

В. Г. ИЛЬИН, Н. В. ТУРУТИНА, К. П. КАЗАКОВ, В. М. БЖЕЗОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 90°

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 IX 1972)

Благодаря вниманию к цеолитам низкотемпературная гидротермальная кристаллизация в 4-компонентных системах типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ к настоящему времени изучена значительно более полно, чем в тройных системах, в частности, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Между тем еще в пятидесятых годах было установлено, что из водных растворов при атмосферном давлении могут быть выкристаллизованы силикаты с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ более 2 (¹, ²). Позднее, в 1964 г., Р. К. Айлером были синтезированы кристаллы полисиликата натрия и поликремневой кислоты, изучены некоторые особенности их структуры и ионнообменных свойств (³). Однако развития не последовало, до сих пор вопросы кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при относительно мягких условиях (до 100°) изучены крайне недостаточно. Свое внимание к этой системе мы связывали с предположением, что определение условий образования кристаллов в водно-щелочных силикатных системах, не содержащих (или содержащих очень мало) алюминия, будет способствовать разработке методов синтеза высококремнеземистых цеолитов с соотношением атомов $\text{Si} / \text{Al} > 5-6$, что является сейчас пределом. Первые же опыты показали, что кристаллы полисиликатов обладают развитой пористой структурой и высокой адсорбционной способностью (⁴). Дальнейшая работа, результаты которой приведены ниже, была направлена на детальное исследование низкотемпературной гидротермальной кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

С интервалом 2,5–5,0 вес. % была охвачена по существу вся та часть тройной системы, где возможно приготовление достаточно однородных реакционных смесей (содержание воды от 30 до 90 вес. %). Кристаллизация осуществлялась в запаянных стеклянных ампулах при 90° в термостате. В пределах указанной области основным фактором, определяющим состав и структуру кристаллов, является содержание щелочи. Полисиликаты натрия первого структурного типа (ПС-1) кристаллизуются в области составов с низким содержанием Na_2O — от 2,5 до 7,5 вес. % (рис. 1). Время кристаллизации достигает 50–70 суток, выход кристаллов зависит от содержания SiO_2 . Взятый в избытке кремнезем не вступает в реакцию, и продукты кристаллизации содержат значительное количество аморфной фазы. С другой стороны, при больших содержаниях воды образуются чистые кристаллы, но выход их незначителен. Состав ПС-1 соответствует формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9 - 16\text{SiO}_2 \cdot 9 - 12\text{H}_2\text{O}$, частицы представляют собой узловатые, округлые агрегаты размером от 1 до 6 м в поперечнике с хорошо развитой чешуйчатой поверхностью (⁴).

Полисиликаты второго структурного типа (ПС-2) кристаллизуются из смесей с содержанием Na_2O от 7,5 до 12,5 вес. %. С ростом содержания щелочи увеличивается реакционная способность смесей, кристаллизация начинается обычно на 7–8 сутки и не затягивается далее 20 суток. Вблизи границ поля кристаллизации ПС-2, особенно в области больших содержаний SiO_2 , процесс замедляется, снижается фазовая однородность конеч-

ных продуктов. Частицы ПС-2 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 8-10 \text{SiO}_2 \cdot 9-11 \text{H}_2\text{O}$) представляют собой тонкие прямоугольные пластинки со сторонами 2–6 м. Межплоскостные расстояния для образца ПС-2 и полученной на его основе кристаллической поликремневой кислоты (ПК-2) приведены в табл. 1.

Между областями кристаллизации полисиликатов и простых силикатов (рис. 1) находится область составов с таким соотношением компонентов, когда совмещение исходных веществ приводит к образованию весьма устойчивых растворов или однородных полупрозрачных гелей, некристаллизующихся, по крайней мере, в течение полугода.

В области кристаллизации силикатов выделены нерастворимые в воде кристаллы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 2,5 (С-3, табл. 1), а также кристаллы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, близким к 1, нерастворимые в этиловом спирте. В этой области, как показали Бэкер и др. (4), возможна также кристаллизация некоторых других силикатов, в том числе Na_2SiO_3 , $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что при 70, 50° и комнатной температуре в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется еще ряд гидратов с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, равным 1–2, а также тетрасиликат натрия в двух формах (1, 2).

Исследование адсорбционных свойств полисиликатов позволило, несмотря на некоторые особенности, выявить определенное сходство с цеолитами.

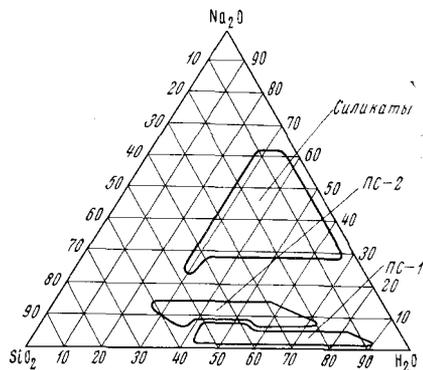


Рис. 1. Поля кристаллизации силикатов и полисиликатов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 90° С

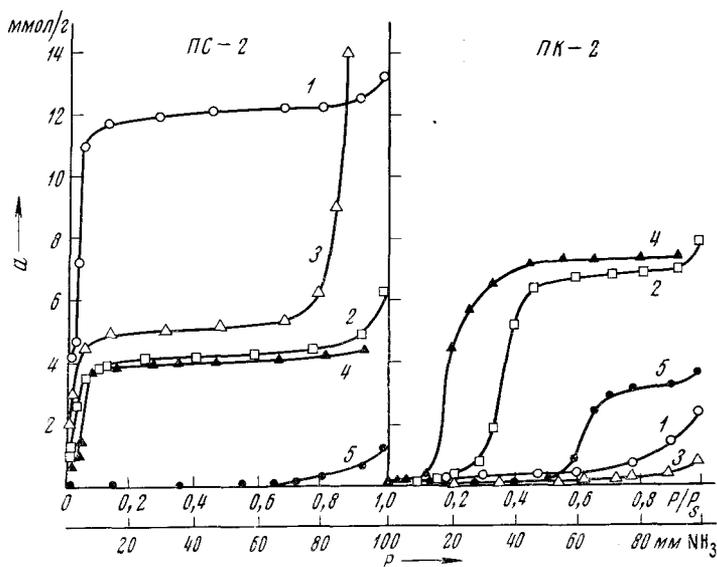


Рис. 2. Изотермы адсорбции H_2O (1), метанола (2), уксусной кислоты (3), аммиака (4), пиридина (5) при 20° С на полисиликате натрия (ПС-2) и поликремневой кислоте (ПК-2) второго структурного типа

литами. Так, полисиликаты натрия обладают молекулярно-ситовым действием, сходным с цеолитами типа NaA, но в то же время превосходит по кислотоустойчивости такие высококремнеземистые цеолиты, как эрбонит и морденит. Особенность полисиликатов состоит также в том, что их

Межплоскостные расстояния d (в Å) и интенсивность дифракционных линий I для синтезированных кристаллов

ПС-2		ПК-2		С-3		ПС-2		ПК-2		С-3	
d	I										
7,751	Сл.	8,586	Ср.	7,296	О. сл.	1,604	Сл.	1,472	О. сл.	1,202	Сл.
5,672	Сл.	7,491	Ср.-сл.	6,492	О. сл.	1,580	О. сл.	1,430	Сл.	1,176	Сл.
4,836	Ср.-с.	6,620	О. сл.	4,748	О. сл.	1,550	О. сл.	1,405	Сл.	1,139	Ср.-сл.
4,576	Сл.	6,038	Сл.	4,117	Сл.	1,533	Сл.	1,393	Сл.	1,122	Сл.
4,320	Сл.	5,560	О. сл.	3,668	С.	1,464	О. сл.	1,366	Сл.	1,105	Ср.-сл.
4,180	Сл.	5,060	Ср.-сл.	3,245	Сл.	1,433	Сл.	1,341	Ср.-сл.	1,088	Сл.
4,117	Ср.-с.	4,651	Ср.	2,847	Ср.-сл.	1,401	Ср.-сл.	1,296	Сл.	1,077	О. сл.
3,693	Ср.-с.	4,098	Ср.-сл.	2,723	О. сл.	1,377	Сл.	1,253	Сл.	1,058	Сл.
3,535	Ср.	3,669	С.	2,590	Ср.-с.	1,352	Сл.	1,225	Сл.	1,043	Ср.-сл.
3,340	О. сл.	3,346	Ср.-с.	2,413	О. сл.	1,332	Сл.	1,189	О. сл.	1,030	Сл.
3,314	Ср.-с.	3,175	Сл.	2,329	О. сл.	1,314	Сл.	1,163	Сл.	1,017	Ср.-сл.
3,222	О. сл.	3,066	Ср.-с.	2,245	О. сл.	1,293	Сл.	1,146	Сл.	1,004	С.
3,080	С.	2,983	Сл.	2,107	Ср.-с.	1,269	Сл.	1,141	Сл.	0,999	Сл.
2,933	Сл.	2,902	Ср.	1,939	О. сл.	1,240	Сл.	1,039	Ср.-сл.		
2,761	Ср.-сл.	2,746	О. сл.	1,830	О. сл.	1,219	Ср.-сл.	1,015	О. сл.		
2,619	Ср.-сл.	2,613	Ср.-сл.	1,757	Ср.-с.	1,207	Ср.-сл.	1,009	Ср.-сл.		
2,558	О. сл.	2,589	Сл.	1,694	Сл.	1,178	Сл.				
2,461	О. сл.	2,470	Сл.	1,640	Сл.	1,152	О. сл.				
2,362	Ср.	2,329	Ср.-сл.	1,584	Ср.	1,142	Сл.				
2,225	Сл.	2,239	О. сл.	1,537	Ср.-сл.	1,123	Сл.				
2,147	О. сл.	2,157	О. сл.	1,493	Ср.	1,110	Сл.				
2,085	Сл.	2,095	Ср.-сл.	1,540	О. сл.	1,088	Сл.				
2,028	Ср.-сл.	2,045	О. сл.	1,422	О. сл.	1,071	Сл.				
1,893	Ср.	1,974	Ср.-сл.	1,382	Сл.	1,058	Сл.				
1,839	Ср.	1,852	Ср.	1,350	С.	1,046	Сл.				
1,772	Сл.	1,794	Сл.	1,323	Ср.-сл.	1,035	Ср.-сл.				
1,720	Сл.	1,717	Сл.	1,294	Ср.-сл.	1,027	Сл.				
1,686	Ср.	1,645	Сл.	1,265	Сл.	1,012	Сл.				
1,650	О. сл.	1,573	Сл.	1,246	О. сл.	1,004	Сл.				
1,620	О. сл.	1,510	Сл.	1,220	С.	0,990	Ср.-сл.				

адсорбционные свойства проявляются в полной мере уже после откачки при комнатной температуре (рис. 2). Своеобразную избирательность проявляют кристаллы ПК. При переходе от полисиликатов натрия к поликремневым кислотам внешний вид кристаллов не меняется, но происходит некоторое уплотнение структуры. Кристаллы ПК адсорбируют незначительные количества воды, не адсорбируют CO_2 , уксусную кислоту, *n*-гексан, бензол. Однако адсорбция метанола, этанола, аммиака и пиридина возрастает с повышением давления (постепенно или скачкообразно в зависимости от типа структуры) до характерных для цеолитов величин и сопровождается увеличением межплоскостных расстояний⁽⁵⁾. Возможно, если учесть отмеченные выше качества, кристаллические пористые кремнеземы окажутся полезными для практического использования в процессах разделения и адсорбции.

Авторы признательны проф. И. Е. Неймарку за внимание к работе.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
2 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. L. Baker, L. R. Jue, J. H. Wills, J. Am. Chem. Soc., 72, 5369 (1950).
² L. McCulloch, J. Am. Chem. Soc., 74, 2453 (1952). ³ R. K. Iler, J. Coll. Sci., 19, 648 (1964). ⁴ В. Г. Ильин, Л. Ф. Кириченко и др., ДАН, 174, № 4, 880 (1967). ⁵ В. Г. Ильин, Кандидатская диссертация, Киев, 1971.