

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПАЛЫГОРСКИТА

В настоящей работе изучены и.к. спектры обычной и тяжелой воды, адсорбированной палыгорскитом. Спектры снимали в вакуумной кювете (¹) на спектрометре ИКС-14 в области валентных O—H- и O—D-колебаний. В качестве объекта исследования был взят музейный образец палыгорскита из Казахстана, имеющий совершенную структуру (²). Методика подготовки препаратов к исследованию была такой же, как и ранее (¹).

На основании анализа формы, положения полос поглощения и изменения их интенсивности по мере десорбции воды из палыгорскита можно сказать, что максимумы 3380, 3285 см⁻¹ и 2500, 2435 см⁻¹ в спектре образца, насыщенного обычной (рис. 1) и тяжелой водой (рис. 2) соответственно, по аналогии с максимумами в спектре жидких H₂O — 3425, 3290 см⁻¹ и D₂O — 2510, 2435 см⁻¹ (³), относятся к симметричному и первому обертому деформационного O—H- (O—D)-колебаниям молекул адсорбированной воды, участвующих в нескольких водородных связях с поверхностью и друг с другом. Довольно узкая полоса 3535 (2620) см⁻¹ в спектре исходного образца (рис. 1, 2), судя по изменению ее интенсивности при термовакуумной обработке, также относится к молекулам адсорбированной минералом воды, возмущенным, однако, меньшим количеством и возможно более слабыми водородными связями. Тот факт, что максимум 3535 (2620) см⁻¹ сохраняется после исчезновения максимумов 3380 (2250) и 3285 (2435) см⁻¹, правда немного смещаясь по частоте, позволяет его отнести к валентным колебаниям молекул воды, координационно связанных с ионами Mg²⁺ на стенках каналов минерала (⁴).

Можно предположить, что в полностью насыщенном водой образце палыгорскита значительная часть молекул координационно связанной воды одновременно участвует в водородных связях с поверхностными атомами кислорода и соседними молекулами, которые заполняют свободные места внутри цеолитных каналов (молекулами пеолитной воды). Энергия этих водородных связей неравноценна и фактически молекула воды находится в асимметричном силовом поле, что должно привести к появлению в валентной области двух полос поглощения, соответствующих колебаниям слабо и сильно нагруженных O—H-(O—D)-связей. По-видимому, максимум 3535 (2620) см⁻¹ относится к колебаниям слабо нагруженных OH(OD)-групп молекул координационно связанной воды. Более сильно поляризованные взаимодействием с цеолитной водой OH(OD)-группы молекул координационно связанной воды имеют поглощение вблизи 3400 (2510) см⁻¹ и, следовательно, перекрываются с наиболее интенсивной полосой 3380 (2500) см⁻¹. За появление последней ответственны в основном молекулы цеолитной воды, которые, участвуя в водородной связи по кислороду с молекулами координационной воды, одновременно своими водородами взаимодействуют с соседними молекулами адсорбата и поверхностными атомами кислорода.

Эта схема взаимодействия имеет смысл только для воздушно-сухих или насыщенных водой образцов, т. е. в тех условиях, когда в цеолитных

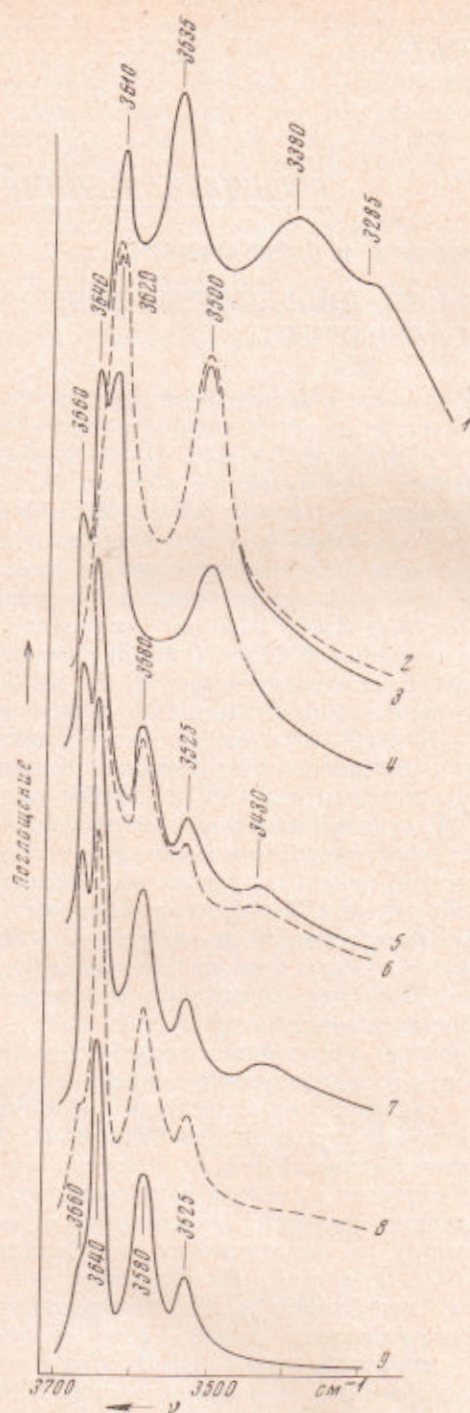


Рис. 1

Рис. 1. Изменение и.к. спектров палыгорскита в области валентных О—Н-колебаний с повышением температуры вакуумирования: 1 — исходный образец, 2 — 20°, 3 — 60°, 4 — 100°, 5 — 130°, 6 — 150°, 7 — 200°, 8 — 300°, 9 — 350° С



Рис. 2

Рис. 2. Изменение и.к. спектра палыгорскита, насыщенного D₂O, в области валентных О—D-колебаний при десорбции: 1—3 — 17,5; 6; 1 мм рт. ст., 4—7 — после вакуумирования в течение 1,5 часа при 20, 50, 100, 300° С соответственно

каналах палыгорскита существуют две формы связанной воды. Вакуумирование образца при 20—60° вызывает удаление основной части цеолитной воды и спектр минерала претерпевает существенные изменения. Как показывают данные (^{2,5}), в области деформационных О—Н-колебаний координационно связанная вода в таких условиях дает одиночную полосу 1620 см⁻¹, что характерно для молекул H₂O, у которых в образовании водородной связи принимает участие только одна ОН-

группа (⁶⁻⁸). В области валентных O—H-колебаний в этом случае следует ожидать появления двух полос — узкой высокочастотной, относящейся к колебаниям свободной OH-группы, и более широкой, расположенной при 3500—3550 см⁻¹, которая связана с колебаниями ассоциированной OH-группы (^{9,11}).

В спектре частично дегидратированного палыгорскита (рис. 1) колебаниям свободной и ассоциированной OH-групп молекул координационной воды соответствуют максимумы 3620 и 3500 см⁻¹. Некоторая асимметрия первого из них обусловлена, по-видимому, перекрыванием с полосой 3610 см⁻¹, которую мы предварительно относим к валентным колебаниям структурных гидроксильных групп минерала. Освобождение одного протона координированной молекулы H₂O от водородной связи с молекулами цеолитной воды вполне естественно вызывает упрочнение водородной связи с поверхностными кислородными атомами решетки, в которой участвовал второй ее протон, что и приводит к наблюдающемуся на опыте смещению полосы 3535 до 3500 см⁻¹ (рис. 1). В области валентных O—D-колебаний последнему максимуму соответствует полоса 2590 см⁻¹ (рис. 2). Появление двух высокочастотных полос 2700 и 2670 см⁻¹ в спектре D₂O, адсорбированной палыгорскитом, пока не находит строгого объяснения и может, например, указывать на наличие в минерале двух энергетически неэквивалентных типов координационно связанной воды.

Таким образом, после удаления основной части или всей цеолитной воды молекулы координационно связанной воды, участвуя с помощью неподеленных пар электронов в ион-дипольном взаимодействии с ионами Mg²⁺ на стенках каналов, одновременно образуют одну водородную связь с поверхностными кислородными атомами решетки, другой их водород свободен. Однако, как показывают спектральные данные, после десорбции части координационной воды в результате термовакuumной обработки минерала при 130—150° характер взаимодействия оставшихся молекул с поверхностью изменяется. В самом деле, как и в случае сепиолита (¹²), в спектре палыгорскита (рис. 1) появляются полосы 3580 и 3535 см⁻¹, по форме и соотношению интенсивностей подобные максимумам антисимметричного и симметричного колебаний мономерных молекул H₂O, растворенных в инертных растворителях (^{10, 11}). При напуске в систему паров D₂O эти полосы сильно уменьшаются по интенсивности и в области валентных O—D-колебаний после термовакuumной обработки образца проявляются им соответствующие максимумы 2630 и 2580 см⁻¹ (рис. 2). Таким образом, после 130° у части оставшихся координационно связанных с Mg²⁺-ионами молекул воды водородные связи с поверхностью разрываются и оба протона становятся свободными. При этом возмущающее действие Mg²⁺-ионов приводит к поляризации OH(OD)-связей и, следовательно, к снижению частоты их колебаний по сравнению с аналогичными колебаниями для свободных молекул воды.

Для дегидратированного при 130° палыгорскита характерны также максимумы 3660 и 3430 см⁻¹, одновременно исчезающие из спектра после термовакuumной обработки образца при 300° (рис. 1). По аналогии с близкими по частоте и форме максимумами, наблюдающимися в спектрах частично дегидратированных цеолитов (¹³), они могут быть отнесены к валентным колебаниям свободной и ассоциированной OH-групп молекул воды, находящихся в сильно асимметричном силовом поле. Вопрос о местонахождении таких молекул требует проведения дальнейших исследований.

Как показывают рентгенографические данные (¹⁴), удаление части координационной воды приводит к появлению на дифрактограммах линий, характерных для безводной модификации палыгорскита. Образование последней, вполне естественно, вызывает некоторое изменение в электрическом поле вокруг структурных гидроксильных групп, в результате чего полоса их валентных колебаний смещается до 3640 см⁻¹. Однако измене-

ния в структуре минерала в результате термовакuumной обработки при 250—300° обратимы, так как после напуска в кювету с таким образцом паров D₂O интенсивность полосы 3640 см⁻¹ уменьшается и в спектре появляется максимум 3620 см⁻¹, характерный для гидратированной формы. В заключение следует сказать, что высокая термическая устойчивость максимума 2670 см⁻¹ (рис. 2) является косвенным доказательством замены водорода у части гидроксильных групп октаэдрического слоя на дейтерий при повышенных температурах.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
1 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. И. Тарасевич, Укр. хим. журн., 34, 439 (1968). ² Ю. И. Тарасевич, Докл. АН УССР, Б, № 10, 938 (1970). ³ Г. В. Юхневич, Усп. хим., 32, 1397 (1963).
- ⁴ A. Preisinger, Clays and Clay Minerals, Proc. X Nat. Conf., Oxford, 1963, p. 365.
- ⁵ Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко, ДАН, 161, № 5, 1138 (1965). ⁶ M. van Thiel, E. D. Becker, G. S. Pimentel, J. Chem. Phys., 27, 486 (1957). ⁷ Г. В. Юхневич, Сборн. Оптика и спектроскопия, в. 2, Изд. АН СССР, 1963, стр. 233.
- ⁸ A. J. Tursi, E. R. Nixon, J. Chem. Phys., 52, 1521 (1970). ⁹ L. Bertsh, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 67, 1624 (1963). ¹⁰ А. Н. Сидоров, Сборн. Водородная связь, «Наука», 1964, стр. 165. ¹¹ Г. В. Юхневич, А. В. Карякин, А. В. Петров, Журн. прикл. спектроскоп., 3, 142 (1965). ¹² F. R. Cannings, J. Phys. Chem., 72, 1042 (1968). ¹³ Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969. ¹⁴ I. Nathan, Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969, 1, 1969, p. 91.