

А. Г. БРЕХУНЕЦ, В. В. МАНК, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО,
З. Э. СУЮНОВА, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, Л. М. ШАПИНСКАЯ, Ю. В. ШУЛЕПОВ

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕЖСЛОЕВОЙ ВОДЫ И ОБМЕННЫХ
КАТИОНОВ ЛИТИЯ В ВЕРМИКУЛИТЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Изучение вермикулита методом протонного магнитного резонанса (п.м.р.) показало, что обменные катионы существенно влияют на структуру и подвижность адсорбированной минералом воды (¹⁻³). Проведение параллельных исследований спектров ядерного магнитного резонанса (я.м.р.) протонов и обменных катионов, обладающих спином $J \geq 1/2$, должно расширить наши знания о структуре межслоевой области вермикулита, так как появляется возможность изучить не только подвижность и ориентацию

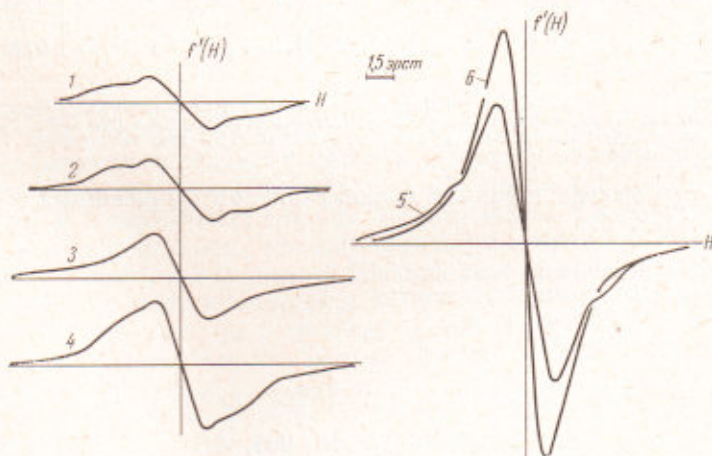


Рис. 1. Спектры п.м.р. дегидратированного при 300 (1), 150 (2), 110 (3), 50 (4), 20° С (5) и насыщенного парами воды (6) Li-вермикулита

протонов молекул H_2O , но и симметрию, а также величину электрического поля в месте расположения обменных катионов. В настоящей работе изучен магнитный резонанс на протонах и ядрах Li^7 ($J = 3/2$) в поликристаллическом координатном Li-вермикулите (⁴).

Образцы с различным влагосодержанием получали вакуумированием воздушно-сухого Li-вермикулита при температурах 300, 150, 110, 70, 50 и 20° С, а также его выдерживанием в течение 15 дней над водой в эксикаторе. Спектры я.м.р. снимали на спектрометре РЯ 2301 при комнатной температуре на частоте 23 Мгц. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ.

Для образцов, дегидратированных при 300, 150, 110 и 70°, наблюдается слаборазрешенная двухкомпонентная структура спектров п.м.р. (рис. 1). Более узкая компонента ($\Delta H \approx 3,2$ эрст.) относится к протонам структурных гидроксильных групп минерала (^{2, 3}), а широкая ($\Delta H \approx 10$ эрст.),

по-видимому, к остаточным прочно связанным молекулам воды, локализованным в гексагональных пустотах структуры. Второй момент $\overline{\Delta H_2^2}$ спектров п.м.р. образцов, дегидратированных при 300 и 150° (табл. 1) является приближенным, так как малая интенсивность резонансного сигнала не позволяет надежно учесть вклад «крыльев» спектра в значение $\overline{\Delta H_2^2}$. При более высоких влагосодержаниях точность определения $\overline{\Delta H_2^2}$ повышается. Это позволило найти второй момент широкой компоненты спектра п.м.р. образца, дегидратированного при 70° С, $\overline{\Delta H_2^2} \approx 22$ эрст², что характерно для локализованных в пространстве молекул H₂O.

В спектрах я.м.р. Li⁷ вермикулита, дегидратированного при 300, 150, 110 и 70°, наблюдается одиночная линия, форма и интенсивность которой практически не зависит от температуры обезвоживания (рис. 2). Последнее указывает на то, что увеличение количества адсорбированной воды с 0 до 1,5 ммол/г заметно не изменяет окружения обменных катионов Li⁺, которые, по-видимому, продолжают оставаться в гексагональных пустотах структуры. Более детальное исследование я.м.р. Li⁷ в Li-вермикулите, дегидратированном при 300°, показало, что в спектре наблюдается только центральная полоса, соответствующая переходу $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$. Она асимметрична и слегка раздвоена (расщепление $\Delta\nu \approx 3,8$ кГц).

На основе обобщения теоретического выражения для формы резонансной кривой⁽⁵⁾ на случай отличного от нуля параметра асимметрии η и предположения ионной модели связи⁽⁶⁾ в работе был проведен теорети-

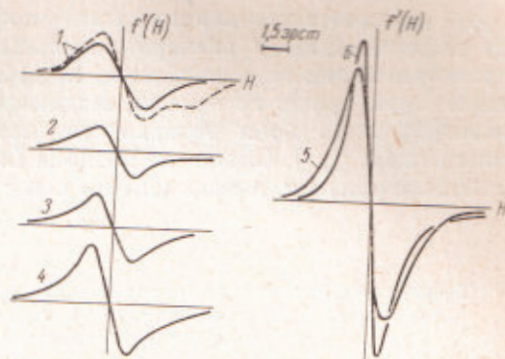


Рис. 2. Спектры я.м.р. Li⁷ в Li-вермикулите. Обозначения те же, что на рис. 1. Сплошная линия — амплитуда модуляции 0,3; штриховая — 1,8 эрст.

Таблица 1

Межплоскостное расстояние d_{001} и второй момент $\overline{\Delta H_2^2}$ спектров п. м. р. для Li-вермикулита с различным содержанием адсорбированной воды (а)

Условия подготовки образцов	а, ммол/г	d_{001} , А	$\overline{\Delta H_2^2}$, эрст ²
Вакуумированный при 300°С	0	10,0	7,3
150°	0,08	10,8	9,6
110°	0,31	11,0	13,4
70°	1,52	—	11,8
50°	3,10	13,2	11,2
20°	3,95	—	10,2
Воздушно-сухой	5,06	13,5	8,7
Насыщенный параи воды	5,94	—	8,2

ческий расчет квадрупольного расщепления центральной линии спектра я.м.р. Li⁷ в дегидратированном Li-вермикулите. В расчете использовали структурные данные⁽⁷⁾ о положении атомов в решетке вермикулита, значение квадрупольного момента Q Li⁷ принимали равным $0,012 \cdot 10^{-24}$ см²⁽⁸⁾, считали, что обменные катионы Li⁺ находятся в гексагональных пустотах структуры и компенсируют отрицательный заряд, возникающий в результате изоморфного замещения Si⁴⁺ → Al³⁺ в одном из близлежащих тетраэдров, рассматривали влияние возможных сдвигов верхних пакетов от-

носительно нижних вдоль оси b и смещений катиона Li^+ из центра гексагонального окружения на форму спектра.

Результаты вычислений (табл. 2) показывают, что расположение обменных катионов Li^+ в центре гексагонального окружения в плоскости кислородов оснований тетраэдров дает значенные расщепления, удовлетворительно совпадающее с экспериментальным. Сдвиг пакетов относительно друг друга незначительно влияет на величину ΔH . Некоторое расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями следует объяснить пренебрежением ковалентностью химических связей в вермикулите, наличием структурных Fe^{2+} -ионов, создающих дополнительную неоднородность электрического поля поверхности, неточной величиной квадрупольного момента Li^7 (8, 9). Смещение катиона Li^+ вдоль оси b приводит к уменьшению величины Δv , а его сдвиг по оси c навстречу ОН-группе октаэдриче-

Таблица 2

Теоретические значения константы квадрупольной связи (к. к. с.), параметра асимметрии (η) и расщепления центральной линии (Δv) в спектре я. м. р. Li^7 дегидратированного вермикулита

Рассматриваемый случай	К. к. с., кгц	η	Δv , кгц
Li^7 в центре гексагона, сдвиги пакетов отсутствуют	44	0,18	0,88
Li^7 в центре гексагона, пакеты сдвинуты на $b/4$	39	0,14	0,73
Li^7 в центре гексагона, пакеты сдвинуты на $3b/2$	36	0,05	0,71
Li^7 смещен вдоль оси b на 0,46 Å, сдвиги пакетов отсутствуют	27	0,57	0,47
Li^7 смещен навстречу тетраэдрическому Al^{3+} на 0,3 Å, сдвиги пакетов отсутствуют	39	0,11	0,74
Li^7 смещен вдоль оси c в межпакетную область на 0,49 Å, сдвиги пакетов отсутствуют	16	0,93	0,01
Li^7 смещен вдоль оси c к ОН-группе на 0,49 Å, сдвиги пакетов отсутствуют	218	0,07	25

ского слоя и в межпакетную область соответственно к резкому увеличению и уменьшению градиента электрического поля и значения расщепления (табл. 2). На основании проведенных расчетов можно сказать, что в дегидратированном вермикулите наиболее вероятным является местоположение обменных катионов Li^+ в центрах гексагональных пустот, хотя не исключено их небольшое смещение в сторону тетраэдрических позиций, занятых Al^{3+} (табл. 2).

В спектрах п.м.р. дегидратированных при 50 и 20° воздушно-сухого и насыщенного парами воды образцов (количество адсорбированной воды $a = 3-6$ ммол/г, межплоскостное расстояние $d_{001} = 13,2-13,5$ Å) наблюдается рост интенсивности узкой компоненты и уменьшение ее ширины до $\Delta H \approx 2,4$ эрст. (рис. 1), что свидетельствует о появлении в межпакетном пространстве Li-вермикулита более подвижных молекул воды. Последние, судя по наличию в спектрах широкой компоненты $\Delta H = 9-10$ эрст., слабо обмениваются местами с молекулами H_2O , локализованными в гексагональных пустотах структуры. Интенсивность спектров я.м.р. Li^7 соответствующих образцов также увеличивается (рис. 2), что необходимо связывать с уменьшением градиента электрического поля на ядрах обменных катионов как за счет их гидратации, так и в результате некоторой компенсации адсорбированными молекулами H_2O неоднородного электрического поля поверхности (10). Таким образом, при повышении влагосодержания до 3-6 ммол/г обменные катионы Li^+ выходят из гексагональных пустот структуры и сочетаются с межслоевой водной сеткой. Относительно высокое значение ширины резонансной линии я.м.р. Li^7 в спектре насыщенного водой Li-вермикулита ($\Delta H = 1,9$ эрст.) может быть связано с ограниченной

подвижностью молекул H_2O и обменных Li^+ -ионов, а также с остаточным влиянием структурных Fe^{3+} -ионов.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
3 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Grachman, G. F. Walker, G. W. West, *J. Chem. Phys.*, **40**, 540 (1964).
² Ф. Д. Овчаренко, В. В. Манк и др., *ДАН*, **177**, № 5, 1131 (1967). ³ А. Г. Брехунец, В. В. Манк и др., *Колл. журн.*, **30**, 324 (1968). ⁴ Ю. И. Тарасевич, Э. В. Шаркина и др., *Укр. хим. журн.*, **33**, 641 (1967). ⁵ M. H. Cohen, F. Reif, *Solid State Physics*, **5**, N. Y., 1957, p. 321. ⁶ C. K. Coodan, *Austral. J. Chem.*, **17**, 1 (1964). ⁷ Mc. L. Mathieson, G. F. Walker, *Am. Mineral.*, **39**, 231 (1954). ⁸ А. Леше, *Ядерная индукция*, ИЛ, 1963. ⁹ D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1353 (1961). ¹⁰ С. П. Габуда, И. В. Гринченко, В. Н. Щербаков, *Физ. тверд. тела*, **11**, 812 (1969).