеризации не признавалась до тех пор, пока не было показано, что в результате гидролиза и полимеризации соединений типа RSiCl_3 формируются соответствующие силоксановые структуры. Скотт [99] первым выделил соединение $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$, которое возгонялось без плавления, и пришел к заключению, что молекулярная масса вещества была невелика. Значение n , однако, не было определено. Олсон [100] синтезировал сферический силоксановый полимер в форме соединения $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Si})_8\text{O}_{12}$ или $(\text{C}_5\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_8$. Эта молекула, по сообщению автора, настолько инертна, что на нее не оказывали воздействия ни дефлектируемая азотная кислота, ни царская водка, ни бром, ни хлорная кислота, ни 60 %-ный водный раствор KOH . Очевидно этильные группы настолько плотно упакованы вокруг сферической сердцевины кремнезема, что только лишь очень инертные концевые группы CH_3 располагались на поверхности этой молекулы.

Мюллер, Кёне и Сливинский [101] получили соответствующее силоксановое соединение $(\text{HSiO}_{1.5})_8$ в кристаллической форме (т. пл. 250°C). При окислении в разбавленном растворе оно могло образовывать чистую октакремневую кислоту.

В том случае, когда R — достаточно объемная алкильная группа, конденсация RSi(OH)_3 приводит к образованию наименьшей по размеру пространственной полимерной единицы — полициклического тетрамера $(\text{RSiO}_{1.5})_4$ [102]. Непохоже, од-

нако, что такая тетраэдрическая структура, содержащая только четыре атома кремния, может образовываться при полимеризации мономера в воде, поскольку она не формировалась из исходного RSi(OH)_3 , если группы R не были объемными.

Барри и др. [103] привели дальнейшие примеры небольших, в основном сферических, силоксановых структур типа $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. Они получили кубический октамер, а также 12-мерную гексагональную ковалентную структуру, состоящую из двух параллельных гексагональных колец, связанных вместе через атомы кислорода. Группы R представляли собой метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил, циклогексил и фенил. Фенильная группа была достаточно объемной, чтобы вызвать образование гексамера, в котором два параллельных тримерных кольца связывались воедино через кислородные атомы. Таким образом, с точки зрения структуры соответствующие поликремневые кислоты должны быть способны к существованию в виде очень небольших по размеру «частиц» кремнезема.

Однако в воде конденсация Si(OH)_4 , димера и тримера с циклическими разновидностями, например тетрамером, должна происходить произвольным образом. Так что маловероятно, чтобы какая-либо трехмерная регулярная, полностью сконденсированная внутри полимерная разновидность, как, например, кубическая октакремневая кислота $(\text{HSiO}_{1.5})_8$, формировалась в заметном количестве. Вместо этого должны появляться менее регулярные по своей структуре, в неполной мере сконденсированные трехмерные олигомеры. Позднее, после появления полимеров с более высокой молекулярной массой, эквивалентных очень маленьким частицам, наиболее растворимые разновидности олигомеров деполимеризуются или растворяются, и этот растворенный кремнезем будет добавляться к растущим частицам.

Теория нуклеации

Необходимо отметить, что если рассматривать систему с точки зрения образования силоксановых связей, то полимеризация представляет собой обратимый процесс, который определяется концентрацией ионов OH^- , промотирующих в равной степени как ионизацию и конденсацию, так и гидролиз и деполимеризацию.

Таким образом, каждая из полимерных разновидностей находится в системе в равновесном состоянии с определенной концентрацией мономера в растворе. Единичные трехмерные полимерные образования, большие по размеру, чем пространственный гексамер с двумя или тремя кольцами или аналогичные ему циклические разновидности, можно рассматривать как ядра

частиц. Фактически полициклический октамер или декамер еще не представляет собой частицу кремнезема, поскольку у него отсутствует «ядро» — безводный SiO_2 . По мере того как мономер конденсируется с расположенным на таких олигомерах группами SiOH , происходит также и их самоконденсация. Это происходит вплоть до момента, когда образуется олигомер с ядром из безводного SiO_2 , окруженного слоем кремнезема, в котором атомы кремния удерживают обращенные кнаружи силанольные группы. Подобный олигомер показан на рис. 3.17.

При изучении данных моделей октамер или декамер могут считаться исходной системой, к которой затем добавляется мономер. К определенному моменту времени этот исходный олигомер становится полностью сконденсированным до почти безводного «ядра» — SiO_2 , окруженного атомами кремния, которые образуют наружную гидроксилированную поверхность частицы. Геометрическое построение образовавшейся частицы таково, что она должна содержать 40—50 атомов кремния.

Интересно отметить, что по приведенным в гл. 1 формулам для подсчета состава и размера частиц кремнезема можно получить оценочные значения и в рассматриваемом случае. Так, расчет дает для 48-мера отношение $\text{OH}:\text{Si}$ 0,8—0,5, а указанная модель — примерно 0,7. Диаметр гидроксилированной частицы, рассчитанный по формуле, равен 1,6 нм, а по модели он, по-видимому, составляет около 1,3 нм. Эквивалентный диаметр безводной частицы SiO_2 равен 1,09 нм.

Даже «40-мер», как частица, вероятно, находится в состоянии равновесной растворимости с мономером. Такая частица еще может рассматриваться как достаточно большая, по крайней мере приблизительно подчиняющаяся упомянутому уравнению, связывающему растворимость и размер частицы. Правда, поверхностная энергия частицы должна отчасти измениться, поскольку радиус кривизны поверхности приближается к атомным размерам. Как только подобные зародыши образовались, они начинают расти за счет мономера независимо от того, остался ли мономер еще в растворе, или он образовался за счет растворения олигомеров.

Теория гомогенного образования зародышей, очевидно, еще не совсем обоснована количественно, но некоторые соотношения уже рассматривались, например между степенью пересыщения, энергией поверхности раздела кремнезем—вода и критическим размером зародышей.

Основное различие между системой кремнезем—вода и другими водными растворами неорганических соединений заключается в том, что в случае кремнезема наблюдаются каталитические эффекты, оказывающие влияние на образование и разрыв силоксановых связей, тогда как, по-видимому, никакие подобные

явления не имеют места в процессах образования центров кристаллизации и роста молекулярных или ионных кристаллов, как, например, сахара или BaSO_4 . Благодаря присутствию в суспензии небольших количеств примесей в большинстве систем оказывается трудным избежать гетерогенного процесса образования зародышей. Но для кремнезема это не является характерным. Конечно, можно ввести в суспензионную систему частицы с высокоактивной поверхностью, например частицы тонкодисперсного оксида металла или же самого кремнезема, чтобы получить раствор мономера и предотвратить таким образом процесс самообразования зародышей. Однако без преднамеренного добавления такого коллоидного вещества пересыщенный раствор кремнезема будет подвергаться самопроизвольному гомогенному процессу образования центров конденсации, на который, по-видимому, не влияют небольшие количества посторонних примесей. Подобные гомогенные зародыши формируются в результате конденсации мономерной кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, если степень пересыщения достаточно высока.

Размеры гомогенных зародышей, очевидно, будут такими же, как и для ионных веществ. Последние, согласно Уолтону [104], содержат приблизительно 10—100 ионов. В случае кремнезема 10—100 SiO_2 -единиц соответствуют частицам, диаметр которых равен 1—2 нм. Нильсен [105] экспериментально обнаружил, что в случае соли BaSO_4 , имеющей энергию поверхности раздела 90 эрг/см², для образования зародышей требовалась степень пересыщения, равная 21,5. Если принять, что степень пересыщения определяется той же самой функциональной зависимостью от величины энергии поверхности раздела, что и в случае упомянутого уравнения, связывающего размер частиц и их растворимость, то $\lg R = kE$, где R — степень пересыщения. Тогда для BaSO_4 имеем $\lg 21,5 = k \cdot 90$ и, следовательно, $k = 0,0148$. Так как растворимость массивного аморфного кремнезема составляет 0,007 % и $E = 48$ эрг/см², то $\lg R = 0,0148 \cdot 48 = 0,71$ и $R = 5,12$. В таком случае критическая концентрация для образования зародышей кремнезема должна быть равной 5,12·0,007 %, или 0,0358 %.

Марш [32] проследил за исчезновением мономера при pH 8, когда относительно высокая концентрация гидроксил-ионов способствует быстрому протеканию процесса растворение—осаждение. Он заметил, что имел место индукционный период, как если бы происходило формирование зародышей. Такой период длился от 1 мин при концентрации мономера 0,0697 % до 1000 мин при 0,0359 %. Подобный факт, вероятно, указывает, что критическое значение степени пересыщения может быть порядка 5—10. Это согласуется с рассчитанной выше величиной R .

Даннинг и др. [106а, 106б] вывели уравнения, связывающие

скорость образования зародышей со степенью пересыщения и поверхностной энергией. Допуская, что процесс образования зародышей обнаруживается при скорости появления новых зародышей 100 см^{-3} , и принимая, что натяжение поверхности раздела равно 48 дин/см, а растворимость массивного аморфного кремнезема составляет 0,007 %, они рассчитали значение степени пересыщения ~ 7 и критическую концентрацию образования зародышей, соответственно равную 0,05 %. Последняя, по-видимому, представляется вполне разумной величиной [106в].

При проведении исследований, связанных с осаждением кремнезема из горячих геотермальных вод, были получены определенные данные по зародышеобразованию коллоидных частиц кремнезема в рассолах при pH 4,5—5,5 и 95°C [106г]. В этой работе убедительно показано, что для образования зародышей в растворе монокремневой кислоты необходим индукционный период, сильно зависящий от степени пересыщения. При подобных условиях на ранних стадиях полимеризации требуется достаточно продолжительное время, чтобы сформировались трехмерные полимерные частицы определенного типа, способные функционировать как зародыши. При степени пересыщения 2—3 время образования зародышей составляет от нескольких минут до нескольких часов.

На базе представлений об энергии поверхности раздела системы кремнезем—вода была развита теория зародышеобразования. Значение энергии поверхности раздела, равное приблизительно 45 эрг/см², находится в хорошем согласии со значениями, полученными из исследований растворимости (см. гл. 1). Фторид-ионы при содержании 0,001—0,01 % ускоряли процессы образования зародышей и роста частиц.

Рост частиц в кислом растворе

Поскольку рост частиц аморфного кремнезема включает в себя беспорядочно происходящую агрегацию тетраэдров SiO₄, то представляется интересным рассмотрение модели Одвея [107]. Согласно ей, мономер Si(OH)₄ будет конденсироваться на поверхности растущей сферы предпочтительно на тех местах, где поверхностный атом кремния несет лишь одну группу OH, т. е. на наиболее кислых и легко ионизируемых участках. Указанная модель определяет застройку частицы в форме сферы, свободной от пустот, до «степени полимеризации» 300. Как только образовались определенная концентрация и площадь поверхности зародышей, то оставшиеся в растворе мономерные и димерные кремневые кислоты будут преимущественно реагировать с этими зародышами вследствие большей кислотности и степени ионизации поверхности полимера. По мере понижения концентраций

мономера и димера олигомеры, которые находились в состоянии равновесной растворимости с мономером при более высоком его содержании, будут деполимеризоваться. При этом растворенный кремнезем добавляется к растущим зародышам.

Как будет показано на основании обсуждаемых ниже экспериментальных исследований, типичным общим ходом процесса полимеризации, по данным Вейца, Франка и Гиллера [108], является формирование высокополимера. Чтобы создать условия, способствующие полимеризации, начальную концентрацию мономера выбрали равной 0,4 % при pH 3. При этом наблюдаемые в системе изменения протекали относительно медленно. Олигомер состоял из довольно низкомолекулярных полимеров, которые деполимеризовались и реагировали с молибдатным реагентом, хотя скорость такой реакции и падала по мере увеличения среднего значения молекулярной массы. Концентрация олигомеров достигала максимального значения к тому моменту, когда примерно половина от всего количества мономера была уже полимеризована. В этой точке начинали формироваться коллоидные частицы с более высокой молекулярной массой за счет олигомеров, количество которых затем уменьшалось.

На ранних стадиях превращения кремнезема в частицы, когда понижается концентрация олигомеров, вполне вероятно, что, как только достигается определенная концентрация зародышей, количество последних не меняется в процессе их роста. При завершении расходования кремнезема за счет олигомеров частицы затем продолжают увеличиваться в размере за счет потребления меньших по величине частичек. Таким образом, общее число частиц понижается.

Подобные изменения в кислом растворе при 25°C могут прослеживаться только при условиях, когда раствор разбавлен настолько, что скорость процесса агрегации будет низкой, несмотря на отсутствие стабилизирующего заряда. Низкое значение pH также сводит к минимуму образование силоксановых связей при столкновениях частиц. Тем не менее и при низких pH агрегация неизбежно происходит, хотя в очень разбавленных растворах скорее образуется вязкая суспензия, а не гель. В любом случае вследствие низкого pH частицы не вырастают больше 2—3 нм в диаметре, поэтому минимальная концентрация, необходимая для гелеобразования, изменяется обратно пропорционально размеру частиц (см. гл. 4). Таким образом, образование геля будет происходить даже при концентрации ниже 1 % SiO₂.

В щелочном растворе при pH > 7 все эти ранние стадии полимеризации происходят очень быстро, и частицы непрерывно растут посредством «созревания по Оствальду» до тех пор, пока заряженные частицы остаются в виде золя.

Деполимеризация в кислом растворе

Изучение деполимеризации низкомолекулярных полимеров подтверждает тот факт, что степень конденсации в объеме трехмерных полимеров зависит от температуры, при которой они приготавлялись или до которой они нагревались. Еще более важна зависимость от рН среды, так как скорость внутренней конденсации в трехмерных полимерных единичных образованиях определяется концентрацией ионов OH^- . Даже в области рН 2—3 имеется заметное различие в скоростях конденсации, а при рН 8 скорость на много порядков больше. В итоге скорость, при которой полимерные единичные образования данного размера деполимеризуются в молибдатном реагенте, заметно ниже, когда полимер подвергается действию более высоких температур или при более высоких значениях рН.

Штаде и Викер [109] исследовали деполимеризацию поликремневой кислоты. Они приготовили раствор поликремневой кислоты с минимальным содержанием мономера путем растворения порошка $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_n$ в разбавленной кислоте при 0°C. Образцы раствора разбавляли затем в воде при рН 1,3—5,5 до содержания 0,0012 % SiO_2 , после чего проводили деполимеризацию до мономера при различных рН и температурах. Периодическим отбором образцов растворов и их анализом на содержание мономера с помощью молибдатного метода Александера [24a] устанавливали скорость деполимеризации. Одновременно также измеряли скорость, с которой остающийся в растворе полимер вступал в реакцию с молибдатом.

Экспериментальные данные изображены на рис. 3.18. Видно, что время уменьшения наполовину концентрации полимера в воде при содержании 0,0012 % SiO_2 максимально и соответственно скорость деполимеризации минимальна при $\text{рН} \sim 2.5$. Однако зависимость довольно сложная. Вероятно, это происходит из-за одновременного протекания двух различных реакций.

В том случае, когда поликремневая кислота образуется при низких рН и при 0°C, происходит формирование полимерных частиц. Однако внутренние SiOH -группы не все конденсируются полностью. Но когда подобный золь нагревается и/или рН поднимается выше 2, то происходит дальнейший процесс внутренней конденсации. Поэтому логично ожидать, что если золь разбавляется при 0°C, то происходит только деполимеризация. Однако при повышении температуры и увеличении рН происходят уже два процесса: деполимеризация или растворение частицы и конденсация в ее объеме с образованием еще большего числа силоксановых связей, которые в дальнейшем должны разорваться, образуя мономер, вступающий в реакцию с молибдено-

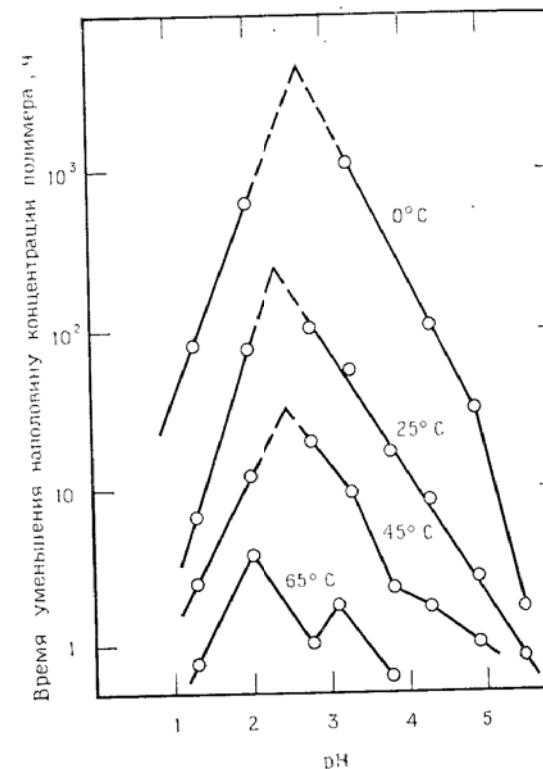


Рис. 3.18. Зависимость скорости деполимеризации кремнезема в растворе, содержащем 0,0012 % SiO_2 , в интервале температур 0—65 °C (по данным Штаде и Викера [109]).

вой кислотой. Таким образом, скорость реакции с молибденовой кислотой значительно понижается.

Доказательством такого поведения системы служит то, что константа скорости реакции для полимера, приготовленного и разбавленного при 0°C, составляла $0,046 \text{ мин}^{-1}$, тогда как при разбавлении полимера при 25°C значение константы через 5 мин падало до $0,03 \text{ мин}^{-1}$. Дополнительным доказательством может являться то, что, когда деполимеризация прослеживалась при 0°C, т. е. когда никаких внутренних изменений в полимере не происходит, а только идет процесс деполимеризации, скорость последнего в области рН 3—5 была строго пропорциональна концентрации ионов OH^- .

Образование геля путем агрегации

Как уже кратко описывалось при рассмотрении общей теории механизмов полимеризации и было показано на рис. 3.1, *a* в том случае, когда частицы кремнезема не заряжены, они свя-

зываются вместе в разветвленные цепочки с образованием в золе областей трехмерных полимерных сеток. Такие области микрогеля продолжают увеличиваться, потребляя кремнезем из золя, вплоть до тех пор, пока твердый микрогель не займет примерно половину всего объема. При этом вязкость становится очень большой, и золь достигает «точки геля».

Более детальное рассмотрение формирования геля будет представлено в следующей главе, посвященной гелям и порошкам кремнезема. Однако, чтобы понять роль процесса агрегации при полимеризации поликремневой кислоты, необходимо уже на данном этапе обсудить механизм, посредством которого молекулярная масса кремнезема возрастает в результате агрегации частиц или небольших полимерных образований сферической формы.

Зависимость молекулярной массы от размера цепочек кремнезема

Для системы кремневой кислоты формирование геля обычно описывается следующим образом. Конденсация мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ происходит путем образования силоксановых цепочек, которые затем разветвляются и образуют поперечные связи, что приводит в конечном итоге к формированию трехмерной молекулярной сетки. В качестве показателя скорости полимеризации поэтому часто используют измерение времени гелеобразования [90, 110–113].

Подобная силоксановая сетка геля может возникать при условиях, когда деполимеризация, вероятно, протекает в наименьшей степени, и поэтому процесс конденсации необратим, а силоксановые связи не могут гидролизоваться сразу же после их образования. Таким образом, мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$, приготовленный растворением безводного ортосиликата в безводной смеси метанол—соляная кислота или же гидролизом метилсиликата в метаноле с теоретическим количеством воды, будет медленно превращаться в гель. Вследствие нерастворимости кремнезема в системе (это является дополнительным подтверждением того, что силоксановые связи разрываются с трудом) силоксановые цепочки сконденсированного полимера не могут претерпевать перестройку, приводящую к образованию частиц. Даже если и формируются отдельные единичные образования чрезвычайно малых размеров, они не подвергаются процессу «созревания по Оствальду». При таких особых условиях, вероятно, полимеризация мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ может близко напоминать полимеризацию полифункционального органического мономера и подчиняться соответствующим теориям, которые были развиты в органической химии полимеров.

Однако превращение золей кремнезема, состоящих из относительно больших дискретных сферических частиц с известным одинаковым размером, в твердые однородные гели подтверждает, что большая часть (если не все) сеток силикагеля может восполняться скорее за счет дискретных частиц, чем за счет цепочек из индивидуальных SiO_4 -тетраэдров. Кроме того, становится все более очевидным, что самые ранние стадии процесса полимеризации монокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ включают и формирование циклических, а затем трехмерных поликлинических полимерных единичных образований, которые в действительности представляют собой очень небольшие частицы SiO_2 , несущие на поверхности группы SiOH .

К тому же исследование однородных тонкопористых силикагелей привело к заключению, что они имеют корпуксуллярную структуру. Так, Вейл [114] указывал, что в геле кремнезема частицы увеличиваются в размере, становятся более анизотропными и коагулируют за счет агрегации. Иначе говоря, в одном и том же объеме геля может уменьшаться число индивидуальных частиц при увеличении их размера. Сигнер и Эгли [115] также пришли к заключению, что скелет геля кремнезема не застраивался простыми цепочками, образованными связями $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$. Как показал Айлер [116], даже в случае гелей кремнезема, приготовленных из силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 3,25, имеется определенная вероятность того, что сетчатая структура геля первоначально составляется из единичных образований поликремневой кислоты с содержанием в каждом в среднем по 3–5 SiO_2 -единиц. Причем кремневая кислота, выделяемая с помощью кислоты из силиката, уже оказывается полимеризованной по крайней мере до отмеченной степени.

На основании проведенных исследований по термическому старению гелей кремнезема Шапиро и Кольгоф [117] согласились с авторами работы [118] в том, что структуру геля кремнезема лучше всего интерпретировать как состоящую из дискретных частиц. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей последние из указанных авторов оценили, что средний размер первичных частиц при допущении их сферической формы составлял в свежеприготовленном геле кремнезема 30–60 Å.

Механизм образования связей между частицами

Процесс превращения золя, состоящего из сферических частиц, в однородный гель, вмещающий в себя всю жидкую фазу золя, довольно сложен. Допускается, что при столкновении частиц может происходить их адгезия. Однако в случае частиц кремнезема есть основание полагать, что их сцепление происходит

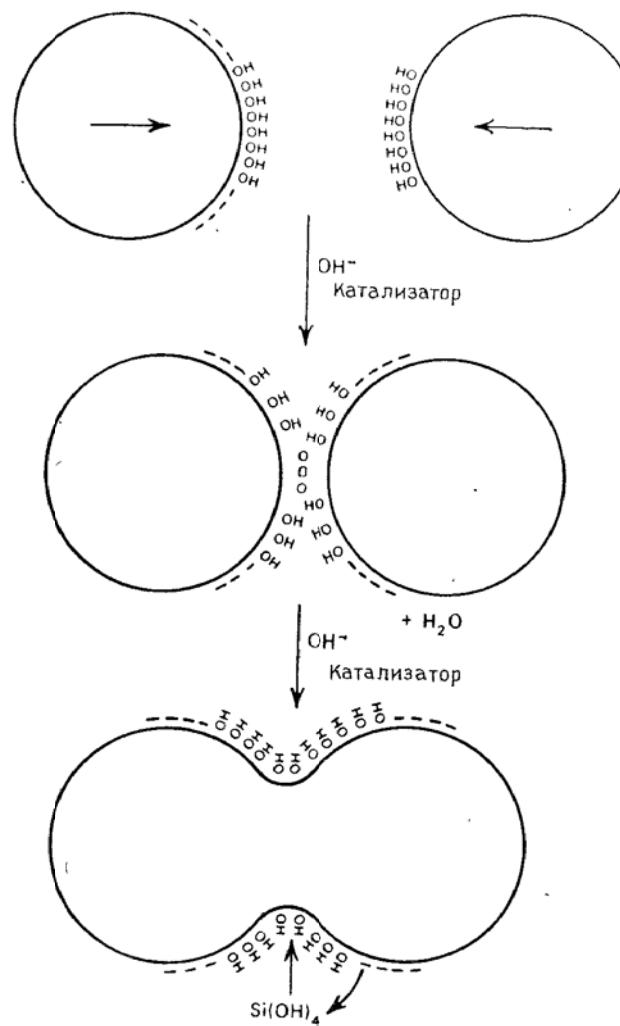


Рис. 3.19. Образование связей между частицами кремнезема.

При наличии незначительного отталкивания зарядов или в его отсутствие соударение частиц приводит к образованию силоксановых связей между ними. Формирование связей катализируется присутствием основания. После образования связей между частицами последние продолжают расти уже совместно.

дит через образование связей $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$. Одной из причин такого толкования является то, что одни и те же факторы способствуют как полимеризации мономерной кремневой кислоты и кремневых кислот с низкой молекулярной массой, так и превращению коллоидных кремнеземных частиц в гель. Так, золи, состоящие из вполне определенных сферических частиц, наиме-

нее быстро образуют гель при $\text{pH} \sim 2$, и этот процесс ускоряется при низких pH фторид-ионами.

Можно твердо сказать одно: когда частицы кремнезема сталкиваются друг с другом, то имеющиеся на их поверхности нейтральные группы $=\text{SiOH}$ и ионизированные группы $=\text{SiO}^-$ взаимно конденсируются с образованием связей $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$. Это осуществляется посредством того же самого механизма, что и при полимеризации кремнезема из разновидностей с низкими молекулярными массами. Однако присутствие растворимого кремнезема или мономера играет роль и при дальнейшем соединении этих частиц вместе. Действительно, возможно даже, что присутствие мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ в точке контакта соударяющихся частиц может стимулировать формирование первоначальной силоксановой связи.

Как отмечалось в гл. 1, растворимость кремнезема при отрицательных значениях радиуса кривизны будет *меньше*, чем растворимость массивного кремнезема. При соприкосновении двух сферических частиц кремнезема в точке контакта будет существовать бесконечно малый отрицательный радиус кривизны, и растворимость в ней будет равна нулю. Следовательно, мономерный кремнезем будет немедленно осаждаться около такой точки (рис. 3.19).

Образование цепочек и сеток из частиц кремнезема

Золь кремнезема, состоящий из частиц очень небольшого размера и содержащий только 1 % SiO_2 , в котором частицы занимают 0,5 % от полного объема суспензии, будет тем не менее затвердевать с образованием связанного геля, вмещающего в себя всю воду золя. Очевидно, это может произойти, если только частицы кремнезема имеют возможность связываться вместе в цепочки. Как будет показано ниже, подобные цепочки могут в своем развитии превращаться в палочки или «волокна». Не удивительно поэтому, что в прошлом возникали споры о строении гелей: состоят ли гели из частиц, имеют ли волокнистую структуру, или же, возможно, твердая структура гелей пронизывается связанными между собой порами, как в очень пористой губке, имеющей однородное распределение пор по размерам. Как это часто случается, каждая точка зрения в подобных научных спорах может быть фактически правильной, но только при определенных условиях. Все перечисленные типы структур могут развиваться в системе кремнезем—вода в зависимости от размера исходной частицы и условий формирования и старения системы.

Исследования тонкопористого силикагеля методом электронной микроскопии [119] продемонстрировали, что изучаемая

структура действительно состояла из нитевидной или волокнистой сетки, но каждая из нитей собиралась из составленных в цепочки сфер. Определенный адсорбционным методом объем пор мог коррелировать с наблюдаемыми размерами и расстояниями между цепочками из таких частиц при допущении, что цепочки имеют цилиндрическую форму, а поры представляют собой дополняющее скелет кремнезема пространство, застроенное сеткой из цилиндрических элементов.

Скотт, Хоки и Барби [120] высказали точку зрения, что структура геля, приготовленного из *разбавленного* гидрозоля, лучше описывается как «волокнистое вещество», чем как совокупность независимых частиц. Тот факт, что такой золь имел концентрацию всего лишь 1—3 % SiO_2 и приготавлялся в области pH 3—7 деионизацией силиката натрия, показывает, что частицы имели размер менее 3 нм и что они должны были скапливаться вместе в довольно длинные цепочечные сегменты между точками разветвления. Очевидно, такие частицы образовывали цепочки и срастались в палочки или волокна вплоть до тех пор, пока они еще сохраняли свои характерные особенности.

Ашер [121] первым объяснил агрегацию частиц кремнезема в цепочки на основе того, что одиночная частица должна предпочтительно соединяться с ближайшей парой частиц с образованием скорее линейной, чем треугольной, структуры, поскольку в первом случае ей требуется преодолеть силу отталкивания лишь одной частицы, принадлежащей данной паре. Рис [122] в дальнейшем проанализировал контурное распределение потенциальной энергии вокруг пары находящихся в контакте сферических частиц при различных условиях отталкивания и притяжения. Он показал, что в условиях сильного притяжения, когда, по-видимому, происходит быстрая коагуляция частиц, наблюдается образование компактных трехмерных агрегатов, но в условиях слабого притяжения формируются агрегаты в виде цепочек. В нейтральной среде в присутствии соли как коагулянта будет формироваться осадок частиц кремнезема; когда же соль присутствует в очень небольшом количестве или отсутствует вовсе, будут формироваться цепочечные структуры, приводящие к образованию геля.

Томас и Мак-Коркл [123] изучали взаимодействие связанных в пару двух сфер с приближающейся к ним третьей сферой. Оказалось, что при определенных условиях третья частица будет «флокулировать» или присоединяться к концу данной пары, а все последующие сферические частицы будут преимущественно присоединяться к концевым, а не к боковым сферам такой растущей цепочки. Применяя теорию Дерягина—Фервея—Овербека [124, 125], авторы выявили существование эквиэнергетического контура вокруг двух контактирующих сфер при допущении оп-

ределенных значений электрокинетического потенциала и концентрации электролита. Форма эквипотенциальных линий показывает, что одиночная частица, приближающаяся к паре или к короткой цепочке связанных частиц, будет иметь большую вероятность преодолеть барьер электростатических зарядов, если она приближается вдоль продольной оси цепи. Таким образом, частица будет присоединяться к концу цепочки.

Остается невыясненным вопрос, почему золи кремнезема все же образуют гели при pH 2, т. е. в изоэлектрической точке, когда заряд на поверхности частиц, по-видимому, равен нулю. Правда, в этой точке образование геля происходит наиболее медленно, но это можно приписать медленному процессу образования силоксановых связей между частицами при указанном pH. Тем не менее частицы кремнезема и при таком pH образуют цепочки внутри однородной структуры геля, причем эта структура не отличается в какой-либо мере от структуры, сформированной более быстро, например при pH 3—5. Кроме того, в данной изоэлектрической точке не было отмечено какого-то чрезвычайного торможения процесса гелеобразования.

Поскольку для образования связи $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ между двумя соударяющимися частицами требуется не только наличие группы SiOH на поверхности одной частицы, но также и существование ионизированной группы SiO^- на поверхности другой, то, по-видимому, некоторая ионизация частиц должна происходить даже и в изоэлектрической точке при pH 2. Но так как полный результирующий заряд системы равен нулю, то, следовательно, на поверхности необходимо также присутствие равного числа положительных зарядов того же вида, что и заряды, имеющиеся на поверхности при еще более низких pH. Однако число и тех и других заряженных мест, приходящееся на единицу площади поверхности кремнезема, должно быть чрезвычайно мало, а покрытие заряженными группами соответственно редким.

Если подобная картина имеет место в действительности, то можно предположить, каким образом эти редкие заряды могут распределяться на паре или на цепочке частиц. Если заряды имеют тенденцию располагаться на концах цепочек как на довольно далеко разделенных частиях пары в сопровождении соответствующих противоионов, то это позволило бы объяснить, почему рост цепей происходит на их концах.

Предложен и другой механизм, посредством которого агрегация частиц может приводить к образованию отчасти волокнистой структуры [126a]. В нем для объяснения формирования цепочек необходимо учитывать имеющие направленное действие ионные силы. Тем не менее моделирование флокуляции, выполненное с применением ЭВМ, для которого необходимо лишь допустить образование прочной связи в процессе произвольного

столкновения кремнеземных частиц и/или агрегатов, приводит к получению сильно разветвленных цепеобразных агрегатов. Они состоят не только из коротких цепочек, составленных из одиночных частиц, но также, как это показано на рис. 3.20, из областей в несколько частиц шириной, имеющих произвольное распределение. Такое моделирование, возможно, дает наиболее разумное объяснение того факта, что очень небольшие по раз-

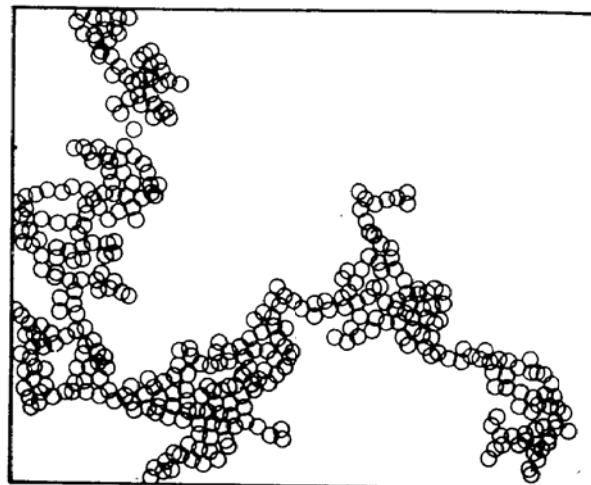


Рис. 3.20. Рассчитанная с помощью ЭВМ проекция цепеобразного агрегата, образованного в процессе произвольной агрегации незаряженных частиц, которые жестко сцепляются при взаимном столкновении (по данным [126а]).

меру незаряженные частицы поликремневой кислоты при pH 2 еще способны агрегировать с образованием подобной открытой сетки, охватывающей и приводящей к отверждению полностью весь объем раствора, хотя собственный объем частиц составляет менее 1 %. Но в то же время реальная система кремнезема отличается от смоделированной флокуляции по крайней мере тем, что при принятом низком pH к образованию прочной связи приводит только некоторая небольшая доля столкновений. Кроме того, на периферии данной растущей сетки (из частиц микрогеля) будут наблюдаться цепочечные ответвления, между которыми еще находятся неприсоединившиеся частицы. Последние присоединяются к сетке до тех пор, пока концентрация кремнезема внутри самого микрогеля окажется той же самой, что и концентрация в исходном золе, с точки зрения макроскопического рассмотрения.

Искрывающий обзор по моделированию коллоидных систем на ЭВМ был представлен Мидалии [126б].

Неполная коалесценция частиц кремнезема в цепочках

Важным этапом при формировании прочного геля является усиление связей между частицами сверх тех нескольких силоксановых мостиков, что образуются в точках контакта (см. рис. 3.19).

Когда в воде объединяются две частицы кремнезема, то они срастаются вместе, поскольку растворимость кремнезема в зазоре между частицами вблизи их точки контакта будет меньше, чем растворимость кремнезема на поверхности этих частиц. Следовательно, соединяющий частицы перешеек будет увеличиваться по диаметру до тех пор, пока указанные растворимости почти не сравняются. Конечно, еще не устанавливается истинное равновесие, так как равновесные условия будут достигнуты только тогда, когда две рассматриваемые частицы сливаются вначале в овальную, а затем в конце концов в одну большую частицу сферической формы.

Скорость, с которой происходит утолщение перешейка между двумя частицами, после достижения определенной точки становится очень низкой. Такая точка может быть оценена на основании следующих доводов.

Как было показано на рис. 1.8, растворимость S_n поверхности, имеющей отрицательный радиус кривизны, будет меньше растворимости плоской кремнеземной поверхности. В этой главе ниже будет показано, что при заданных условиях старения очень небольшие дискретные частицы самопроизвольно растут вплоть до достижения определенного размера, а затем их рост приостанавливается. Пусть этот размер частиц, подвергшихся старению, соответствует радиусу r_a при величине растворимости S_a . Если две частицы, имеющие одинаковый радиус R , вступают в контакт, как показано на рис. 3.21, то перешеек между частицами будет расти до значения радиуса r_1 .

При заданных условиях скорость роста перешейка станет очень медленной, когда эффективный отрицательный радиус кривизны r_n перешейка численно превысит некоторое определенное значение. Растворимость в области перешейка S_n будет меньше, чем S_i для плоской поверхности (когда радиус кривизны бесконечен), так как $S_n/S_i = \exp(K/r_n)$ и r_n имеет отрицательное значение.

На рис. 3.21 показано, что эффективный радиус r_n определяется как

$$\frac{2}{r_n} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (1)$$

где r_n — «эффективный радиус кривизны»; r_1 — максимальное значение положительного радиуса кривизны, r_2 — минимальное (отрицательное) значение радиуса кривизны.

Для треугольника ABC

$$(R + r_2)^2 = (r_2 + r_1)^2 + R^2$$

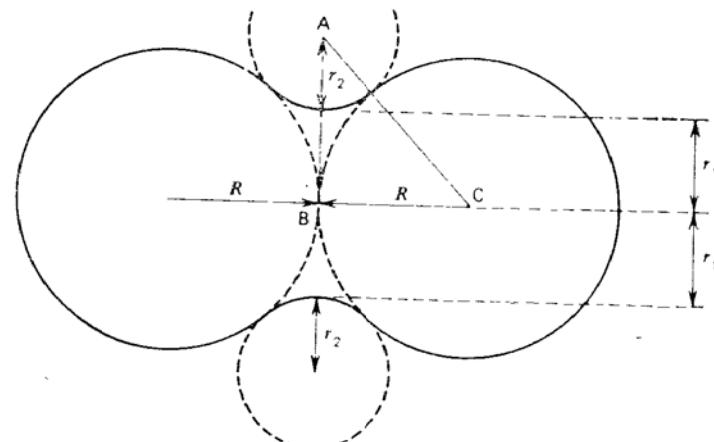


Рис. 3.21. Растворимость кремнезема в области перешейка между сферами при отрицательном радиусе кривизны оказывается меньшей, чем растворимость в других участках сфер. R — радиус сфер; r_1 — положительный радиус кривизны перешейка; r_2 — отрицательный радиус кривизны перешейка.

R — радиус сфер; r_1 — положительный радиус кривизны перешейка; r_2 — отрицательный радиус кривизны перешейка.

Получаем

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{r_1^2}{2(R - r_1)} \quad \text{и} \quad r_n = \frac{2r_1^2}{r_1^2 - 2R + 2r_1} \\ r_1 &= \frac{-r_n \pm [r_n^2 + 4Rr_n(r_n - 2)]^{0.5}}{(r_n - 2)} \end{aligned} \quad (2)$$

По-видимому, логично предположить, что если рост дискретных частиц становится замедленным, когда разность ($S_a - S_i$) достигает низкого значения, то при одинаковых условиях старения перешейк между двумя частицами будет расти так же медленно, когда разность ($S_i - S_n$) станет такой же малой. Таким образом,

$$S_a - S_i = S_i - S_n \quad (3)$$

Используя уравнение, которое связывает растворимость с диаметром частицы (см. ниже), получим

$$\lg(S_n/S_i) = K/2r_n$$

$$\lg(S_a/S_i) = K/2r_a$$

После исключения величины S_i :

$$10^{K/2r_n} + 10^{K/2r_a} = 2 \quad (4)$$

Следовательно, когда гель формируется при определенных условиях, то можно оценить степень коалесценции или рост перешейка, если известен размер, до которого при тех же самых условиях будут расти очень небольшие, отдельные (дискретные) частицы.

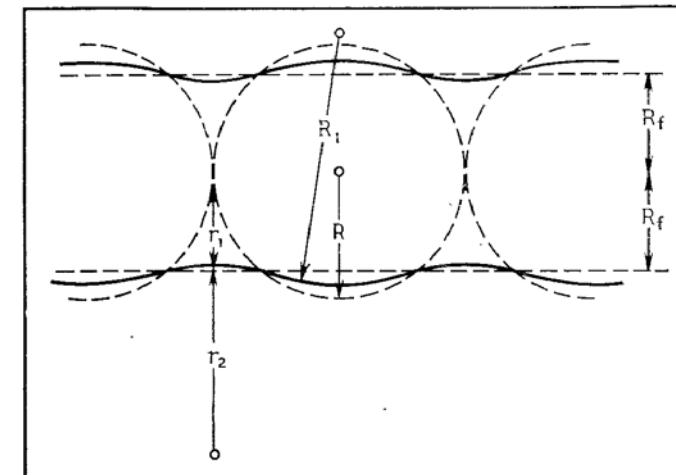


Рис. 3.22. Цепочка, состоящая из маленьких частиц, превращается по законам растворимости в волокно или в палочку.

R — исходный радиус сферических частиц до образования перешейка; R_1 — конечный радиус кривизны частиц после образования перешейка; r_1 — положительный радиус кривизны перешейка; r_2 — отрицательный радиус кривизны перешейка; R_f — радиус палочки, сформировавшейся в результате полного сглаживания цепочки ($R_f = 0.82 R$).

В качестве примера допустим, что при низком pH и 25°C частицы кремневой кислоты будут расти до $r_a = 2$ нм. Если такой подвергшийся старению золь затем превращается в гель, после чего снова подвергается старению при аналогичных условиях, то имеется возможность оценить размер радиуса перешейков r_1 следующим образом.

Применяя рассматриваемую ниже формулу при 25°C, когда $K = 0,918$ и $r_a = R = 2$ нм, и подставляя эти значения в уравнение (4), получаем

$$10^{0,918/2r_n} = 2 - 10^{0,918/4} = 0,304$$

откуда $r_n = -0,89$ нм и $r_1 = 0,84$ нм. Следовательно, диаметр перешейка, равный 1,68 нм, составляет 84 % от диаметра исходной частицы. Такие частицы коалесцируют в сильной степени.

С другой стороны, если образующие гель частицы с самого начала имеют большой размер, например $R = 10$ нм, то коалесценция, когда гель подвергается старению при тех же самых

условиях, происходит в гораздо меньшей степени. Значения радиусов r_a и r_n остаются без изменения, но радиус перешейка оказывается равным 2,2 нм. Таким образом, диаметр перешейка,

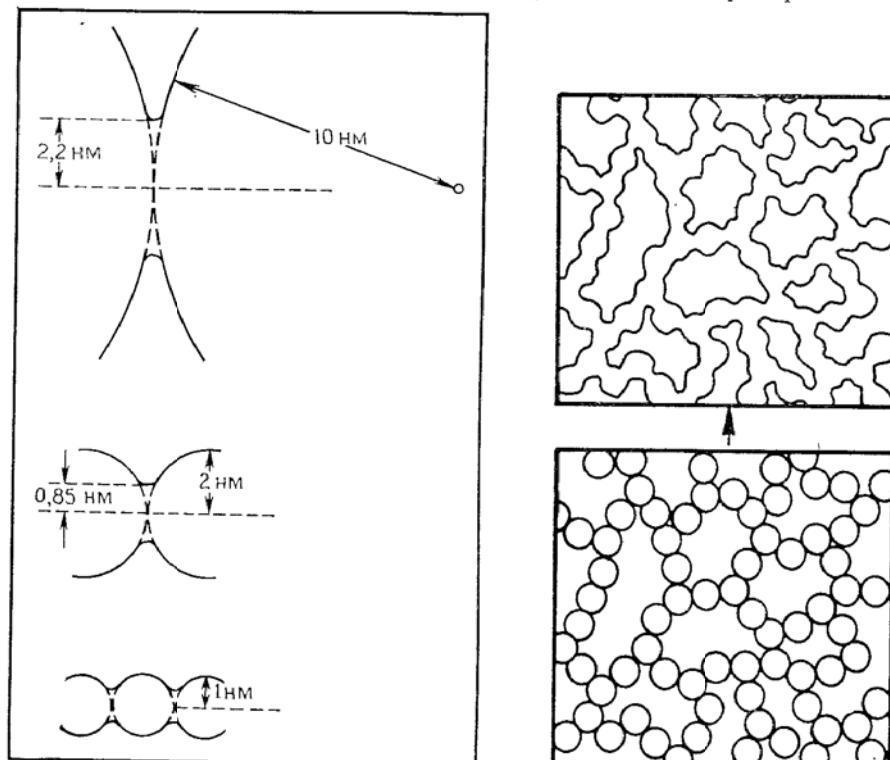


Рис. 3.23. Гели с одинаковой концентрацией кремнезема, но с разным размером частиц.

Частицам меньшего диаметра соответствует большие коалесценция и прочность формирования, и структура в данном случае становится более нитевидной.

Рис. 3.24. Изображение на плоскости перестройки сетки разбавленного геля в «волокна».

равный 4,4 нм, составляет около 22 % от диаметра исходной частицы, так что частицы значительно меньше срастаются вместе.

В геле, первоначально образованном из соединенных в цепочку дискретных частиц, процесс коалесценции будет аналогичным образом превращать специфическую цепочечную структуру в фибрillлярную сетку, особенно если размер частиц меньше 10 нм. Как показано на рис. 3.22, цепочка из сферических частиц (пунктирные линии) превращается в неровную палочку или волокно (сплошные линии). Если же размер частиц больше, как в случае, показанном на рис. 3.23, то при тех же

самых условиях старения, когда более мелкие частицы принимают форму волокна, наблюдается гораздо меньшая степень коалесценции.

На рис. 3.24 показан на плоскости переход такого геля, состоящего из частиц, в гель, имеющий фибрillлярную структуру и очень высокую величину удельной поверхности.

Хотя это никогда наглядно и не было показано, тем не менее растворимость свежеобразованного геля, полученного из очень небольших частиц, должна быть меньше растворимости самих частиц золя, из которых гель сформировался, несмотря на то что удельная поверхность понижается незначительно. Растворимость должна заметно уменьшаться и в процессе старения.

Формирование микрогеля и вязкость

Различие между образованием микрогеля и образованием осадка заключается в том, что концентрация частиц кремнезема в пространственной сетке микрогеля будет той же самой, что и в окружающем золе, но в флокулированных осадках или выпавших в осадок агрегатах концентрация частиц кремнезема намного выше, чем в окружающей жидкости. Показатель преломления в микрогеле оказывается таким же, как и в окружающем золе, так что микрогель нельзя наблюдать. Плотность микрогеля равна плотности золя, поэтому микрогель не отделяется центрифугированием. С другой стороны, в случае осадка и показатель преломления, и плотность превышают соответствующие значения окружающей жидкости, и, следовательно, осадок является видимым и отделяется центрифугированием. Эти различия представлены на рис. 3.25.

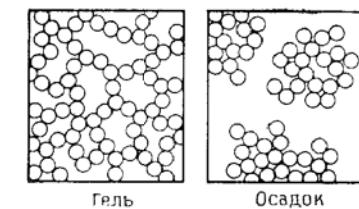


Рис. 3.25. Изображение на плоскости различных в структурах геля и осадка.

Как показано на рис. 3.26, начальный этап образования микрогеля представляет собой агрегацию отдельных частиц в короткие цепочки. По мере увеличения длины цепочки частицы начинают присоединяться не только к ее концам, но и сбоку. Так создается область, охватываемая разветвленными цепочками. Свободные частицы внутри этой области присоединяются к кремнеземной сетке, так что последняя вскоре захватывает все частицы, образуя «область микрогеля», называемую «фазой геля». Каждая отдельная область фазы геля увеличивается в размере за счет добавления частиц золя, распространяясь в область окружающей жидкости, вплоть до тех пор, пока фаза

геля не охватит почти весь объем. На этой стадии отдельные области срашиваются в непрерывную сетку связанных гелей.

Фаза геля невидима, и золь остается прозрачным. В пределах областей микрогеля показатель преломления фактически

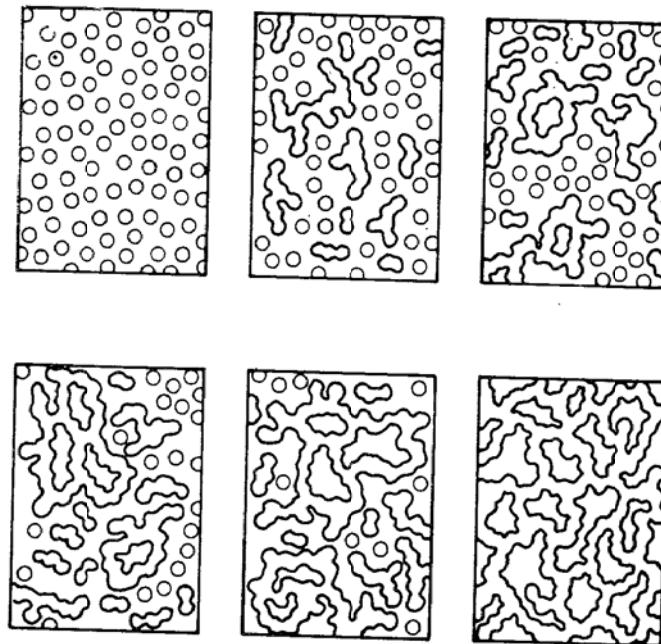


Рис. 3.26. Схема гелеобразования.

Процесс гелеобразования заключается в возрастании объемной доли золя, превращающегося в микрогель (области, очерченные плотными линиями), и повышении вязкости вплоть до полного отвердения системы. Протекающий в объеме процесс изображен на рисунке как двумерный.

тот же самый, что и в окружающей суспензии, содержащей частицы золя. Концентрация кремнезема остается без изменений; таким образом, нет никакого различия в плотности и, следовательно, фаза геля не отделяется.

Однако по мере развития фазы геля наблюдается увеличение вязкости. Такое повышение вначале невелико, но все-таки заметно. К тому же присутствие даже доли процента фазы геля может быть обнаружено по быстрому закупориванию фильтра, через который свободно проходил исходный золь, не содержащий микрогеля. Далее, когда золь промывается или концентрируется в процессе его циркуляции через ультрафильтр, то, даже если только 1 % коллоидных частиц превратился в микрогель, этого достаточно для быстрого забивания мембранны.

Выделение «фазы геля» или «микрогеля»

Предлагаемый метод настолько прост, что кажется удивительным, почему он не использовался ранее. Необходимо только разбавить, например в три раза, образец исследуемого золя, находящегося в процессе гелеобразования, но еще не достигшего точки геля. Последующее его центрифугирование со скоростью, которая лишь немного не достигает величины, необходимой для отделения одиночных частиц, позволяет выделить фазу геля. Действительно, так как микрогель не расширяется, то он сохраняет свою исходную плотность, тогда как еще не подвергшийся гелеобразованию золь разбавляется и, следовательно, его плотность понижается. Фаза геля, таким образом, легко отделяется в виде твердой лепешки. Содержание кремнезема в таком куске представляет собой измеряемую долю SiO_2 в микрогеле в момент разбавления системы.

При выполнении подобного эксперимента в качестве разбавителя лучше использовать воду с тем же самым pH и с такой же концентрацией солей (если они были), как и в исходном золе. Для того чтобы прекратить дальнейшее образование геля при центрифугировании, может возникнуть необходимость быстрого доведения pH образца золя перед разбавлением системы до 1,5—2,0 добавлением HCl или HNO₃. Это стабилизирует систему на время, достаточное для проведения эксперимента.

Действие электролитов и коагулянтов

Речь идет о гомогенных гелях, сформированных при равновесном отвердении золя. Подобные гели образуются ниже pH 6 независимо от того, присутствует или нет такая соль, как Na_2SO_4 , и выше pH 6, если концентрация соли не слишком высока. В горячем растворе с концентрацией соли выше 0,3 н. происходит скорее осаждение кремнезема, чем гелеобразование.

Коллоидные частицы соединяются в цепочки и далее в трехмерные сетки геля лишь в отсутствие факторов, вызывающих коагуляцию частиц или их объединение в агрегаты, которые содержат более высокую концентрацию кремнезема, чем исходный золь. Такие коагулянты, как катионы металлов (особенно многозарядные) или некоторые органические основания, в первую очередь полимеры в катионной форме, вызывают в основном процесс осаждения, а не гелеобразования.

Таким образом, если золь кремнезема содержит значительные количества солей и является нейтральным или щелочным, то из него не получится гомогенный гель. Вместо этого обычно появляется белый осадок, а в некоторых случаях образуется

белый непрозрачный гель благодаря частичному осаждению кремнезема перед процессом гелеобразования. Подобные воздействия наблюдаются и тогда, когда в системе присутствуют небольшие количества коагулянтов или веществ, вызывающих флокуляцию, например смешивающихся с водой органических жидкостей, полимеров или поверхностно-активных веществ.

Плотность и структура геля

Манегольд [127] рассматривал типы структур и упаковок, получающихся при регулярном расположении элементов сетки геля, когда изменяется «координационное число» частиц кремнезема, т. е. число частиц, связанных с данной частицей.

В наиболее плотно упакованных гелях каждая отдельная сферическая частица соприкасается с 12 окружающими ее сферами, и в этом случае доля объема, занимаемая сферами, S равна 0,745. В случае наиболее открытой регулярной структуры сетки геля, показанной на рис. 3.27, каждая сферическая частица связывается с тремя другими сферами (т. е. «координационное число» равно трем) и величина S составляет только 0,05.

Однако частицы также могут образовывать короткие цепочки, в которых «координационное число» равно двум. Таким образом, в любом ряду частиц, образующих сетку, «координационные числа» меняются как 3, 2, 2, 3, 2, 2 и т. д., причем доля объема S составляет 0,0083. Этот случай, показанный на рис. 3.28, должен соответствовать гелю, сформированному из золя с содержанием кремнезема 0,83 % SiO_2 по объему или 1,8 % по массе. Тем не менее в случае достаточно маленьких частиц золь кремнезема способен образовывать слабую, но непрерывную по всему объему сетку геля даже при содержании в золе 1 % SiO_2 и менее. Тогда «координационные числа»

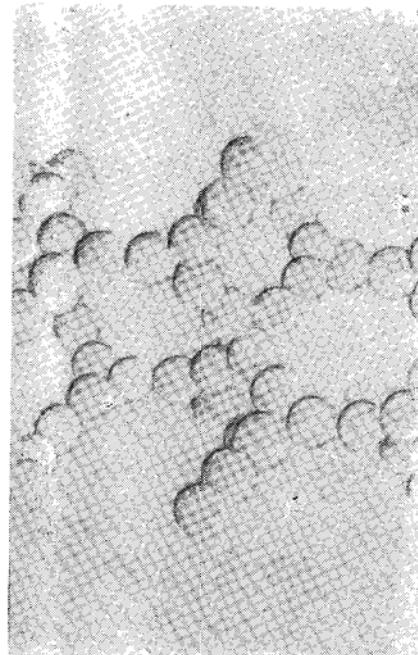


Рис. 3.27. Упаковка сферических частиц с «координационным числом» 3.
(По данным Айлера [89] с разрешения Cornell University Press.)

на рис. 3.28, должен соответствовать гелю, сформированному из золя с содержанием кремнезема 0,83 % SiO_2 по объему или 1,8 % по массе. Тем не менее в случае достаточно маленьких частиц золь кремнезема способен образовывать слабую, но непрерывную по всему объему сетку геля даже при содержании в золе 1 % SiO_2 и менее. Тогда «координационные числа»

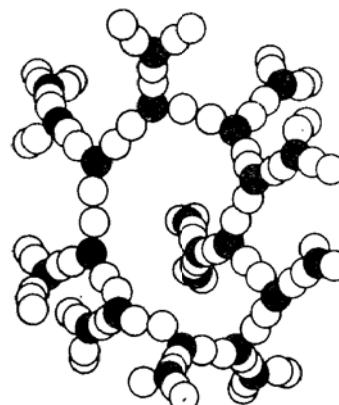


Рис. 3.28. Упаковка сферических частиц с «координационными числами» 3, 2, 2, 3. Каждая сфера, помеченная черным, связана тремя другими.

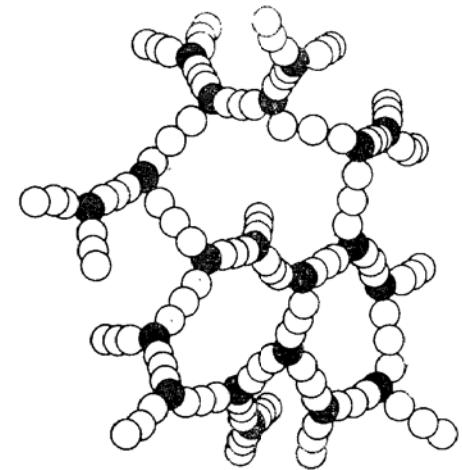


Рис. 3.29. Сетка геля, состоящая из частиц с «координационными числами» 3, 2, 2, 2, 3.

могут составлять ряд: 3, 2, 2, 2, 3 и т. д. Модель подобной очень открытой сетки со средним значением «координационного числа», соответствующим последнему случаю, показана на рис. 3.29.

Возрастание вязкости

Возникает вопрос, будут ли в отдельных областях золя, когда в системе уже присутствует микрогель, продолжать развиваться новые агрегаты, как и первоначально, в виде цепочек, состоящих из двух или трех частиц. Такие агрегаты не могли заметно повышать вязкость до тех пор, пока образующаяся сетка не захватывала воду во вновь сформировавшихся областях микрогеля. Оказавшиеся внутри сетки микрогеля частицы кремнезема независимо от того, одиночные ли это частицы или же короткие цепочки, вскоре присоединяются к сетке. Таким образом, в пределах каждой области микрогеля быстро достигается конечная структура геля.

При гелеобразовании вязкость возрастает пропорционально объему, занимаемому фазой геля. Примем, что различные области микрогеля имеют некоторый средний размер, который будет возрастать по мере того, как оставшиеся частицы золя присоединяются к периферии какой-либо области микрогелевых агрегатов. Как только значительная объемная доля золя превратилась в микрогель, свободные частицы — одиночные, сдвоенные или строенные — начинают добавляться к периферии каждой из областей микрогеля, вызывая увеличение их объема.

При этом все еще будет расходоваться кремнезем из жидкой среды, а его концентрация как в областях жидкости, так и в областях геля остается неизменной. Нам известно, что это действительно имеет место, поскольку в любой точке системы в процессе гелеобразования, как доказано увеличением вязкости, не наблюдается сильного помутнения, а фаза геля не может быть отделена центрифугированием, если только не разбавлять золь.

Объем фазы микрогеля можно оценить из величины вязкости системы, сделав допущение, что области микрогеля имеют сферическую форму и приблизительно однородны по размеру. Объемная доля фазы микрогеля (которая также является долей лишенного подвижности кремнезема в геле) может быть подсчитана на основании уравнения Муни [128а]

$$\ln n_r = -\frac{2,5C}{1-k_1C}$$

$$k_1 = 1,43;$$

n_r — отношение вязкости золя в процессе гелеобразования к вязкости золя до начала гелеобразования;

C — объемная доля присутствующего в системе микрогеля.

Для наглядности значения, полученные из этого уравнения, представлены на рис. 3.30 как зависимость величины $\lg(n_r - 1)$ от $\lg C$.

По мере того как объемная доля микрогеля приближается к 0,5, вязкость быстро возрастает, так как частицы микрогеля стремятся произвольным образом плотно упаковаться. Но поскольку области микрогеля, без сомнения, различаются по размерам, то, следовательно, меньшие фрагменты геля будут располагаться между большими и фактически затвердевание системы может не произойти до тех пор, пока объемная доля микрогеля, определяемая непосредственно, не станет больше значения 0,5.

Как упоминалось выше, после протекания начальной стадии скорости увеличения объема микрогеля может быть пропорциональна уже имеющемуся его количеству, причем рост каждой области геля обусловливается присоединением одиночных частиц или коротких цепочек. Последние благодаря броуновскому движению имеют достаточную кинетическую энергию, чтобы сталкиваться с областями микрогеля и присоединяться к ним. В таком случае

$$\frac{dC}{dt} = kC$$

где t — время и C — объем, занимаемый дисперсной фазой микрогеля. Следовательно,

$$\ln \frac{C}{C_0} = kt$$

где C_0 — количество микрогеля в момент времени $t = 0$.

Чтобы исследовать образование микрогеля, Айлер подвергал 15 %-ный золь кремнезема с размером частиц 6 нм деионизации до pH 5,55 и старению при 30°C. Образцы отбирали в различные моменты времени, разбавляли до 4 % SiO₂ и деионизировали до

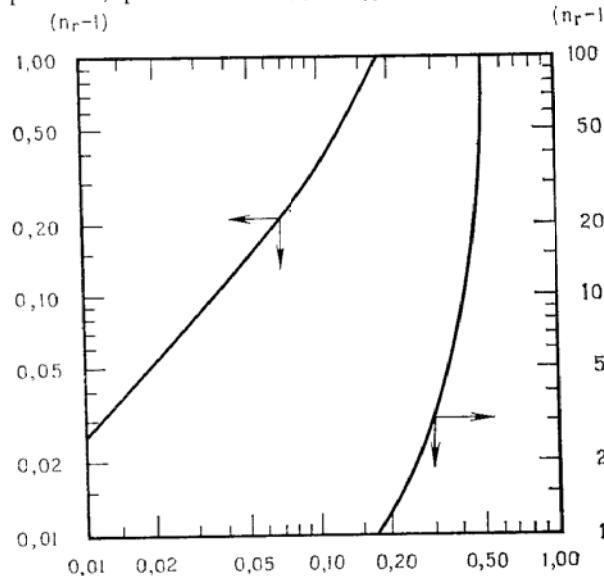


Рис. 3.30. Зависимость вязкости системы от объемной доли, занимаемой в суспензии однородными по размеру сферическими частицами, рассчитанная по уравнению Муни.

pH 3,5 (для того, чтобы оставить на частицах лишь небольшой заряд или вовсе удалить его). После этого определяли вязкость. Из полученных значений вязкости с помощью графика, представленного на рис. 3.30, подсчитывали объемную долю «дисперсной фазы» в 4 %-ном золе. Умножая затем полученные значения на коэффициент 15/4, получали объемную долю микрогеля в первоначальном золе перед его разбавлением:

Время, ч	Объемная фракция С в 4 %-ном золе	Объемная фракция в 15 %-ном золе
0	0,048	0,18
1	0,062	0,233
2,5	0,090	0,338
3,5	0,120	0,450
4,0	0,140	0,525
4,5	0,165	0,619
5,0	0,200	0,790
5,1	0,212	0,795
5,4	0,240	0,90

$k = 0,055$

Если построить графическую зависимость (рис. 3.31), то можно видеть, что выше приведенное уравнение остается справедливым вплоть до значения 0,50 объемной доли дисперсной фазы. Выше этой точки уравнения, связывающие вязкость с объемом дисперсной фазы, не выполняются. К тому же сетка геля становится настолько протяженной по всему объему, что при разбавлении и измерениях вязкости она необратимо нарушается.

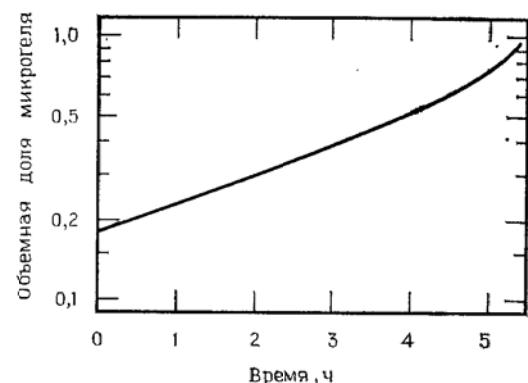


Рис. 3.31. Зависимость объемной доли «дисперсной фазы» или микрогеля от времени превращения золя в гель. (По неопубликованным данным Айлера.)

Золь с содержанием 15 % SiO_2 , размер частиц 6 нм, pH 5,55, температура 30°C.

Энергия активации процесса гелеобразования меняется в зависимости от pH следующим образом:

pH	ккал/моль
4,0	15,0
5,5	14,5
7,0	11,9

Кроме того, использование катиона гидрофобного основания $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ вместо Na^+OH^- при pH 5,5 понижает энергию активации примерно до 8,0 ккал/моль. При адсорбции такого катиона на кремнеземе между частицами кремнезема и гелем образуется гидрофобная связь, способная долго удерживать вместе кремнеземные поверхности после их столкновений и стимулировать образование силоксановой связи.

Образование больших частиц посредством коацервации

При концентрации кремнезема ниже 1 %, определенных значениях pH и низкой концентрации соли из первичных частиц формируются сферические агрегаты небольшого размера или

вторичные коллоидные частицы. В случае водного раствора такое формирование протекает с гораздо большей вероятностью при комнатной температуре, чем в горячем растворе. При нагревании рост первичных частиц приводит к снижению их числа в растворе, что уменьшает вероятность их агрегации.

Как сообщили Радчевский и Рихтер [128б], подобный механизм неизбежно приводит к образованию вторичных сферических частиц диаметром 200 нм. Исследовался раствор чистого золя кремнезема, приготовленный гидролизом SiCl_4 с последующим удалением HCl посредством электролиза. Очищенный прозрачный золь содержал около 0,5 % SiO_2 и имел pH 6,8. Другими авторами показано [128в], что однородные пористые сферические частицы кремнезема диаметром до 1 мкм формируются подобным образом посредством агрегации первичных частиц размером менее 5 нм, полученных предварительно гидролизом этилсиликата в смеси вода—спирт—аммиак.

Полимеризация при $\text{pH} > 7$

В предыдущем разделе подробно описывались стадии полимеризации кремнезема при низких pH, начиная с образования зародышей, которые затем увеличиваются в размере до 2—3 нм. После этого такие частицы агрегируют в цепочки, формируя полимеры с высокой молекулярной массой. Однако поведение системы выше pH 6—7 совершенно другое. В этом случае наблюдается гораздо более высокая ионизация полимерных новидностей, так что полимеризация мономера в подобной системе и понижение его концентрации при 25°C происходят очень быстро, возможно даже за несколько минут. В то же самое время частицы кремнезема быстро вырастают до определенного размера, зависящего в первую очередь от температуры. Но никакой агрегации или соединения частиц вместе в цепочки не происходит, поскольку частицы являются заряженными и взаимно отталкиваются.

Это справедливо при низкой концентрации электролита в том случае, когда кремневая кислота приготовляется гидролизом сложного эфира или когда из силикатного раствора удаляются катионы натрия или калия, для получения pH в интервале 6—10.

Для использования в промышленности, как будет более подробно рассмотрено в гл. 4, частицы кремнезема подходящих размеров могут быть приготовлены и сконцентрированы только при $\text{pH} > 7$.

Самопроизвольный рост частиц

Почти все начальные стадии полимеризации мономера до получения олигомеров и трехмерных частиц диаметром 1—2 нм при $\text{pH} > 7$ протекают в течение всего лишь нескольких минут. После этого происходит только увеличение размера частиц кремнезема и сокращение их числа. В то же самое время по мере

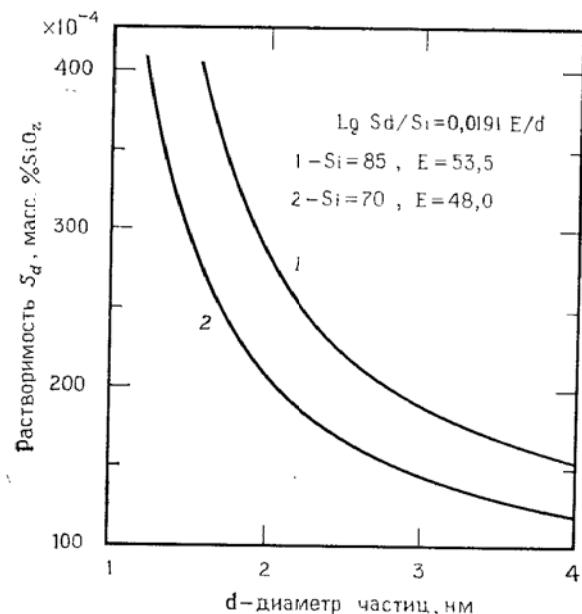


Рис. 3.32. Зависимость растворимости в воде аморфного кремнезема от размера частиц при 25°C (по неопубликованным данным Айлера).
1 — частицы предварительно нагревались до 80—100°C; 2 — частицы получены при 25°C и не нагревались впоследствии.

увеличения среднего диаметра частиц концентрация мономера, находящегося в равновесии с такими частицами, понижается.

При низких относительных скоростях агрегации увеличение размеров частиц кремнезема и уменьшение их числа осуществляется благодаря процессу «созревания по Оствальду», причем это выражение обычно относится к крупнозернистым кристаллическим осадкам, таким, например, как BaSO_4 . Как было описано в гл. 1, небольшие частицы в первую очередь размером меньше 5 нм, гораздо более растворимы, чем более крупные. По имеющимся данным, частицы SiO_2 , сформированные при 25°C и не подвергавшиеся впоследствии нагреванию, имеют растворимость, представленную на рис. 3.32 (кривая 2), тогда как

растворимость частиц, полученных при 80—100°C, по-видимому, следует ходу кривой 1.

Скорость роста частиц зависит от их распределения по размерам, поскольку рост происходит в результате растворения меньших по размеру более растворимых частиц и осаждения кремнезема на более крупных. В общем случае распределение частиц по размерам неизвестно, но если допустить, что оно гауссово, то средний размер частиц при данной температуре будет увеличиваться вплоть до такой величины, когда различия в растворимостях оставшихся частиц, меньших по размеру и больших, становятся незначительными. Окончательный размер зависит от температуры.

Сугимото [128] выполнил математическое исследование кинетики «созревания по Оствальду». Он вывел уравнения для изменений распределения частиц по размерам во времени. Айлер нашел, что размер, до которого растут частицы при определенном отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, не зависит от концентрации кремнезема. Раствор кремневой кислоты (3,7% SiO_2) приготавливали пропусканием кремневой кислоты через ионообменную смолу в H^+ -форме, причем отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равное 190 : 1, регулировали за счет добавления NaOH , раствор затем концентрировали в вакууме при 35°C до 7,7% SiO_2 . Образцы раствора разбавляли до более низких концентраций кремнезема и нагревали при 100°C в течение 48 ч, после чего титрованием определяли размеры частиц:

% SiO_2	рН		Диаметр частиц, нм
	начальное	конечное	
7,75	8,59	9,9	13,5
3,0	8,91	9,9	13,4
1,0	9,26	9,66	12,5
0,3	9,63	9,25	13,1

Как показано на кривой 1 (рис. 3.33), в данном золе при определенной температуре размер частиц, по-видимому, асимптотически приближается к конечному значению, которое зависит от температуры. Можно предположить, что рост частиц продолжался бы в течение длительного периода времени, до тех пор пока величина удельной поверхности не снизилась бы до нуля. Однако этого на самом деле не происходит. Так, золы с частицами размером 15 нм сохранялись при обычной температуре и при pH 9—10 в течение более чем 20 лет, при этом отмечалось лишь небольшое увеличение размеров частиц. Теоретически если все частицы были бы в точности одинакового размера, то никакого их роста не происходило бы. В действительности же некоторые частицы отличаются от других по крайней мере в три раза.

Экспериментально было показано, что золи кремневой кислоты, стабилизированные щелочью, полимеризуются в течение нескольких месяцев при 30°C до тех пор, пока величина удельной поверхности медленно не понизится приблизительно до 500 м²/г, что соответствует размерам частиц до 5 нм. После этого наблюдаются лишь небольшие изменения. При 90°C ча-

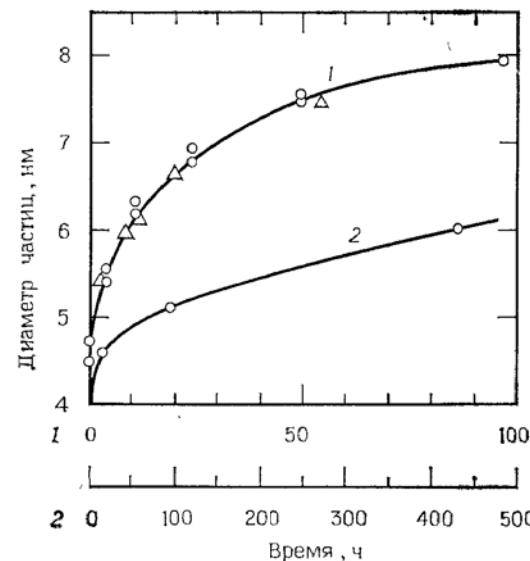


Рис. 3.33. Рост частиц кремнезема при pH 8,5 (по неопубликованным данным Айлера).

Концентрация SiO₂ 3 %, отношение SiO₂:Na₂O = 102. 1 — при 90 °C; 2 — при 50 °C.

стицы вырастают в течение нескольких дней примерно до 7—8 нм, после чего их самопроизвольный рост очень замедляется.

В таблицу 3.5 включены данные, полученные Александром и Мак Вортером [129] и Броджем и Айлером [130]. Рост частиц был исследован в течение относительно продолжительного нагревания при высоких температурах и давлениях выше атмосферного. Последние из указанных авторов обнаружили, что при нагревании золей, стабилизированных щелочью, выше 300°C вместо образования стабильных коллоидов получались кристаллы кварца. Рул [131] нашел, что если золь, состоящий из частиц диаметром 8—15 нм, вначале тщательно депонизировать и затем подвергнуть обработке в автоклаве при 300—350°C при установленном давлении, то, для того чтобы вызвать превращение золя в кварц, недостаточно присутствия только щелочи. Однако следы ионов натрия и гидроксил-ионов, окклюдированных в исходных частицах, выделяются в процессе роста

Таблица 3.5

Рост частиц кремнезема при нагревании 4 %-ного золя кремневой кислоты при pH 8—10

Молярное отношение SiO ₂ :Na ₂ O	Время	Температура, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Приблизительный диаметр частиц, нм
100	1 ч	80	600	5
64	6 ч	85	510	6
100	5 ч	95	420	7
78	6 ч	98	406	7
80	30 мин	100	350	8
85	3 ч	160	200	15
85	3,25 мин	270	200	15
85	0,9 мин	250	225	15
90	3,1 мин	200	271	10
85	10 мин	200	228	12
85	10 мин	295	78	36
85	30 мин	295	—	64
Очень большое ^a	3 ч	340	—	88
Очень большое ^a	6 ч	340	—	105
Очень большое ^a	3 ч	350	20	150

^a Присутствие следов ионов натрия, остающихся в исходных частицах кремнезема после депонизации золя, но перед автоклавной обработкой, приводит к конечному значению pH ~ 8.

частиц в количествах достаточных, чтобы повысить pH и стабилизировать золь. Этим методом были получены частицы размерами 88—150 нм. Такие суспензии могли быть сконцентрированы до стабилизированного золя с содержанием более 60 масс. % SiO₂. Было отмечено [130], что если исходный золь состоит из дискретных частиц, то частицы и продолжают расти как дискретные сферы, но если частицы в исходном состоянии объединены в агрегаты или исходной является структура геля, то в конечном состоянии частицы золя будут неправильной формы, поскольку они образуются посредством уплотнения нерегулярных агрегатов.

В области pH 8—10 скорость роста частиц не пропорциональна концентрации гидроксил-ионов OH⁻, влияние которых незначительно. Поскольку поверхность кремнезема обладает слабым буферным действием, то по мере роста частиц и понижения величины удельной поверхности наблюдается повышение pH. На рис. 3.34 представлены данные для золя, начальный размер частиц которого составлял 3,5 нм. Золь приготовлялся депонизацией раствора силиката натрия, причем устанавливались различные отношения SiO₂:Na₂O. При поддержании по-

стоянной температуры 50 или 90°C частицы, полученные предварительно при 25°C, росли, начиная с размера 3,6 нм, в течение первых 5 ч очень быстро. В течение 100 ч при 50°C частицы вырастали приблизительно до 5 нм, а при 90°C — до 7—8 нм.

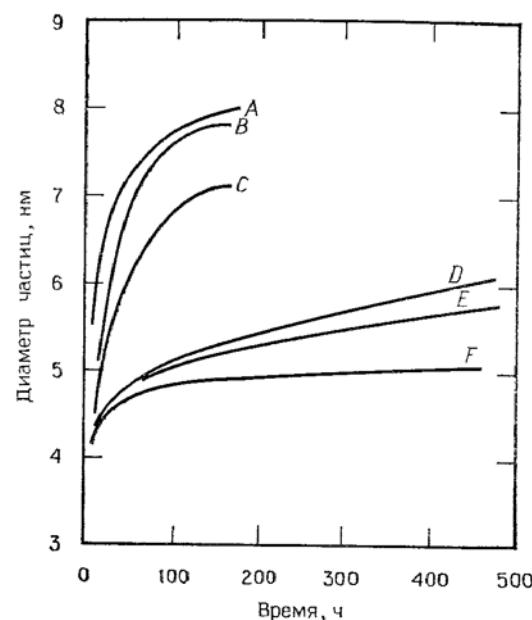


Рис. 3.34. Скорость роста частиц кремнезема при 50 и 90°C и при различных pH:

Кривая	Температура, °C	SiO ₂ : Na ₂ O	pH
A	90	97	8,8—9,7
B	90	186	7,9—9,7
C	80	470	7,1—8,1
D	50	97	8,8—9,0
E	50	186	7,9—8,4
F	50	470	7,1—7,5

После этого дальнейший их рост при pH 7—8 был очень замедлен. Но при большем содержании щелочи, что позволяло получать pH 8—10, рост частиц продолжался несколько дольше.

Конечные размеры частиц в зависимости от температуры

Вполне очевидно, что скорость роста частиц при данной температуре становится очень медленной, когда мало различие растворимостей между наименьшими и наибольшими по размеру частицами системы.

Так, например, при 90°C растворимость массивного образца кремнезема составляет около 0,035 %, а размер частиц, выше которого рост их становится медленным, равен примерно 8 нм. Если мы принимаем, что рост частиц происходит до тех пор, пока все частицы не будут иметь размер в пределах 7,2—8,8 нм, с отклонением $\pm 10\%$, то тогда, используя выражение $10^{1,03/D}$, получаем, что область растворимости находится между $1,39 \times 0,035\%$ и $1,31 \cdot 0,035\%$ или же между 0,0487—0,0459 %, причем разность этих значений растворимости составляет 0,0028 %.

При 30°C растворимость массивного образца кремнезема равна 0,007 % (SiO₂ приготовлялся при 85°C), а рост частиц становится медленным при их диаметре 3,5 нм. Аналогичные расчеты с учетом выражения $10^{0,92/D}$ дают для $\pm 10\%$ -ного разброса в величинах размеров частиц область растворимостей 0,0137—0,0121 % при разности этих значений 0,0016 %.

Следовательно, становится ясным, что начальное распределение частиц по размерам около среднего значения для исходного золя будет оказывать заметное влияние на конечный размер частиц, получаемых в процессе старения золя при более высокой температуре. Агрегация частиц может происходить в том случае, когда 2—4 %-ный золь кремневой кислоты приготавливается при значении pH 2—4 и затем подщелачивается. Пожалуй, что при таком низком pH и при его изменении вплоть до 5 образуются коллоидные агрегаты или микрогель, если только подобная процедура не выполняется быстро. Эти агрегаты могут затем вести себя как частицы больших размеров или как зародыши. Конечный размер частиц для такого золя, подвергавшегося действию термического старения, оказывается большим.

Для количественного изучения процесса самопроизвольного роста частиц необходимо иметь данные по распределению частиц с диаметрами 3—15 нм в стабилизированных щелочью золях. В конечном счете такие данные могут быть получены стабилизированием золей при pH 2, разбавлением их приблизительно до концентрации 1 % и измерением распределения по размерам посредством ультрацентрифугирования или жидкостной хроматографии.

Вязкость золей до начала агрегации

Хотя этот вопрос и представляется второстепенным с точки зрения поведения кремнезема, тем не менее необходимо рассмотреть и интерпретировать данные по вязкости системы на ранних стадиях полимеризации.

Когда при низких значениях pH кремнезем вначале полимеризуется до очень небольших дискретных частиц, то в этом случае повышение вязкости становится заметным, поскольку с по-

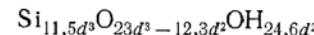
верхностью частиц связывается достаточно много воды. Может показаться удивительным, что на следующем этапе, несмотря на увеличение размера частиц в процессе полимеризации, вязкость тем не менее *понижается*. Затем она возрастает снова, когда частицы начинают агрегировать. Такую начальную величину вязкости золя, состоящего из дискретных частиц, следует принимать во внимание при оценке развития фазы геля, которая уже обсуждалась выше.

Вязкость золей из очень малых частиц при низких pH

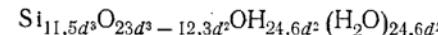
На той стадии, когда большая часть мономера уже превратилась в частицы, но последние еще не начали агрегировать, можно подсчитать вязкость золя из объемной доли дисперсной фазы. Такая фаза представляет собой кремнеземные частицы с водой, удерживаемой на их поверхности водородной связью.

Как показано Дальтоном и Айлером [132], на поверхности кремнезема имеется монослой молекул воды, связанной водородной связью с группами SiOH поверхности. В отношении вязкости такой слой ведет себя подобно дисперсной фазе.

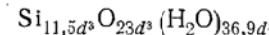
На основании формулы, описывающей состав частицы (гл. 1), для частицы диаметром d (нм) имеем



где OH — присутствующие на поверхности частицы силанольные группы. Каждой OH-группе соответствует одна молекула H_2O , удержанная водородной связью, так что с позиции вязкости состав частицы кремнезема дисперсной фазы определяется как



где d — диаметр, эквивалентный безводной частице SiO_2 . Более просто эта формула записывается как



Это соотношение позволяет оценить:

молекулярную массу, эквивалентную безводной форме кремнезема $(\text{SiO}_2)_x = 690 d^3$;

отношение масс $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 (664,2d^2 : 690d^3 = 0,963d^{-1})$;

объем дисперсной фазы, отнесенный к грамму $\text{SiO}_2 (0,45 + 0,93d^{-1})$.

Объемную долю дисперсной фазы можно подсчитать, если известно содержание кремнезема в золе и размер частиц. Например, в 1 мл золя с содержанием 2 % SiO_2 и размером частиц 1,5 нм имеется 0,022 мл дисперсной фазы. Из уравнения Муни (рис. 3.30) получаем, что значение $(n_r - 1)$ составляет 0,055.

Типичные значения вязкости, полученные расчетным путем, показаны на рис. 3.35. Видно, что существует интервал значений, в котором при различных концентрациях кремнезема на вязкость золя при pH 1,5—3 может оказывать влияние размер частиц.

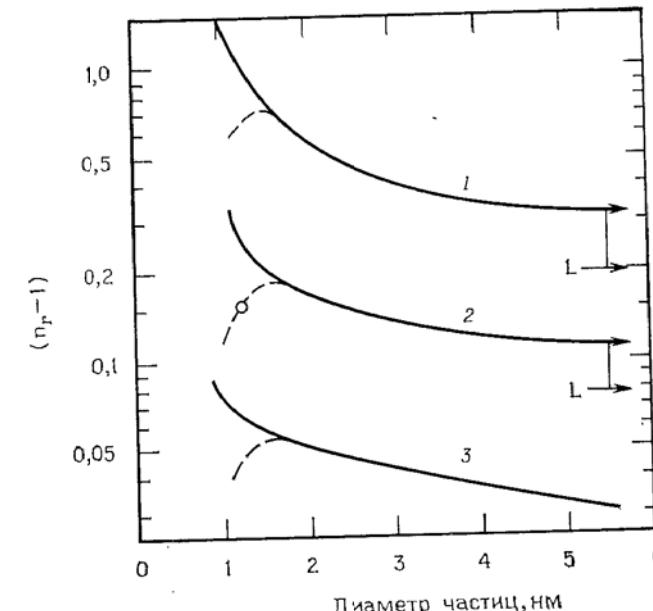


Рис. 3.35. Рассчитанная зависимость вязкости золя, состоящего из очень малых дискретных частиц, от их размера.
 n_r — относительная вязкость; 1 — золь с концентрацией 15 г $\text{SiO}_2/100$ мл; 2 — 6,34 г $\text{SiO}_2/100$ мл; 3 — 2,0 г $\text{SiO}_2/100$ мл; L — предельное значение для частиц большого размера (см. текст).

Очевидно, что мономер в воде при его содержании в несколько процентов не должен давать вклада в величину вязкости, большего, например, чем относительно большая по размеру молекула глицерина. Вероятно, что ниже определенного размера, скорее всего в пределах 1—1,5 нм, полимерные образования ведут себя не как частицы, а скорее как олигомеры. Так, Айлер [116] обнаружил, что вязкость раствора поликремневой кислоты, полученного из силиката натрия с отношением 3,25, при содержании 6,34 % SiO_2 и при pH 1,7 составляла 1,11 относительно раствора сульфата натрия. Вязкость возрастила до 1,15 по мере того, как степень полимеризации (определенная криоскопическим методом) повышалась от 4 до 23, причем последнее значение соответствовало частицам безводного SiO_2 размером 1,25 нм. Как видно из рис. 3.35 (кривая 2), при содержании SiO_2 6,34 г/100 мл золя рассчитанные значения (сплошные

ная линия) для частиц размером 1,25 нм значительно выше, чем экспериментально наблюдаемое значение (кружок на пунктире). Это показывает, что частицы меньше 2 нм не оказывают такого сильного воздействия на вязкость, как большие по размеру. В том случае, когда размер превышает 2 нм, вклад малых частиц в величину вязкости становится значительно заметнее, чем больших по размеру.

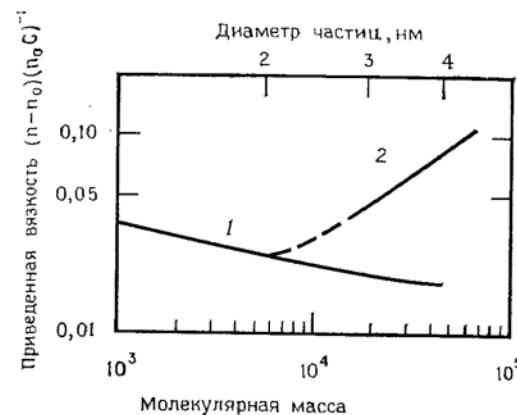


Рис. 3.36. Зависимость приведенной величины вязкости золя поликремневой кислоты от молекулярной массы в процессе роста частиц и их агрегации (по данным Аккера [133а]).

1 — одиночные частицы; 2 — агрегаты; молекулярная масса выражена в а. е. м.

Если бы удалось выполнить тщательные исследования вязкости на начальных этапах полимеризации при низких pH и при концентрациях, когда еще происходит рост частиц, но не началась агрегация, то подобное состояние системы может быть представлено данными, показанными на рис. 3.36 зависимостью в логарифмическом масштабе приведенной величины вязкости от молекулярной массы кремнезема, т. е. уравнением Стодинжера в графической форме. Кривая 1 показывает рассчитанные значения вязкости в случае дискретных частиц небольшого размера. Кривая 2 представляет экспериментально полученные Аккером [133а] значения вязкости для агрегатов частиц. Как показано на рисунке пунктиром, должна существовать и переходная область.

Чтобы подсчитать объемную долю микрогеля в ходе превращения золя в гель, необходимо учитывать отношение вязкости в момент измерения к вязкости золя до начала гелеобразования, а не к вязкости только лишь водной среды. Аккер [133а] представил именно такие данные для золя кремневой кислоты, приготовленного нейтрализацией раствора силиката натрия с от-

ношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,25$ при $\text{pH} = 1,5$. Золь содержал 15 % SiO_2 и превращался в гель в течение 110 мин. Начальная вязкость составляла 5,4 сП. Таким образом, относительная вязкость в любой момент времени представляет собой отношение вязкости в момент времени t к вязкости в момент времени $t = 0$. Чтобы подсчитать объемную долю дисперсной фазы (микрогеля) C ,

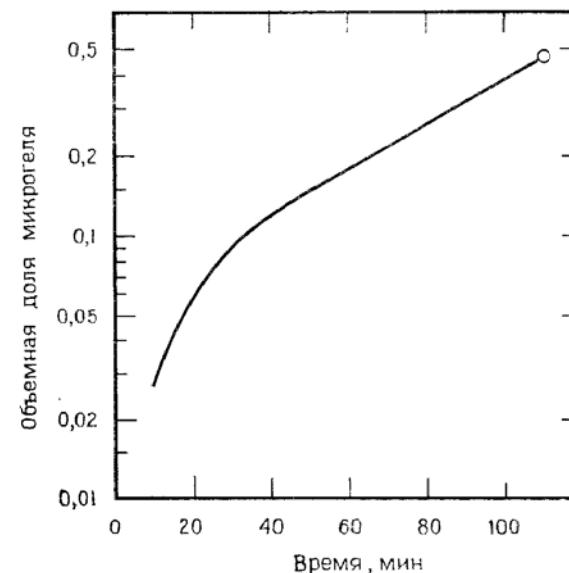


Рис. 3.37. Зависимость объемной доли микрогеля от длительности старения золя в процессе гелеобразования. (Рассчитана по данным Аккера [133а].)

можно использовать уравнение Муни для этих относительных значений η_t/η_0 . Такая интерпретация данных Аккера показана на рис. 3.37.

Следует отметить, что, по данным Аккера, примерно через 30 мин после начала эксперимента, когда молекулярная масса, определенная методом рассеяния света, составляла 14 000, наблюдалось линейное соотношение между $\lg C$ и t для 15 %-ного золя, состоящего из дискретных частиц размером 6 нм (рис. 3.31). Это показывает, что частицы или небольшие агрегаты кремнезема добавляются к большим растущим агрегатам в соответствии с реакцией первого порядка. Аналогичное предположение о том, что разновидности с большими молекулярными массами связываются с разновидностями кремнезема, имеющими меньшую молекулярную массу, было высказано и Аккером. Но на основании измерения величины вязкости он допускал лишь линейный ход полимеризации. Однако, как было

показано выше, изменение вязкости может в одинаковой мере хорошо объясняться как на основании процесса роста областей микрогеля, так и на основании процесса затвердевания системы до состояния непрерывной сетки геля, когда объемная доля микрогеля при этих частных условиях достигала значения 0,5.

Понижение вязкости при превращении микрогеля в золь

Микрогель, формирующийся из чрезвычайно малых частиц при низкой концентрации кремнезема и низких pH, может диспергировать и образовывать золь, если pH возрастает выше семи. Это происходит только в том случае, когда концентрация соли в системе не превышает 0,2—0,3 н.—критическое значение концентрации коагуляции. В противном случае растущие частицы остаются в агрегированном состоянии и в дальнейшем выпадают в виде осадка.

При возрастании pH происходит рост частиц, по мере того как растворяются цепочечные сегменты, а кремнезем осаждается вблизи точек ответвления. В конце концов при этом образуются отдельные частицы неправильной формы. Одновременно величина удельной поверхности такого кремнезема значительно уменьшается.

Пфлегер и Каутский [133б] наблюдали подобное явление в процессе старения золей кремневой кислоты, когда при приближении к точке гелеобразования при низких pH золи проявляли высокую вязкость. При pH 8—9 вязкость уменьшалась по мере того, как золь подвергался старению в течение месяца при комнатной температуре. Сформированные таким способом частицы при обычной температуре не были полностью сконденсированы в объеме, поскольку оставались достаточно пористыми, способными еще к обмену ионов H⁺ на ионы CuOH⁺. Как показано ниже в гл. 4, для приготовления золей существует промышленный процесс, в котором из геля, полученного из кислоты и силиката натрия, вымываются соли при низких pH, а затем такой гель подвергается автоклавной обработке при pH 8—10.

Термические эффекты

Энергия активации

В связи с тем что в системе одновременно протекают различные по своему характеру полимеризационные процессы, в общем случае не представляется возможным связать температурный коэффициент с какой-либо специфической реакцией.

Флеминг [134] наблюдал различия в величинах температурных коэффициентов в зависимости от того, был ли раствор кислым или слабощелочным. Это было подтверждено другими авторами [135—138], которые нашли, что температурные коэффициенты имели меньшие значения в сильнокислых растворах, чем в слабокислых: 9—11 ккал/моль и 24 ккал/моль соответственно. Позже Пеннер [139] обнаружил, что в области pH от —0,441 до 0,863, где, как известно, скорость реакции пропорциональна концентрации ионов H⁺, энергия активации составляла около 9,5 ккал/моль, тогда как при pH 4,64, когда скорость реакции пропорциональна содержанию ионов OH⁻, энергия равнялась 16,1 ккал/моль. Это убедительно подтверждает, что в зависимости от pH должны иметь место два совершенно различных механизма полимеризации. Бреди, Браун и Хаф [140] нашли, что энергия активации полимеризации составляет 15,5 ± 0,5 ккал/моль при pH 5,5; 9,6 ± 0,3 ккал/моль при pH 8,5 и 14,6 ± 0,5 ккал/моль при pH 10,5 в присутствии хлорида калия.

Получены при pH 4 также значения: для энергии активации процесса конденсации (исчезновения из системы мономера) 14,6 ккал/моль, для энергии активации процесса агрегации 15,1 ккал/моль [36].

Бишоп и Бир [141] следили за полимеризацией мономерного кремнезема при pH 8,5 в интервале 25—45°C, используя непромолибдатный метод и измеряя уменьшение количества непреагировавшего мономера. Наблюдалось характерное изменение константы скорости исходной реакции с температурой (в предположении, что реакция была второго порядка):

Температура, °C	$Kk_f \cdot 10^6$, л/(моль · с)
25	57 ± 6
30	38 ± 4
35	23 ± 3
40	38 ± 6
45	52 ± 7

Падение энергии активации в области 25—35°C показывало, что при такой полимеризации существовала некоторая стадия «предравновесия». Похоже на то, что в данном случае имел место тот же самый индукционный период, который наблюдался другими исследователями при подобных условиях при 25°C, являющийся первой стадией формирования некоторых полимерных разновидностей малого размера, с которыми затем более предпочтительно вступает во взаимодействие мономерный кремнезем.

Теплота полимеризации

Поскольку растворы кремневой кислоты при определенных условиях внезапно превращаются в гель, то в таких случаях можно ожидать значительной теплоты реакции. Однако этого не наблюдается. Турки [142] обнаружил, что в том случае, когда кремневая кислота приготавлялась из силиката натрия и кислоты и полимеризовалась в нейтральном растворе, теплота реакции, исключая теплоту процесса нейтрализации кислоты основанием, составляла около 148 кал/г SiO₂ или 8000 кал/моль. В данном примере исходным веществом служил метасиликат натрия, следовательно, указанное значение теплоты представляет собой всю теплоту, выделяемую при превращении монокремневой кислоты в полимер с высокой молекулярной массой.

С другой стороны, было найдено [143], что в процессе желатинизации золя не проявлялось практически никакого термического эффекта и не наблюдалось никаких изменений в показателе преломления или электропроводности. Авторы пришли к выводу, что процесс гелеобразования не может представлять собой обычное изменение вязкости жидкой среды, поскольку не вызывает изменения электропроводности. Отсутствие теплового эффекта на той стадии, когда вязкость быстро повышалась непосредственно перед началом гелеобразования, указывает на то, что процесс полимеризации кремневой кислоты вначале идет от молекулярно растворенных олигомеров до коллоидных частиц с высокой молекулярной массой. Затем, если такие частицы не стабилизированы достаточным ионным зарядом, они соединяются в «волокна» или цепочки и за счет флокуляции окклюдируют диспергирующую среду (воду), что и вызывает повышение вязкости. На этой стадии затвердевания или гелеобразования полностью окклюдируется растворитель.

Однако в экспериментах Тредвелла и Виленда приготовление золя проводилось электролизом в щелочной области и, как нам известно теперь, частицы формировались большими по размеру, чем в случае золей, приготовленных Турки, так что во время гелеобразования образовывалось гораздо меньше силоксановых связей (Si—O—Si) и, следовательно, выделялось значительно меньше теплоты.

Не имеется точных данных для теплоты, выделяющейся при реакции в растворе



Однако посредством регистрации изменений, происходящих в системе кремневой кислоты, дилатометрическим методом Турки [144] определял степень конденсации кремнезема. Комбинирование этого метода с калориметрией могло бы позволить

оценить теплоту реакции, если бы подобная реакция начиналась с раствора монокремневой кислоты.

Краткий обзор исследований

Рассмотренное выше описание полимеризации кремневой кислоты основывалось на единообразной интерпретации данных, полученных примерно 20 исследователями, которые изучали процесс полимеризации при различных условиях, разными методами и давали свою трактовку результатов. Из последующих обсуждений работ каждого исследователя будет видно, что рассматриваемые данные согласуются с той точкой зрения, что на ранней стадии полимеризации кремневая кислота превращается в шаровидные частицы диаметром 1–2 нм. Отдельные данные, полученные ранее, как и большинство недавних работ, ясно показывают, что образование зародышей играет роль при формировании частиц аморфного кремнезема в той же мере, как это имеет место при выпадении кристаллических осадков.

Таблица 3.6

Некоторые исследования по полимеризации кремнезема, выполненные в 1950–1975 гг.

Год, литература	Условия			Применяемые методы				
	pH	присутствие солей натрия	максимальное содержание SiO ₂ , %	реакции с молибдатом	определение молекулярной массы	измерение вязкости света	измерение времени гелеобразования	другие
1953 [116]	1, 7	Да	6,0	x	x	x	x	Желатин — NaCl, титрование
1954 [24a]	1–5	Нет	0,6	x	x			
1954 [21]	3	"	0,8		x			
1955 [145]	3–5	"	1,8		x	x		
1955 [45]	2,1	"	0,24	x				
1961 [29]	1–5	"	0,5	x		x	x	
1962 [147]	2,1	"	2,19			x	x	Ультрацентрифугирование
1964 [148]	1–7	"	0,4	x	x			
1968 [149]	3–5	"	1,8		x			Получение (CH ₃) ₃ Si производных
1970 [133]	1,5	Да	15,0	.	x	x	x	Определение свойств геля
1973 [84]	2	Нет	6,0	x	x			Получение (CH ₃) ₃ Si производных

Год, литература	Условия			Применяемые методы				
	pH	присутствие солей натрия	максимальное содержание SiO_2 , %	реакция с молибдатом	определение молекулярной массы	измерение вязкости	измерение времени гелеобразования	другие
В области нейтральных значений pH								
1950 [150]	4—9	Да	3,5			x	x	
1952 [151]	—		—					
1959 [152]	1—9	0,05	3,0	x		x	x	
1971 [36]	5—6	Нет	0,6	x				
1975 [32]	4—10	,	0,18	x				
Выше pH 7								
1955 [155]	7—12	Да	1,5		x			
1958 [156]	10—11	*	0,2	x				
1956 [157]	7—10							
1970 [83] a	7 8,5		0,05 1,0	x x				
[158]	9—10		30,0					
1954 [159]	7—9	Нет	0,15	x				
1977 [106г]	5—6	Да	0,5(?)	x				

^a Неопубликованные данные Айлера.

Затем аморфные частицы растут, увеличиваясь в размере за счет известного явления — «созревания по Оствальду», как это уже давно наблюдалось для очень небольших кристаллических частиц. Число частиц при этом уменьшается. В большинстве выбранных исследователями условий дальнейшее увеличение «молекулярной массы» сопровождается образованием цепочек и превращением их в сетки микрогеля вплоть до полного формирования геля. Однако в свободном от солей щелочном растворе дискретные частицы продолжают расти, образуя устойчивые золи.

Проблема заключалась в том, что эти различные процессы перекрывались и, таким образом, их не легко было распознать.

Исследования обсуждаются в том порядке, который приведен в таблице 3.6.

Исследования при низких значениях pH

Работы Айлера

Айлер [116] изучал процесс полимеризации при достаточно высоких концентрациях кремнезема, когда увеличение молекулярной массы сопровождалось в основном агрегацией небольших частиц. Были приготовлены 2—6 %-ные золи из силиката натрия при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,25 подкислением при pH 1,7, когда соли оказывают незначительное действие на полимеризацию.

Степень полимеризации, подсчитанная из усредненного значения молекулярной массы, возрастала линейно в зависимости от корня квадратного из времени полимеризации. К тому же время, которое требуется для достижения данной степени полимеризации, было обратно пропорционально квадрату концентрации кремнезема. При приближении среднего значения молекулярной массы к степени полимеризации 100 вне зависимости от концентрации кремнезема происходило гелеобразование. Примерно через 30 ч вязкость быстро повышалась. По показаниям относительной вязкости было выявлено, что в этот момент объем дисперсной фазы геля составлял одну треть всего объема системы.

Приведенные наблюдения согласуются с положением о том, что дискретные «частицы» кремнезема, содержащие 10—20 атомов кремния, уже были сформированы в самом начале процесса. Это доказывалось тем фактом, что постоянное низкое значение вязкости начинало повышаться тогда, когда средняя степень полимеризации достигала примерно 16. Затем протекал процесс агрегации вплоть до приближения объемной доли фазы микрогеля к 0,50. Но даже и при этом состоянии половина всего кремнезема еще присутствовала в виде разновидностей с низкой молекулярной массой, поэтому усредненная молекулярная масса была невысока.

Работы Александера

Александер [24a] первым проследил за процессом полимеризации мономера в отсутствие солей. Усредненная молекулярная масса при pH 2 возрастала линейно в зависимости от корня квадратного из времени, что согласуется с данными Айлера [116]. При pH 3,2 и 3,8 молекулярная масса увеличивалась пропорционально времени. При pH 4,36 она возрастала линейно от квадрата времени, как в случае реакции второго порядка.

Однако при степени полимеризации 3,5 полимеры, сформированные при различных рН, вели себя по-разному. Чем выше рН, при котором они были получены, тем более медленно протекала их реакция с молибденовой кислотой:

рН	Константа скорости реакции
2,1	0,09
3,2	0,05
3,8	0,03

В настоящее время подобное поведение интерпретируется так, что первоначально сформированные частицы полимера были полностью сконденсированы в объеме и при более высоких рН связывались поперечными связями. Полимеризация включает в себя три одновременно протекающих процесса:

- а) реакцию мономера и димера как между собой, так и с высшими полимерами,
- б) замыкание в кольцо и последующую конденсацию силановых групп внутри самого полимера, приводящую к образованию частиц,
- в) агрегацию частиц в цепочки и в микрогель.

Поскольку температура может оказывать различные воздействия на каждый из этих процессов, то невозможно интерпретировать получающийся температурный коэффициент как «энергию активации» лишь из-за того, что одновременно протекают два или более процесса.

Некоторые соображения относительно размера дискретных частиц кремнезема в такой системе получены следующим образом. Александр сообщил, что при нагревании 0,1 М раствора мономера при 90°C и рН 2,2 в течение 30 мин с последующим охлаждением полная степень полимеризации (С.П.), подсчитанная из усредненного значения молекулярной массы, составляла только 2,4. Это связано с тем, что 40 % кремнезема в системе все еще оставалось в мономерной форме, а остальное представляло собой полимерное (коллоидное) образование. Мономер присутствовал в концентрации 0,24 %, тогда как растворимость массивного аморфного кремнезема составляла только 0,038 % при 90°C. Такое несоответствие может быть объяснено, если предположить, что мономерный кремнезем находился в равновесии с небольшими коллоидными частицами. Коэффициент пересыщения по отношению к массивному кремнезему был равен 6,3. Для кремнезема, полученного при данной температуре, этот коэффициент определяется по степенному выражению $10^{0,92/D}$, где D — диаметр частицы в нанометрах. В соответствии с рис. 3.32 диаметр частиц равен 1,3 нм.

Работы Шварца и Кнауфа

Шварц и Кнауф [21] отметили необычное явление в полимеризации мономера, выражавшееся в ее торможении со временем. Так, примерно через 150 ч (при рН 3) или 75 ч (при рН 2)

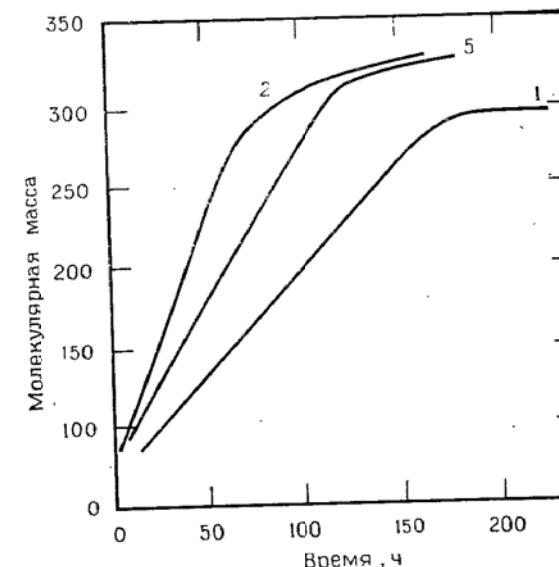


Рис. 3.38. Зависимость молекулярной массы от времени полимеризации по данным Шварца и Кнауфа [21].

Монокремневая кислота (0,8 % SiO_2) получена гидролизом метилортосиликата в средах, отличающихся по составу и продолжительности старения при 25 °C. Средняя молекулярная масса по SiO_2 :

1 — 10^{-3} н. HCl ; 2 — 10^{-2} н. HCl ; 5 — 10^{-3} н. H_2SO_4 .

при концентрации SiO_2 0,8 % среднее значение молекулярной массы достигало 300, что соответствует С. П., равной 5, и оставалось практически постоянным (рис. 3.38). Авторы пришли к заключению, что эта система стабилизировалась за счет замыкания колец с образованием циклических пентамеров и гексамеров.

Размер частиц может быть подсчитан при допущении, что концентрация мономера соответствует их растворимости.

Допустим, что при данном состоянии системы имеется n полимерных или коллоидных частиц с диаметром D и имеющих растворимость S_D . Как говорилось в гл. 1, расчет показывает, что каждая частица содержит $11,5 D^3$ атомов кремния и, следовательно, в 1 л, имеющем n частиц, будет находиться $11,5 n D^3$ атомов кремния. В 1 л содержится также S_D частей мономерной разновидности SiO_2 на миллион, или же $10^{19} S_D$ атомов кремния.

В таком случае суммарное содержание атомов кремния в 1 л будет $11,5 nD^3 + 10^{19} S_D$. Поскольку суммарная концентрация составляет 8000 млн⁻¹, или же $8 \cdot 10^{22}$ атомов Si/л, то

$$11,5 nD^3 + 10^{19} S_D = 8 \cdot 10^{22}$$

Соотношение между растворимостью и диаметром (кривая 2, рис. 3.32) выражается как

$$\lg \left(\frac{S_d}{70} \right) = -\frac{0,92}{D}$$

При значении С.П., равном 5,

$$10^{19} S_D + n = \frac{8 \cdot 10^{22}}{5} = 1,6 \cdot 10^{22}$$

Решая систему из этих трех уравнений, получаем $D = 0,9$ нм.

Такой размер частиц соответствует приблизительно диаметру кубического октамера при концентрации мономера 735 млн⁻¹ (0,0735 %). Кубический октамер, вероятно, был бы более стабилен, чем предполагаемые циклические разновидности.

Работы Бечтольда

Бечтольд [145] исследовал полимеризацию кремневой кислоты, приготовленной удалением натрия из раствора силиката натрия. Небольшое количество ионов натрия оставляли в системе для регулирования величины pH. Усредненная молекулярная масса свежеобразованной поликремневой кислоты составляла около 660, т. е. степень полимеризации была 11 ± 2 . После этого в течение нескольких суток молекулярная масса повышалась вплоть до точки гелеобразования. Наиболее быстро процесс гелеобразования происходил при pH 5,05. Перегиб на кривой кислотно-основного титрования наблюдался при pH 4,65. Полученные данные по молекулярным массам автор интерпретировал на основании того, что мономерная форма Si(OH)_4 конденсируется с числом функциональных групп, немного превышающим значение 2,0, формируя вначале линейные, а затем связанные поперечными связями силоксановые полимеры, с образованием в конце концов геля. Однако в настоящее время предпочитают их интерпретировать с точки зрения образования промежуточных форм из индивидуальных кремнеземных единиц, которые затем агрегируют в цепочки.

Работы Гото

Гото [45] измерял исчезновение мономера по мере его полимеризации в 0,24 %-ном растворе SiO_2 при pH 2,1 и 25°C. В течение 60 сут концентрация мономера падала, а размер ча-

стиц повышался, о чём можно было судить по уменьшению скорости, с которой частицы вступали в реакцию с молибдатом. Допуская, что мономер находился в состоянии равновесной растворимости с частицами, и используя формулу, связывающую их размер с растворимостью, Гото рассчитал размер частиц (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Рост полимерных разновидностей из мономера в разбавленном растворе кремневой кислоты (0,24 % SiO_2) при pH 2,1 и 25°C по данным Гото [45]

Время старения раствора при 25°C	Содержание кремнезема, остающегося в виде мономера, %	Размер частиц полимерных образований, нм ^a	Относительная скорость реакции с молибденовой кислотой
~15 мин	80	—	6
2,5 ч	60	—	
4 сут	34	0,7	
9 сут	28	0,9	
20 сут	22	1,1	
60 сут	14	1,4	

^a Рассчитан из данных по растворимости.

Если в свежем растворе мгновенно устанавливали pH 8,8, то содержание мономера понижалось до 20 % от исходного всего лишь за 1 мин. Принимая это значение за растворимость образующихся частиц, можно подсчитать их размер, который составляет около 1,1 нм. При pH 8,8 подобный рост частиц проходил в $3 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем при pH 2.

Относительная скорость реакции с молибденовой кислотой менялась в зависимости от подсчитанного таким образом размера частиц. Логарифмическая зависимость скорости реакции от размера частиц имеет тот же самый наклон прямой, что и найденный Айлером (рис. 1.15) для скорости растворения частиц в данной области их размеров в 0,1 н. растворе NaOH. Это показывает, что скорость деполимеризации или растворения в обеих системах зависит от растворимости таких частиц, причем растворимость в свою очередь определяется обратной логарифмической функцией от диаметра частиц.

Работы Оккерса

Посредством измерения скорости убывания мономера при различных концентрациях кремнезема и разных pH Оккерс [29]

определен каждый «порядок» полимеризации. Уравнения для второго и третьего порядков реакций выражаются как

$$C_t^{-1} = k_2 t + C_0^{-1}$$

$$C_t^{-2} = 2k_3 t + C_0^{-2}$$

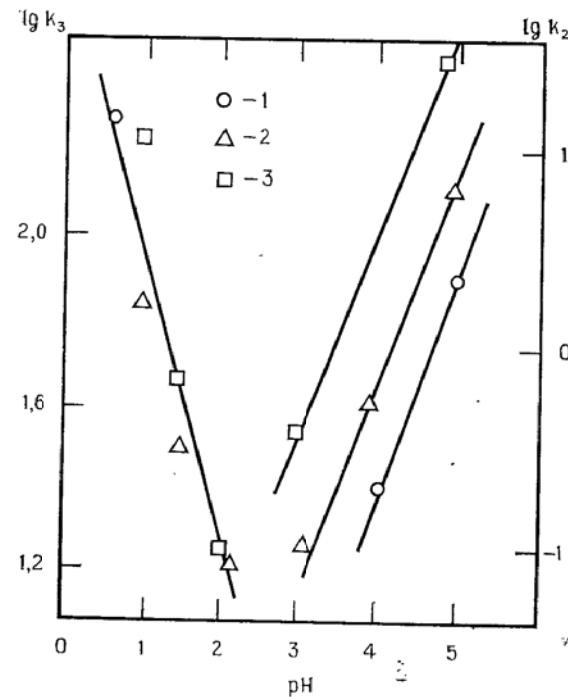


Рис. 3.39. Зависимость скорости убывания мономера в процессе полимеризации от pH при различных молярных концентрациях SiO_2 (по данным Оккерса [29]).

1 — 0,0128 M SiO_2 ; 2 — 0,0417 M; 3 — 0,0641 M и 0,834 M; k_3 и k_2 — константы скорости полимеризации ниже и выше pH 2,2 соответственно.

k_2 и k_3 — константы скорости реакций при данном pH, C_t и C_0 — концентрации мономера в моменты времени $t = 0$ соответственно.

Полученные автором значения для констант скоростей при различных pH представлены на рис. 3.39.

Важно подчеркнуть, что константа скорости «третьего» порядка реакции ниже pH 2 не менялась с изменением концентрации кремнезема, тогда как константа скорости «второго» порядка реакции понижалась выше pH 2 в том случае, когда кон-

центрация кремнезема составляла менее 0,06 М (0,036 %). Автор отмечал, что величина pH влияет на скорость, но не посредством прямого катализического действия ионов H^+ или OH^- , а за счет генерирования ими положительных или отрицательных ионов на поверхности реакционноспособных разновидностей кремнезема, которые затем вступают во взаимодействие с неионизированными частицами. Однако это еще не объясняет, почему только в случае реакции «второго» порядка при включении в систему отрицательных ионов выше pH 2 сказывалось действие концентрации кремнезема.

Как описывается ниже, причина подобного поведения может быть связана с индукционным периодом, отмечаемым при низкой концентрации кремнезема. Когда начальная реакция может протекать только с участием ионизированной формы мономера или димера, то скорость убывания мономера будет очень мала. Последующее образование некоторых полимерных разновидностей с более кислыми группами SiOH , способных ионизироваться более сильно, чем мономер, ускоряет процесс полимеризации и увеличивает константу скорости реакции. При низких концентрациях кремнезема эта стадия достигается более медленно.

Айлером [87] ранее было показано, что полимеризация при $\text{pH} < 2$ катализировалась не ионами H^+ , а HF. Тем не менее Оккерс выразил сомнение, что фторид-ион присутствовал в исследуемой им системе, поскольку в исходном силикате натрия невозможно было обнаружить какие-либо «следы» фтора. Хотя Айлер и отмечал, что ионы фтора оказывали воздействие при их содержании ниже 0,0002 %, тем не менее в настоящее время кажется маловероятным, что подобное количество фтора могло присутствовать во всех изучаемых системах.

Богданова [146] наблюдала, вероятно, аналогичный эффект, когда при $\text{pH} < 3$ скорость деполимеризации поликремневой кислоты при значительном разбавлении суспензии определялась кислотным катализитическим действием, т. е. возрасла с понижением pH. Эта скорость в разбавленной суспензии не зависела от концентрации SiO_2 в интервале 0,003—0,056 % при 20°C. Так как поликремневая кислота была получена из природного натролита, то, возможно, в ней присутствовали следы фтора. Как было показано Айлером, фтор повышает pH, при котором наблюдается минимальная скорость полимеризации, с 2 до 3.

Работы Одсли и Эвестона

Одсли и Эвестон [147] выполнили очень тщательные измерения молекулярной массы методами рассеяния света, ультраконцентрифугирования и определения вязкости в 2,19 %-ном рас-

твре кремневой кислоты при pH 2,1 по мере полимеризации раствора при 24,5°C в течение 29 сут. Поскольку золь приготавлияи в щелочной среде и очищали ионным обменом, то кремнезем должен был полимеризоваться до небольших сферических частиц в течение первых суток или около того. Дальнейшая полимеризация в течение последующих 28 сут включает в себя процесс агрегации. Полученные данные по величинам вязкости и молекулярным массам могут быть интерпретированы с точки зрения возрастания объемной доли микрогеля и размера областей микрогеля с соответствующей молекулярной массой. Это согласуется с мнением авторов, согласно которому *поликремневая кислота не существует в растворе в виде удлиненных цепочек*.

Кривые на рис. 3.40 и 3.41, полученные на основании данных Одсли и Эвестона, показывают повышение со временем граничной вязкости n_{sp}/C . Из них подсчитывалась доля лишенной подвижности воды, содержащейся внутри полимера или микрогеля. Вязкость, рассчитанная из уравнения Муни, быстро повышается, по мере того как объемная доля дисперсной фазы приближается к 0,5, т. е. к моменту, когда половина объема жидкости будет занята микрогелем. Тогда в 2,19 %-ном золе кремнезема с общим молярным отношением $H_2O : SiO_2$, равным 148 : 1, гелеобразование должно происходить, когда это отношение в фазе геля станет 74 : 1. Из рис. 3.41 видно, что усредненное значение молекулярной массы при данном отношении составляет приблизительно $4 \cdot 10^7$. С другой стороны, из графика, представленного на рис. 3.40, видно, что граничная вязкость в точке гелеобразования равна 0,75, а из кривой, полученной указанными авторами (рис. 7 в [147], не приведенный в настоящей монографии), такая вязкость соответствует молекулярной массе 10^8 , что находится в хорошем согласии с приведенным выше значением молекулярной массы.

При достижении точки гелеобразования соответствующая молекулярная масса отражает размер единичных образований микрогеля. Молекулярная масса, равная 10^8 , соответствует частице микрогеля, содержащей $1,7 \cdot 10^{-16}$ г SiO_2 . Поскольку микрогель содержит 2,19 SiO_2 и имеет плотность 1,01 г/см³, то диаметр средней частицы микрогеля составляет, по расчету, 0,27 мкм.

Размер исходных частиц кремнезема может быть оценен из данных по начальной «гидратации» кремнезема, равной, как было сообщено, 1,8 H_2O/SiO_2 . В рассмотренном выше разделе по вязкости золей, состоящих из очень малых частиц, было показано, что полное содержание связанной воды на дискретных частицах (как сумма силенольных групп и воды, связанной во-

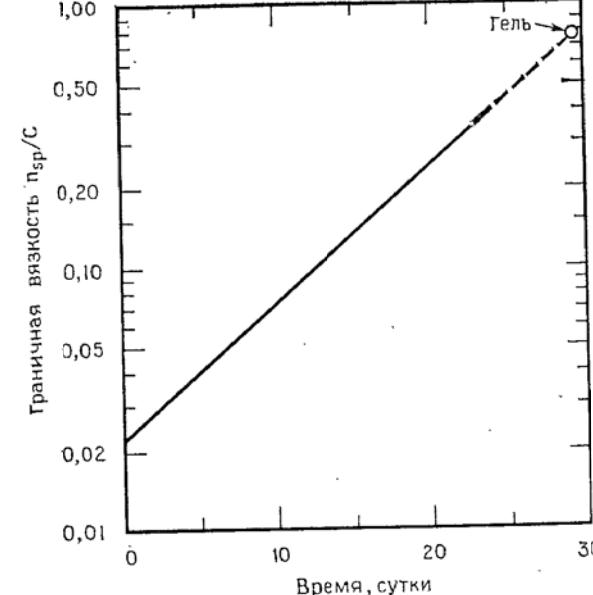


Рис. 3.40. Зависимость граничной вязкости от времени агрегативной полимеризации (по данным Одсли и Эвестона [147]).
С — концентрация кремнезема; n_{sp} — удельная вязкость. С = 2,19 % при pH 2,1 и 24,5 °C.

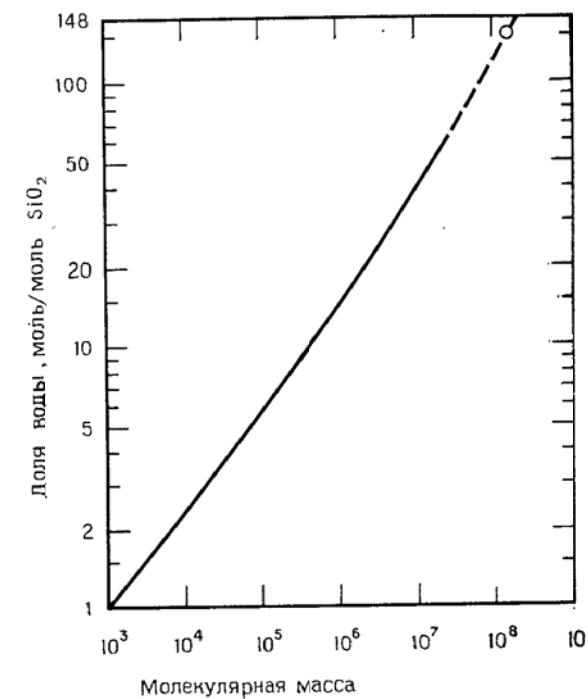


Рис. 3.41. Зависимость содержания лишенной подвижности воды в микрогеле, образующейся в процессе агрегативной полимеризации, от молекулярной массы по SiO_2 . (По данным Одсли и Эвестона [147].)
Содержание SiO_2 2,19 % при pH 2,1 и 24,5 °C.

дородной связью) определяется размером частицы следующим образом:

$$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = \frac{36,9d^2}{11,5d^3} = \frac{3,21}{d}$$

где d — диаметр частицы, нм.

Подставив $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1,8$, получим диаметр $d = 1,8$ нм. Степень полимеризации, равная $11,5d^3$ или 65, соответствует молекулярной массе 3900. Это значение сопоставимо со значением 5000, полученным прямым измерением.

Границная вязкость золя n_{sp}/C связана с усредненной молекулярной массой M_w полимера, полученного посредством агрегации, следующим соотношением:

$$\frac{n_{sp}}{C} = 1,74 \cdot 10^{-3} M_w^{0,290}$$

Это соотношение и значительное линейное возрастание со временем величины логарифма граничной вязкости в настоящее время не могут быть удовлетворительно объяснены в рамках теории процесса агрегации частиц, происходящего в растущих областях микрогеля. Очевидно, что частицы микрогеля не являются однородными по своему размеру, как принималось выше, а имеют некоторое распределение по размерам, как это показали Одсли и Эвестон методом центрифугирования. Таким образом, математическое описание подобной системы представляется очень сложным.

Работы Вейца, Франка и Гиллера

Вейц, Франк и Гиллер [148] выполнили одно из немногих исследований при низких pH: измеряли понижение содержания мономера и одновременно усредненное значение молекулярной массы в процессе полимеризации поликремневой кислоты. В конце эксперимента авторы фиксировали момент, когда мономер и олигомер полностью вступали в реакцию еще до формирования какого-либо высокополимера, не реагирующего с молибдатным реагентом. Исследование проводилось при pH 3 и 20°C в растворе, содержащем 0,4 % SiO_2 .

Эти данные авторы использовали для расчета характерной константы скорости реакции олигомера с молибдатным реагентом при допущении, что время, необходимое для достижения максимальной окраски, соответствовало моменту, когда 99 % олигомера уже вступило в реакцию. Кроме того, при расчете учитывалось и количество первоначально присутствующего мономера. Принимается, что в любой фиксированный момент времени молекулы олигомера имеют приблизительно одинако-

вый размер, так как в противном случае должен был бы происходить самопроизвольный рост частиц путем «созревания по Оствальду». Эти данные показаны на рис. 3.42 и объясняются следующим образом.

Средняя степень полимеризации олигомеров P может быть оценена на основании известной доли f кремния, присутствую-

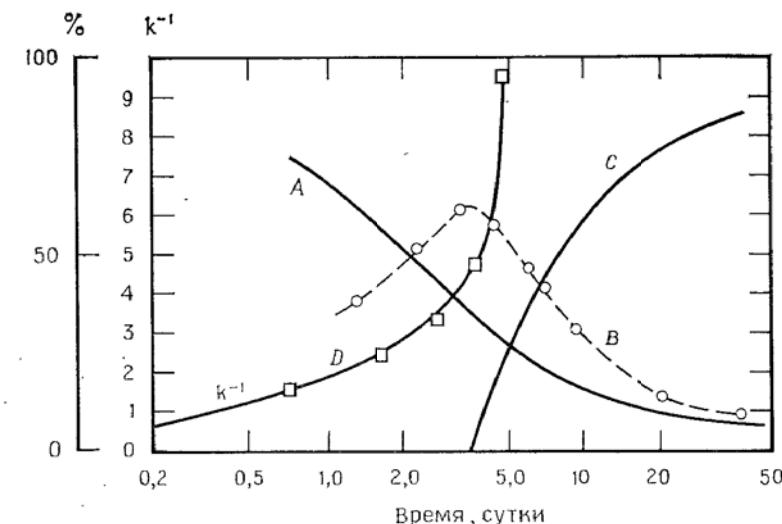


Рис. 3.42. Зависимость относительного содержания кремнезема, присутствующего в системе в виде мономера (A), олигомера (B) и высокополимера или коллоидных частиц (C) от времени полимеризации (по данным [148]). Содержание SiO_2 в растворе мономера 0,04 % при pH 3 и 20 °C; D — величина обратной константе скорости реакции (k) олигомера с молибденовой кислотой.

щего в виде мономера, и усредненного значения молекулярной массы n :

$$f + (1 - f) \cdot P^{-1} = 60n^{-1}$$

Таким образом, когда 43 % кремнезема все еще сохраняется в мономерной форме и $n = 118$, то P составляет 7,3. В интервале времени 1,67—3,75 сут величина P оставалась относительно постоянной порядка 8—11. Следовательно, такие олигомеры могут быть от октамеров до додекамеров, и их количество вначале повышается, а затем понижается. Такой относительно постоянный размер олигомеров также подтверждается скоростью их реакции с молибдатом, которая понижалась всего лишь от 0,4 до 0,2. (Отметим, что эта скорость обратна скорости, показанной на рис. 3.42.)

Когда молибдатный реагент не реагирует с исследуемым раствором, это означает, что содержание олигомеров пони-

жается. Скорость реакции с молибдатом быстро уменьшается до 0,1 в период между 3,75 и 4,75 сут. Вероятно, на этой стадии начинается образование зародышей коллоидных частиц. Олигомеры растворяются, а кремнезем осаждается на этих зародышах. Зародыши растут по размеру, а концентрация мономера, находящегося в суспензии в равновесном состоянии, понижается. На основании концентрации мономера можно затем рассчитать размер частиц. Через 90 сут содержание мономера падает до 5 % от общего содержания кремнезема, равного 0,4 масс.%, т. е. становится 0,02 масс.%. Это соответствует растворимости частиц размером 2 нм.

Работы Бечтольда, Веста и Плембека

Бечтольд, Вест и Плембек [149] провели следующие исследования. Были приготовлены поликремневые кислоты гидролизом этилсиликата при низких pH. Затем на различных этапах полимеризации поверхностные силанольные группы этерифицировались или покрывались «концевыми зонтиками» из trimethylsilylных групп. Полученные продукты охарактеризовали химическим анализом и измерением молекулярной массы. Из полученных данных подсчитывали количественное соотношение распределенного кислорода (т. е. атомов кислорода, каждый из которых связан с двумя атомами кремния) в поликремневой кислоте. Авторы показали, что такой полимер не представлял собой линейную силоксановую цепочку, в которой один мостиковый атом кислорода приходился бы на один атом кремния. Вместо этого они обнаружили, что после того, как достигалась степень полимеризации ~ 15 , отношение распределения O : Si повышалось очень медленно вблизи значения 1,5.

Данные наблюдения привели авторов к постулату о том, что растущий полимер состоял из ленточек, включающих в себя три параллельные силоксановые цепочки. Однако аналогичная работа, выполненная позже Хоббелем и Викером [84], доказала, что при более высоких степенях полимеризации (от 100 до 1000) отношение O : Si меняется от 1,7 до 1,8. Как показано на рис. 3.43, совмещенный график, на котором нанесены данные этих групп исследователей, подтверждает, что две серии наблюдений хорошо согласуются между собой.

Представленные результаты соответствуют модели, согласно которой кремнезем состоит из очень небольших сферических частиц и при «полимеризации» в промежуточной стадии происходит увеличение размера таких сферических частиц и уменьшение их числа. Как показано в гл. 1, для частиц кремнезема с гидроксилированной поверхностью отношение распределения

атомов O : Si связывается с числом атомов Si в единичной сферической частице n следующим образом:

$$O:Si = 2,0 - 2,42n^{-1/3} + 3,9n^{-2/3} - 2,09n^{-1}$$

Отношение O : Si, выведенное по этой формуле, показано на рис. 3.43 сплошной линией.

Однако существует доказательство, что на определенной стадии полимер уже не состоит из одиночных частиц, а пред-

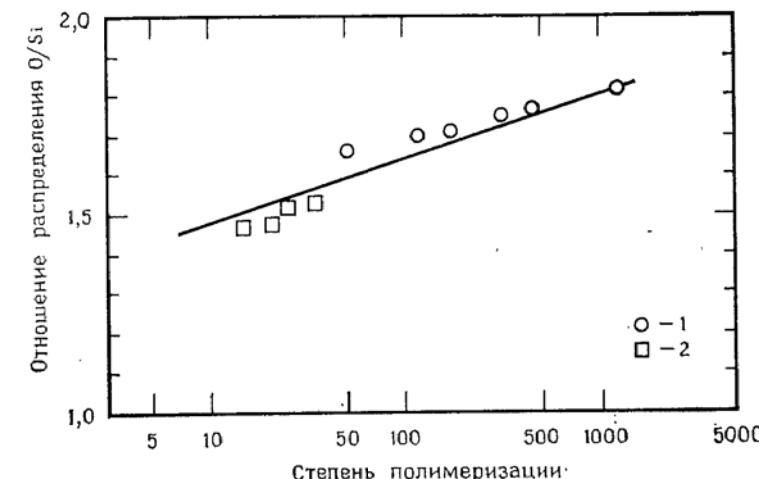


Рис. 3.43. Зависимость отношения распределения атома кислорода к атомам кремния от степени полимеризации:

1 — данные Хоббеля и Викера [84]; 2 — данные Бечтольда, Веста и Плембека [149]; прямая линия — теоретическое соотношение для частиц кремнезема.

ставляет собой цепочки и сетки частиц кремнезема. Этот вопрос будет обсужден ниже в связи с работой Хоббеля и Викера [84].

Работы Эккера

Исследование процесса агрегации, аналогичное изучению, проведенному Одсли и Эвестоном, было выполнено Эккером [133a]. Исходная поликремневая кислота имела молекулярную массу 2000, а в точке гелеобразования молекулярная масса достигала приблизительно $3 \cdot 10^6$. Понижение величины вязкости, $(\eta_r - 1)/c$ или $[\eta]$, где η_r — вязкость по отношению к воде, связывалось с усредненной молекулярной массой по формуле

$$[\eta] = 0,8(10^{-4}) M^{0,65}$$

Это уравнение схоже по форме, но сильно отличается по своему значению от уравнения, найденного Одсли и Эвестоном,

вследствие, без сомнения, большого различия в концентрации кремнезема. Непрерывное упрочнение геля после прохождения точки гелеобразования, как было показано Эккером, является продолжением повышения вязкости перед гелеобразованием.

Работы Хоббеля и Викера

Хоббель и Викер с сотрудниками [84] опубликовали серию статей, в которых наиболее глубоко и полно описано изучение полимеризации. В этих работах одновременно было применено несколько методов анализа и получения характеристик системы, что позволило проследить процесс начиная с его самых ранних стадий. Индивидуальные полимерные разновидности выделялись в виде триметилсилильных производных и характеризовались молекулярной массой и составом, что позволяло рассчитать характеристики исходной кремневой кислоты.

Наиболее ранние стадии полимеризации монокремневой кислоты происходят настолько быстро, что авторы вынуждены были изучать такую реакцию при -2°C и даже при -13°C для того, чтобы проследить за образованием и за исчезновением кремнеземных разновидностей с низкой молекулярной массой в 0,5 М и 1,56 М растворах. Ценным явилось применение ЯМР-спектроскопии с использованием изотопа кремния ^{29}Si , что позволяло четко различать мономер как от смесей димер—тример, так и от циклического тетрамера и более высоких циклических разновидностей. Они наблюдали следующие отрицательные сдвиги сигнала по отношению к более высокому значению поля, измеренному на стандартных соединениях с известными структурами:

Кремневая кислота	Область, млн^{-1}
Мономер	73,0—73,5
Димер+линейный тример	~82
Циклический тетрамер	90,4—91,5
Высшие циклические разновидности	91,8—92,6
Разветвленные группы ^a	99—101

^a Атом кремния связан через кислород с тремя другими атомами кремния.

Метод ЯМР использовался в сочетании с усовершенствованными методами приготовления триметилсилильных производных промежуточных разновидностей кремнезема и четкого газохроматографического разделения с программированным нагреванием. Как показано на рис. 3.44, наиболее важным выводом явилось то, что полимеризация происходит в следующем

порядке: прежде всего образуется димер, затем линейный тример, за которыми следует циклический тетрамер, и далее полициклические полимеры и трехмерные полимерные разновидности. Полициклические соединения обнаруживались благодаря присутствию разветвленных групп.

К моменту времени, когда содержание небольших циклических полимеров в системе становилось максимальным, прибли-

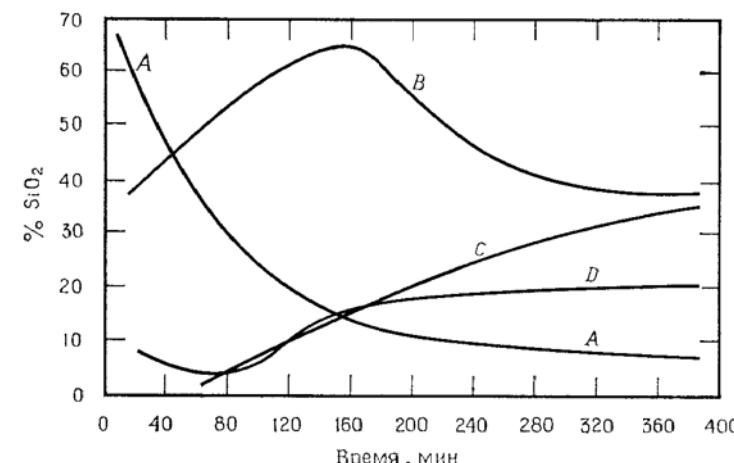


Рис. 3.44. Ранние стадии полимеризации 0,5 Мл раствора монокремневой кислоты при -2°C и pH 2,0. (По данным Хоббеля и Викера [84].)

A — мономер; B — скорее всего циклический тример, но может быть также димером или линейным тримером; C — циклический тетрамер; D — высшие поликремневые кислоты.

зительно 90 % мономера уже исчезало. При pH 1 даже при температуре -15°C эти реакции протекали более быстро, и шло накопление высших полициклических кислот, а затем появлялись высокоразветвленные полимеры.

В тот же самый момент начиналась их дальнейшая конденсация с димером, тримером и тетрамером, вплоть до появления достаточно больших по размеру частиц кремнезема, действующих уже как зародыши для последующего роста частиц. Однако еще неизвестен механизм, по которому происходят внутренние перегруппировки с образованием плотной кремнеземной сердцевины частицы. Вероятно, такой механизм предусматривает разрыв и повторное образование новых силоксановых связей в объеме исходного полимера, причем в наибольшей мере происходит образование силоксановых групп, но исключается формирование силианольных групп. Такое превращение сопровождается некоторым сжатием частицы. Однако главным эффектом

должно быть появление на поверхности большего числа групп SiOH и меньшего числа групп $\text{Si}(\text{OH})_2$. Одиночные сианольные группы ионизированы более сильно, и, таким образом, более быстро происходит конденсация дополнительного количества мономера.

К тому моменту, когда на образование подобных зародышей израсходованы все самые небольшие олигомерные разновидности кремнезема, полученные коллоидные частицы приходят в состояние равновесной растворимости с мономером. Но если концентрация кремнезема составляет более чем несколько тысяч частей на миллион (0,6 %, или 0,1 моль/л SiO_2), то частицы вскоре агрегируют в волокна или в разветвленные сетки микрогеля.

В своих более ранних исследованиях, выполненных при 25°C и наиболее стабильном pH 2,0, Хоббель и Викер получили основные сведения по полимеризации в 0,4 М растворе моно-кремневой кислоты (2,4 % SiO_2) при ее старении за время от 5 мин до 24 сут. Измерения были также выполнены при концентрациях растворов 0,084 М и 0,97 М. Полученные данные показали, что по мере развития процесса полимеризации способность кремнезема образовывать желтую кремнемолибденовую кислоту понижалась. Для каждого образца, взятого после определенного времени старения, измерялось процентное содержание кремнезема, еще не прореагировавшего с молибденовой кислотой, в зависимости от времени такой реакции вплоть до 80 мин. На основании этих данных для каждой стадии полимеризации подсчитывалась скорость реакции k_{HM} мин $^{-1}$ фракции с высокой молекулярной массой. Представленные на рис. 3.45 данные взяты из работы [84].

В течение 5 мин 40 % всего мономерного кремнезема полимеризовалось в димер. Методом хроматографии было показано, что через 1 ч 40 % мономера и димера полимеризовалось с образованием циклотетракремневой кислоты, а также некоторого количества гексамерной формы кремневой кислоты и высших полимерных кислот. Через 4 ч приблизительно 50 % таких полимеров, вплоть до тетрамера, превращалось в циклополикремневые кислоты при среднем значении константы скорости молибдатной реакции 0,103 мин $^{-1}$.

Как видно из рис. 3.46, наблюдается некоторый разрыв в соотношении между молекулярной массой и константой скорости реакции с молибденовой кислотой. Это позволяет отличать олигомеры от высших полимеров. Как будет показано ниже, такое изменение происходит на стадии, когда наблюдается «высокая молекулярная масса», т. е. основной вклад в систему дают коллоидные разновидности кремнезема.

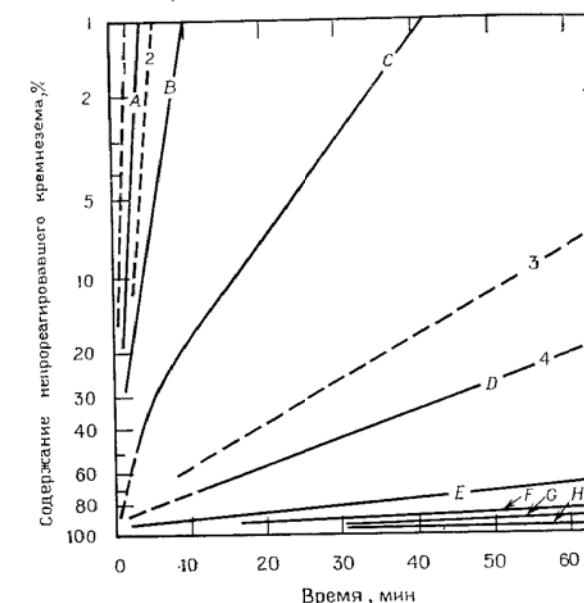


Рис. 3.45. Скорость реакции поликремневых кислот на различных стадиях полимеризации с молибденовой кислотой (по данным Хоббеля и Викера [84]). Концентрация SiO_2 0,4 Мл, pH 2; температура 25°C . Продолжительность полимеризации: А — 5 мин; Б — 1 ч; С — 4 ч; Д — 1 сут; Е — 3 сут; F — 5 сут; G — 8 сут; H — 24 сут. Кривые для сравнения: 1 — мономер; 2 — димер; 3 — трехмерные полимеры; 4 — сдвоенный цепочечный полимер (совпадает с кривой Д).

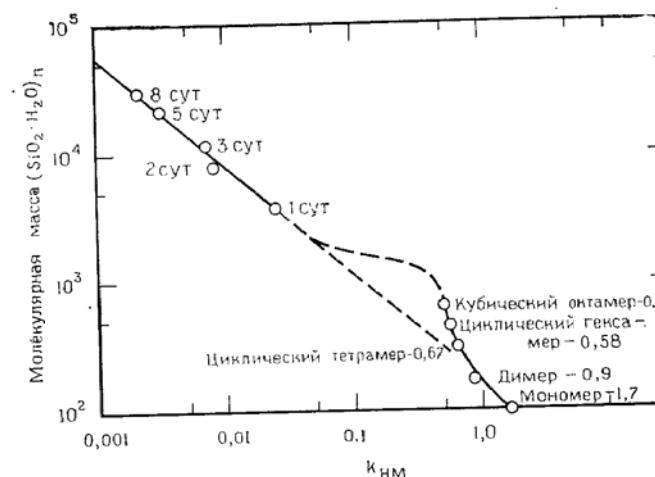


Рис. 3.46. Соотношение между молекулярной массой $(\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$ и константой скорости реакции с молибденовой кислотой k_{HM} (по данным Хоббеля; Викера и др. [84]). Кубический октамер и циклический гексамер не укладываются на прямую линию графика. Возможно, важным является то, что они не были обнаружены и при полимеризации в воде моно-кремневой кислоты.

Через 1 сут в системе наряду с высшим полимером оставалось 15 % низших полимеров, вплоть до тетрамера. Высший полимер имел константу скорости реакции $0,025 \text{ мин}^{-1}$ и проявлялся на хроматограммах в виде полосы, положение которой менялось в зависимости от его молекулярной массы. Молекулярная масса полимерных разновидностей, определяемая на основании их триметилсилильных производных, составила 3440. Это соответствовало степени полимеризации, равной приблизительно 52 атомам кремния на одну полимерную молекулу, или же безводной частице SiO_2 с диаметром 1,65 нм.

Затем, по мере того как раствор подвергался старению в течение 1—8 сут, из поликремневых кислот получали триметилсилильные производные сложного эфира, в которых группы SiOH исходных кислот превращались в группы $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$. После удаления испарением и/или селективной экстракцией летучих олигомерных разновидностей производные поликремневых кислот с высокой молекулярной массой были проанализированы на содержание C, H и Si, а их молекулярные массы были определены в бензоле с помощью чувствительного к давлению паров прибора — осмометра. Молекулярная масса поликремневой кислоты подсчитывалась на основании молекулярной массы сложного эфира и коррелировалась с величиной константы скорости реакции с молибденовой кислотой. В течение интервалов времени от 8 до 42 сут (точка гелеобразования) молекулярная масса оценивалась только на основании значений константы скорости молибдатной реакции.

Авторы указали на отсутствие полимеров, состоящих из линейных цепочек, но, однако, остался открытым вопрос о природе высокополимерных разновидностей. Было сделано следующее предположение. В золе, подвергшемся старению в течение 1 сут, когда степень полимеризации достигала 52 атомов Si на одну молекулу полимера, полимер существовал в виде частиц кремнезема сферической формы. За время от 1 до 8 сут размер таких частиц увеличивался, а их число уменьшалось благодаря «созреванию по Оствальду». Затем в интервале 8—42 сут продолжалось увеличение размера частиц по мере того, как они агрегировали в цепочки и сетки до тех пор, пока не образовывался гель.

В период «созревания по Оствальду» измеряли константы скорости реакции с молибдатом и оценивали молекулярную массу полимера. Величина константы скорости снижалась по мере увеличения размера частиц, однако в процессе агрегации она понижалась незначительно. Действительно, когда частицы связываются в цепочки, то лишь небольшая доля поверхности теряется в местах контакта.

Таким образом, если эффективная молекулярная масса может повышаться до нескольких миллионов по мере увеличения размеров агрегатов, то молекулярная масса, подсчитанная из константы скорости молибдатной реакции, соответствует только размеру тех частиц, которые составляют цепочки и сетки. Следовательно, даже если молекулярная масса агрегатов вблизи точек гелеобразования приближалась к бесконечности, то молекулярная масса составляющих агрегаты частиц имела величину около 100 000, что соответствует степени полимеризации 1800.

В течение первых восьми суток процесса полимеризации измеряли молекулярную массу выделенных триметилсилильных производных высокополимерной фракции. Значения молекулярных масс рассчитывались по формуле

$$\{\text{SiO}_{2-0,5x}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_x\}_n$$

где x — отношение числа триметилсилильных групп к числу атомов кремния поликремневой кислоты и n степень полимеризации, определяемая с помощью осмометра.

Авторы представили доказательство, что все силанольные группы превращались в триметилсилильные группы. Молекулярная масса поликремневой кислоты подсчитывалась по формуле

$$\{\text{SiO}_{2-0,5x}\text{OH}_x\}_n$$

В таблице 3.8 представлены значения x и n в зависимости от времени протекания процесса полимеризации. Из величины x подсчитывается число распределенных атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния. Как было показано на рис. 3.44, отношение распределенных атомов кислорода к атомам кремния является функцией степени полимеризации, и эти значения находятся в разумном согласии со значениями, полученными Бечтольдом, Вестом и Плембеком [149].

Согласно формулам, рассмотренным в гл. 1, имеем

$$x = 2,15d^{-1} - 1,53d^{-2} + 0,36d^{-3}$$

где d — эквивалентный диаметр безводной частицы SiO_2 , содержащей n атомов кремния, нм.

$$n = 11,5d^3 \text{ или } d = 0,443n^{1/3}$$

Тогда

$$x = 4,85n^{-1/3} - 7,80n^{-2/3} + 4,2n^{-1}$$

Как показано в табл. 3.8, значения x рассчитывались при различных значениях n после старения золей в течение указанного числа суток.

При низкой степени полимеризации, равной 52, существует некоторое различие между отношением OH:Si , равным 0,83,

Значения n и x , рассчитанные по данным Хоббеля и Викера [84]

Время старения золи, сут	Константа скорости реакции с молибдатом, мин^{-1}	Молекулярная масса (опубликованные данные)		Степень полимеризации n	Наблюдаемые значения		Подсчитанные значения x из n ⁶
		триметилен-мolibдатного эфира	кремневой кислоты		OH : Si	$2-0,5x$ O : Si	
1	$25 \cdot 10^{-3}$	5 903	3 440	52	0,65	1,67	0,82
2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	13 092	7 940	122	0,60	1,70	0,70
3	$7,6 \cdot 10^{-3}$	18 747	11 400	175	0,58	1,71	0,64
5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	32 651	20 960	325	0,50	1,75	0,56
8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	45 000	29 430	460	0,47	1,76	0,51
24	$0,76 \cdot 10^{-3}$	—	(80 000 ^b)	(1260 ^b)	0,38	1,81	0,39
40 ^a	—	—	(1800 ^b)	0,36	—	—	0,36

^a Экстраполированные значения. ^b Допускается, что полимерные образования представляют собой сферические кремнеземные частицы. ^c Получено из константы скорости реакции с молибдатом. Однако к этому моменту процесс агрегации уже начался, и фактическое значение молекулярной массы было гораздо большим.

подсчитанным по формуле для сферических частиц, и значением 0,65, подсчитанным из экспериментальных данных. Однако в дальнейшем, при обсуждении теории зародышебразования, будет отмечено, что в соответствии с моделью, показанной на рис. 3.17, на той стадии, когда степень полимеризации равна 48 (т. е. частица уже сформирована и имеет сердцевину из SiO_2), такая модель дает отношение OH : Si , равное 0,66, а не 0,8, как это следует из формулы для сферической частицы! Возможно, что это чистая случайность, но, по-видимому, следует поддерживать ту точку зрения, когда вначале частицы кремнезема формируются на зародышах, представляющих собой трехмерный октамер или декамер (см. рис. 3.17).

После того как частицы увеличиваются в размере, их стехиометрия, как было постулировано, приближается к стехиометрии сферы. Таким образом, выше степени полимеризации 500 (размер безводной частицы SiO_2 составляет 3,5 нм) состав полимера очень близок к составу, подсчитанному для сферической частицы.

Скорость полимеризации. Увеличение степени полимеризации со временем достаточно хорошо выражается уравнением:

$$\lg \frac{3000}{3000 - n} = 0,01t$$

или $dn/dt = 0,023(3000 - n)$

Таблица 3.8

где n — степень полимеризации и t — время (примерно до 8 сут), сут. В момент времени, равный 8 сут (см. рис. 3.46), степень полимеризации составляет около 460, что соответствует диаметру частицы $\sim 3,4$ нм. После этого начинается процесс агрегации, и по мере развития этого процесса сетка микрогеля упрочняется и начинает более медленно реагировать с молибдатом. Экстраполированный предел $n=3000$ соответствует размеру дискретных частиц (6,4 нм), которые должны реагировать с той же самой скоростью, что и скорость полимера микрогеля. Такой размер соответствует величине удельной поверхности 400—500 $\text{m}^2/\text{г}$, что является вполне подходящим для геля. К тому же этот размер приближается к размеру, при котором растворимость кремнезема падает до значения 0,01—0,012 %.

В экспериментах Хоббеля и Викера отмечено, что константа k_{HM} скорости реакции высокополимера с молибдатом близка к обратно пропорциональной зависимости от степени полимеризации n . Это приблизительное соотношение записывается как

$$k_{HM} = \frac{11,1}{n}$$

где n изменяется от 121 до 1260.

Можно предположить, что скорость реакции должна быть пропорциональна площади поверхности кремнезема и разности растворимостей между очень небольшими частицами и массивным кремнеземом. Можно показать, что эта разность изменяется обратно пропорционально квадрату радиуса частицы в рассматриваемой области размеров. Поскольку величина удельной поверхности обратно пропорциональна радиусу частицы, то скорость реакции должна в таком случае быть обратно пропорциональной радиусу частицы в кубе. Как отмечалось выше, это значение пропорционально степени полимеризации n .

Исследования в области нейтральных значений pH

Работы Мерилла и Спенсера

Мерилл и Спенсер [150] показали, что в присутствии электролитов, когда раствор силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 3,3, нейтрализовали сульфатом аммония, минимальное время гелеобразования для очищенных от солей золей кремнезема соответствовало значению pH, не превышавшему $\sim 5,5$, но, однако, этот минимум смешался к pH 7 и выше в зависимости от концентрации кремнезема (рис. 3.47). Время гелеобразования уменьшалось, т. е. скорость этого процесса

возрастала, в зависимости от увеличения не только концентрации кремнезема, но и концентрации электролита (см. гл. 4, раздел о действиях солей на гелеобразование коллоидного кремнезема при различных значениях pH).

Очень сильное уменьшение времени гелеобразования с увеличением концентрации кремнезема при pH 7—9 является следствием значительного усиления коагуляции, по мере того

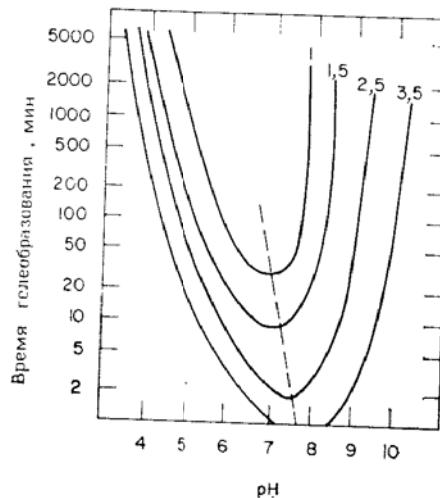


Рис. 3.47. Зависимость времени гелеобразования золей, полученных из смесей силиката натрия и сульфата аммония, от pH (по данным Мерилла и Спенсера [150]). Числами обозначена концентрация SiO_2 , %.

как концентрация электролита превышает значения 0,1—0,2 н. при соответствующих концентрациях кремнезема, составляющих 1—2 %.

Работы Эшли и Инеса

Эшли и Инес [151] в 1952 г. отметили, что низкая вязкость коллоидного кремнезема при высоких концентрациях SiO_2 четко указывала на то, что частицы кремнезема были сферическими по своей форме, поскольку любая другая форма, например цепеобразная или даже игольчатая, должна вызывать гораздо большую вязкость. Они пришли к заключению, что кремнезем, который каким-либо способом полимеризуется до плотных частиц, будет представлять собой, по крайней мере в области $\text{pH} > 7$, частицы более или менее сферической формы.

Работы Баумана

Бауман [152] изучал полимеризацию мономерной кремневой кислоты при условиях, когда мог прослеживаться процесс зародышебразования и рост частиц. Были использованы рас-

творы кремнезема в широкой области концентрации и буферные растворы. Концентрацию мономерного кремнезема определяли молибдатным методом. Бауман [72б] изучал также ранние стадии полимеризации при pH 3 и 6,1 путем прекращения реакции с молибдатом в исследуемых образцах в результате добавления лимонной кислоты и восстановления желтого комплекса до молибденовой сини для повышения чувствительности.

В области pH 5,8—9,0 процесс полимеризации, представляющей собой, как теперь известно, рост очень небольших сферических частиц, имел некоторый индукционный период, если концентрация кремнезема была достаточно низкой. После такого периода мономер исчезал вначале с возрастающей, а затем с очень небольшой скоростью по мере приближения концентрации мономера к 0,015 %, что соответствует растворимости частиц диаметром ~ 3 нм.

Экспериментальные данные Баумана, представленные в его работе на рис. 1, были пересчитаны с целью получения избыточного по отношению к значению 0,015 % количества кремнезема, которое оставалось в виде мономера к моменту времени t (0,015 % SiO_2 представляет собой предельное значение концентрации мономера, наблюдаемое в течение более продолжительных интервалов времени). На основании этих данных была вычерчена зависимость количества непрореагировавшего мономерного кремнезема от $\lg t$, представленная на рис. 3.48. Полученные кривые, по-видимому, имеют точку перегиба при содержании 50 % оставшегося мономера в момент времени, обозначаемый как t_i .

В том случае, когда $\lg t_i$ изображается в зависимости от обратной величины начальной концентрации способного к полимеризации кремнезема ($>0,015$ масс. % SiO_2), то получаются прямые линии, как это показано на рис. 3.49. Из рис. 3.48 видно, что форма кривых непосредственно подтверждает функциональную зависимость скорости реакции от концентрации мономера, помноженной на концентрацию «полимера». По-видимому, эти кривые симметричны относительно точки, при которой исчезала половина общего содержания мономера.

В качестве доказательства можно привести следующее соотношение. Пусть C — доля полимеризуемого мономера в момент времени t . Тогда $C=0,5$ в момент времени t_i . Принимаем, что

$$\frac{-dC}{d \lg t} = kC(1-C)$$

$$\lg \frac{1-C}{C} = k \lg \frac{t}{t_i}$$

Из этих данных получаем, что $k=32C^{-0,5}$.

Соотношение между t_i и начальной концентрацией C_0 подчиняется эмпирическому уравнению

$$\lg t_i = \frac{29}{pH} + 800C_0^{-1} - 4,02$$

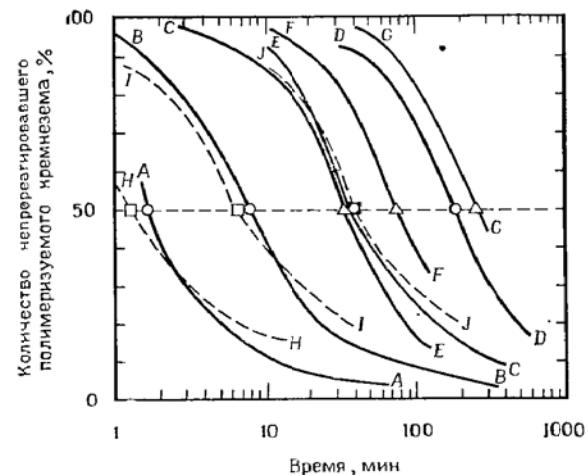


Рис. 3.48. Зависимость содержания не вступившей в реакцию монокремневой кислоты от времени полимеризации растворов (по данным Баумана [152]):

Кривая	Концентрация кремнезема, масс. %	pH
A	0,202	7,2
B	0,101	7,2
C	0,0645	7,2
D	0,049	7,2
E	0,155	5,8
F	0,105	5,8
G	0,0765	5,8
H	0,1012	9,0
I	0,06	9,0
J	0,0435	9,0

P — полимеризуемый кремнезем = (общее содержание — 150), $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$.

где C_0 — начальная концентрация способного к полимеризации кремнезема.

Весьма вероятно, что подобное соотношение справедливо во всей области pH и концентраций кремнезема, поскольку такие данные могут быть выражены одним эмпирическим уравнением. Исключение составляет область высоких концентраций при pH 9, если не было сделано какой-либо коррекции на присутствие ионов HSiO_3^- , понижающих количество полимеризуемого кремнезема.

Возможное объяснение такого уравнения может заключаться в том, что небольшая часть мономера вначале полимеризуется до трехмерных зародышей, таких, как полициклический окта-

мер или декамер, а основная реакция происходит за счет добавления мономера к этим полимерным зародышам. Более подробно данный вопрос будет рассматриваться в связи с работой Марша, Клейна и Вермейлена [32]. Из данных по растворимости конечный размер частиц составляет около 3 нм. Если

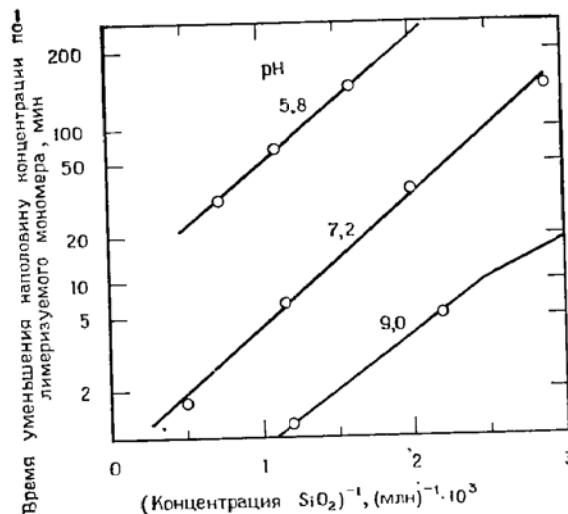


Рис. 3.49. Соотношение между временем уменьшения наполовину концентрации мономера и величиной, обратной концентрации полимеризуемого кремнезема при различных значениях pH (по данным Баумана [152]).

начальный средний диаметр зародыша равен 1,5 нм, то тогда для образования зародышей необходимо только лишь $(1,5/3,0)^3$, или 12,5 %, от всего кремнезема. Последующее осаждение мономера на поверхности частиц протекает до тех пор, пока уровень его содержания в системе не приблизится к растворимости частиц.

Работы Кудюрье, Бодру и Донне

Кудюрье, Бодру и Донне [36] провели обширное исследование полимеризации «дикремневой» кислоты в растворе, pH которого близок к нейтральному. В результате удаления ионов Na^+ из $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в растворе при pH 2 авторы получили более 50 % смеси димера с мономером. Поскольку обе разновидности реагировали очень быстро с молибденовой кислотой, то их объединили под общим названием «мономер».

Было показано, что ниже pH 5–6 кремневая кислота вначале полимеризуется до дискретных частиц размером менее

чем 4 нм (молекулярная масса частицы менее 50 000), а затем, если концентрация кремнезема еще достаточно высока, такие частицы агрегируют, образуя цепочки. Эти цепочки разветвляются в трехмерные сетки, каждая из которых представляет собой «полимерную» молекулу со значительно более высокой молекулярной массой, как показывают данные по рассеянию света. Очевидно, все эти дискретные частицы объединяются в сетки, которые в конце концов заполняют водную среду, формируя гель.

Раствор, содержащий только 0,6 % SiO_2 , быстро полимеризуется до дискретных частиц до того, как последние начинают агрегировать (рис. 3.50). Концентрация «мономера» быстро понижается, и обнаруживаются возрастающие количества олигомеров, а затем и полимеров с более высокими молекулярными массами. Далее содержание олигомеров понижается по мере того, как полимеры превращаются в коллоидные частицы. Размер таких коллоидных частиц должен быть менее 4 нм, как это следует из данных о концентрации мономера при равновесной растворимости. Коллоидные частицы после этого очень медленно увеличиваются в размере, что доказывается небольшим понижением их равновесной растворимости, определяемым изменением концентрации мономера.

Повышение молекулярной массы, определяемой по рассеянию света, полностью обусловлено агрегацией сформировавшихся первичных коллоидных частиц SiO_2 в сетки (рис. 3.51).

Донне и соавторы изучили несколько ранних стадий процесса полимеризации и классифицировали соответствующие полимеры как олигомеры. Как показано в табл. 3.9, рассматриваемые реакции представляют собой только некоторые из возможных путей, по которым происходит образование олигомеров. Олигомер-1, который включает в себя и циклический тетramer, имеет настолько низкую молекулярную массу, что способен еще деполимеризоваться и вступать в реакцию с молибденовой кислотой с относительно высокой скоростью. Олигомер-2 с более высокой молекулярной массой способен деполимеризоваться до мономера очень медленно, причем скорость процесса деполимеризации понижается с возрастанием молекулярной массы (размера частицы).

Действие величины pH на относительную скорость убывания мономера и на образование высокополимера представлено на рис. 3.52 и 3.53.

Начальное исчезновение димера при $\text{pH} \sim 2$ является следствием самоконденсации димера. Авторы обнаружили, что в этом случае реакция представляет собой реакцию «второго порядка», для которой функциональная зависимость обратной концентрации непрореагированного «мономера» от времени

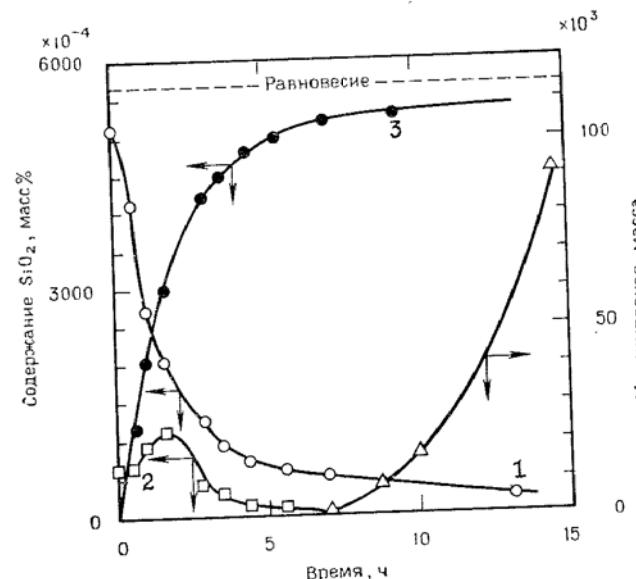


Рис. 3.50. Зависимость количественного соотношения мономерной, олигомерной и коллоидных разновидностей кремнезема от времени полимеризации (по данным [36]).

Начальная концентрация мономера 0,6 масс. % SiO_2 , pH 5, температура 20 °C. 1 — «мономер»; 2 — олигомер; 3 — полимер (или кремнезем, не вступивший в реакцию с молибдатом).

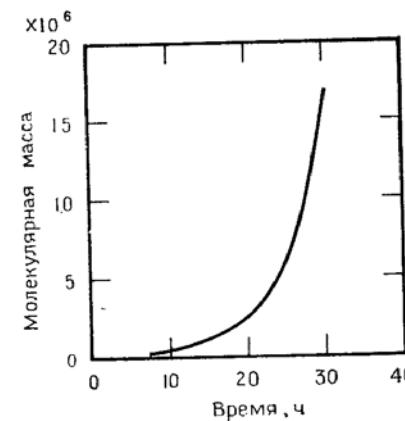


Рис. 3.51. Зависимость молекулярной массы полимера, определенной методом рассеяния света, от времени полимеризации (по данным [36]). Начальная концентрация мономера 0,6 масс. % SiO_2 , pH 5.

Разновидности олигомеров, образующихся на разных стадиях полимеризации кремневой кислоты при pH 1—5 (по данным Кудюрье, Бодру, Донне [36])

Стадии полимеризации	Обозначение олигомеров	Вероятная структура
(1) $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons (\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	Димер	Мономер, димер, некоторое количество тримера
(2) $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{димер} \rightleftharpoons [\text{HO})_2\text{SiO}]_3$	«Олигомер-1»	Циклический тример (?)
(3) Димер + димер $\rightleftharpoons [\text{HO})_2\text{SiO}]_4$	«Олигомер-1»	Циклический тетramer
(4) Тример и тетрамер + мономер	«Олигомер-2»	Трехмерные полимерные образования (зародыши)
(5) $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{зародыш}$	«Олигомер-2» (молекулярная масса $<50\ 000$)	Частицы размером 2—4 нм
(6) Олигомер-2 + олигомер-2	Высший полимер (молекулярная масса вплоть до нескольких миллионов)	Агрегаты частиц

линейна. С другой стороны, при pH 7,2 такая реакция является реакцией «первого порядка», когда «мономер» при добавлении к полимерным частицам формируется почти мгновенно после возрастания значения pH. В этом случае график указанной зависимости будет линейным с отрицательным наклоном.

Из полученных кривых следует, что скорость исчезновения «мономера» и скорость появления полимера уменьшаются с изменением pH от 1,2 до ~ 3 , а затем увеличиваются при возрастании pH до 5 и 7.

Таким образом, имеется два совершенно различных механизма, объясняющих превращение мономера в полимер. Ион водорода должен являться катализатором в этой системе при pH <3 , хотя при более высокой концентрации кремнезема такое утверждение справедливо при pH <2 . Выше pH 3 катализатором для процесса присоединения мономера или димера к растущему полимеру будет уже ион OH⁻. Такое присоединение, как предполагается, имеет место, поскольку частицы олигомера-2 имеют на поверхности группы SiOH более кислые и,

Таблица 3.9

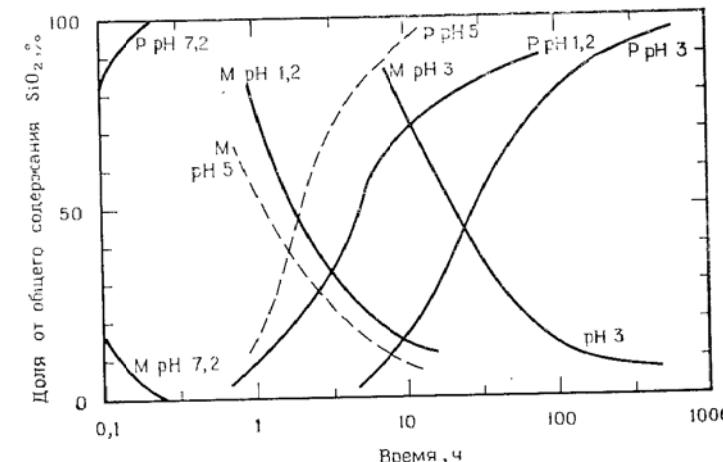


Рис. 3.52. Зависимость процесса полимеризации от pH при концентрации 0,6% SiO₂ (по данным [36]).
M — «мономер»; P — полимер.

следовательно, более ионизированные, чем подобные группы мономера или димера. Таким образом, мономер и димер вступают в реакцию конденсации с указанными поверхностными группами SiOH более быстро, чем с разновидностями, имеющими более низкую молекулярную массу.

Суммарная скорость исчезновения разновидностей мономер—димер (M) показывает, что они вступают в реакцию одновременно как между собой и с олигомером-1 (O₁), так и с олигомером-2, который позже был обозначен как S_p (полимеризованный кремнезем). При pH 4 было найдено, что такая суммарная скорость V равна

$$V = K[M]^{1,84} \exp(0,135[O_1 + S_p])$$

Было измерено также влияние температуры на скорость исчезновения димера. В приведенном уравнении только константа K изменялась с температурой. Для процесса поликонденсации энергия активации равна 14,6 ккал/моль при pH 4.

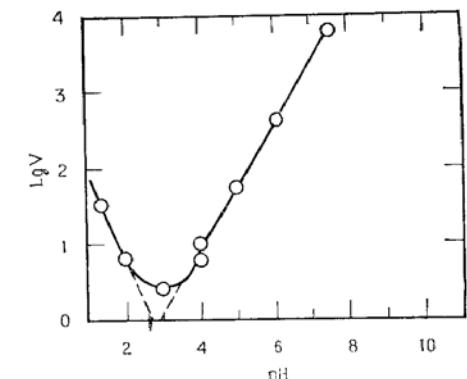


Рис. 3.53. Зависимость начальной скорости исчезновения мономера V от pH при концентрации 0,6% SiO₂ (по данным [36]).

Агрегация частиц кремнезема, названных олигомером-2 или S_p , начинается примерно тогда, когда мономер или димер большей частью уже израсходованы, а олигомера-1 остается лишь очень немного (рис. 3.52). Скорость такой агрегации для

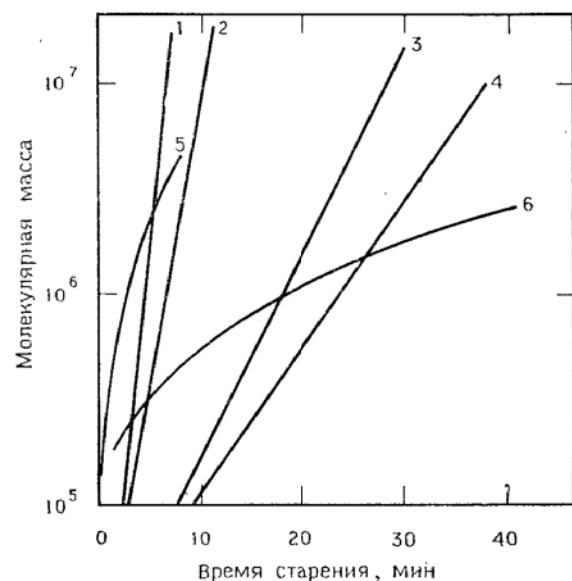


Рис. 3.54. Зависимость молекулярной массы полимера от времени полимеризации (по данным [36].)

Кривая	pH	Температура, °C	г/л SiO_2
1	4	35	16
2	4	50	6
3	5	20	16
4	4	35	6
5	6,3	20	6
6	7	20	6

какого-либо одного изучаемого образца в области pH 1—6 подчиняется уравнению

$$\ln \frac{M_w}{M_0} = K_a t$$

где M_w — молекулярная масса агрегатов в момент времени t ; M_0 — начальная молекулярная масса дискретных частиц. Размеры и число дискретных частиц остаются постоянными для любого данного образца при $\text{pH} < 6$.

Как показано на рис. 3.54, линейная зависимость наблюдается во всех случаях, за исключением $\text{pH} > 6$, когда частицы, как известно, растут путем «созревания по Оствальду». К тому же выше этого значения pH на частицах начинает накапливаться возрастающий ионный заряд, достаточный по величине, чтобы предотвратить столкновение и агрегацию частиц. В таком

случае повышение молекулярной массы при более высоких значениях pH определяется увеличением размеров частиц, так как никакой агрегационной полимеризации не происходит. Кривая при pH 6,3 на рис. 3.54 представляет собой переходную область, когда происходят как агрегация, так и рост частиц.

Дополнительный интерес вызывают кривые 1 и 4 (рис. 3.54), полученные при одном и том же pH и различающиеся между собой только концентрацией кремнезема. Наклон прямой, выражающей скорость увеличения молекулярной массы, пропорционален корню квадратному из концентрации кремнезема и, следовательно, пропорционален корню квадратному из числа частиц в единице объема.

Донне и соавторы, применив метод поляризации света, провели исследование растворов на той стадии полимеризации, когда уже мономер и димер были в значительной степени израсходованы. Исследование показало, что при pH 5—6 полимер состоял из чрезвычайно малых сферических частиц, тогда как при $\text{pH} < 5$ такой полимер был, очевидно, более анизотропным. Этот факт, вероятно, может быть объяснен тем, что частицы начали связываться вместе в цепочки.

Как обычно, скорость процесса агрегации связывается с суммарной концентрацией кремнезема следующим образом:

$$\frac{dM_w}{dt} = KM_w [\text{SiO}_2]^{1.6}$$

Полный температурный коэффициент показал, что энергия активации для процесса агрегации частиц при pH 4 равнялась 15,1 ккал/моль.

Из ряда полимеризованных золей авторами были выделены и охарактеризованы гели, удельные поверхности которых, найденные по адсорбции азота, сопоставлялись при различных значениях pH, наблюдавшихся при приготовлении гелей (рис. 3.55).

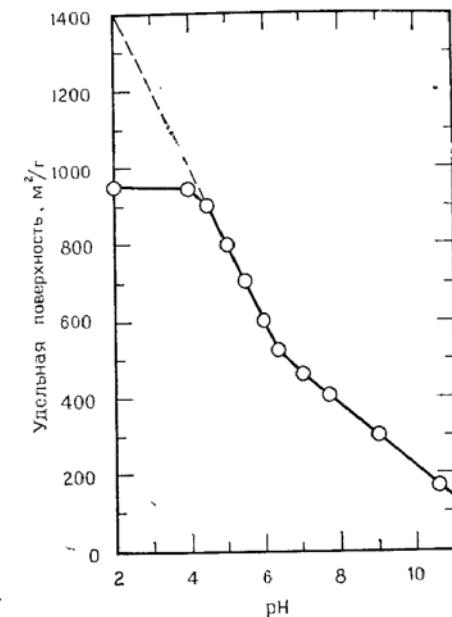


Рис. 3.55. Зависимость удельной поверхности геля кремнезема от pH (по данным [36]).

Пунктирная линия: вероятные значения удельной поверхности, которые могли бы получиться, если бы при измерениях учитывались также наименьшие по размеру полимерные разновидности.

Но, как известно, гели, имеющие величину удельной поверхности выше $800 \text{ м}^2/\text{г}$, в процессе их высушивания дают усадку. Это приводит к тому, что поры становятся слишком тонкими и не впускают полностью молекулы азота, исключая возможность определения всей поверхности.

Известно также, что такая величина удельной поверхности геля оказывается лишь немного меньшей по сравнению с поверхностью первичных частиц, из которых гель состоит. Так, удельная поверхность $800 \text{ м}^2/\text{г}$ кремнезема, приготовленного при $\text{pH} 5$, соответствует первичным сферическим частицам с диаметром около 3,5 нм. Экстраполяция до $\text{pH} 4$ дает диаметр частиц приблизительно 2,3 нм. Как будет видно из работ других исследователей, такое значение близко к размеру частиц, приготовленных аналогичным образом, но охарактеризованных другими способами.

Работы Марша, Клейна и Вермейлена

Марш, Клейн и Вермейлен [32] представили исчерпывающий обзор литературы по кинетике и равновесиям полимеризации и провели детальное исследование с целью установления механизма полимеризации в областях концентраций 0,02—0,18 % кремнезема и $\text{pH} 4$ —10 при 25°C . Исходный раствор мономера был приготовлен ионным обменом из $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} \sim 2,5$. При различных концентрациях кремнезема и pH готовили буферные смеси с ацетатом и затем измеряли скорости процесса полимеризации и уменьшения количества кремнезема, способного вступать в реакцию с молибдатом. Таким «реакционноспособным кремнеземом» являлся главным образом Si(OH)_4 , называемый для удобства «мономером». Следует отметить значительное сходство в результатах, полученных указанными авторами, и данных, показанных на рис. 3.48—3.52, поскольку в обеих сериях измерений подтверждается процесс зародышебразования и роста частиц.

Были обнаружены новые ценные факты, однако авторы не рассмотрели всех вопросов, вытекающих по крайней мере из того, что исследования проводились в щелочных средах. Так, «полимеризация» при этих условиях должна включать зародышебразование и рост плотных аморфных частиц коллоидного кремнезема, находящихся в состоянии равновесной растворимости с мономером.

К счастью, в большинстве подобных экспериментов ионная сила, и концентрация кремнезема были достаточно низкими, поэтому никакой агрегации или гелеобразования либо вовсе не происходило, либо они были незначительными. Следовательно, рассматриваемая «полимеризация» включала в себя

только процесс образования зародышей и роста частиц. Ионная сила буферного раствора варьировалась в экспериментах, но не принималась во внимание как фактор, который мог бы оказывать воздействие на скорость полимеризации.

Индукционный период. Ряд интересных моментов может быть выявлен из данных по полимеризации при $\text{pH} 8$, представленных на рис. 3.56 и подтверждающих более ранние наблюденные

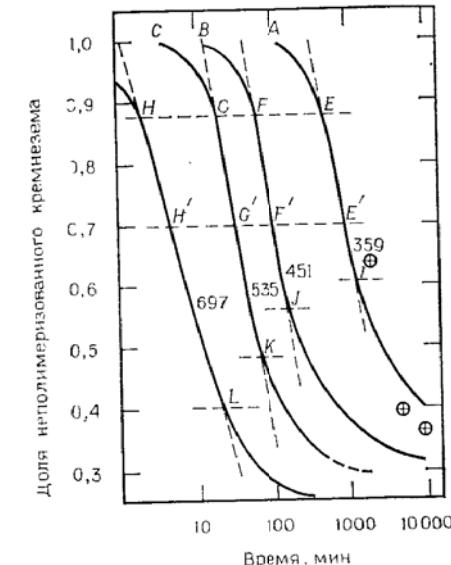


Рис. 3.56. Зависимость уменьшения содержания монокремневой кислоты от времени полимеризации в интервале концентраций 0,0359—0,0697 % SiO_2 при 25°C и $\text{pH} 8,0$. (по данным [32].)

A—C — индукционные периоды полимеризации; *E—H* — время появления «зародышей»; *I—L* — моменты времени, когда концентрация мономера становится контролируемым фактором; *E'—H'* — приблизительное положение точек перегиба. Кружками обозначены данные Гинзбурга и Шейдиной [154] для концентрации 0,04 % кремнезема, интерполированные в области $\text{pH} 7-9$.

дения Баумана [152]. Очевидно, Бауман первым заметил, что при некоторых значениях pH и концентрации кремнезема имеется «индукционный период», во время которого полимеризация мономера идет лишь незначительно или же вовсе не идет. Марш, Клейн и Вермейлен также обнаружили, что если pH раствора мономера с концентрацией меньше 0,05 % SiO_2 визually изменить подщелачиванием от 2, когда раствор относительно стабилен, до примерно 8, то мономер начинает исчезать не сразу, а только после завершения индукционного периода. Как можно видеть в точках *A*, *B* и *C* на рис. 3.56, индукционное время значительно возрастает уже при относительно небольшом понижении суммарной концентрации кремнезема. Затем концентрация мономера падает с возрастающей скоростью до концентраций *E—H*, давая повод думать, что начальная стадия формирования полимера является автокаталитической. Здесь также отмечается небольшое уменьшение суммарной концентрации кремнезема, которое вызывает большое понижение скорости процесса. На основании соотношения между концентрацией и

скоростью реакции «порядок реакции» оказывается равным 6 или 7.

Авторы пришли к заключению, что полимеризация мономера включает реакции между $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\equiv\text{SiO}^-$ независимо от того, будут ли последние находиться в растворе в виде ионов HSiO_3^- или же на поверхности полимерных частиц в виде ионизированных групп $\equiv\text{SiO}^-$. Это и есть механизм, предлагаемый Эшли и Инесом [151]. Марш, Клейн и Вермейлен объяснили автокаталитический эффект на основании того, что константа диссоциации групп SiOH на поверхности полимера возрастала с его молекулярным размером. Таким образом, по мере того как образовывался полимер и размер частиц возрастал, общая концентрация ионов SiO^- в системе при данном значении pH повышалась на несколько порядков. Следовательно, скорость увеличивалась до тех пор, пока наблюдалось компенсирующее понижение концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Все сказанное может служить обоснованным объяснением и хорошо согласуется с тем фактом, что скорость исчезновения мономера приблизительно пропорциональна концентрации ионов OH^- , которые в свою очередь определяют концентрацию ионов SiO^- в области pH 6–8 и тем самым скорость реакции в данной системе.

Образование зародышей. В процессе зародышеобразования коллоидных частиц размером 10–20 Å, которые затем растут посредством дальнейшего осаждения кремнезема из раствора, также можно наблюдать индукционный период. Согласно теории зародышеобразования, можно ожидать, что концентрация будет оказывать на него экстремальное влияние. По Нильсену [153], кажущийся кинетический порядок процесса образования зародышей может достигать значения 10. Как показано на рис. 3.56, можно связать точки перегиба с соответствующими концентрациями. Тогда из графика зависимости логарифма времени от логарифма концентрации будет видно, что «порядок реакции» равен 7 или 8. В этом отношении данное явление напоминает процесс зародышеобразования в других системах. На рис. 3.56 точки E – H представляют собой, по всей вероятности, моменты, после прохождения которых уже никаких дополнительных зародышей не образуется. Рост зародышей за счет расходования мономера и олигомеров продолжается вплоть до моментов, отмеченных точками I – L , после которых начинается «созревание по Оствальду» и устанавливается состояние равновесной растворимости зародышей с мономером.

Рост частиц. Концентрации мономера после прохождения точек I – L можно использовать для подсчета размеров коллоидных частиц в зависимости от времени. При контроле мо-

Рис. 3.57. Зависимость растворимости от размера частиц аморфного кремнезема, образованного при 25 °C.
(Данные взяты из гл. 1.)

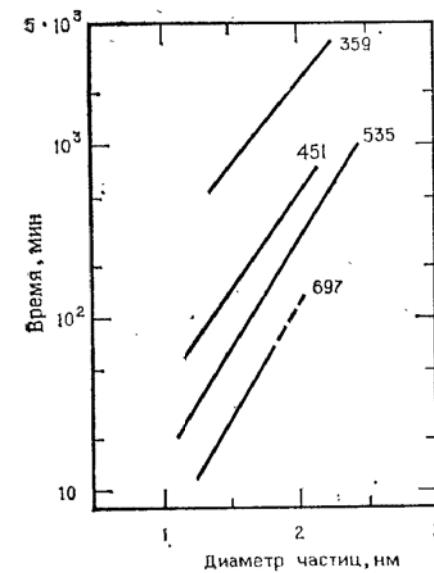
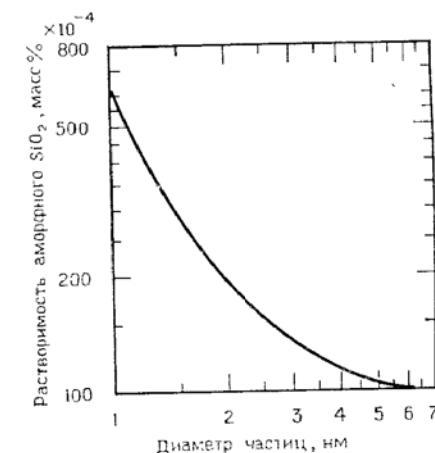


Рис. 3.58. Время, требуемое для того, чтобы при pH 7 и 25 °C кремнезем полимеризовался в частицы заданного размера. Концентрации кремнезема указаны в мкт/л (по данным [32]).

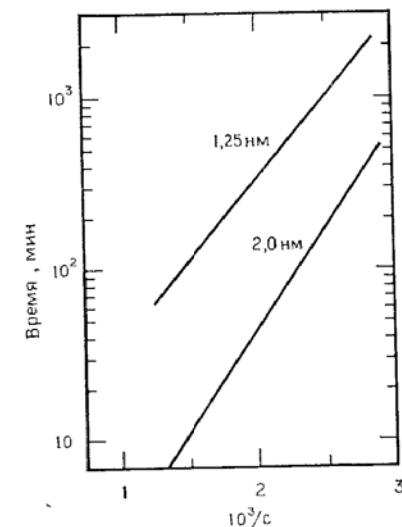


Рис. 3.59. Зависимость времени, требуемого для того, чтобы при pH 7 и 25 °C частицы кремнезема достигли указанного размера, от обратной величины к концентрации кремнезема, выраженной в мкт/л (по данным [32]).

либдатным методом «нереакционноспособная фракция» соответствует коллоидному кремнезему, а «реакционноспособная фракция» представляет собой мономер или «растворимый кремнезем». На основании графика (рис. 3.57), связывающего размер частиц и растворимость (взятую из рис. 3.32), рассчитана зависимость размеров частиц от времени, показанная на рис. 3.58.

Линейные соотношения в пределах достаточно широкой области значений, а также тот факт, что все линии на графике параллельны в пределах определенной области размеров и концентраций, указывают на один и тот же механизм роста частиц. Эмпирически также получено, что для данного размера частиц логарифм времени является линейной функцией от обратной величины концентрации кремнезема (рис. 3.59).

Работы Гинзбурга и Шейдиной

Гинзбург и Шейдина [154] провели аналогичные исследования и получили результаты, близкие к данным Марша, Клейна и Вермейлена. В наблюдениях авторов, выполненных за достаточно короткие временные интервалы, не было отмечено индукционного явления. Однако начальная концентрация мономера, составившая после 30 сут при pH 7 и 25°C 0,012 % при суммарной концентрации кремнезема в растворе 0,04 %, соответствовала растворимости частиц диаметром 3,7 нм, что сопоставимо с диаметром частиц 3,5 нм, полученным экстраполяцией данных, представленных на рис. 3.58.

Исследования, выполненные при pH > 7

Работы Гринберга и Синклера

Гринберг и Синклер [155] исследовали полимеризацию кремнезема в области pH 7—12 в смешанных растворах ацетата аммония и метасиликата натрия с применением метода рассеяния света. К сожалению, раздельно не контролировались значение pH и концентрация электролита (ацетата натрия), так что невозможно было различить оказываемое ими порознь действие. Тем не менее исследование авторов представляется одним из немногих, в которых в основную реакцию включался рост содержащих воду пористых микрогелевых частиц размером 20—120 нм, получающихся в результате агрегации первичных частиц с диаметром порядка 3—4 нм. За этим процессом следовал *вторичный процесс агрегации* таких микрогелевых частиц с формированием твердого геля.

Известно, что в отсутствие солей в данной области pH в процессе полимеризации мономера при таких концентрациях в течение нескольких минут образуются частицы с диаметром ~2 нм. Однако в присутствии раствора ацетата натрия с концентрацией $\geq 0,3$ н., что выше критической концентрации коагуляции для частиц SiO₂ с размером 2 нм, подобные частицы агрегируют.

Так как концентрация кремнезема обычно составляла менее 1 %, то в этих случаях не происходило формирования связанного геля. Вместо этого формировались агрегаты в виде вторичных частиц геля приблизительно сферической формы, которые вырастали до 150 нм, и только затем в свою очередь коагулировали. Подобные агрегированные частицы геля высокопористы и, как подчеркивают авторы, находятся в «сильно сольватированном состоянии», так как, безусловно, содержат много воды. Было показано, что диаметр таких вторичных частиц возрастал во времени линейно вплоть до 120 нм. Объяснить такое поведение можно следующим образом. После формирования некоторого числа вторичных частиц последние начинали действовать как зародыши в начальной стадии процесса, когда большая часть первичных частиц остаются еще неагрегированными и никаких дополнительных зародышей не образуется. Поэтому скорость приращения будет пропорциональна площади поверхности растущих частиц и концентрации первичных частиц:

$$\frac{d(D^3)}{dt} = kD^2C$$

где D — диаметр растущих вторичных частиц и C — концентрация первичных частиц. В начале процесса величина C будет оставаться приблизительно постоянной, так что, по наблюдениям авторов, $D = k't$. Вероятно, что в действительности такой процесс относится только лишь к небольшой части от общего количества кремнезема, сформировавшегося в виде вторичных частиц к моменту времени, когда частицы достигают диаметра 120 нм.

Остается исследовать кинетику формирования первичных агрегатов и их объединения во вторичные агрегаты еще большего размера.

Работы Гринберга

Гринберг [156] также провел исследование полимеризации кремнезема в смеси метасиликата натрия с ацетатом аммония, выполняющим роль кислоты для достижения pH 10,7. В этом случае происходили выделение кремневой кислоты и ее поли-

меризация. Полимеризация кремнезема прослеживалась путем регистрации небольших изменений в показателе преломления раствора. Такие изменения отражают важную, но не до конца раскрыту взаимосвязь с процессом конденсации групп SiOH и образованием силоксановых связей (Si—O—Si). Никакой полимеризации не происходило при pH 11,4, но, однако, скорости этого процесса были измеримы уже при pH 10,0 и 10,8. Автор сделал заключение, что скорость убывания групп SiOH в системе подчиняется уравнению первого порядка:

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{kC}{[\text{OH}^-]}$$

где C — концентрация силанольных групп, t — время и k — константа. В рассматриваемой области скорость полимеризации возрастает с понижением pH, без сомнения, вследствие возрастающего превращения ионов HSiO_3^- в Si(OH)_4 , который затем полимеризуется, и пропорциональна также концентрации несконденсированных силанольных групп.

Работы Гото

Гото [157] одним из первых изучил полимеризацию кремневой кислоты в отсутствие солей в области pH 7–10, когда происходит формирование коллоидных частиц, но не может идти процесс агрегации или гелеобразования, как это имеет место при более низких значениях pH. Чтобы подсчитать константу скорости k , он использовал уравнение

$$\frac{-dC}{dt} = k(C - S)^3$$

где C — концентрация мономера в момент времени t и S — растворимость «аморфного» кремнезема. Гото обнаружил, что $\lg k$ возрастает линейно в зависимости от pH или от $\lg [\text{OH}^-]$. Таким образом,

$$k = 5,89 \cdot 10^{-5} [\text{OH}^-]^{0,588}$$

Гото также подвергал старению в течение 6 сут золь кремневой кислоты, содержащий 0,2 % SiO_2 при различных pH в интервале 7–10. Затем он измерял скорость, с которой частицы деполимеризовались в растворе Na_2CO_3 с концентрацией 1 г/л при pH 10,8. Сформированные при pH 7 частицы деполимеризовались быстрее по сравнению с частицами, образованными при pH 10. На основании этого автор пришел к заключению, что частицы, полученные при pH 7, были меньшими по размеру.

Работы Тарутани

Тарутани [83] проследил за понижением содержания мономера по мере его полимеризации при pH 7 и 25°C (исходная концентрация мономера составляла 0,05 %):

Время старения, ч	Концентрация мономера, масс. %	Доля от общего содержания
0	0,0500	1,0
0,5	0,0400	0,8
1	0,0350	0,7
2	0,0280	0,56
3	0,0240	0,48
4	0,0220	0,44

Графическая зависимость была построена в логарифмическом масштабе. Автор обнаружил, что в течение примерно 0,35 ч происходит зародышеобразование, после чего наступал период, в котором доля кремнезема, присутствовавшего в виде полимера, возрастила пропорционально величине $0,37(t-0,35)^{1/3}$. Это должно означать, что скорость убывания мономера обратно пропорциональна квадрату количества сформированного полимера.

Посредством применения гель-хроматографии было показано, что через 1 ч с момента уменьшения содержания мономера частицы кремнезема начинали быстро расти без образования какого-либо промежуточного продукта или же поликремневой кислоты с низкой молекулярной массой. Это соответствует представлению о том, что после формирования частиц определенного размера за счет конденсации небольших кремнеземных разновидностей их дальнейший рост идет путем приращения и конденсации мономера, а также посредством «созревания по Оствальду».

Хроматографическим методом было получено распределение по молекулярным массам (или по размерам частиц) в интервале 2–48 ч и выявлено, что в течение более продолжительного времени получались более крупные частицы, но с более узким распределением по размерам.

Работы Айлера

Айлер выполнил серию исследований по кинетике, до сих пор не опубликованную в печати. В этих исследованиях чрезвычайно малые частицы коллоидного кремнезема деполимеризовались до мономера как непосредственно при взаимодействии с молибденовой кислотой, так и в разбавленной щелочи, в которой мономер определялся в отдельных образцах суспензии

также по реакции с молибденовой кислотой. Размер частиц оценивали по величине удельной поверхности, которая в свою очередь определялась титрованием щелочью по методу Сирса, скорректированному на содержание мономера. Измерения проводились по мере роста частиц при pH 8,5, а также когда они агрегировали при pH 5,9.

В табл. 3.10 представлены условия процесса старения и размеры первичных частиц. На рис. 3.60 и 3.61 показаны кривые скоростей деполимеризации при низких и высоких значениях pH.

Таблица 3.10
Сравнение размеров частиц золей, выросших при pH 8,5 и затем агрегировавших при pH 5,9^a

Образец	Время старения при 25 °C		Содержание разновидностей с низкой молекулярной массой, масс. %	Диаметр частиц, нм
	pH 8,5	pH 5,9		
1	0	0	Высокое	—
2	2 мин	0	0,0410	2,1
2 А	2 мин	1 ч	0,0250	2,3
3	1 ч	0	0,0410	2,7
3 А	1 ч	1 ч	0,0250	2,8
4	1 ч ^b	0	0,0380	3,0
4 А	1 ч ^b	1 ч	0,0225	2,9
5	1 ч ^b	0	0,0370	3,6
5 А	1 ч ^b	1 ч	0,0210	3,5

^a 1 %-ный SiO₂ стабилизировался перед исследованием при pH 2.

^b При 40 °C.

^c При 60 °C.

Исходный золь, приготовленный при pH 2,2 (образец 1, табл. 3.10), очень быстро взаимодействовал с молибдатным реагентом. Однако двухминутная выдержка при pH 8,5 значительно снижала скорость деполимеризации реакционных смесей, что непосредственно доказывает быстрый рост частиц.

Основное различие между экспериментами по деполимеризации в щелочных и кислотных условиях заключается в том, что в первых трудно обнаруживать небольшие количества низших полимеров, поскольку они маскируются продуктами растворения высших полимеров.

При проведении экспериментов с молибдатом в кислой среде растворялось всего лишь 4–8 % SiO₂. Первоначально молибдат вступает в реакцию с любыми присутствующими в системе разновидностями кремнезема, имеющими низкую молекулярную массу.

Основной эффект процесса старения при pH 5,9 заключается в подавлении разновидностей с низкой молекулярной массой, которые присутствуют в золях, подвергшихся старению при

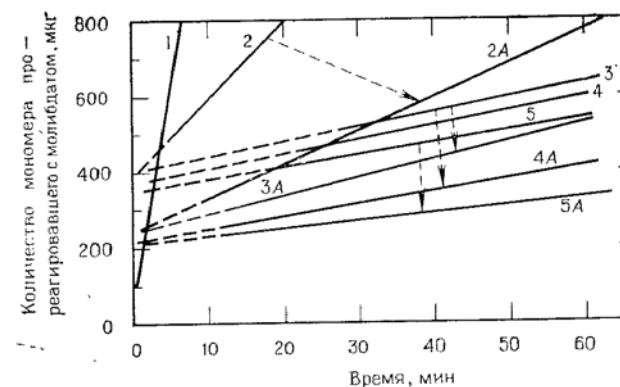


Рис. 3.60. Зависимость количества кремнезема, прореагированного с молибденовой кислотой, от времени полимеризации при 27 °C.

Общее количество кремнезема 10 мг. Угол наклона линейного участка кривой представляет собой обратную функцию от размера частиц. Отрезки, отсекаемые на оси ординат при экстраполяции линий к нулевому моменту времени, показывают количество присутствующих мономера и олигомеров (см. табл. 3.10 и рис. 1.14).

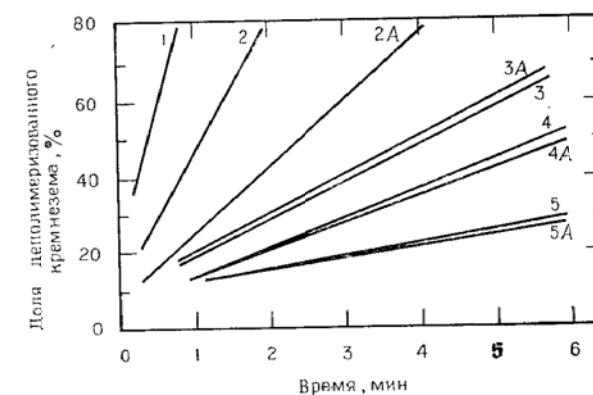


Рис. 3.61. Зависимость количества деполимеризованного кремнезема от времени реакции в 0,01 н. растворе NaOH при 27 °C.

Наклон линий представляет собой обратную функцию от диаметра частиц (см. табл. 3.10 и рис. 1.14).

pH 8,5. Как показано на рис. 3.60, наклоны прямых линий до и после старения при pH 5,9 одинаковы, что указывает на отсутствие каких-либо изменений в размере частиц. К тому же выполненные методом титрования измерения величины удельной поверхности, а следовательно размеров частиц, показывают,

что величина поверхности незначительно уменьшается, что отвечает исчезновению некоторого количества вещества с низкой молекулярной массой.

При pH 5,9 полисиликат-ионы, например циклические разновидности, вероятно, агрегируют с частицами большего размера. Этот процесс не может происходить при pH 8,5, поскольку обе разновидности в таком случае несут одноименные (отрицательные) заряды значительной величины. Таким образом, из-

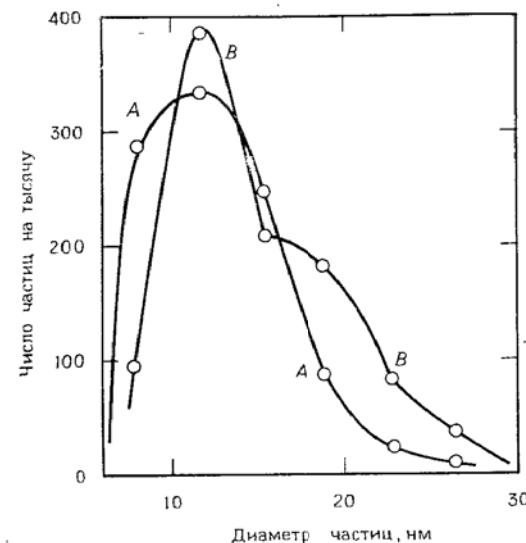


Рис. 3.62. Изменение размеров частиц кремнезема в стабилизированном щелочном золе после старения при 20–30 °C в течение 20 лет.

A — исходный золь; B — золь, подвергшийся старению в течение 20 лет.

мерение скорости растворения при pH 12 дает возможность определить размеры достаточно крупных частиц, но при этом не учитываются более мелкие, если только не уделяется особое внимание наиболее ранней стадии эксперимента. С другой стороны, контрольные эксперименты с молибденовой кислотой при низких значениях pH выявляют присутствие низкомолекулярных разновидностей и указывают на природу кремнезема, находящегося на поверхности частиц, который и растворяется в первую очередь.

Айлер и Сирс [158] провели также исследование стабильности золей и процесса самопроизвольного роста частиц. Легко шел рост частиц в стабилизированном щелочном растворе при 25°C, когда диаметр частиц был менее 5 нм. Однако остается под вопросом, будут ли частицы, достигнув размеров, например, 10–20 нм, еще продолжать увеличиваться с низкой ско-

ростью такого процесса. Сирс [158] предоставил редкую возможность решить этот вопрос, продемонстрировав чрезвычайно медленный рост частиц в результате сохранения образца золя в течение 20 лет при 20–30°C. Образец представлял собой стабилизированный золь, содержащий 30% SiO₂ с величиной отношения SiO₂ : Na₂O, равной 100 : 1. Микрофотографии, выполненные с помощью электронного микроскопа вначале и спустя 20 лет, показали небольшое, но вполне определенное увеличение размеров частиц, как это видно на рис. 3.62. Как и ожидалось, число частиц, первоначально имевших диаметр менее 10 нм, уменьшалось, тогда как заметно увеличивалось число частиц, размер которых составлял около 20 нм. Анализ кривых распределения представлен в следующей таблице:

	Диаметр, нм исходного золя	диаметр, нм золя после старения
Среднечисленное значение	13	15
Среднемассовое значение	17	19

Работы Ричардсона и Уоддемса

Ричардсон и Уоддемс [159] измеряли скорость убывания мономера по мере его полимеризации при различных pH. Авторы обнаружили, что скорость была наибольшей при pH ~8,3 и близка к максимальной в области pH 7–9. Однако ниже pH 7 и выше pH 9 она заметно понижалась.

При концентрации 0,018 % мономер не полимеризовался в течение 24 ч даже при pH 8. Это означает, что в течение этого времени не происходило формирования каких-либо зародышевых частиц. Однако при концентрации 0,073 % SiO₂ происходило образование зародышей, и через 24 ч концентрация мономера падала до 0,0144 %. Следовательно, при данном состоянии равновесной растворимости частицы выросли по размеру до 3,0 нм. В том случае, когда начальная концентрация составляла 0,145 %, концентрация мономера понижалась до 0,124 %, что соответствовало частицам, имеющим размер 3,75 нм.

Эти результаты хорошо согласуются со следующим допущением. На стадии полимеризации, когда образовались 48-мерные зародыши и концентрация составила 0,0096 %, что соответствует частицам SiO₂ с размером 1,5 нм, происходит рост таких зародышей, сопровождающийся осаждением оставшегося кремнезема. Этот процесс протекает до тех пор, пока концентрация мономера не падает до величины, соответствующей растворимости конечных частиц. Таким образом, когда зародыши при концентрации 0,0096 % вырастали в размере и концентрация

повышалась до 0,0586 %, то их диаметр увеличивался до $1,52 \cdot (586/96)^{1/3}$ или до 2,78 нм. Вышесказанное можно резюмировать следующим образом:

Суммарная концентрация SiO_2 , %	0,073	0,145
Конечная концентрация мономера, %	0,0144	0,0124
Рассчитанный (из растворимости) диаметр частиц, нм	3,0	3,75
Концентрация кремнезема, израсходованного на образование частиц, %	0,0586	0,1326
Рассчитанный диаметр частиц, выращенных на 48-мерных зародышах при их концентрации 0,0096 %, нм	2,78	3,64

Ричардсон и Уоддемс сообщили, что при дальнейшем проведении контрольных экспериментов вплоть до 14 сут при $\text{pH} \sim 8$ никакой полимеризации не происходило, если только концентрация мономера не превышала 0,0145 % SiO_2 . Другими исследователями были получены значения, равные 0,015 и 0,016 %, по-видимому представляющие собой критическую концентрацию, выше которой начинают формироваться олигомеры.

Однако такие небольшие коллоидные образования, как 48-мерные частицы, могут являться зародышами только в том случае, если суммарная концентрация кремнезема превышает 0,03 %, поскольку их равновесная растворимость (эквивалентная частицам SiO_2 диаметром 1,52 нм) составляет приблизительно 0,029 % (см. также рис. 3.56).

Работы Макридеса и др.

Макридес и соавторы [106], работа которых уже упоминалась в связи с теорией зародышобразования, первыми предприняли исследование, направленное на получение данных по образованию центров конденсации. Используя обычный молибдатный метод, который применяли Ричардсон и Уоддемс и впоследствии другие исследователи, авторы измеряли концентрацию кремнезема, способного вступать в реакцию с молибдатным реагентом по мере старения раствора кремневой кислоты. Вероятно, оказалось счастливой случайностью, что они проявили интерес к изучению геотермальных вод, приведший их к проведению исследований в растворах хлорида натрия при 95°C и $\text{pH } 4,5-5,5$. При этих условиях наблюдался определенный период, в течение которого концентрация растворимого кремнезема оставалась постоянной, несмотря на то что она была в 2–3 раза выше растворимости аморфного кремнезема (около 0,035 %). Как только появлялись зародыши, концентрация относительно быстро падала. Преимущество при изучении подобной суспензии заключалось в том, что в горячем растворе ни-

каких олигомеров не накапливалось и в системе содержались только растворимый кремнезем, быстро реагировавший с молибдатом, и коллоидные частицы, которые, по-видимому, были полностью сконденсированы в объеме и нереакционноспособны по отношению к молибдату. Полученные графические кривые, показывающие изменение концентраций растворимого кремнезема со временем, оказались теми же самыми по форме, что и аналогичные кривые Кудюрье, Бодру и Донне [36] (см. рис. 3.52) и кривые Марша, Клейна и Вермейлена [32] (см. рис. 3.56).

Поликремневые кислоты

Нестабильные полимерные разновидности получаются фактически в тех случаях, когда растворимые силикаты подкисляются при низких значениях pH . Название «поликремневые» обычно применяется к таким кремневым кислотам, которые вначале были образованы и частично полимеризованы в области $\text{pH } 1-4$, состоят из первичных частиц кремнезема с диаметром меньше 3–4 нм и способны впоследствии полимеризоваться в цепочки и трехмерные сетки. В щелочных условиях раствор поликремневой кислоты быстро превращается в частицы коллоидного кремнезема размером больше 4–5 нм. После этого кремнезем приобретает уже другие свойства, и его золи можно стабилизировать в области $\text{pH } 8-10$. Подобные золи коллоидного кремнезема рассматриваются в гл. 5.

Термин «поликремневая кислота» оправдывается, в частности, тем, что такой кремнезем имеет очень высокую величину удельной поверхности и содержит значительное количество групп SiOH в расчете на единицу массы кремнезема. Однако этот термин до некоторой степени может вводить в заблуждение в том смысле, что в области низких значений pH , когда поликремневая кислота временно находится в устойчивом состоянии, группы SiOH оказываются в основном неионизированными. Тем не менее такие силенольные группы способны образовывать связи $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ с многоосновными катионами металлов, как уже это упоминалось в случае монокремневой кислоты. Отличие поликремневых кислот от мономера заключается в том, что они способны образовывать дополнительные комплексы с некоторыми классами полярных органических молекул за счет водородной связи. Кроме того, поликремневые кислоты можно выделить и этерифицировать в дегидратированном виде не только в результате реакции со спиртами, но и с триметилсиланолом даже в водном растворе.

По отношению к поликремневой кислоте иногда применяется термин «активный» кремнезем. Например, Рул [160] провел

различие между «активным» кремнеземом и другими формами полимерного или «коллоидного» кремнезема. «Активный» кремнезем, по его определению, представляет собой «любой кремнезем в молекулярном или коллоидном водном растворе, находящийся в таком состоянии полимеризации, когда при разбавлении раствором гидроксида натрия до pH 12 и концентрации $\sim 0,02\% \text{ SiO}_2$ при 30°C его полная деполимеризация до мономерной формы происходит не более чем за 100 мин». Образовавшийся мономер определяется молибдатным методом.

Приготовление поликремневой кислоты

Растворы с содержанием SiO_2 вплоть до 12 % могут быть приготовлены добавлением тонкой струйки раствора силиката натрия с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 3,25 : 1,0, в энергично перемешиваемый раствор H_2SO_4 , температура которого поддерживается постоянной в интервале $0—5^\circ\text{C}$. Добавление силиката натрия прекращают, когда pH повышается до $\sim 1,7$. 6 %-ный раствор может приготавляться смешением растворов силиката натрия и кислоты при интенсивном перемешивании и поддержании такого соотношения компонентов, чтобы pH оказывалось равным 1,5—2,0.

Растворы, из которых удалена соль натрия, можно получить гидролизом метил- или этилсиликата в воде при pH 2 с добавлением какой-либо сильной кислоты в качестве катализатора и антикоагулянта для поддержания кремневой кислоты в стабильном состоянии.

Водные растворы поликремневой кислоты всегда оказываются нестабильными, поскольку даже при низкой концентрации она продолжает полимеризоваться, как уже было детально рассмотрено выше. Тем не менее если концентрация кремнезема не слишком высока, то полимеризация может воспроизведимо прослеживаться в растворе на любой стадии.

Комpleксы с полярными водородносвязанными органическими соединениями

Во время исследования процесса дубления кож Кирк [161] в 1949 г. открыл, что между кремневой кислотой и эфирами или амидами образовывались комплексные соединения, которые могли выпадать из раствора в виде вязких масел или осадков. Ранее Кирк [162a] обнаружил, что полярные органические соединения достаточно эффективно тормозили реакции между кремневой кислотой и желатином или веществами, выделяемыми из кож. Коупли и Марвелом [163] было найдено также

что некоторые соединения сильно влияли на способность кремневой кислоты образовывать комплексы с некоторыми молекулами, такими, как, например, хлороформ, за счет водородной связи. Поэтому было логично предположить, что полученные Кирком комплексы кремневой кислоты также включали водородные связи. (Дальнейшие сведения по водородным связям можно найти в монографиях Полинга [162б] и Пиментела и Мак-Клелана [162в].) Ассоциация подобных полярных соединений с поликремневой кислотой, вероятно, является результатом ориентированной адсорбции, так что поверхностная активность такого соединения представляется, несомненно, важным фактором. Однако поскольку большинство из изученных соединений не являются «поверхностно-активными» в обычном понимании этого термина, то в настоящем разделе они упоминаются ради удобства как «связанные водородными связями вещества».

Айлер [164] выполнил количественное сравнение ассоциации поликремневой кислоты с различными классами полярных органических соединений. Относительная степень ассоциации регистрировалась путем измерения растворимости в органических соединениях осадка, полученного при смешивании растворов поликремневой кислоты и желатина, в то время как другие факторы сохранялись постоянными. В отсутствие желатина ассоциация полярных органических соединений с поликремневой кислотой демонстрировалась тем, что некоторые из комплексов, представляющие кремнеземорганические соединения, выделяли из водной смеси. Растворимые комплексы получали из свежеприготовленных растворов поликремневой кислоты и полярных органических соединений с низкой молекулярной массой. Твердые осадки формировались из поликремневой кислоты с высокой молекулярной массой или же из низкомолекулярной кислоты, но с органическими соединениями с высокими молекулярными массами. Выше уже излагалась процедура титрования, приводящая к последующему увеличению молекулярной массы поликремневой кислоты путем формирования осадка с желатином.

Метод сравнения активностей соединений с водородными связями

Айлер [164] отмечал, что осаждение поликремневой кислоты желатином тормозится соединениями, вызывающими образование водородных связей. Это является подходящей исходной точкой, с которой следует начинать проведение эксперимента. В предварительно проведенных качественных исследованиях с использованием золя кремневой кислоты, полученного из силиката натрия и серной кислоты стандартным спо-

Таблица 3.11

Относительная эффективность соединений с водородными связями

Соединение	Относительная молярная эффективность	Соединение	Относительная молярная эффективность
Диметокситетраэтиленгликоль (стандарт)	100	N,N-диэтилацетамид	54
Спирты		N-изобутилацетамид	22
метиловый	3	мочевина	7
этиловый	6	тетраметилмочевина	44
изопропиловый	11	Первичные амины (в виде солей)	
трет-бутиловый	16	метиламин	0
Гликоли		циклогексиламин	25
этиленгликоль	0	2-этилгексиламин	32
пропиленгликоль	7	м-толуидин	58
3-метил-1,2-бутандиол	18	Вторичные амины (в виде солей)	
гексаметиленгликоль	27	диметиламин	0
Кетоны		диэтиламин	19
ацетон	17	пиперидин	38
метилэтилкетон	25	дибутиламин	65
Амиды		диамиламин	70
формамид	0	Третичные амины (в виде солей)	
N,N-диметилформамид	25	триметиламин	14
N,N-диэтилформамид	40	пиридин	42
ацетамид	11	хинолин	66
N,N-диметилацетамид	41	циклогексилдиэтиламин	117

творимые соединения, такие, как спирты, простые эфиры, кетоны и амиды, б) короткоцепочные амины, которые присутствуют в форме солей в используемой области рН (1,5—3,0). Общим для них является то, что в любом гомологическом ряду растворяющая активность возрастает с увеличением размера углеводородных групп в молекуле вплоть до того момента, когда члены ряда становятся не смешивающимися с водой или вызывают осаждение одной кремневой кислоты и тем самым становятся неэффективными. При заданном числе атомов углерода в молекулах таких органических соединений активность возрастает с понижением числа атомов водорода, присоединенных к полярным атомам кислорода или азота. Таким образом, простые эфиры являются более эффективными, чем изомерные спирты, а третичные амины более активны по сравнению с изомерными первичными и вторичными аминами.

Данные, представленные в табл. 3.11, подтверждают, что в любом заданном гомологическом ряду растворяющее действие до некоторой степени связано с отношением числа атомов

углерода к числу полярных атомов в данной молекуле. Следовательно, растворяющий эффект повышается с увеличением размера углеводородных групп. Обычно атомы азота (в амидах) представляют собой более эффективные полярные группы по сравнению с атомами кислорода (в простых эфирах и кетонах). Высшие спирты, гликоли, кетоны и амиды оказываются неэффективными, по-видимому, из-за того, что они нерастворимы в воде. С другой стороны, хотя соли высших аминов и растворимы в воде, тем не менее показано, что они не могут обладать растворяющим действием по отношению к комплексу желатин—кремнезем, поскольку вызывают осаждение кремнезема, вероятно, в комбинации с некоторым количеством желатина.

По-видимому, существует два важных фактора, которые повышают сродство между полярной органической молекулой и поверхностью кремнеземного полимера: многократные связи и поверхностная активность.

Многократные связи. Вполне очевидно, что когда молекула адсорбируется из раствора на поверхности кремнезема посредством образования водородных связей, которые при обычной температуре непрерывно образуются и разрываются, то имеется несколько центров присоединения молекулы к поверхности, в которых вероятность разрыва всех связей одновременно становится очень малой. Подобный случай был показан Айлером [164] на примере эффективности образования водородных связей для полиэтиленгликолов:

Число эфирных групп	Молярная эффективность	Эффективность в расчете на одну эфирную группу
1	15	15
2	31	15,5
3	49	16,3
5	103	20,6
8	229	28,7

Поверхностная активность. Склонность полярных органических молекул концентрироваться на поверхности раздела кремнезем—вода является не только результатом образования водородных связей между полярными группами молекул и поверхностью, но также обусловлена их способностью формировать мицеллы или по крайней мере гидрофобным характером углеводородных частей данной молекулы. Вытеснение таких гидрофобных частей в область поверхности раздела кремнезем—вода связано в свою очередь с потенциальной поверхностной энергией.

Как видно из табл. 3.12, «потенциальная поверхностная энергия» (A) пропорциональна корню квадратному из «актив-

Таблица 3.12

Соотношение между активностью связывания посредством водородных связей и потенциальной поверхностной энергией

Соединение	Потенциальная поверхность энергия A , кал/моль	Активность связывания посредством водородных связей, B	$AB^{-0,5}$
CH ₃ COOH	1710	6	700
C ₂ H ₅ COOH	2290	13	635
CH ₃ OH	1240	3	715
C ₂ H ₅ OH	1820	6	745
C ₃ H ₇ OH	2430	11	730
C ₄ H ₉ OH	2825	16	706
CH ₃ COOCH ₃	2340	10	740
CH ₃ C(O)CH ₃	2170	17	525
HOCH ₂ CH ₂ OH	563	~1 или менее	—
CH ₃ CONH ₂	740	11	223

ности связывания посредством водородных связей» (B), измеренной Айлером эмпирическим методом. Отмечается, что величина $AB^{-0,5}$ фактически постоянна, за исключением ацетона и ацетамида, для которых получаются более низкие значения. Это указывает на то, что последние два вещества оказываются более эффективными при взаимодействии с кремневой кислотой, чем следует из оценки с позиций поверхностного напряжения их водных растворов. Таким образом, вполне вероятно, что при измерении активности связывания с помощью водородных связей фактически измеряется величина, которая находится в прямой зависимости от поверхностной активности. То, что мы выражаем как «эффект связывания посредством водородных связей», может быть сведено к измерению относительной, более предпочтительной адсорбции органических соединений из водного раствора соли на поверхности молекулярных единичных образований поликремневой кислоты или на поверхности комплекса желатин—поликремневая кислота.

Согласно Бауману [165], поликремневая кислота связывается с органическими гидроксилированными соединениями, для которых константа диссоциации OH-групп превышает 10^{-7} , и в особенности с соединениями, имеющими полифункциональные группы, если стерические факторы позволяют атому кислорода вступать в контакт с поверхностью кремнезема. Вероятно, это как раз и имеет отношение к водородной связи.

Коацерваты — жидкые водородносвязанные комплексы

В том случае, когда размер частицы полимера кремневой кислоты достаточно мал и вещества, вызывающие образование водородной связи, принадлежит к таким, у которых полярные группы способны ориентироваться в пространстве по отношению к кремнеземному полимеру, формируется молекулярный комплекс с преимущественно углеводородной поверхностью. Такие комплексы выделяются в виде второй жидкой фазы при насыщении водного раствора хлоридом натрия.

Подобный комплекс может формироваться, например, с такой простой молекулой, как молекула трет-бутилового спирта, тогда наружная поверхность комплекса состоит из бутильных групп. С другой стороны, если линейный полимер кремнезема способен изгибаться вместе с полярными группами, расположенными через определенные интервалы по длине полимера, и если такой полимер достаточно велик, то поверхность аналогичным образом может покрываться адсорбированными цепочечными молекулами. При этом все их полярные группы будут обращены к поверхности кремнезема, так что углеводородные группы расположатся снаружи. Такое явление может иметь место в случае полиэтиленоксида или поливинилового спирта. Однако цепи органических молекул не должны быть слишком длинными, а линейный кремнеземный полимер не должен быть слишком коротким, ибо в противном случае полимерная органическая молекула не сможет совместиться с одиночной частицей кремнезема или с кремнеземным полимером. Иначе говоря, неадсорбированные сегменты органической молекулы будут служить мостиками, связывающими между собой кремнеземные частицы, вызывая процесс коагуляции. Если же факторы благоприятны и кремнеземный полимер покрывается органическими молекулами, связанными с ним водородными связями, то будет наблюдаться разделение фаз: покрытый органическими молекулами кремнеземный полимер в случае его довольно небольшой молекулярной массы будет образовывать отдельную, в виде маслянистой жидкости, фазу.

В том случае, когда поликремневая кислота имеет очень низкую молекулярную массу, как, например, у циклического тетрамера или близких ему олигомеров, то никакая жидкая фаза не может выделиться из раствора. Прежде чем кремнезем сможет покрываться ориентированными органическими молекулами с последующим образованием гидрофобного комплекса, который и будет создавать вторую жидкую фазу, он должен, по-видимому, полимеризоваться до трехмерных единичных образований или до небольших частиц. С другой стороны, если

частицы кремнезема в дальнейшем полимеризуются путем агрегации с формированием микрогеля, то образуется только сту-денистая эмульсия.

Примеры жидких коацерватов или комплексов олигомеров поликремневой кислоты были показаны в более ранних публикациях [89] и в патентной литературе [166—168]. Из этих работ взяты нижеследующие примеры.

Комплекс с триэтилfosфатом приготавлялся следующим образом: 900 г 15,5 %-ного раствора силиката натрия ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,25 : 1$ по массе) добавляли при энергичном перемешивании к раствору, содержащему 214 г триэтилfosфата и 860 г 7 %-ного раствора серной кислоты, в течение 10 мин. К полученному раствору добавляли 450 г NaCl и продолжали перемешивание в течение 1 ч. Смесь отстаивалась в течение 1 ч, после чего раствор поликремневых кислот в триэтилfosфате (нижний слой) отделяли и высушивали над безводным сульфатом натрия. Конечный выход составил 215 г прозрачной жидкости янтарного цвета, которая переходила в гель приблизительно через 4 сут при комнатной температуре. Когда же раствор поликремневых кислот в триэтилfosфате немедленно дегидратировали нагреванием при пониженном давлении, то он оказывался устойчивым по крайней мере в течение нескольких месяцев при комнатной температуре. Осущенный раствор можно было смешивать с бензолом, объем которого в несколько раз превышал объем самого раствора, а также с большинством других обычных органических растворителей, но не с водой. Типичный состав осущенного триэтилfosфатного раствора поликремневых кислот был следующим: 21,8 % SiO_2 , 30,0 % углерода, 12,6 % фосфора и 6,8 % водорода, что приблизительно соответствует 22 % кремнезема (SiO_2), 74 % триэтилfosфата и 4 % химически связанный воды. Такая связанный вода отвечала соотношению, при котором одна OH-группа приходилась приблизительно на один атом кремния в поликремневой кислоте. Это согласуется с диаметром частиц кремнезема порядка 1 нм (вопросы взаимодействия обсуждаются ниже).

Комплекс с диэтиловым эфиром диэтиленгликоля оказался необычным в том смысле, что он только частично смешивался с избытком органического реагента. Таким образом, в некоторой области составов образовывалось два органических слоя: более тяжелый, который содержал кремнезем, осаждавшийся на дно сосуда, и более легкий верхний, содержащий лишь немного кремнезема. В табл. 3.13 представлены данные, полученные при использовании золей кремнезема с содержанием 5—6 г SiO_2 на 100 мл раствора. Золь подвергался старению в течение 0,5—2 ч при $\text{pH} 1,7$ и 25°C .

Таблица 3.13

Разделение жидкого коацервата поликремневой кислоты и диэтилового эфира диэтиленгликоля (ДЭДГ)

Время старения золя при 25 °C	Количество ДЭДГ, мл/л золя	Содержание SiO ₂ в слоях верхнем и нижнем				Выход SiO ₂ , %
		1	2	1	2	
0	87	62	1,5	65	38,7	48
0	120	—	—	98	50,0	80
0,5	68	—	—	81	39,7	55
1,0	75	—	—	88	52	76
1,0	122	22	—	89	43	64
1,0	200	240	19,5	0	—	91
2,0	68	—	—	79	43,7	70

1 — мл/л золя; 2 — г/100 мл.

Для получения максимального выхода кремнезема в выделенной жидкой коацервативной фазе необходимо либо оптимальное отношение органического соединения к полимеру кремнезема с заданной молекулярной массой, либо большой избыток органического соединения, причем последний при отслаивании может экстрагировать образовавшийся комплекс из водной фазы.

Комплекс с тетраэтилмочевиной приготавляли следующим образом. На 500 частей раствора кремневой кислоты, полученного по вышеуказанному способу и подвергавшегося старению в течение ~2 ч, добавляли 45 частей тетраэтилмочевины и 155 частей хлорида натрия. Смесь перемешивали в течение 5 мин и затем центрифугировали. При этом образовывался более легкий по сравнению с водной фазой слой, который собирался в верхней части раствора. К 43 частям такого жидкого слоя добавляли 12,5 частей 95 %-ного спирта. Образовавшийся в результате раствор анализировали, и было обнаружено, что он содержал 21,4 масс.% SiO₂. Подобный жидкий комплекс оказывался растворимым в спирте и в избытке тетраэтилмочевины. Первоначально выделенный комплекс должен содержать примерно 28 % SiO₂.

Жидкие комплексы поликремневой кислоты можно отделить от водной фазы, как показано в патентах Кирка, посредством составов, содержащих определенное, указанное в скобках, количество SiO₂. В них входили: полиэтиленоксиды с концевыми гидроксильными группами при степенях полимеризации 6—90

(молекулярная масса 4000); монобутиловый эфир этиленгликоля; диэтиленгликоль; N-тетраэтилмочевина; ацетон (12 %), изодиацетоновый спирт (50 %); n-пропиловый спирт (10 %); изобутиловый спирт (23 %) и трет-бутиловый спирт (12 %). Многие из этих соединений, представленных в табл. 3.12, образуют жидкие коацерваты в том случае, когда они в оптимальных количествах добавляются к раствору поликремневой кислоты, имеющей оптимальную молекулярную массу. Полученная смесь насыщается хлоридом натрия, представляющим собой один из наиболее эффективных высаливающих электролитов, благодаря его высокой растворимости и наличию характерных ионов.

Поливиниловый спирт [169] образует коацерват с частицами коллоидного кремнезема в гораздо большей степени, чем с поликремневой кислотой. Вероятно, взаимодействие с поликремневой кислотой затруднено из-за того, что цепочки поливинилового спирта (ПВС) оказываются гораздо более длинными, чем это необходимо для покрытия одиночной полимерной частицы кремнезема. Другое отличие заключается в том, что для системы ПВС—коллоидный кремнезем нет необходимости добавлять соль.

В том случае, когда коллоидный кремнезем и поливиниловый спирт присутствуют в водном растворе в определенных соотношениях при pH 2—3, коацервация происходит с выделением вязкой фазы (наподобие масла), содержащей до 40 % кремнезема. Максимальный выход коацервата получается при отношении SiO₂:ПВС в коацервате, пропорциональном диаметру частицы. Таким образом, на 1 нм² поверхности кремнезема приходится 2,5 CH₂CH(OH)-цепочечных сегмента. Коацерват, содержащий еще некоторое количество воды, по-видимому, состоит из частиц кремнезема, поверхность которых покрыта мономолекулярным слоем ПВС. Гидроксильные группы ПВС ориентируются по направлению к поверхности кремнезема и связываются водородными связями с группами SiOH этой поверхности, поэтому углеводородные цепочки ПВС образуют гидрофобное покрытие.

На рис. 3.63 и 3.64 приведены примеры различных соотношений между соединением с водородными связями и поверхностью кремнезема, необходимых для того, чтобы получить максимальный выход коацервата. Хотя в данном случае рассматриваются коллоидные частицы с молекулярной массой в несколько миллионов, тот же самый принцип соблюдается для гораздо меньших по размеру поликремневых частиц (или «молекул») и молекул органического соединения, имеющих ограниченные размеры и число полярных групп.

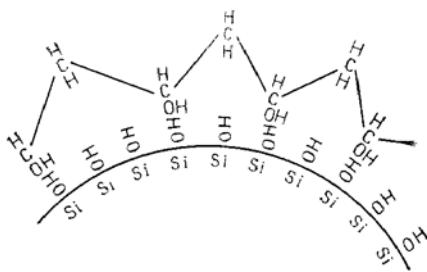


Рис. 3.63. Схема поверхности кремнезема, покрытой количеством поливинилового спирта, достаточным для формирования гидрофобного ориентированного монослоистого покрытия, при котором происходит коацервация (по данным Айлера [169]).

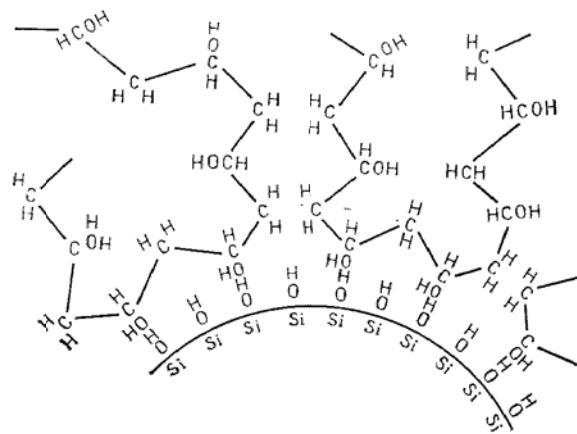
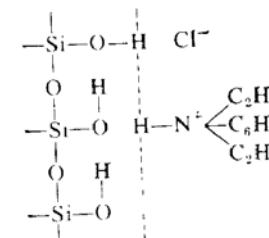


Рис. 3.64. Схема, показывающая взаимодействие кремнезема с избыточным количеством поливинилового спирта, который своими цепочечными сегментами связывается с поверхностью кремнезема. Неприсоединенные цепочечные сегменты ориентированы в раствор. В данном случае никакой коацервации не происходит (по данным Айлера [169]).

○ Комплекс, образованный кремневой кислотой с солью амина

Образование коацервата поликремневой кислоты с хлористоводородной солью амина выдвигает вопрос, каким образом может происходить подобная ассоциация [170]. Так как атом азота в соли амина не обладает свободной электронной парой, то вполне очевидно, что ассоциация не может включать в себя образование водородной связи между атомом азота и атомом водорода поликремневой кислоты. В таком комплексе взаимосвязь компонентов может быть представлена схемой, в которой

электроотрицательные атомы хлора, кислорода и азота связываются вместе посредством образования водородных связей:

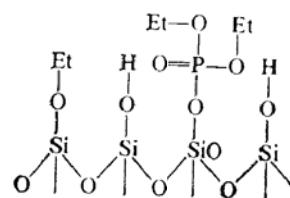


Комплекс поликремневой кислоты с низкой молекулярной массой представлял собой вязкую жидкость и приготовлялся следующим образом. Вначале готовили раствор силиката натрия с отношением $3,25 \text{ SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, содержащий 103 г/л SiO_2 . Отбирали 585 мл этого раствора и добавляли тонкой струйкой в течение 5 мин к 415 мл 1,52 н. раствора HCl . Затем смесь энергично перемешивали при 20°C до тех пор, пока не получался 1 М раствор кремневой кислоты с $\text{pH} 1,65$. Смесь подвергали старению в течение 1 ч. К 500 мл этой смеси добавляли 250 мл 2 М раствора диэтиланилина в HCl и 200 г твердой соли NaCl . Вскоре происходило отделение 80 мл очень вязкой, почти прозрачной жидкости, содержащей 25 % SiO_2 , 35,2 г диэтиланилина, 1,91 % NaCl и 8,77 г HCl . Таким образом, молярное отношение HCl к диэтиланилину составляло 1,14, а отношение SiO_2 к диэтиланилину — 1,77. По разности было определено, что жидкость содержала 14,3 % воды. Хлоридрат диэтиланилина является единственным компонентом в растворе, который не может высаливаться.

Диэтиланилин адсорбируется на поверхности кремнезема в виде ориентированного монослоя, при этом молекула диэтиланилина занимает площадку около 50 \AA^2 . Во втором эксперименте это вещество адсорбировалось в виде монослоя на поверхности сферических частиц кремнезема. Из двух экспериментов было определено соотношение между амином и SiO_2 , соответствовавшее размеру частиц приблизительно 1—2 нм в диаметре, что примерно равно размеру свежесформированных частиц поликремневой кислоты, о котором можно судить из других независимых исследований. Если золь подвергался старению в течение 2 ч, то начинался процесс формирования микрогеля, причем коацерват представлял собой пасту, содержащую эмульгировавший рассол.

Взаимодействие кремневой кислоты со сложным эфиром фосфорной кислоты

По-видимому, смешанный сложный эфир кремневой и фосфорной кислот образуется после того, как поликремневая кислота экстрагируется в виде коацервата из насыщенного солью водного раствора в триалкилфосфат [171]. После первоначального образования триэтил- или трибутилфосфаты могут быть удалены из кремнезема путем их растворения другим растворителем, например бензолом. Однако при нагревании коацервата в вакууме с целью удаления воды, вероятно, происходит замещение эфира, и в таком случае поверхность кремнеземного полимера, возможно, имеет структуру этерифицированного смешанного ангидрида:



При этом ни кремнезем, ни фосфат не могут уже быть выделены растворителями.

Коллоидные системы производных кремнефосфорной кислоты в дальнейшем более не исследовались. Однако фосфаты кремния были изучены. Так, Джекоби [172] обнаружил, что при атмосферном давлении могли быть приготовлены расплавы SiO_2 и P_2O_5 , в которых обнаруживалось 21 соединение. Сообщалось о физических свойствах $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$. Растворение некоторых соединений подобного типа в воде или в спиртах, вероятно, приводило бы к образованию водных дисперсий коллоидного кремнезема или же к образованию смешанных кислых сложных эфиров, подобно эфиру, описанному выше.

Соединения с органическими полимерами

Более чем сто лет назад Грэм [173] наблюдал, что кремневая кислота соединяется с желатином, образуя нерастворимый осадок. Позднее Милиус и Грошупф [174] отметили, что кремневая кислота с очень низкой молекулярной массой не вызывала осаждения альбумина яйца, но вскоре, после того как кремнезем в незначительной степени полимеризовался, он способствовал коагуляции белка.

Лесли [175] обнаружил, что желатин и альбумин осаждались кремневой кислотой только при $\text{pH} < 6$. Поскольку автор предполагал, что кремнезем отрицательно заряжен даже ниже $\text{pH} 2$, то и желатин он также считал заряженным отрицательно. Отсюда делалось заключение, что подобное осаждение не представляло собой коагуляцию противоположно заряженных коллоидов. Лесли также показал, что не происходило никакого изменения в значении pH при образовании осадка. Эти наблюдения согласуются с современным представлением о том, что такое соединение получается за счет образования многочисленных водородных связей между относительно большими по размеру молекулами белка и молекулами поликремневой кислоты. Если при этом происходит формирование смешанной сетки из подобных молекул, то процесс приводит к выделению агрегатов из раствора.

В настоящее время известен ряд классов водорастворимых полимеров, которые способны взаимодействовать с поликремневыми кислотами и коллоидным кремнеземом и совместно с ними коагулировать. Они включают в себя полиэфиры (полиэтиленоксиды, метилцеллюлозу), соли полиамина (полиэтиленимин), полиспирты (поливиниловый спирт), поливинилпирролидон и белки (желатин, альбумин).

Последующее рассмотрение касается больше поликремневых кислот, чем коллоидного кремнезема.

Предотвращение образования водородных связей за счет отрицательных зарядов на поверхности кремнезема

Теперь уже хорошо известно, что только незаряженные нейтральные силанольные группы на поверхности кремнеземных частиц или кремнеземных полимеров вносят свой вклад в образование водородных связей с полярными органическими соединениями. Действие заряда не могло быть изучено в случае поликремневых кислот с низкими молекулярными массами, поскольку такие кислоты быстро полимеризовались и превращались в гель, когда pH поднимался выше 5, т. е. когда кремнезем начинал приобретать отрицательные заряды.

Как предположили Бергман и Нельсон [176], более сильное взаимодействие кремневой кислоты с желатином при $\text{pH} 2,5$ по сравнению с взаимодействием при $\text{pH} 7,5$ объясняется повышенным положительным зарядом на желатине. Принималось, что кремнезем еще несет отрицательный заряд. Однако Айлер [177] показал, что такое взаимодействие кремнезема с желатином, а также и с полиэфирами могло быть вызвано только об разованием водородных связей, которые значительно ослаблялись, когда кремнезем нес на своей поверхности более высокий

отрицательный заряд. Это было доказано использованием частиц коллоидного кремнезема, которые не агрегировали с заметной скоростью в нейтральной области рН. Взаимодействие полимеров с кремнеземом заметно снижается при относительно небольшом увеличении рН, которое приводит к повышению заряда на поверхности кремнезема. Комплексообразование значительно уменьшалось, и при данном значении рН, когда отрицательный заряд на частицах кремнезема заданного размера повышался посредством присоединения к их поверхности алюмосиликатных групп анионного типа.

Причиной того, что полярные органические молекулы не присоединяются к отрицательно заряженной поверхности кремнезема посредством водородных связей, может быть просто возникновение противоионов (обычно катионов Na^+ или NH_4^+) по соседству с ионами $\equiv\text{SiO}^-$, что препятствует доступу молекул к данным участкам кремнеземной поверхности. Кажется маловероятным, что органическая молекула, удерживаемая на поверхности за счет образования водородных связей с незаряженными группами SiOH , могла бы вытеснить противоион с соседнего (по отношению к отрицательно заряженному) участка.

Именно по этой причине комплексы с водородными связями и коацерваты образуются главным образом в области рН 1—4, и особенно 1,5—3,0. Эти факты объясняют также, почему данный вид присоединения не имеет места на поверхности коллоидных частиц алюмосиликатов, например глин и цеолитов. Последние взаимодействуют с неионными полярными органическими молекулами, включая белковые, только в том случае, если алюминий вначале экстрагировался какой-либо сильной кислотой с поверхности кремнезема или же если такая неорганическая поверхность покрывалась пленкой относительно чистого кремнезема.

Органические соединения катионного типа

Должно быть совершенно ясно, что все сказанное выше относится только к органическим соединениям, которые взаимодействуют с кремнеземом с образованием водородных связей. Те же соединения, которые содержат катионные группы, взаимодействуют с кремнеземом при любых значениях рН, и особенно в тех случаях, когда на поверхности кремнезема внедрены алюмосиликатные участки. Это было показано Айлером [177] на примерах взаимодействия кремнезема с органическими молекулами, содержащими сильноосновные катионы, такие, как ионы четвертичного аммония. Также и некоторые белки, например альбумины, будут взаимодействовать с кремнеземом, несущим на поверхности отрицательные алюмосиликат-

ные ионы, в условиях, когда желатин не способен взаимодействовать.

Таким образом, рассматриваемое поведение органических соединений по отношению к кремневой кислоте может предусматривать образование как водородных, так и ионных связей в нейтральной области рН. Однако при рН ниже 3—4 большая часть взаимодействий включает образование только водородных связей, если, разумеется, кремнезем относительно чист (не содержит алюмосиликатных примесей).

Смешанные взаимодействия с органическими веществами

Монослои 2- и 4-гептадецилпиридин-1-оксида образуют твердые пленки в недостаточно насыщенном растворе монокремневой кислоты. Возникает вопрос, может ли протекать процесс полимеризации мономерного кремнезема, накопленного и сконцентрированного полярными группами такой пленки, несмотря на то, что раствор не насыщен по отношению к аморфному кремнезему. Возможно, что полимерные частицы кремнезема окружены такой монослойной органической пленкой и изолированы от прямого контакта с водой, так как в противном случае они бы растворялись. Альтернативно могут сформироваться единичные образования поликремневой кислоты с низкой молекулярной массой, стабилизированные водородными связями. Действие органических молекул с точки зрения промотирования процесса полимеризации мономера при концентрациях кремнезема менее 0,01 % в дальнейшем не было исследовано [178].

Монослои поливинилпирролидона (ПВП) становились жесткими, когда образовывались в воде, содержащей поликремневую кислоту при концентрации всего лишь 0,0282 % SiO_2 . Указывалось [179], что такое соединение получалось в результате возникновения водородной связи между карбонильной группой ПВП и группой SiOH кремневой кислоты.

Согласно Хольту и Венту [180], поликремневая кислота вступает в реакции с протеинами и мукополисахаридами, но не взаимодействует с ацетатом целлюлозы. При $\text{pH} \sim 6$ поликремневая кислота реагирует с монослойной пленкой ламинарина—линейного полисахарида, состоящего из 20 единиц β -D-глюкопираназы, связанных через атомы углерода $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(3)}$. Вероятно, имеет место образование водородной связи с атомами кислорода эфира.

Благодаря использованию соединений с водородными связями возможно протекание эмульсионной полимеризации поликремневой кислоты с образованием небольших сферических

частиц или шариков. Согласно одному из методов, вначале получается органозоль, на котором затем путем дальнейшей полимеризации осаждается кремнезем. По методу, описанному Дайга и Кристанетти [181], 200 г кремнезема растворяют в 1700 г 12 %-ного раствора NaOH и получают силикат натрия. Готовят другую смесь, состоящую из 910 мл 12 %-ного водного раствора H_2SO_4 , 3,9 г Na_2SiF_6 и 450 мл изопропилового спирта, к которой быстро добавляют при перемешивании силикатный раствор и еще 500 г изопропилового спирта. При этом образуется вторая жидкая дисперсная фаза поликремневой кислоты в спирте. После перемешивания в течение 3 ч формируются шарики кремнезема за счет процесса гелеобразования отдельных капелек. В таком исходном кремнеземе исключается большинство основных примесей (железа, титана и алюминия). В аналогичном процессе Куммерле [182] смешивал 16 г Na_2SiF_6 , являющегося катализатором полимеризации, с 1140 г 20 %-ного раствора H_2SO_4 и 108 г *n*-бутилового спирта, добавлял 120 г NaCl и затем при интенсивном перемешивании — 360 г раствора силиката натрия, содержащего 6,32 % SiO_2 и 1,75 % Na_2O в течение 7 мин. Через 40 мин были получены пористые шарики геля кремнезема диаметром около 1 мкм.

В другом процессе предусматривается приготовление прежде всего гомогенного раствора, содержащего поликремневую кислоту с низкой молекулярной массой, соль и, выбранное органическое соединение, образующее водородные связи. При выдерживании раствора в течение определенного времени кремнезем полимеризуется, и кремневая кислота с высокой молекулярной массой соединяется с органическим веществом посредством водородных связей, образуя нерастворимый жидкий коацерват. Такой коацерват выпадает из раствора в виде капелек. Затем эти капли затвердевают, превращаясь в гель кремнезема еще до того, как смогут коалесцировать. Таким образом, прозрачные шарики геля кремнезема размером 1—5 мкм образуются самопроизвольно в том случае, когда применяется следующая методика. Разбавленный раствор силиката натрия с отношением $SiO_2 : Na_2O$ 3,25 добавляют к быстро перемешиваемому разбавленному раствору H_2SO_4 до достижения pH 1,5—2,0. 200 мл свежеприготовленного раствора поликремневой кислоты, содержащего 6 % SiO_2 , смешивают с 10 частями ионаэтиленгликоля и подвергают процессу старения в течение 24 ч [183]. Значения pH и концентрации соли натрия, кремнезема и органического вещества должны быть оптимальными для каждого конкретного органического соединения, а сами такие органические вещества должны быть подобраны методом проб и ошибок [183].

Кремневая кислота оказывает определенное действие на свойства целлюлозы. Прочность бумаги в мокром состоянии

может быть повышена путем пропитки ее раствором кремневой кислоты с низкой молекулярной массой. Ввиду того что коллоидный кремнезем, в котором частицы имеют молекулярную массу порядка нескольких миллионов, не влияет на прочность бумаги в мокром состоянии в той же мере, как свежеприготовленные растворы кремневой кислоты, казалось бы, следует, что подобное упрочняющее действие зависит, вероятно, от прочности самого цементирования геля кремнезема с волокнами целлюлозы. Бритт [184] предложил метод, основанный на насыщении бумаги разбавленным раствором силиката натрия, в который подмешивается достаточное количество фосфата аммония, с тем чтобы нейтрализовать частично или же полностью щелочь в силикате (с удалением амиака). Это дает возможность выделить кремневую кислоту непосредственно в самой бумаге, и эта кислота оказывается нерастворимой при нагревании вплоть до 120—150°C. Такая обработка особенно полезна при изготовлении бумажных полотенец, поскольку впитывающая способность бумаги не понижается. Сорбция силикатов натрия и золей кремнезема волокнами целлюлозы обсуждалась в работе Мерилла и Спенсера [185].

Поликремневая кислота с низкой молекулярной массой соединяется с тетрафторэтилен-винилацетатным сополимером. При этом образуется прочное, устойчивое по отношению к царпаннию покрытие на поверхности чистых пластмассовых пластинок [186]. Были также разработаны композиции, включающие соединение поликремневой кислоты с другими полимерами и с тетрафторэтиленовыми сополимерами [187].

Взаимодействие с белками — дубление

Образование водородных связей играет роль в реакциях кремнезема с тканями живых организмов; этот вопрос обсуждается ниже в гл. 7. Биологическое действие кремнезема побуждало к проведению многочисленных исследований по взаимодействию органических полимеров с группами, способными к образованию сильных водородных связей, и с кремневой кислотой. Гонзалес-Карреро и Морено-Гарсиа [188] обсудили взаимодействие кремнезема с такими полимерами, как винилпирролидин- и винилпиридин-N-оксид.

Сильное взаимодействие, возникающее за счет образования водородных связей между поликремневой кислотой и белками шкур и кож, способствовало многочисленным попыткам разработать процесс дубления кож. Вейл [192] подытожил вопросы кремнеземного дубления. Для того чтобы получить выделенную кожу хорошего качества, необходимо задержать процесс полимеризации кремнезема до тех пор, пока кремнезем не проник-

нет в кожу. Кроме того, необходимо замедлить и взаимодействие кремнезема с веществами кожи за счет наличия либо, во-первых, другого дубящего агента, способного также соединяться с белками при одновременной конкуренции с кремневой кислотой, либо, во-вторых, органических веществ, способных временно взаимодействовать с кремнеземом, понижая его активность. К первому виду соединений относятся нашедшие практическое применение такие вещества, как полифосфаты, формальдегид, производные сульфокислот и соли хрома, железа и циркония. Ко второму виду используемых соединений, способных к образованию водородных связей, относятся амиды, кетоны, спирты или мочевина. Было создано дубяще вещество, содержащее экстракт сульфитной целлюлозы и кремневую кислоту. Однако из-за возникших трудностей контролирования химического процесса и отсутствия особых преимуществ по сравнению с другими технологическими процессами кремнеземное дубление кож не нашло широкого применения.

Кирк [168] предложил некоторые из наиболее эффективных условий подобного дубления. Он использовал органические вещества, способные образовывать водородные связи, чтобы ингибировать взаимодействие и дать возможность кремневой кислоте с достаточно высокой молекулярной массой проникнуть в глубь кожи. Это обеспечивает получение выделенных кож хорошего качества. Последующие исследования оказались не столь многочисленными [189—191].

Этерификация поликремневой кислоты

Данный вопрос уже обсуждался в связи с получением характеристики растворимых силикатов при их превращении в соответствующую поликремневую кислоту [98]. Было обнаружено, что трет-бутиловый спирт представляет собой наиболее выгодное с практической точки зрения соединение, способное выделять неустойчивую поликремневую кислоту в виде жидкого комплекса. Последний затем подвергали азеотропной дистillationи, в результате чего третичный спирт на этапе дегидратации замещался *n*-бутиловым спиртом. При длительной дегидратации в процессе азеотропной дистillationи образовывался сложный *n*-бутиловый эфир. Полученный полимер, освобожденный от избыточного спирта и высушенный, представлял собой липкий, смолистый материал, растворимый во многих органических растворителях. Такой материал постепенно полимеризовался в дальнейшем до нерастворимого состояния, если только он не сохранился в растворе. Сложный поликремневый эфир высших спиртов может быть приготовлен путем дальнейшего замещения исходного эфира. Продукт можно включать в раз-

личные смолы и полимерные системы, но основное применение ему не было найдено. Имея в виду возрастающую стоимость углеводородов, можно ожидать, что исследования включений по существу молекулярно диспергированного кремнезема в системы органических полимеров вновь станут актуальными.

Активированные золи кремнезема — обработка воды

Данная форма кремнезема должна обсуждаться в разделе поликремневых кислот, поскольку она имеет лишь незначительное отношение к выпускаемому промышленностью коммерческому коллоидному кремнезему.

Получаемую из силиката натрия кремневую кислоту длительное время использовали как коагулянт при обработке воды. Рассмотрение данного вопроса суммировано Вейлом [192].

Выражение «активированный» происходит от методики, разработанной Бейлисом [193]. Приготовленный из растворимого силиката натрия при низких значениях pH, раствор поликремневой кислоты «активировался» на стадии старения при несколько более высоком pH, благодаря чему эффективность поликремневой кислоты намного повышалась. Правда, сомнительно, чтобы подобное улучшение имело место, когда в процессе агрегации — полимеризации первичные частицы размером 1—2 нм превращались в очень открытые агрегаты микрогеля. В этой форме кремнезем гораздо более эффективен как адсорбент и пригоден для улавливания супензированного вещества и при формировании быстро осаждающегося хлопьевидного осадка.

Окура и Гото [194] исследовали структуру «активированных» золей кремнезема. Измеряя скорости растворения, они определили относительные значения удельной поверхности и, следовательно, относительные размеры первичных частиц. Они также измеряли вязкость, из которой подсчитывали удельный гидродинамический объем. Эта величина представляет собой объем лишенного подвижности геля, отнесенный к 1 г кремнезема и образующийся по мере того, как частицы агрегируют в сетку геля. Было использовано видоизмененное уравнение Эйнштейна:

$$\text{Относительная вязкость} = 1 + 0,0025CV$$

где V — объем доли раствора, лишенного подвижности, в расчете на 1 г кремнезема и C — концентрация кремнезема, г/л.

Были изучены золи двух типов.

А. Очищенную от солей кремневую кислоту приготавляли пропусканием 1 %-ного раствора $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$

3,3) через колонку с ионообменной смолой в H^+ -форме. Затем pH доводилось до 8—9.

В. Золь, содержащий сульфат натрия (так называемый «золь Бейлиса»), приготавляли смешением раствора силиката натрия с отношением $SiO_2 : Na_2O = 3,3$, содержащего 3 % SiO_2 , с достаточным по объему количеством 0,33 н. раствора H_2SO_4 . Получали 1,5 %-ный золь кремнезема, в котором 85 % было

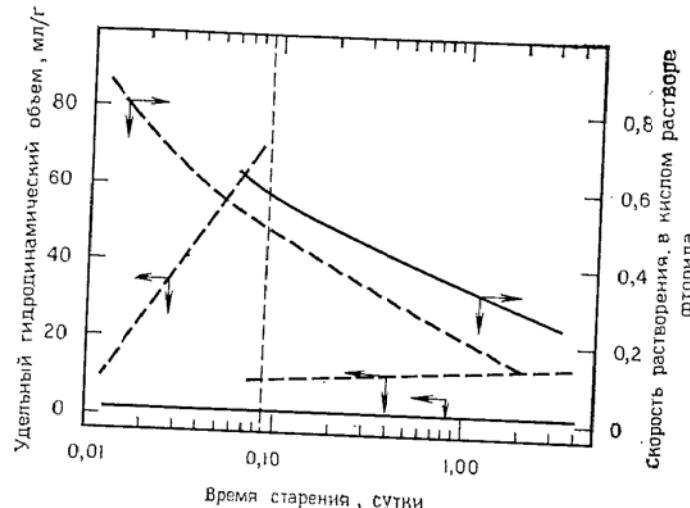


Рис. 3.65. Характеристика «активированных» золей кремнезема (по данным Окура и Гото [194]).

Сплошные линии — золь A; 1 %-ный очищенный от соли золь приготавлялся посредством полного обмена с удалением натрия из раствора силиката натрия при повышении pH кислением раствора силиката натрия до pH 8,5 с последующим (через 0,9 сут) разбавлением. Золи подвергались старению при 25 °C.

нейтрализовано. Это позволяло достичь pH 8,5. Образцы подвергали старению при 25°C в течение различных интервалов времени и затем разбавляли до 0,6 % SiO_2 , для того чтобы избежать гелеобразования.

Из рис. 3.65 видно, что очищенный от солей золь A сохраняет очень низкий гидродинамический объем, который соответствует супензии, состоящей из неагрегированных дискретных частиц SiO_2 . В золе B благодаря образованию агрегатов частиц гидродинамический объем возрастает до тех пор, пока золь не начинают разбавлять перед превращением его в твердый гель.

Однако для обоих типов золей размер первичных частиц возрастает, что подтверждается понижением скорости, с которой образцы золя растворяются в контролльном кислом растворе фторида. К тому же отмечено, что понижение скорости растворения золя B и рост его частиц продолжают оставаться неиз-

менными, несмотря на разбавление. Тем не менее даже через неделю диаметр частиц все еще остается менее 3 нм.

Различие между золями A и B обусловливается присутствием соли Na_2SO_4 в золе B, понижающей заряд частиц и позволяющей им сталкиваться и агрегировать. Таким образом, «активированный» золь содержит частицы кремнезема размером ~ 2 нм в диаметре. Большая часть этих частиц связана вместе в объемистую сетку, состоящую из агрегатов геля. Такие агрегаты фактически невидимы, поскольку имеют тот же самый показатель преломления, что и оставшийся золь.

Имеется обзор [195] по взаимодействию поликремневой кислоты, как агента коагуляции, с другими коллоидами. Поликремневые кислоты вызывают коагуляцию положительно заряженных коллоидных частиц при низкой концентрации последних, однако при избытке таких частиц может произойти изменение заряда на обратный, и система снова стабилизируется. Специфические взаимодействия между частицами могут превысить величину электростатического отталкивания, например, отрицательно заряженные полисиликат-ионы могут вызвать флокуляцию отрицательно заряженных частиц золя бромида серебра.

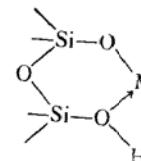
В обзоре Миддлтона [196] описано использование широкоизвестных во всем мире «активированных» золей кремнезема, а также новых модификаций золя, включая систему Na_2SiF_6 — силикат, и показаны их новые приложения по обработке сточных вод. Крупномасштабное применение таких золей для коагулирования твердых веществ из сточных вод г. Чикаго (США) было описано в работе [197].

Слипченко и Шелякова [198] разработали быстрый способ приготовления «активированных» золей. При концентрации кремнезема ниже 1,3 % SiO_2 и при молярных отношениях $Na_2SiF_6 : Na_2O$ порядка 0,5—0,6 и $SiO_2 : F = 3,0—3,4$ процесс быстрой полимеризации происходит в течение 3—5 мин до такой стадии, когда уже золь можно разбавлять для последующего применения. Если же его не разбавлять, то в течение 12—20 мин он превращается в гель [198]. Устойчивость систем «активированных» золей рассмотрена в обзоре Генри [199]. В работе [200] дано объяснение влиянию длительности процесса старения системы перед разбавлением золей. Гриффин [201] описал теорию процесса «активации» и методики приготовления и использования «активированных» золей. Вопросы теории и практического применения «активированных» золей кремнезема обобщены также в работе Ланге и Спенсера [202], которые сопоставили активность системы с размерами и зарядом частиц золя. О подобных исследованиях сообщили Гото и Яцуянаге [203], определившие, что «активированный» золь —

это такой золь, в котором трехмерные структуры из агрегированных частиц уже сформированы, но тем не менее точка гелобразования еще не достигнута. В «стабилизированном» золе процесс агрегации—полимеризации либо полностью предотвращается с самого начала, либо быстро прекращается. Типичный «активированный» золь содержит около 2 % SiO_2 в процессе своего формирования. В таком состоянии его подвергают старению, причем время старения равно половине времени, необходимого для образования геля. Затем золь разбавляют и отбирают дозы с содержанием 0,001 % SiO_2 для использования их в качестве коагулирующего агента при обработке воды.

Реакции поликремневой кислоты с катионами металлов

Взаимодействие монокремневой кислоты с некоторыми ионами металлов уже обсуждалось выше в настоящей главе. Но поликремневая кислота ведет себя совершенно иначеенным образом из-за того, что является более полифункциональным соединением и способна образовывать связь, подобную хелатной, с атомом металла M :



Реакции поликремневой кислоты с солями металлов должны отличаться от аналогичных реакций растворимого силиката (см. гл. 2). В последнем случае могут быть получены силикаты металлов, в которых кремнезем находится только в слегка полимеризованном состоянии. С другой стороны, поликремневая кислота, будучи уже полимеризованной, соединяется с металлом в гораздо меньшей степени, чем силикат. Характер соединения поликремневой кислоты с металлом обсуждается в данном разделе.

При добавлении раствора соли металла к раствору поликремневой кислоты, pH которого выше некоторого критического значения, зависящего в значительной степени от самого металла, происходит образование соединения. Хацель, Шок и Гордон [204] обнаружили, например, что в области pH 2–3 ион железа(III) активно реагирует с кремневой кислотой, приготовленной катионообменным методом, ионы алюминия и хрома — слабее в указанном порядке, а ионы бария, лантана и меди совсем не реагируют при данном значении pH.

Взаимодействие иона металла с кремневой кислотой может рассматриваться как процесс адсорбции гидроксида металла

на поверхности кремнезема. Бриттон [205] составил таблицу значений pH, при которых силикаты и гидроксиды металлов осаждаются из растворов многих солей. Соединения с кремневой кислотой не происходит, если pH заметно ниже соответствующего значения, при котором должен был бы образоваться золь либо осадок гидроксида металла в процессе длительного хранения. Вероятно, и не удивительно, что кремневую кислоту считают чрезвычайно слабой.

Следовательно, возможно, что взаимодействие кремневой кислоты с ионом металла, особенно при низких значениях pH, может приводить к образованию ассоциации из полимерных частиц, включающих в себя как кремнезем, так и катионы металла. Это приводит к возникновению большого числа точек присоединения. Конечно, на поверхности кремнезема многозарядные катионы, например хрома или алюминия, адсорбируются гораздо сильнее, чем гидратированные катионы однозарядных металлов. К тому же на поверхности оксида металла поликремневая кислота адсорбируется при таких условиях, когда мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ не способен вступать в подобную реакцию. Таким образом, как было показано Хацелем, Шоком и Гордоном (см. выше), имеет место ионная реакция, в результате которой выделяется ион водорода.

Способность ионов металлов соединяться с кремневой кислотой понижается по мере ее полимеризации. Это явление можно было бы представить более наглядно, если бы имелся метод, чтобы прослеживать понижение числа имеющихся групп SiOH (или величину поверхности), по мере того как проходит процесс полимеризации. Хацель, Шок и Гордон обнаружили при титровании свежеприготовленного раствора хлорида железа(III) золем кремневой кислоты в процессе ее полимеризации, что при фиксировании результатов в разные моменты времени количество кремнезема, необходимое для соединения с данным количеством ионов железа(III), возрастало в ходе старения золя.

Взаимодействие катионов металлов с коллоидным кремнеземом будет рассматриваться ниже в гл. 4, а взаимодействие с поверхностью кремнезема в общих чертах будет обсуждаться в гл. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Graham Th., Ann. Chem., 121, 36 (1862); 135, 65 (1865).
2. Freundlich H., Colloid and Capillary Chemistry, Methuen and Co., London, 1926 (Engl. transl.).
3. Masson C. R., The Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Iron and Steel Institute, London, 1973.

- 4a. Krugt H. R., Postma J., Rec. Trav. Chem., **44**, 765 (1925).
 46. Tourky A. R., Z. Anorg. Allg. Chem., **116**, 468 (1933).
 4b. Carmen P. C., Trans. Faraday Soc., **36**, 964 (1940).
 5. Iler R. K., in E. Matijevic, Ed., Surface and Colloid Science, Vol. 6, Wiley, N. Y., 1973, p. 11.
 6. Vysotskii Z. Z., Galinskaya V. I., Kolychev V. I., Strelko V. V., Strazhesko D. N., "The Role of Polymerization and Depolymerization Reactions of Silicic Acid, etc.", in D. N. Strazhesko, Ed., Adsorption and Adsorbents, Vol. 1, Wiley, New York, and Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1974, p. 75.
 7. Robinson J. W., пат. США 2392767 (Du Pont), 1946.
 8. Jander G., Heukeshoven W., Z. Anorg. Allg. Chem., **201**, 301 (1931).
 9. Jander G., Jahr K. F., Kolloid Beih., **41**, 48–57 (1934).
 10. Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K., J. Phys. Chem., **58**, 453 (1954).
 11. Kitahara S., Oshima F., J. Chem. Soc., Jap. Pure Chem. Sect., **82** (A) 93 (1961).
 12. Kitahara S., Rev. Phys. Chem. Jap., **30**, 131 (1960).
 13. Морачевский Ю. Я., Пирютко М. М.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, с. 917.
 14. Егорова Е. Н.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, № 1, с. 13.
 15. Willstätter R., Kraut H., Lobinger K., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **58B**, 2462 (1925); **61**, 2280 (1928); **62**, 2027 (1929).
 16. Gruner E., Elöd J., Z. Anorg. Allg. Chem., **208**, 317–320 (1932).
 17. Schott G., Fischer E., Z. Anorg. Allg. Chem., **301**, 179 (1959).
 18. Brintzinger H., Brintzinger W., Z. Anorg. Allg. Chem., **196**, 44 (1931).
 19. Brintzinger H., Troemer B., Z. Anorg. Allg. Chem., **181**, 237 (1929).
 20. Weitz E., Franck H., Schuchard M., Chem. Ztg., **74**, 250–257 (1950).
 21. Schwarz R., Knauff K. G., Z. Anorg. Allg. Chem., **275**, 176 (1954).
 22. Wieker W., Hoebbel D., Z. Anorg. Allg. Chem., **366**, 139 (1969).
 23. Kraut H., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **64B**, 1709 (1931).
 24a. Alexander G. B., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2887 (1953); **76**, 2094 (1954).
 24b. Thilo E., Wieker W., Stadt H., Z. Anorg. Allg. Chem., **340**, 269 (1965).
 25. Couderier M., Baudru B., Donnet J.-B., Bull. Soc. Chim. Fr., (9), 3147 (1971).
 26. Funk H., Z. Naturforsch., **17**, 199 (1962).
 27. Funk H., Frydrych R., Naturwissenschaften, **18**, 419 (1962).
 28. Funk H., Kolloid. Z. Z. Polym., **184** (2), 154 (1962).
 29. Okkerse C., Submicroporous and Macroporous Silica, Delftsche Uitgevers Maatschappij N. V., Delft, 1961.
 30. Wollast R., Garrels R. M., Nature, Phys. Sci., **229**, 94 (1971).
 31. Roller P. S., Ervin G., J. Am. Chem. Soc., **62**, 461 (1940).
 32. Marsh A. R., Klein S., Vermeulen T., U. S. Energy Research and Development Administration, Contract W-7405-ENG-48, Report LBL-4415, University of California, Lawrence-Berkeley Laboratory, October 1975 (filed as thesis by A. R. March, III).
 33. Schwartz R., Müller W. D., Zeit. Anorg. Allg. Chem., **296**, 273 (1958).
 34a. Bilinski H., Ingri N., Acta Chem. Scand., **21**, 2503 (1967).
 34b. Щербани И. Д.—Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1200.
 34c. Seward T. M., Geochim. Acta, **38**, 1651 (1974).
 34d. Busey R. H., Mesmer R. E., Inorg. Chem., **16** (10), 2444 (1977).
 35. Беляков В. Н., Солтиеский Н. М., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В.—Укр. хим. журнал, 1974, т. 40, с. 236.
 36. Couderier M., Baudru R., Donnet J. B., Bull. Soc. Chim. Fr., **9**, 3147, 3154, 3161 (1971).
 37. Стражеско Д. Н., Янковская Г. Ф.—Укр. хим. журнал, 1959, т. 25, с. 471.

38. Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.—Докл. АН СССР, 1967, т. 175, с. 635.
 39a. Dugger D. L., Stanton J. H., Irey B. N., McConnell B. L., Cummings W. W., Maafman R. W., J. Phys. Chem., **68**, 757 (1964).
 39b. Strazhesko D. N., Strelko V. V., Belyakov V. N., Rubanik S. C., J. Chromatogr., **102**, 191 (1974).
 39c. Duffy J. A., Ingram M. D., J. Inorg. Chem., **38**, 1831 (1976).
 39d. Ingram M. D., personal communication.
 39e. Allen L. H., Matijevic E., Meites L., J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1293 (1971).
 40. Schindler P., Kamber H. R., Helv. Chim. Acta, **51**, 1781 (1968).
 41. Yates P. C., "Thermodynamic Stabilization of Highly Dispersed Systems: Prevention of Particle Growth of Colloidal Amorphous by Hydroxyl Ion Adsorption", presented at the Divisional Colloid Chemistry Symposium on Colloidal Silical and Silicates, 137th Meeting of the American Chemical Society, Cleveland, Ohio, April 13, 1960.
 42. Bolt G. H., J. Phys. Chem., **61**, 1166 (1957).
 43. Hair M., Hertl W., J. Phys. Chem., **74**, 91 (1970).
 44. Marshall K., Ridgewell G. L., Rochester C. H., Simpson J., Chem. Ind. London, **19**, 775 (1974).
 45. Goto K., J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., **76**, 729 (1955).
 46. Черкинский Ю. С., Князькова И. С.—Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 647.
 47. De Bussetti S. G., Tschapek M., Helmy A. K., J. Electroanal. Chem., **36**, 507 (1972).
 48. De Boer J. H., Linsen B. G., Okkerse C., K. Ned. Akad. Wet. Proc. Ser. B, **63**, 360 (1960).
 49. Vysotskii Z. Z., Strazhesko D. N., in Strazhesko D. N. Ed. Adsorption and Adsorbents, Wiley, New York, 1974, p. 55.
 50. Iler R. K., J. Phys. Chem., **56**, 678 (1952).
 51. Tai A. P., Kiang L., Hua Hsüeh Hsüeh Pao, **23**, 89 (1957) [Chem. Abstr., **52**, 15196g].
 52. Vysotskii Z. Z., Strazhesko D. N., in Strazhesko D. N., Ed. Adsorption and Adsorbents, Vol. 1, Wiley, New York, 1973, p. 63.
 53. Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.—Докл. АН СССР, 1967, т. 175, с. 635.
 54. Klimentova V. P., Kirichenko L. F., Vysotskii Z. Z., "Isoelectric Point and Stability of Polysilicic Acid Sols", in Deryagin B. V., Ed. Research in Surface Forces, Vol. 4, New York, 1975, p. 77.
 55. Parks G. A., Chem. Rev., **65**, 177 (1965).
 56. De Boer J. H., Linsen B. G., Okkerse C., K. Ned. Akad. Wet. Versl., Gewone, Vergad. Afd. Nat., **69**, 8 (1960).
 57. Linsen B. G., De Boer J. H., Okkerse C., J. Chim. Phys., **57**, 439 (1960).
 58. Tai An-Pang, Sci. Sim. Peking, **12** (9), 1311 (1963) [Chem. Abstr., **60**, 7495z].
 59a. Lorentz G. M. R. et al., канад. пат. 637305, Feb. 27, 1962.
 59b. Blount D. H., пат. США 3929972, 1975; 3937782, 1976.
 60. Porter R. A., Weber W. J., Jr. J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 2443 (1971).
 61. Weber W. J., Jr., Stumm W., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 237 (1965).
 62. Schenk J. E., Diss. Abstr. Int. B, **1970–30** (9), 4179 (University, Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 70–4184).
 63. Siffert B., Sanyal P., Bull. Groupe Fr. Argiles, **20** (2), 99 (1968).
 64. Schmid M., Schmidbaur H., Angew. Chem., **70**, 704 (1958).
 65. Okura T., Goto K., Murai M., Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ., **11** (1), 25 (1960).
 66. Goto K., personal communication.
 67. Hem J. D., Roberson C. E., Lind J. C., Polzer W. L., Geol. Surv. Water-Supply Paper, **1827—E** (1973) (U. S. Govt. Printing Office).

- 68a. Hingston F. J., Raupach M., Aust. J. Soil Res., 5 (2), 295 (1967).
- 68b. Baumann H., Festschr. Staublungenforsch., 2, 51 (1967) (Int. Staublungenagung April 19, 1967, Univ. Munster, Dinslaken).
- 69a. Huang C. P., Earth Planet. Sci. Lett., 27, 265 (1975).
- 69b. Flanigen E. M., in W. M. Meier and J. B. Uyterhoeven, Eds., Molecular Sieves, (Adv. Chem. Ser., 121), American Chemical Societies, Washington, D. C., 1973.
- 70a. Bergna H. E., Iler R. K., пат. США 3370017 (Du Pont), 1968.
- 70b. Santschi P. H., Schindler P. W., J. Chem. Soc. (Dalton), 1974, 181.
71. Johansson G., Acta Chem. Scand., 14, 771 (1960).
- 72a. Cotton F. A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience Publishers, Wiley, New York, 1966, p. 944.
- 72b. Baumann H., Z. Anal. Chem., 217 (4), 241 (1966).
- 72c. Goto K., Okura T., Jap. Anal., 4, 175 (1955).
- 73a. Немодрук А. А., Безрого娃 Е. В.—ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1587.
- 73b. Thilo E., Wieker W., Stade H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 340, 261 (1965).
74. Wieker W., Epitoanyag, 24 (5), 188 (1972).
75. Funk H., Frydrych R., Symposium on Structure of Portland Cement and Concrete—Special Report No. 90, Highway Research Board, National Research Council Publication 1389, Washington, D. C., 1966, p. 284; Naturwissenschaften, 49, 419 (1962).
76. Frydrych R., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 97, 151 (1964).
77. O'Connor T. L., J. Phys. Chem., 65, 1 (1961).
78. Хомченко Г. П., Дорохова Е. Н., Краснощеков Е. Н., Седова И. В., Микунова Л. Т.—Докл. ТСХА, 1972, т. 176, с. 297.
79. Mars E., Rocz. Chem., 47 (4), 701 (1973).
80. Richardson E., Research London, 11, 163 (1958).
81. Goto K., Okura T., Jap. Anal., 4, 174 (1955).
82. Baumann H., Naturwissenschaften, 43, 300 (1956); Beitr. Z. Silikoseforsch, Sonderb. (11/12), 429 (1957).
83. Tarutani T., J. Chromatogr., 50, 523 (1970).
84. Hoebel D., Wieker W. et al., Z. Anorg. Allgem. Chem., 400, 148 (1973); 405, 163 (1974); 428, 43 (1977); J. Chromatogr. 119, 173 (1976).
85. Sears G. W., Anal. Chem., 12, 1981 (1956).
- 86a. Meffert A., Langefeld A., Z. Anal. Chem., 249, 231 (1970).
- 86b. Iler R. K., J. Phys. Chem., 57, 604 (1953).
87. Iler R. K., J. Phys. Chem., 56, 680 (1952).
88. Treadwell W. D., Wieland W., Helv. Chim. Acta, 13, 842 (1930).
89. Айнер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.—М.: Госстройиздат, 1959.
90. Weyl W. A., "A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis", Miner. Ind. Exp.: Stn. Bull., 57, 46 (1951) (Pennsylvania State College, State College, Pa.).
91. Okkerse C., "Porous Silica", in B. G. Linsen, Ed., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis, Academic New York, 1970, Chapter 5, p. 219.
92. Dalton R. L., private communication.
93. Стрелко В. В.—Коллоид. журнал, 1970, т. 32, с. 430.
94. Stöber W., Kolloid Z., 151, 42 (1957).
95. Tarutani T., Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1721, 1811, 1815 (1956).
96. Tai A-P., Chen Y-S., Hua Hsueh Hsueh Pao, 29, (6), 384 (1963).
- 97a. Agarwal R. P., Moreno E. C., Talanta, 18, 873 (1971).
- 97b. Iler R. K., in G. Bendz and I. Lindqvist, Eds., Biochemistry of Silicon and Related Problems, Plenum Press, New York, 1977, p. 58.
98. Iler R. K., Pinkney P. S., Ind. Eng. Chem., 39, 1379 (1947).
99. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., 68, 356 (1946).

100. Olsson K., Ark. Kem., 13 (37), 367 (1958).
101. Müller R., Köhne R., Sliwinski S., J. Prakt. Chem., 9, 71 (1959).
102. Wiberg E., Simmler W., Z. Anorg. Allgem. Chem., 282, 330 (1955).
103. Barry A. J., Daudt W. H., Domicone K. J., Gilkey J. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 4248 (1955).
104. Walton A. G., Science, 148, 601 (1965).
105. Nielson A. E., Acta Chem. Scand., 15, 441 (1961).
- 106a. Dunning W. J., in A. L. Smith, Ed., Particle Growth in Suspensions, Academic, New York, 1973, Chapter 1.
- 106b. Calculation suggested by W. J. Dunning in a personal communication.
- 106c. Harvey W. W., Turner M. J., Slaughter J., Makrides A. C., (EIC Corp. Newton, Mass.), Govt. Contract EY-76-C-02-2607 (1977); Makrides A. K., Turner M., Slaughter J., J. Colloid Interface Sci., 73, 345 (1980).
107. Ordway F., Science, 143, 800 (1964).
108. Weitz E., Franck H. G., Giller M., Z. Anorg. Allg. Chem., 331, 249 (1964).
109. Stade H., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., 384, 53 (1971).
110. Freundlich H., J. Phys. Chem., 41, 901 (1937).
111. Hurd C. B., Chem. Revs., 22, 403 (1938).
112. Hurd C. B., Smith M. D., Witzel F., Glamm A. C., J. Phys. Chem., 57, 70 (1952).
113. Weyl W. A., Hauser E. A., Kolloid Z., 124, 72 (1951).
114. Vail J. G., Soluble Silicates, Vol. 1, Reinhold, New York, 1952, p. 175.
115. Signer R., Egli H., Rec. Trav. Chim., 69, 45–58 (1950).
116. Iler R. K., J. Phys. Chem., 57, 604 (1953).
117. Shapiro I., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 776 (1950).
118. Elkins P. B., Shull C. G., Roess L. C., Ind. Eng. Chem., 37, 327 (1945).
119. Sugar I., Guba F., Proc. 3rd Int. Congr. Electron Microsc., by Royal Microscopical Society, London, 1954, p. 530.
120. Scott B., Hockey J. A., Barby D., "Studies on Gelation of Silica Hydrosols", 49th National Colloid Symp. Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., June 14–16, 1975.
121. Usher F. L., Proc. R. Soc. London, A125, 143 (1929).
122. Rees A. L. G., J. Phys. Chem., 55, 1340 (1951).
123. Thomas J. L., McCorkle K. H., J. Colloid Interface Sci., 36, 110 (1971).
124. Leob A. L., Overbeek J. Th. G., Wiersma P. H., The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1961.
125. Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G., The Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, N. Y., 1948.
- 126a. Sutherland D. N., J. Colloid Interface Sci., 25, 373 (1967).
- 126b. Medalia A. I., in E. Matijevic, Ed., Surface and Colloid Science, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1971; J. Colloid Interface Sci., 24, 393 (1967).
127. Manegold E., Kolloid Z., 96, 186 (1941).
- 128a. Mooney M., J. Colloid Sci., 6, 162 (1951).
- 128b. Radczewski O. E., Richter H., Kolloid Z., 96, 1 (1941).
- 128c. Stöber W., Fink A., J. Colloid Interface Sci., 26, 62 (1968).
- 128d. Sugimoto T., J. Colloid Interface Sci., 63, 16 (1978).
129. Alexander G. B., McWhorter J. R., пат. США 2833724 (Du Pont), 1958.
130. Broge E. C., Iler R. K., пат. США 2680721 (Du Pont), 1954.
131. Rule J. M., пат. США 3012972 (Du Pont), 1961.
132. Dalton R. L., Iler R. K., J. Phys. Chem., 60, 955 (1956).
- 133a. Acker E. G., J. Colloid Interface Sci., 32, 41 (1970).
- 133b. Pfleger H., Kautsky H., Kolloid Z., 169, 11 (1960).

134. Fleming W., Z. Physik. Chem., **41**, 427 (1902).
 135. Hurd C. B., Chem. Rev., **22**, 403—422 (1938).
 136. Hurd C. B., Barclay R. W., J. Phys. Chem., **44**, 847—851 (1940).
 137. Hurd C. B., Marotta A. J., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2767—2770 (1940).
 138. Hurd C. B., Pomatti R. C., Spittle J. H., Alois F. J., J. Am. Chem. Soc., **66**, 388 (1944).
 139. Penner S. S., J. Polym. Sci., **1**, 441 (1946).
 140. Brady A. P., Brown A. G., Huff H., J. Colloid Sci., **8**, 264 (1953).
 141. Bishop A. D., Jr., Bear J. L., Thermochim. Acta, **3**, 399 (1972).
 142. Tourky A. R., Chem. Ind., **1942**, 254.
 143. Treadwell W. D., Wieland W., Helv. Chim. Acta, **13**, 842 (1930).
 144. Tourky A. R., Z. Anorg. Allg. Chem., **240**, 209 (1939).
 145. Bechtold M. F., J. Phys. Chem., **59**, 532 (1955).
 146. Боданова В. И.—Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1970, т. 5, с. 89.
 147. Audsley A., Aveston J., J. Cehm. Soc., **1962**, 2320.
 148. See [108]. This work of E. Weitz was compiled posthumously by H.-G. Franck and M. Giller.
 149. Bechtold M. F., Vest E. D., Plambeck L., Jr., J. Am. Chem. Soc., **90**, 4590 (1968).
 150. Merrill R. C., Spencer R. W., J. Phys. Colloid Chem., **54**, 806 (1950).
 151. Ashley K. D., Innes W. B., Ind. Eng. Chem., **44**, 2857 (1952).
 152. Baumann H., Kolloid Z., **162**, 28 (1959).
 153. Nielsen A. E., Kinetics of Precipitation, Macmillan, New York, 1964, p. 18.
 154. Гинзбург Ф. Л., Шейдина Л. Д.—Радиохимия, 1973, т. 15, с. 410.
 155. Greenberg S. A., Sinclair D., J. Phys. Chem., **59**, 435 (1955).
 156. Greenberg S. A., J. Polym. Sci., **27**, 523 (1958).
 157. Goto K., J. Phys. Chem., **60**, 1007 (1956).
 158. Sears G. W., personal communication.
 159. Richardson E., Waddams J. A., Res. Corresp., **7**, S43 (1954).
 160. Rule J. M., пат. США 2577484 (Du Pont), 1951.
 161. Kirk J. S., пат. США 2408654—2408656 (Du Pont), 1946.
 162a. Kirk J. S., пат. США 2276314—2276315 (Du Pont), 1942.
 162б. Полинг Л. Общая химия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1974.
 162в. Пиментел Дж., МакКеллан О. Водородная связь. Пер. с англ.—М.: Мир, 1964.
 163. Copeley M. J., Marvel C. S., J. Am. Chem. Soc., **62**, 3109 (1940).
 164. Iler R. K., J. Phys. Chem., **56**, 673 (1952).
 165. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., **2**, 317 (1956).
 166. Robinson J. W., пат. США 2392767 (Du Pont), 1946.
 167. Iler R. K., Kirk J. S., пат. США 2408655 (Du Pont), 1946.
 168. Kirk J. S., пат. США 2383653 (1945); 2276315 (1946); 2408654, 2408656 (Du Pont), 1946.
 169. Iler R. K., J. Colloid Interface Sci., **51**, 388 (1975).
 170. Iler R. K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2929 (1952).
 171. Iler R. K., Kirk J. S. пат. США 2408655 (Du Pont), 1946.
 172. Jacoby W. R. (Rutgers University 1957), Diss. Abstr., **17** (10), 2233 (1957).
 173. Graham Th., J. Chem. Soc., **15**, 216 (1862).
 174. Mylius F., Groschuff E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **39**, 116 (1906).
 175. Lesley W. J., Trans. Faraday Soc., **25**, 570 (1929); **26**, 69 (1930).
 176. Bergman I., Nelson E. S., J. Colloid Interface Sci., **17**, 823 (1962).
 177. Iler R. K., J. Colloid Interface Sci., **55**, 25 (1976).
 178. Holt P. F., Nasrallah E. T., J. Chem. Soc., C, **1969** (5), 823.
 179. Iribarne Ray J. E., Minones T. J., Garcia S. F., San Pedrero P., Chem. Phys. Chem. Anwendungstech. Grenzflaechenaktiven Stoffe, Ber., Int.

- Kong. 6th. 1972, Carl Hauser-Verlag, Munich, 1973 [Chem. Abstr. **82**, 43989q].
 180. Holt P. F., Went C. W., Trans. Faraday Soc., **55**, 1435 (1959).
 181. Daiga V. R., Cristanetti M., пат. США 3803309 (Owens—Illinois, Inc.), 1974.
 182. Kummerle H. F., пат. США 3389516 (Owens—Illinois Co.), 1970.
 183. Kirk J. S., пат. США 2383653 (Du Pont), 1945.
 184. Britt K. W., пат. США 2399981—2399982 (Scott Paper Co.), 1946.
 185. Merrill R. W., Spencer R. W., Ind. Eng. Chem., **42**, 744—747 (1950).
 186. Bechtold M. F., Brasen W. R., пат. США 3429846 (Du Pont), 1969.
 187. Bechtold M. F., Fawcett F. S., пат. США 3429845; Engelhardt E. H., пат. США 3476827, 3514425, 3390203; Vest R. D., пат. США 3546318; Bechtold M. F., пат. США 3651003; Hermes M. E., пат. США 3642681 (Du Pont).
 188. Gonzales-Carrero J., Moreno-Garcia F., Med. Segur. Trab., **15**, (59), 14 (1967).
 189. Chambard P., Lasierre R., Bull. Assoc. Fr. Chim. Ind. Cuir Doc. Sci.
 190. Chambard P., Lasierre R., Bull. Assoc. Fr. Chim. Ind. Cuir Doc. Sci. Tech. Ind. Cuir, **15**, 141 (1953) [Chem. Abstr., **49**, 6636h].
 191. Pore J., Rev. Tech. Ind. Cuir, **62**, 1 (1970).
 192. Vail J. G., Soluble Silicates, Vol. 2, Reinhold, New York, 1952, p. 524.
 193. Baylis J. R., J. Am. Water Works Assoc., **29**, 1355 (1937).
 194. Okura T., Goto K., Mem. Eng. Hokkaido Univ., **11** (1), 25 (1960).
 195. Stumm W., Huper H., Champlin R. L., Environ. Sci. Technol., **1** (3), 221 (1967).
 196. Middleton A. B., Am. Chem. Soc. Div. Water Waste Chem. Prepr., **4** (1), 112 (1964).
 197. Vaughn J. C., Water Works Wastes Eng., **2** (6), 100 (1965).
 198. Сличенко В. А., Шелякова Е. М., Сб. Исследования по водоподготовке. (Водгео).—М.: 1972, № 9, с. 52.
 199. Henry C. R., J. Am. Water Works Assoc., **44**, 49 (1952).
 200. Heald I. A., Coates K. B. et al., J. Appl. Chem. (London), **5**, 425 (1955).
 201. Griffin A. E., J. Am. Water Works Assoc., **46**, 643 (1954).
 202. Lange K. R., Spencer R. W., Environ. Sci. Technol., **2** (3), 212 (1968).
 203. Goto K., Yatsuyanage T., Kagakuto Kogyo, **16**, 1406 (1963).
 204. Hazel F., Schock R. V., Jr., Gordon M., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2256—2257 (1949).
 205. Britton H. T. S., J. Chem. Soc., **1927**, 425.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к переводу	5
Предисловие	7
Введение	9
Ранее опубликованные монографии и обзоры по химии кремнезема	9
Выбор библиографического материала	9
Терминология	10
Литература	10
Глава 1. Распространение, растворение и осаждение кремнезема	12
Система кремнезем—вода	12
Термодинамика системы	16
Взаимосвязь размера и состава частиц	17
Зависимость энергии от размера и состава частиц	19
Растворимый кремнезем — монокремневая кислота	21
Летучесть в водяных парах	23
Растворимый кремнезем в природе	24
Модификации кремнезема	28
Безводные кристаллические модификации кремнезема	28
Зависимость между плотностью и показателем преломления	34
Гидратированные кристаллические модификации кремнезема	34
Аморфный кремнезем	38
Слоистые, ленточные и волокнистые микроформы	40
Обычные аморфные формы кремнезема	42
Гидратированный аморфный кремнезем	44
Биогенные формы кремнезема	47
Растворимость кремнезема	49
Растворимость кварца при обычной температуре	49
Очистка поверхности	50
Растворимость кварца при гидротермальных условиях	51
Растворимость кристобалита и тридинита	52
Растворимость других кристаллических форм кремнезема	53
Адсорбция $\text{Si}(\text{OH})_4$ на кристаллическом кремнеземе	54
Растворимость аморфного кремнезема	62
Установление равновесной растворимости	63
Влияние нагревания	64
Растворимость в воде при pH 0—8	64
Возможный минимум растворимости при pH 7	66
Растворимость в азотной кислоте	66
Растворимость в растворах NaClO_4	66
Влияние электролитов	68
Растворимость в гидротермальных условиях	68
Растворимость гидратированного аморфного кремнезема	69
Кажущаяся высокая растворимость в щелочных средах	71
Расчет растворимости и константы диссоциации	73
Влияние размера частиц на растворимость в воде	74

Энергия поверхности раздела	79
Влияние примесей на растворимость	82
Влияние органических соединений на растворимость	85
Катехин и родственные ему соединения	86
Полиоксигорганические соединения	87
N-оксиды	87
Органические основания	88
Ткани живых организмов	88
Растворимость в спиртах	89
Метanol	89
Высшие спирты	90
Растворимость в расплавленных солях	90
Скорость растворения кремнезема	90
Механизм растворения	90
Влияние pH на скорость растворения	94
Зависимость скорости растворения от размера частиц	95
Скорость растворения очень малых частиц	99
Скорость растворения частицы	100
Скорость растворения частиц различных размеров	103
Растворение молотых порошков	104
Влияние солей в нейтральных растворах	104
Ингибиторы растворения	105
Скорость растворения в присутствии катехина	106
Скорость растворения в водном растворе HF	107
Сравнение скоростей растворения	108
Удаление и осаждение кремнезема из воды	109
Удаление кремнезема из воды	109
Механизм осаждения	110
Образование зародышей кварца	110
Адсорбция и осаждение гидроксидами	112
Удаление ионным обменом	115
Осаждение кремнезема из воды	117
Скорость осаждения мономерного кремнезема	120
Окремнение биогенных материалов	125
Скорость осаждения коллоидного кремнезема	130
Методы анализа	134
Атомно-абсорбционный метод	134
Химические методы	134
Методы с использованием кремнемолибденовой кислоты	135
Кремнемолибдатный метод с использованием β -формы	137
Рекомендуемая методика	137
Вещества, вызывающие фоновые наложения	138
Получение молибденовой сини	139
Исследование биологических образцов	140
Методы концентрирования кремнезема для анализа	141
Деполимеризация коллоидного кремнезема перед анализом	142
Стандартные растворы кремнезема	143
Другие методы	144
Обнаружение коллоидного кремнезема на поверхностях	144
Метод быстрого титрования суммарного кремнезема в виде фторсиликата	145
Титрование кремнемолибденовой кислоты	146
Литература	147
Глава 2. Водорастворимые силикаты	156
Силикаты натрия и калия	157
Получение силикатов	157

Коммерческие растворы	160
Растворимые кристаллические силикаты натрия и калия	162
Свойства раствора	162
Области применения	163
Природа силикатных растворов	167
Теория	170
Исследование физических свойств	176
Влияние разбавления силикатных растворов	182
Действие солей щелочных металлов и других коагулянтов	184
Превращение в кремневые кислоты	187
Реакция с молибденовой кислотой	188
Превращение кремневых кислот в сложные эфиры	191
Получение триметилсилильных производных кремневых кислот	192
Силикаты с координационными числами четыре и шесть	194
Растворы полисиликатов	196
Полисиликаты натрия	197
Полисиликаты калия	199
Силикаты лития	200
Полисиликаты лития	201
Применение силикатов и полисиликатов лития	205
Силикаты органических оснований	206
Силикаты органических оснований и основные силикаты щелочных металлов	210
Другие силикаты органических оснований	212
Силикаты комплексных ионов металлов	213
Органические хелатные соединения кремния	215
Производные катехина	215
Гуминовые кислоты	216
Другие органические соединения	217
Гидратированные кристаллические полисиликаты щелочных металлов	218
Силикаты, способные превращаться в кристаллические формы типа $(H_2Si_2O_5)_x$	222
Осаждение нерастворимых силикатов	223
Растворимые силикатные стекла	227
Пероксиликаты	228
Литература	229
Глава 3. Полимеризация кремнезема	235
Общая теория полимеризации	237
Влияние pH на процесс гелеобразования	241
Монокремневая кислота	243
Способы получения	243
Растворенный кремнезем	244
Гидролиз мономерных соединений кремния	244
Растворы мономерных силикатов в кислоте	246
Характеристики кремневой кислоты	247
Константа диффузии	247
Константы диссоциации	247
Зависимость констант диссоциации от степени полимеризации	248
Изоэлектрическая точка	252
Точка нулевого заряда	253
Устойчивость мономерного кремнезема	257
Реакции монокремневой кислоты	257
Фосфорная и борная кислоты	258
Серная кислота	258

Железо и уран	259
Хром	261
Алюминий	262
Двухзарядные катионы	265
Характеристика кремневых кислот	265
Реакция с молибденовой кислотой	265
α - и β -Кремневые кислоты	267
Измерение скоростей реакций	267
Константы скорости реакции	272
Состав молибдатных реагентов	273
Другие наблюдения	274
Разделение кремневых кислот	275
Определение размеров частиц и удельной поверхности титрованием	278
Коррекция на растворимый кремнезем	279
Коагуляция кремнезема добавлением желатина и соли	280
Механизм конденсации и гидролиза	285
Каталитическое действие HF	287
Полимеризация в области pH 2–7	289
Формирование олигомеров	290
Олигомеры как частицы	294
Теория нуклеации	295
Рост частиц в кислом растворе	298
Деполимеризация в кислом растворе	300
Образование геля путем агрегации	301
Зависимость молекулярной массы от размера цепочек кремнезема	302
Механизм образования связей между частицами	303
Образование цепочек и сеток из частиц кремнезема	305
Неполная коалесценция частиц кремнезема в цепочках	309
Формирование микрогеля и вязкость	313
Выделение «фазы геля» или «микрогеля»	315
Действие электролитов и коагулянтов	315
Плотность и структура геля	316
Возрастание вязкости	317
Образование больших частиц посредством коацервации	320
Полимеризация при pH>7	321
Самопроизвольный рост частиц	321
Конечные размеры частиц в зависимости от температуры	322
Вязкость золей до начала агрегации	327
Вязкость золей из очень малых частиц при низких pH	328
Понижение вязкости при превращении микрогеля в золь	332
Термические эффекты	332
Энергия активации	332
Теплота полимеризации	334
Краткий обзор исследований	335
Исследования при низких значениях pH	337
Работы Айлера	337
Работы Александера	337
Работы Шварца и Кнауфа	339
Работы Бечтольда	340
Работы Гото	340
Работы Оккерса	341
Работы Одсли и Эвестона	343
Работы Вейца, Франка и Гиллера	346
Работы Бечтольда, Веста и Плембека	348
Работы Эккера	349

✓ Работы Хоббеля и Викера	350
Исследования в области нейтральных значений рН	357
Работы Мерилла и Спенсера	357
Работы Эшли и Инеса	358
Работы Баумана	358
Работы Кудюрье, Бодру и Донне	361
Работы Марша, Клейна и Вермейлена	368
Работы Гинзбурга и Шейдиной	372
Исследования, выполненные при $\text{pH} > 7$	372
Работы Гринберга и Синклера	372
Работы Гринberга	373
Работы Гото	374
Работы Тарутани	375
Работы Айлера	375
Работы Ричардсона и Уоддемса	379
Работы Макридеса и др.	380
Поликремневые кислоты	381
Приготовление поликремневой кислоты	382
Комплексы с полярными водородносвязанными органическими соединениями	382
Метод сравнения активностей соединений с водородными связями	383
Зависимость структуры от активности	384
Коацерваты — жидкие водородносвязанные комплексы	388
Комплекс, образованный кремневой кислотой с солью амина	392
Взаимодействие кремневой кислоты со сложным эфиром фосфорной кислоты	394
Соединения с органическими полимерами	394
Предотвращение образования водородных связей за счет отрицательных зарядов на поверхности кремнезема	395
Органические соединения катионного типа	396
Смешанные взаимодействия с органическими веществами	397
Взаимодействие с белками — дубление	399
✓ Этерификация поликремневой кислоты	400
Активированные золы кремнезема — обработка воды	401
Реакции поликремневой кислоты с катионами металлов	404
Литература	405

Р. Айлер

ХИМИЯ КРЕМНЕЗЕМА

Научный редактор Н. А. Васина
 Младший научный редактор И. А. Коцчин
 Художник В. К. Завадовская
 Художественный редактор М. Н. Кузьмина
 Технический редактор Л. П. Бирюкова
 Корректор В. И. Постнова

ИБ № 2793

Сдано в набор 11.11.81. Подписано к печати 29.10.82. Формат 60×90^{1/16}. Объем 13,00 бум. л.
 Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 26,00.
 Усл. кр.-отт. 26,00. Уч.-изд. л. 26,13. Изд. № 3/1593. Тираж 2700 экз. Заказ № 200.
 Цена 4 р. 20 к.

Издательство «Мир». 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.