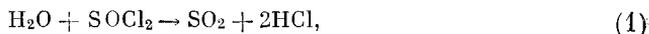


В. А. ТЕРТЫХ, В. В. ПАВЛОВ, В. М. МАЩЕНКО, А. А. ЧУЙКО  
**ФОРМЫ АДсорБИРОВАННОЙ И СТРУКТУРНОЙ ВОДЫ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

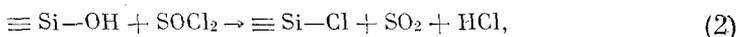
(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 III 1971)

Существуют значительные затруднения в дифференциации структурных силанольных групп и адсорбированной воды на поверхности дисперсных кремнеземов. Полагают, что поверхность кремнеземов, в том числе и аэросилов, полученных высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$ , после откачки в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  содержит изолированные или свободные силанольные группы и структурные гидроксилы, связанные взаимной водородной связью (<sup>1-4</sup>). Валентным колебаниям свободных групп —ОН отвечает узкая полоса поглощения  $3750\text{ см}^{-1}$  (<sup>3</sup>), а полосы у  $3680$  и  $3550\text{ см}^{-1}$  относятся к гидроксилам, образующим водородные связи различной энергии вследствие аморфной структуры кремнеземов (<sup>1-4</sup>). Исследования процессов термической дегидратации  $\text{SiO}_2$  показывают, что поглощение у  $3550\text{ см}^{-1}$  обычно не проявляется в спектрах кремнеземов, откачанных при  $400^\circ$  (<sup>2, 4</sup>), а полоса  $3750\text{ см}^{-1}$  становится полностью симметричной лишь после обработки поверхности при  $650^\circ$  (<sup>6</sup>). В спектрах кремнеземов, откачанных при  $200^\circ$ , поглощение в области деформационных колебаний воды ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) не наблюдается (<sup>4</sup>), однако некоторые данные указывают на присутствие в поверхностном слое прочно удерживаемой воды (<sup>7-9</sup>).

Предполагалось, что спектральные исследования взаимодействия аэросила с хлористым тионилем помогут более точно дифференцировать структурные силанольные группы и адсорбированную воду на поверхности, так как при взаимодействии  $\text{SOCl}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}$  образующиеся газообразные продукты удаляются с поверхности кремнеземов при вакуумной откачке:



а в реакции с группами  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  возникают связи  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ :



количественно определяемые введением в реакцию с метанолом.

Взаимодействие кремнеземов с хлористым тионилем исследовалось в ряде работ (<sup>10</sup>). Было отмечено, в частности, что количество образовавшихся  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -групп значительно меньше общего содержания гидроксильных на поверхности аэросила (<sup>11-13</sup>).

Исходный аэросил с поверхностью  $180\text{ м}^2/\text{г}$ , вакуумированный при  $20^\circ$  в течение 30 мин., содержит на поверхности значительное количество физически адсорбированной воды, о чем свидетельствует интенсивное поглощение в области  $3450$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, 1). После контакта такой поверхности с парами  $\text{SOCl}_2$  при комнатной температуре в течение часа и последующего удаления продуктов реакции (1 час,  $20^\circ$ ,  $P = 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст.) поглощения у  $3450$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  практически не наблюдается (кривые 2). Адсорбция хлористого тионила на поверхности аэросила, откачанного в вакууме при  $250^\circ$  в течение 7 час. приводит к уменьшению интенсивности полосы свободных силанольных групп и появлению поглощения у  $3665\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, 5). Физически адсорбированные молекулы  $\text{SOCl}_2$  полностью удаляются с поверхности кремнезема при вымораживании жидким азотом в течение 3 мин. (рис. 1, 6). В случае контак-

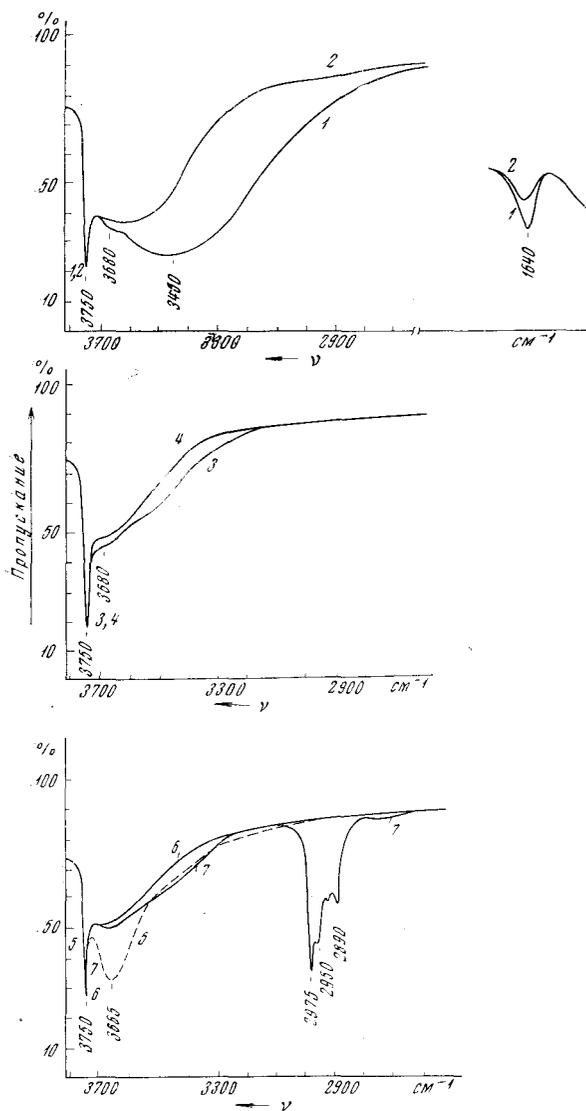


Рис. 1. Взаимодействие паров хлористого тионила с поверхностью аэросила. И.к. спектры поглощения: исходного кремнезема, вакуумированного при 20° (1), и после контакта с  $\text{SOCl}_2$  при 20° (2); аэросила, откачанного при 250° (3), и после взаимодействия с  $\text{SOCl}_2$  при 100° (4); 5 — адсорбция паров хлористого тионила при 20° поверхностью аэросила, вакуумированного при 250°; 6 — после вымораживания адсорбата жидким азотом в течение 3 мин.; 7 — хемосорбция *n*-бутанола хлорированной при 150° поверхностью  $\text{SiO}_2$

400° 2 часа на воздухе, 3 часа в вакууме) поверхностями в контакт с парами  $\text{SOCl}_2$  при 250° можно было ожидать, что количество введенных в реакцию структурных гидроксидов окажется существенно различным, так как использованная температура обеспечивает полное введение в реакцию свободных силанольных групп и достаточна для разрыва водородных связей в возмущенных гидроксидлах. В спектрах хлорированных кремнезёмов после откачки продуктов реакции в течение 5 час. при 250° совершенно не проявляется полоса 3750  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2 а, б, кривая 1). Кроме того, в образце, прошедшем предварительную вакуумную тренировку

та данной поверхности с парами  $\text{SOCl}_2$  при 100° отмечено прогрессирующее во времени уменьшение поглощения в области 3550  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса 3750  $\text{cm}^{-1}$  не изменяется (рис. 1, кривые 3, 4). Наблюдаемое уменьшение концентрации возмущенных Н-связью гидроксидов должно было бы привести к появлению на поверхности  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  групп, легко взаимодействующих со спиртами с образованием соответствующих эфирных соединений (14). В нашем случае, однако, хемосорбция спиртовых молекул (*n*-бутанола) спектрально не обнаружена, а замеченные изменения не связаны с уменьшением концентрации структурных силанольных групп. Хемосорбция бутанола наблюдается в случае введения в реакцию свободных силанольных групп при температурах выше 150° (рис. 1, 7).

По данным работы (15), при дегидратации поверхности аэросила от 200 до 400° поверхность теряет около половины групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  в результате конденсации близкорасположенных гидроксидов с образованием силоксановых связей, в то время как концентрация свободных силанольных групп не изменяется. Приводя аэросилы с гидратированной (откачка при 250° 3 часа на воздухе, 3 часа в вакууме) и частично дегидратированной (откачаные при

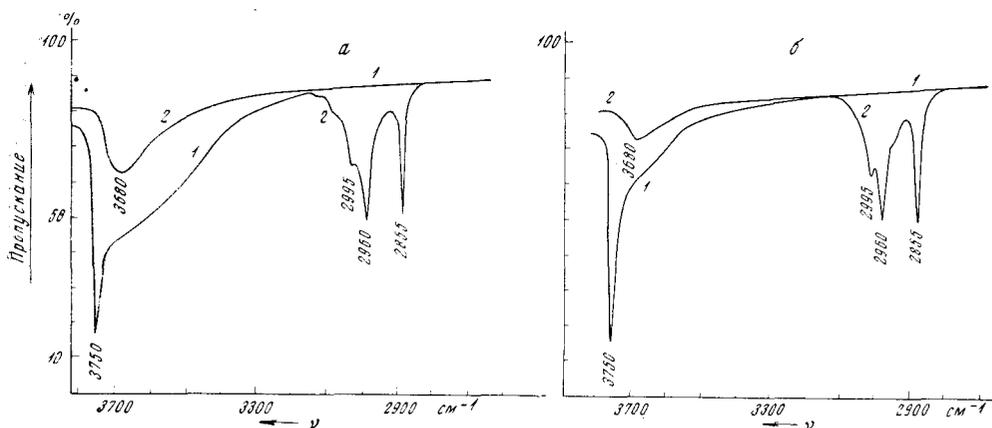


Рис. 2. Хемосорбция метилового спирта на хлорированных поверхностях аэросила, предварительно дегидратированных при 250 (а) и 400° С (б). И.-к. спектры поглощения кремнезёмов, подвергнутых последовательной обработке парами  $\text{SOCl}_2$  (250°) (1) и метанола (20°) (2)

при 250°, значительно уменьшилась интенсивность полос в области связанных гидроксидов (практически полностью отсутствует поглощение у  $3550 \text{ см}^{-1}$ , но остается симметричная полоса у  $3680 \text{ см}^{-1}$ ). В случае кремнезема, дегидратированного при 400°, также проявляется полоса  $3680 \text{ см}^{-1}$  несколько меньшей интенсивности. Можно ожидать, что две поверхности аэросила, имеющие различные количества гидроксильных групп, после реакции с  $\text{SOCl}_2$  должны дать различную концентрацию  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -групп на поверхностях. Такие хлорированные поверхности в идентичных условиях приводились в контакт с парами  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 20° с последующей откачкой продуктов реакции при 20° в течение часа и 2 час. при 250° ( $P=5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст.). При этом в спектрах (рис. 2а, б, кривая 2) наблюдаются полосы поглощения в области валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  привитых метоксигрупп ( $2855$ ,  $2960$  и  $2995 \text{ см}^{-1}$ ). Анализ спектров показывает, что величины хемосорбции метанола одинаковы на обеих исследованных поверхностях. Используя значения молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ) свободных силанольных групп при  $3750 \text{ см}^{-1}$   $1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$  (<sup>3</sup>) и связей  $\text{C}-\text{H}$  в метоксигруппах при  $2855$  и  $2960 \text{ см}^{-1}$   $3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$  (<sup>3</sup>) определены: концентрация свободных  $\text{OH}$  на исходных кремнеземах ( $C_{\text{OH}} = 0,526 \text{ ммол/г}$ ) и хемосорбция метанола на хлорированных поверхностях ( $0,520 \text{ ммол/г}$ ).

Таким образом, с достаточным основанием можно считать, что поглощение в длинноволновой части полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$ , исчезающее после обработки гидратированного аэросила парами хлористого тионила, вызвано не структурными гидроксидами, а водой. Такая вода должна быть связана с поверхностью кремнезема значительными силами, так как удаляется в вакууме при температурах  $300-400^\circ$ . Вызывает затруднения интерпретация полосы  $3680 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение в этой области может быть вызвано: 1) структурными гидроксидами, возмущенными слабой  $\text{H}$ -связью, 2) наличием в кремнеземе внутриглобулярной воды (<sup>16</sup>), 3) прочно адсорбированной на поверхности молекулярной водой. Первое предположение, однако, трудно согласовать с уменьшением интенсивности полосы в спектре гидратированного аэросила после обработки  $\text{SOCl}_2$  при отсутствии дополнительной хемосорбции метанола (рис. 2а, 1, 2).

Недостаточно ясным с точки зрения наличия внутриглобулярной воды является факт довольно быстрого восстановления полосы  $3680 \text{ см}^{-1}$  при регидратации прокаленного аэросила. Нагревание хлорированного аэросила (рис. 3, 2) в замкнутом объеме уже при  $520^\circ$  приводит к практически

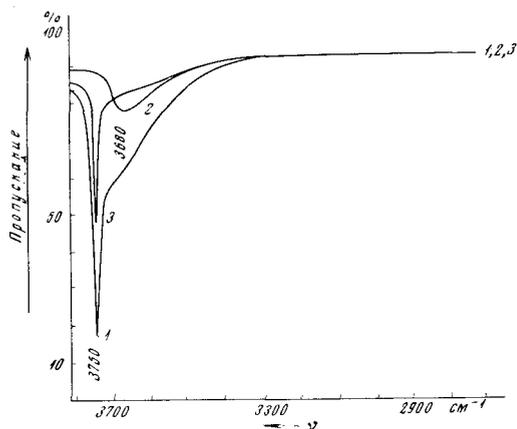
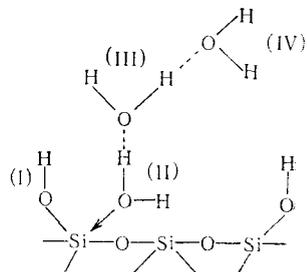


Рис. 3. Термообработка хлорированного аэросила. И.-к. спектры поглощения исходного кремнезема, подготовленного при 400° С в вакууме (1), после взаимодействия с  $\text{SOCl}_2$  1 час при 350° (2) и прогретого затем при 520° в течение 1,5 час. в замкнутом объеме (3)

блюдается также поглощение в области валентных колебаний спиртовых  $\text{OH}$ , соответствующее уменьшению интенсивности полосы 3680  $\text{cm}^{-1}$ .

На основании приведенных результатов можно предположить, что происхождение полосы 3680  $\text{cm}^{-1}$  также обусловлено молекулярной водой, весьма прочно удерживаемой поверхностью кремнезема за счет координационной связи с атомами кремния силанольных групп (17).

Спектральные данные по исследованию взаимодействия хлористого тионила с аэросилом позволяют предположить существование на поверхности нескольких форм молекулярной воды согласно представленной схеме, где I — изолированные структурные силанольные группы (3750  $\text{cm}^{-1}$ ), II — вода, координационно связанная с атомом кремния (3680  $\text{cm}^{-1}$ ), III — вода, связанная сильными  $\text{H}$ -связями с кислотным протоном воды типа II (18) (3550  $\text{cm}^{-1}$ ), IV — физически адсорбированная вода (3450 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ ).



Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук СССР

Поступило  
22 III 1971

#### Клев ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. V. Kiselev, V. I. Lygin, Proc. of the Second Intern. Congr. of Surface Activity, II, London, 1957, p. 204. <sup>2</sup> В. И. Лыгин, Вестн. Московск. унив., сер. матем., мех., астр., физ., хим., № 1, 223 (1958). <sup>3</sup> R. S. McDonald, J. Phys. Chem., 62, 1168 (1958). <sup>4</sup> А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Колл. журн., 21, 581 (1959). <sup>5</sup> А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235 (1954). <sup>6</sup> M. Baveres, J. Bastic, Bull. Soc. chim. France, 1967, 4070. <sup>7</sup> C. Naccache, B. Imelik, Bull. Soc. chim. France, 1961, 553. <sup>8</sup> C. Naccache, B. Imelik, J. chim. phys., 59, 359 (1962). <sup>9</sup> M.-V. Mathieu, B. Imelik, J. chim. phys., 59, 1189 (1962). <sup>10</sup> X. Боэм, Катализ. Сте-реохимия и механизмы органических реакций, М., 1968, стр. 240. <sup>11</sup> Н. Р. Вочм, M. Schneider, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 301, 326 (1959). <sup>12</sup> J. Uytterhoeven, H. Naveau, Bull. Soc. chim. France, 1962, 27. <sup>13</sup> Н. Р. Вочм, M. Schneider, F. Arendt, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 320, 43 (1963). <sup>14</sup> H. Deuel, G. Huber, R. Iberg, Helv. chim. acta, 33, 1229 (1950). <sup>15</sup> В. Я. Давыдов, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 38, 2047 (1964). <sup>16</sup> В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, ЖФХ, 37, 2593 (1963). <sup>17</sup> Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин, Г. В. Юхневич, Журн. прикл. спектроскоп., 12, 318 (1970). <sup>18</sup> Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, там же, 8, 872 (1968).