

Академик АН ГрузССР Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. К. ЧАРКВИАНИ

## СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ГИДРОСОДАЛИТЕ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кристаллический алюмосиликат гидросодалит имеет общий с некоторыми цеолитами основной строительный блок — кремний-алюминиевый кубооктаэдр, так называемую содалитовую ячейку. Различие цеолитов типа А и фожазита заключается главным образом в порядке соединения указанных кубооктаэдров между собой. В идеальной структуре гидросодалита пространство сплошь заполнено кубооктаэдрическими ячейками, в которых и сосредоточен основной сорбционный объем. Структурное сходство гидросодалита с цеолитами типа А и фожазита делает интересным исследование его и.-к. спектров в первую очередь в связи с вопросом о состоянии воды в молекулярных ситах.

И.-к. спектры образцов гидросодалита исследовались в кварцевой кювете с окошками из КВг. Примененная нами кювета позволяет производить вакуумирование образцов при высоких температурах вплоть до 700—800° С и остаточном давлении газов меньше  $10^{-5}$  тор. Запись и.-к. спектров производилась после охлаждения образцов до комнатной температуры в вакууме. Гидросодалит предварительно размельчался в вибромельнице, после чего производилось его осаждение из аэрозоля с целью отбора наиболее тонкодисперсной фракции. Полученный осадок прессовался в таблетки под давлением 4 т/см<sup>2</sup>. «Толщина» таблеток составляла 10—20 мг/см<sup>2</sup>.

Образцы исследованного нами гидросодалита представляли собой белые мелкокристаллические порошки, полученные синтетически в Лаборатории физической химии Института физической и органической химии АН ГрузССР. Их и.-к. спектры в таблетках с КВг хорошо совпадают со спектром, приведенным в (1) для гидросодалита в области частот колебаний скелета. Следует отметить, что после проведенных с исследованными образцами довольно жестких процедур (прессование, длительное вакуумирование вплоть до 700°) в их и.-к. спектрах в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> не произошло никаких заметных изменений, что свидетельствует о сохранении исходной кристаллической структуры.

И.-к. спектры записывались на спектрофотометре UR-10 фирмы Цейс. Спектральная ширина щели находилась в пределах 2—3 см<sup>-1</sup>, а точность определения частот для узких полос составляла 1—3 см<sup>-1</sup>. В и.-к. спектре гидросодалита, спрессованного в тонкие таблетки (менее 10 мг/см<sup>2</sup>), после вакуумирования при температурах выше 200° в области валентных колебаний (о.в.к.) воды полосы не наблюдались. Однако в более толстых образцах после откачки при 200° отчетливо проявляются две слабые и узкие полосы с частотами 3701 и 3740 см<sup>-1</sup> и более широкие полосы 3610 и 3530 см<sup>-1</sup> (рис. 1а). Эффективная оптическая плотность указанных полос весьма мала, по-видимому, вследствие значительного рассеяния излучения образцом в этой области спектра, что обусловлено соразмерностью величин среднего диаметра частиц таблетки с длиной волны света. В то же время в области деформационных колебаний (о.д.к.) воды рассеяние образцом почти не имеет места, и поэтому полосы здесь выглядят относительно более интенсивными. В этой области проявляются полосы 1590, 1618 и 1650 см<sup>-1</sup>.

После вакуумирования при 300° полосы 3610 и 3530 см<sup>-1</sup> исчезают из спектра, полоса же 3701 см<sup>-1</sup> заметно интенсивнее полосы 3740 см<sup>-1</sup>, одна-

Академик АН ГрузССР Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. К. ЧАРКВИАНИ

## СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ГИДРОСОДАЛИТЕ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кристаллический алюмосиликат гидросодалит имеет общий с некоторыми цеолитами основной строительный блок — кремний-алюминиевый кубооктаэдр, так называемую содалитовую ячейку. Различие цеолитов типа А и фожазита заключается главным образом в порядке соединения указанных кубооктаэдров между собой. В идеальной структуре гидросодалита пространство сплошь заполнено кубооктаэдрическими ячейками, в которых и сосредоточен основной сорбционный объем. Структурное сходство гидросодалита с цеолитами типа А и фожазита делает интересным исследование его и.-к. спектров в первую очередь в связи с вопросом о состоянии воды в молекулярных ситах.

И.-к. спектры образцов гидросодалита исследовались в кварцевой кювете с окошками из КВг. Примененная нами кювета позволяет производить вакуумирование образцов при высоких температурах вплоть до 700—800° С и остаточном давлении газов меньше  $10^{-5}$  тор. Запись и.-к. спектров производилась после охлаждения образцов до комнатной температуры в вакууме. Гидросодалит предварительно размельчался в вибромельнице, после чего производилось его осаждение из аэрозоля с целью отбора наиболее тонкодисперсной фракции. Полученный осадок прессовался в таблетки под давлением 4 т/см<sup>2</sup>. «Толщина» таблеток составляла 10—20 мг/см<sup>2</sup>.

Образцы исследованного нами гидросодалита представляли собой белые мелкокристаллические порошки, полученные синтетически в Лаборатории физической химии Института физической и органической химии АН ГрузССР. Их и.-к. спектры в таблетках с КВг хорошо совпадают со спектром, приведенным в (1) для гидросодалита в области частот колебаний скелета. Следует отметить, что после проведенных с исследованными образцами довольно жестких процедур (прессование, длительное вакуумирование вплоть до 700°) в их и.-к. спектрах в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> не произошло никаких заметных изменений, что свидетельствует о сохранении исходной кристаллической структуры.

И.-к. спектры записывались на спектрофотометре UR-10 фирмы Цейс. Спектральная ширина щели находилась в пределах 2—3 см<sup>-1</sup>, а точность определения частот для узких полос составляла 1—3 см<sup>-1</sup>. В и.-к. спектре гидросодалита, спрессованного в тонкие таблетки (менее 10 мг/см<sup>2</sup>), после вакуумирования при температурах выше 200° в области валентных колебаний (о.в.к.) воды полосы не наблюдались. Однако в более толстых образцах после откачки при 200° отчетливо проявляются две слабые и узкие полосы с частотами 3701 и 3740 см<sup>-1</sup> и более широкие полосы 3610 и 3530 см<sup>-1</sup> (рис. 1а). Эффективная оптическая плотность указанных полос весьма мала, по-видимому, вследствие значительного рассеяния излучения образцом в этой области спектра, что обусловлено соразмерностью величин среднего диаметра частиц таблетки с длиной волны света. В то же время в области деформационных колебаний (о.д.к.) воды рассеяние образцом почти не имеет места, и поэтому полосы здесь выглядят относительно более интенсивными. В этой области проявляются полосы 1590, 1618 и 1650 см<sup>-1</sup>.

После вакуумирования при 300° полосы 3610 и 3530 см<sup>-1</sup> исчезают из спектра, полоса же 3701 см<sup>-1</sup> заметно интенсивнее полосы 3740 см<sup>-1</sup>, одна-

ко уже после откачки при  $400^{\circ}$  картина меняется. Дальнейшее повышение температуры вакуумирования до  $500^{\circ}$  ведет к практически полному исчезновению полосы  $3701\text{ см}^{-1}$ , тогда как пик  $3746\text{ см}^{-1}$  почти не претерпевает изменений. Последний с несколько уменьшенной интенсивностью наблюдается даже после откачки при  $600^{\circ}$  в течение 2 час. (рис. 1а).

С целью уточнения и дополнения опытных данных были изучены также и.к. спектры адсорбированной на гидросодалите тяжеловодородной воды ( $\text{D}_2\text{O}$ ), о.в.к. которой приходится на более благоприятный участок спектра

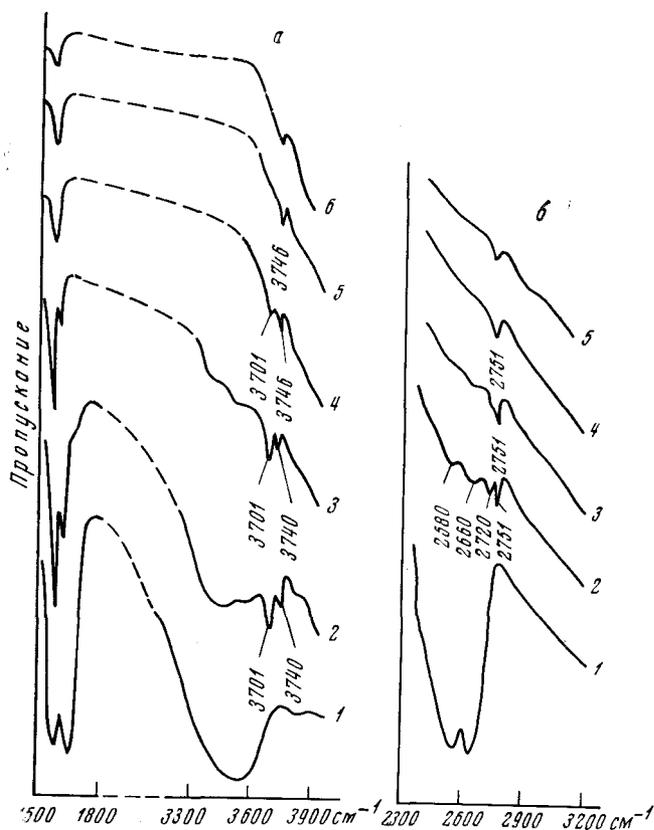


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения гидросодалита после вакуумирования (а) в течение 2 час. и при десорбции  $\text{D}_2\text{O}$  после вакуумирования (б) в течение 2 час. при разных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 100; 2 — 200; 3 — 300; 4 — 400, 5 — 500; 6 — 600

с меньшим рассеянием излучения образцом. Для этого образец сначала вакуумировался в течение 4 час. при  $600^{\circ}$ , после чего температура его понижалась до комнатной и впускались пары  $\text{D}_2\text{O}$  под давлением 4 тор. В этих условиях образец выдерживали сутки, а затем откачивали в течение 2 час. при разных температурах перед съемкой спектров.

В случае  $\text{D}_2\text{O}$  спектры г. о.в.к. в существенных чертах повторяют таковые для адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, после откачки при  $200^{\circ}$  наблюдаются слабые полосы  $2751$ ,  $2720$ ,  $2660$  и  $2580\text{ см}^{-1}$  (рис. 1б). Однако уже после вакуумирования при  $300^{\circ}$  последние три полосы становятся едва заметными, тогда как первая даже несколько усиливается и наблюдается вплоть до  $500^{\circ}$ . К сожалению, о.д.к. молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  приходится на область сильного поглощения остова гидросодалита, вследствие чего исследование ее не представляется возможным. По последовательности частот, интенсивностям, контурам и температурной зависимости нетрудно установить связь между

полосами 3746, 3701, 3610 и 3530  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащими  $\text{H}_2\text{O}$ , и полосами 2751, 2720, 2660 и 2580  $\text{см}^{-1}$  соответственно, принадлежащими  $\text{D}_2\text{O}$ .

Для установления соответствия между полосами в о.в.к. и о.д.к. адсорбированной гидросодалитом воды были сопоставлены температурные зависимости их оптических плотностей <sup>(2)</sup>. Связь, близкая к пропорциональности, наблюдается для пары 3746 и 1590  $\text{см}^{-1}$  и пары 3701 и 1618  $\text{см}^{-1}$ . По устоявшемуся мнению, полосы в области выше 3700  $\text{см}^{-1}$  в алюмосиликатах и, в частности, цеолитах обычно безоговорочно приписываются исключительно только свободным гидроксильным группам поверхности. Однако в большинстве работ не проводилось одновременного исследования о.д.к., что является обязательным условием строгого отнесения наблюдавшихся полос к молекулам воды или гидроксилам. Из наших данных следует, что рассматриваемая полоса (по крайней мере часть ее интенсивности, если происходит наложение двух полос) должна быть отнесена к молекулам воды, поскольку частота соответствующего деформационного колебания находится в области, характерной именно для последних, а не для гидроксилон <sup>(2, 3)</sup>.

Частоты 3746 (2751 для  $\text{D}_2\text{O}$ ) и 1590  $\text{см}^{-1}$  близки к таковым для водяного пара при низком давлении <sup>(4)</sup> и свидетельствуют об отсутствии взаимной водородной связи между молекулами воды этого типа. В структуре типа гидросодалита, состоящей сплошь из кремний-алюминиевых кубооктаэдрических ячеек, вода, удерживаемая вплоть до такой высокой температуры, как 700°, может содержаться только лишь в этих полостях. Из сказанного следует, что полосы 3746 и 1590  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, принадлежат мономерным молекулам воды, находящимся в содалитовых ячейках и связанным с катионом натрия посредством атома кислорода.

Пара полос 3701 (2720 для  $\text{D}_2\text{O}$ ) и 1618  $\text{см}^{-1}$ , наблюдающаяся в спектрах гидросодалита до 400°, должна быть приписана молекулам воды, которые также могут быть локализованы только в содалитовых полостях. Исходя из положения этих полос, а также конкурентной связи между их интенсивностями и интенсивностями полос мономерной воды при температурной десорбции воды из гидросодалита в интервале 200—400° (рис. 1а и б), указанные полосы следует отнести к димерам  $\text{H}_2\text{O}$ . Что касается пары полос 3610 (2660 для  $\text{D}_2\text{O}$ ) и 1650  $\text{см}^{-1}$ , а также пары 3530 (2580 для  $\text{D}_2\text{O}$ ) и 1650  $\text{см}^{-1}$ , то их предположительно можно отнести к тримерам и тетрамерам  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно, также локализованным в содалитовых полостях. Согласно данным <sup>(5, 6)</sup>, кубооктаэдрическая полость гидросодалита может вместить не более четырех молекул воды.

Описанная картина во многом напоминает и.к. спектры воды в кристаллической матрице твердого азота при глубоком охлаждении <sup>(7)</sup>. В обоих случаях коэффициент поглощения мономера  $\text{H}_2\text{O}$  относительно выше в о.д.к., чем в о.в.к. воды по сравнению с таковым для димера  $\text{H}_2\text{O}$ . Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует, что наиболее прочно (до 700°) гидросодалитом удерживаются одиночные (мономерные) молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , а с повышением степени ассоциации указанных молекул температура их десорбции (или разрушения ассоциатов) понижается.

Частоты 3746 (2751 для  $\text{D}_2\text{O}$ ) и 1590  $\text{см}^{-1}$ , как отмечалось выше, свидетельствуют о малом возмущении соответствующих молекул воды, но, с другой стороны, очень высокая температура дегидратации, казалось бы, свидетельствует, наоборот, о прочной связи с решеткой. Указанное противоречие устраняется, если учесть, что диаметр входного окна содалитовой ячейки в гидросодалите (2,3 Å по <sup>(8)</sup>) несколько меньше критического диаметра молекулы воды (2,8 Å), и что поэтому молекулы воды удерживаются внутри полости, скорее всего, не за счет большой энергии адсорбции, а вследствие геометрического фактора. Следует отметить, что такие адсорбенты, как окись алюминия и силикагель не характеризуются и.к. полосой поглощения 1590  $\text{см}^{-1}$  <sup>(9, 10)</sup>. Таким образом, рассматриваемое состояние воды является специфическим именно для кристаллических адсорбентов.

тов, содержащих в своей структуре содалитовые ячейки. Вода попадает в малые полости, по-видимому, в процессе синтеза гидросодалита и цеолитов. Эти полости играют роль надежных ловушек для одиночных молекул воды вплоть до высоких температур. Выражение «сильно связанная вода» в этом случае является не вполне точным.

Еще одно веское доказательство принадлежности полос 3746 и 1590  $\text{см}^{-1}$  молекулам воды, локализованным в содалитовых полостях, дают опыты по регидратации откачанного при 700° образца гидросодалита. При низких давлениях водяного пара (порядка 0,9 тор) и комнатной температуре восстановить эти полосы не удается. И лишь при длительном воздействии паров воды при более высоком давлении (4 тор) и 400° происходит некоторое усиление полос 3746 и 1590  $\text{см}^{-1}$ , однако полного восстановления их исходной интенсивности не наблюдается. Известно, что в случае природного содалита для достижения адсорбционного равновесия с парами воды необходимы месяцы<sup>(11)</sup>.

Иначе ведут себя более слабо связанные (полимерные) молекулы воды. После регидратации уже при комнатной температуре в спектре появляются соответствующие полосы при 3530, 3610 и 1650  $\text{см}^{-1}$ , довольно точно совпадающие с таковыми в исходных дегидратированных не выше 200° образцах гидросодалита. Из наших опытов по регидратации гидросодалита совершенно однозначно следует, что так называемая прочно связанная вода удерживается в нем не из-за высокого адсорбционного сродства, а главным образом вследствие пространственных затруднений, испытываемых молекулами воды при выходе из малых полостей.

Институт физической и органической химии  
Академии наук ГрузССР  
Тбилиси

Поступило  
28 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, II Intern. Conf. on Molecular Sieve Zeolites (Preprints), Worcester, 1970. <sup>2</sup> Г. В. Юхневич, В сборн. Связанная вода в дисперсных системах, в. 1, М., 1970. <sup>3</sup> Г. В. Юхневич, Усп. хим., 32, 1397 (1963). <sup>4</sup> W. S. Benedict, J. Chem. Phys., 24, 1139 (1956). <sup>5</sup> С. П. Жданов, И. Н. Бунтарь, Е. Н. Егорова, ДАН, 154, 419 (1964). <sup>6</sup> Т. Н. Шишакова, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2020. <sup>7</sup> M. Van Thiel, E. D. Becker, J. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 27, 486 (1957). <sup>8</sup> Т. Н. Шишакова, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1303. <sup>9</sup> Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин, Г. В. Бондаренко, ДАН, 181, 393 (1968). <sup>10</sup> Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, Журн. прикл. спектроскоп., 8, 872 (1968). <sup>11</sup> R. M. Varger, A. F. Dennaу, J. Chem. Soc., 1964, 4684.