

Б. И. ШИКУНОВ, Л. И. ЛАФЕР, В. И. ЯКЕРСОН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ГИДРОКСОНИЯ В МОРДЕНИТЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 IV 1971)

Цеолиты давно привлекают внимание исследователей интересными структурными особенностями и специфическими свойствами. В каркасе цеолита часть атомов Si замещена на Al, что приводит к появлению заряда и необходимости его компенсации катионом или, при декатионировании, протоном. По мнению Паулинга (¹), тетраэдр AlO_4 с вершинами, объединенными с тетраэдрами SiO_4 , аналогичен иону перхлората, поэтому кислота, получающаяся при замещении катионов на H^+ , должна быть сильной. Наличие сильной кислотности и цеолитной воды может приводить к образованию иона H_3O^+ в цеолитах, поскольку в последнем происходит значительное упрочнение каждой связи и образование H_3O^+ из H_2O и протона является энергетически выгодным (²). Для обнаружения иона гидроксония применяются спектральные методы, особенно метод и.-к. спектроскопии, однако, до настоящего времени отсутствуют надежные спектральные данные, доказывающие присутствие H_3O^+ на поверхности твердых тел. В работе (³) при исследовании водородной формы морденита (НМ) обнаружено уширение высокочастотного крыла полосы поглощения деформационных колебаний воды было интерпретировано как признак присутствия H_3O^+ в НМ. В предыдущей работе (⁴) при изучении ряда декатионированных образцов морденита, мы также заметили увеличение интенсивности высокочастотного крыла полосы поглощения деформационных колебаний воды по мере увеличения степени декатионирования морденита, что может быть обусловлено присутствием иона H_3O^+ . Целью настоящей работы являлось получение более достоверных и надежных данных существования иона H_3O^+ в мордените в условиях, исключающих появление различных адсорбированных примесей и с применением изотопной техники исследования.

Декатионированные образцы морденита были получены как обработкой водным раствором HCl , с последующей отмывкой от ионов Cl^- , так и обработкой водным раствором NH_4NO_3 с последующей просушкой и прокаливанием при 550° . И.-к. спектры поглощения снимались на спектрофотометре UR-20. Образцы цеолита готовились путем прессования под давлением $40-50$ кГ/мм², «толщина» пластинки составляла $5-7$ мг/см². Вакуумная, термическая, гидролитическая обработка и съемка спектров образцов проводилась в специальной кювете (⁵), соединенной с адсорбционно-вакуумной установкой. Для устранения влияния паров смазки кранов в установке использовались металлические вентили, пары масла насосов вымораживались в ловушке с жидким азотом. Образцы цеолита перед проведением опытов обезгаживали в вакууме 10^{-5} тор при 500° , затем обрабатывали сухим кислородом при 450° и вновь откачивали при $450-500^\circ$ до давления $10^{-5}-10^{-6}$ тор. После этого проводили напуск паров H_2O , D_2O или смеси $H_2O + D_2O$ из стеклянных ампул.

Адсорбция паров воды (H_2O) приводит к появлению в спектре полосы поглощения при 1640 см⁻¹ с плечом при 1680 см⁻¹, причем в ряду $NaM-NaHM$ (75% декатионирования) — HM (97% декатионирования)

(т. е. при увеличении степени декатионирования) это плечо усиливается и в случае Н-формы происходит расщепление на две полосы — 1640 и 1680 см^{-1} (рис. 1). По данным работы (6), полоса поглощения при 1670—1700 см^{-1} в спектрах растворов кислот относится к деформационному колебанию ν_1 иона H_3O^+ и, следовательно, усиление полосы поглощения при 1680 см^{-1} может свидетельствовать об увеличении концентрации ионов гидроксония при переходе от NaМ к НМ. Поскольку в этой области спектра кроме полос поглощения деформационных колебаний H_2O и H_3O^+ при 1640 и 1680 см^{-1} может наблюдаться обертон колебаний связи Si—O, что затрудняет отнесение наблюдаемых полос поглощения, мы провели изотопный обмен с тяжелой водой D_2O . Первоначальный впуск паров D_2O приводит к уменьшению интенсивности



Рис. 1

Рис. 1. Адсорбция H_2O на NaМ (а), NaНМ (б) и НМ (в)



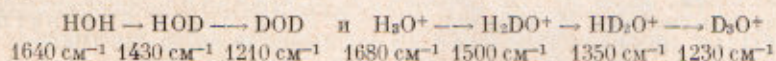
Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры НМ с адсорбированной H_2O (а), последующий обмен с D_2O (б), многократный обмен с D_2O (в), адсорбция смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$) на НМ, откачанном при 500° С (г)

полос поглощения при 1640 и 1680 см^{-1} и к появлению двух новых полос поглощения при 1430 и 1500 см^{-1} (рис. 2б). При последующих впусках тяжелой воды происходит дальнейшее уменьшение интенсивности полос поглощения при 1640 и 1680 см^{-1} ; полосы поглощения при 1430 и 1500 см^{-1} при этом сначала несколько усиливаются, а затем уменьшаются. После 10—15 впусков D_2O в области 1350—1700 см^{-1} не наблюдается никаких полос поглощения (рис. 2в). Впуск H_2O вновь приводит к появлению полос поглощения при 1430, 1500, 1640 и 1680 см^{-1} . После многократных впусков H_2O полосы поглощения при 1430 и 1500 см^{-1} исчезают и в спектре наблюдаются только полосы поглощения при 1640 и 1680 см^{-1} . Для создания условий появления всех возможных модификаций ОН-группировок следует проводить адсорбцию 50% смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ (7). При напуске на откачанную при 550° Н-форму морденита 50% смеси H_2O и D_2O в и.-к. спектре образца сразу появляются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1430, 1500, 1640 и 1680 см^{-1} (рис. 2г). Полного удаления этих полос из спектра можно достичь десорбцией при 400°; при этом в спектре морденита наблюдаются только слабые полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп.

Объяснить полученные результаты можно следующим образом. Известно ⁽⁸⁾, что ион гидроксония характеризуется рядом слабых полос в области 3300—3600, 2200—2600 см⁻¹ и довольно сильной полосой при 1670—1700 см⁻¹. Последняя полоса поглощения на основании изоэлектронности структур NH₃ и H₃O⁺ отнесена к колебанию ν_1 в H₃O⁺ ⁽⁸⁾. В работе ⁽⁹⁾ исследованы спектры поглощения NH₃, NH₂D, NHD₂ и ND₃ и приведены значения частот деформационного колебания ν_2 для этих соединений. При переходе от частот ν_2 к частотам колебания ν_1 получены следующие значения: NH₃ 1626 см⁻¹, NH₂D 1430 см⁻¹, NHD₂ 1300 см⁻¹ и ND₃ 1190 см⁻¹. Учитывая изоэлектронность структур NH₃ и H₃O⁺, а также некоторое повышение частот колебаний заряженной формы можно ожидать, что частота деформационного колебания ν_1 для H₃O⁺ находится при 1670—1700 см⁻¹, для H₂DO⁺ при 1480—1500 см⁻¹, для HD₂O⁺ при 1300—1350 см⁻¹ и для D₃O⁺ при 1230 см⁻¹. Аналогичный ряд частот без их детального отнесения приводится в работе ⁽⁷⁾.

В спектрах растворов кислот в H₂O и D₂O были экспериментально обнаружены полосы поглощения ионов H₃O⁺ и D₃O⁺ при 1680 и 1230 см⁻¹ соответственно ⁽¹⁰⁾. Известно также, что частоты деформационных колебаний H₂O и HDO лежат при 1640 и 1430 см⁻¹ ⁽⁶⁾. Таким образом, появляющиеся в и.-к. спектре при адсорбции легкой воды полосы поглощения при 1640 и 1680 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям воды и иона H₃O⁺ соответственно. Появление в и.-к. спектре двух новых полос поглощения при 1430 и 1500 см⁻¹ с одновременным уменьшением интенсивности полос при 1640 и 1680 см⁻¹ при изотопном обмене образца с D₂O можно объяснить, по-видимому, заторможенностью обмена в узких каналах морденита (3 Å), с образованием промежуточных дейтерозамещенных форм воды и иона гидроксония:



В нашем случае полосы поглощения, лежащие ниже 1350 см⁻¹, не могут наблюдаться из-за сильного собственного поглощения цеолита и, следовательно, спектроскопически можно обнаружить только группировки HON, HOD, H₃O⁺ и H₂DO⁺. На основании полученных данных, полосы поглощения при 1640 и 1430 см⁻¹ следует отнести к деформационным колебаниям HON и HOD, а полосы поглощения при 1680 и 1500 см⁻¹ к деформационным колебаниям ν_1 H₃O⁺ и H₂DO⁺ соответственно. При дальнейшем обмене с D₂O происходит уменьшение концентрации H₂O, HOD, H₃O⁺ и H₂DO⁺ (интенсивность полос поглощения уменьшается) и увеличение концентрации D₂O, D₃O⁺ и HD₂O⁺; полосы поглощения последних лежат ниже 1350 см⁻¹ и при полном обмене в спектре не наблюдается соответствующих полос поглощения. Обратный обмен с H₂O приводит к появлению HOD, H₂DO⁺, H₂O и H₃O⁺ и в спектре наблюдаются полосы поглощения при 1430, 1500, 1640 и 1680 см⁻¹. При впуске смеси H₂O + D₂O в спектре образца сразу наблюдаются полосы поглощения при 1680, 1640, 1500 и 1430 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям H₃O⁺, H₂O, H₂DO⁺ и HDO. Очевидно, что и в этом случае образуются и такие формы, как D₂O, D₃O⁺ и H₂DO⁺, однако идентифицировать их по изложенным выше причинам невозможно. Следует отметить, что при изотопном обмене полосы поглощения при 1430 и 1500 см⁻¹ более интенсивны на NaHM, чем на HM. Это, по-видимому, можно объяснить или большей скоростью диффузии в малых каналах полностью декатионированного цеолита в результате удаления катионов, или же сдвигом равновесия в сторону образования конечных продуктов обмена D₂O и D₃O⁺. В работе ⁽¹¹⁾ при изучении дейтерированных форм иона гидроксония в растворах кислот было найдено, что равновесие реакции H₃O⁺ → H₂DO⁺ → HD₂O⁺ → D₃O⁺ смещается в сторону образования HD₂O⁺ и D₃O⁺ с увеличением концентрации протонов. Этот процесс может иметь место на наиболее

протолизированной форме цеолита (НМ) и, следовательно, концентрация H_2DO^+ и HDO на нем будет меньше, чем на NaHM , и интенсивность соответствующих полос поглощения (1500 и 1430 см^{-1}) будет слабее. Одновременное удаление полос поглощения 1430 , 1500 , 1640 и 1680 см^{-1} при десорбции при 400° свидетельствует о том, что молекулярная вода удерживается в мордените до 400° и что ион гидроксония разрушается с удалением молекулярной воды, которая является необходимой для образования иона H_3O^+ . Высокая температура удаления молекулярной воды указывает на высокую прочность ее связи с цеолитом, которая, вероятно, носит донорно-акцепторный характер ⁽¹²⁾. Образование такой связи с затягиванием неподеленной электронной пары кислорода воды на свободную орбиталь иона металла цеолита может быть причиной возникновения протонных центров, а затем и иона гидроксония ⁽¹²⁾.

Таким образом, на декатионированных формах морденита вода присутствует как в молекулярной форме, так и в форме иона гидроксония; изотопный обмен этих форм с тяжелой водой (D_2O) происходит через последовательный ряд частично дейтерированных соединений.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 382. ² В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ДАН, **111**, 376 (1956). ³ Э. Э. Сендеров, Г. В. Юхневич, С. П. Габуда, Радиоспектроскопия твердого тела, М., 1967, стр. 149. ⁴ Б. И. Шикунов, Л. И. Лафер и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, № 5. ⁵ Л. И. Лафер, В. И. Якерсон, Журн. прикл. спектроскоп., **4**, 468 (1966). ⁶ Г. В. Юхневич, Усп. хим., **32**, № 11, 1412 (1963). ⁷ Г. В. Юхневич, Сб. Связанная вода в дисперсных системах, М., 1970, стр. 11. ⁸ D. E. Bethell, N. Sheppard, J. Chem. Phys., **21**, 1421 (1953). ⁹ D. F. Stedman, J. Chem. Phys., **20**, 718 (1952). ¹⁰ M. Fournier, G. Mascherpa et al., C. R., **269**, № 4, 279 (1969). ¹¹ C. G. Swain, R. F. W. Bader, Tetrahedron, **10**, 200 (1960). ¹² В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970.