

УДК 541.083.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. МАНК, Н. Г. ВАСИЛЬЕВ, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО,
И. Ф. ЗУБЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ Я.М.Р. ПРОТОНОВ ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАМИ ЦЕОЛИТА

Определение протонных химических сдвигов я.м.р. адсорбированных молекул существенно затруднено из-за их малой величины, а также большой ширины линий спектров, обусловленной слабой подвижностью сорбированных веществ. В случае полимолекулярной адсорбции подвижность молекул возрастает, однако ширина линий все же остается значительной и определяется в дисперсных системах главным образом неоднородным уширением ⁽¹⁾. Природа этого явления пока не изучена. При заполнении пространства между мелкодисперсными частичками индифферентной жидкостью удается сузить линии спектров я.м.р. протонов воды в несколько раз и, таким образом, определить положение сигналов я.м.р. протонов H₂O с достаточно высокой точностью.

В данной работе изучены химические сдвиги я.м.р. протонов воды, адсорбированной Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba- и Co-формами цеолита типа X. Емкость обмена исследуемых цеолитов составляла 3,2 мг-экв/г, количество адсорбированной воды равнялось 11–13,5 ммол/г. Как уже установлено, адсорбированные цеолитами молекулы воды проявляют специфическое взаимодействие с обменными катионами через неподеленные пары электронов кислорода и способны к образованию водородных связей с кислородом поверхности цеолитов и между собой ^(2, 3). При насыщении полостей цеолита водой происходит гидратация обменных катионов с образованием вокруг них гидратных оболочек ^(4, 5). Исходя из этого, химический сдвиг я.м.р. протонов должен определяться величиной электрического поля катионов, предполагая модель электростатического взаимодействия между обменными катионами и окружающими их молекулами H₂O. На рис. 1 представлены наши экспериментальные результаты. Как видно, химический сдвиг я.м.р. протонов молекул воды для ряда катионов линейно смещается в зависимости от величины Ze/r , где Ze — заряд катиона, r — его кристаллохимический радиус. Эти данные хорошо согласуются с представлениями авторов ⁽⁶⁾, развитыми для объяснения химических сдвигов я.м.р. водных растворов электролитов. Из рисунка также следует, что в случае обменных ионов K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ наблюдается отклонение от указанной линейной зависимости. Для объяснения этого факта необходимо, по нашему мнению, учитывать двойное влияние катионов на химический сдвиг протонов H₂O, участвую-

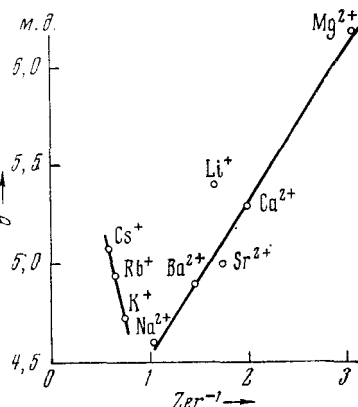


Рис. 1. Изменение химического сдвига воды, адсорбированной катионзамещенными формами цеолита X, от величины заряда и радиуса ионов. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана, добавляемого в дисперсию цеолита в CCl₄.

щих также в образовании водородных связей (⁶). С одной стороны, катионы поляризуют окружающие их молекулы H_2O , как было указано выше, вследствие этого сигнал я.м.р. сдвигается в слабое магнитное поле при уменьшении радиуса и увеличении заряда катиона пропорционально Ze/r . С другой стороны, увеличение размера катиона приводит к нарушению условий, необходимых для образования развитой сетки водородных связей между молекулами и с поверхностью цеолита. Разрыв водородных связей приводит к смещению сигнала я.м.р. протонов H_2O в более сильное поле. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от природы катиона влияние этих факторов различно. Для катионов с большой ионной силой, таких как Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , преобладающим фактором является их поляризующее действие, вследствие чего происходит гидратация этих катионов в цеолитных полостях. Для больших катионов с малой ионной силой, таких как K^+ , Rb^+ и Cs^+ , определяющим фактором в процессе адсорбции воды является, по-видимому, образование водородных связей с кислородной поверхностью цеолита, а также между молекулами H_2O . С увеличением радиуса катионов в этом ряду возмущающее действие их на сетку водородных связей в цеолите уменьшается, вследствие чего сигнал я.м.р. протонов воды снова смещается в слабое магнитное поле (см. рис. 1).

Таким образом, из наших данных следует, что адсорбция воды Li -, Na -, Mg - и Ca -формами цеолита типа X определяется в основном ее взаимодействием с обменными катионами, в то время как для K -, Rb - и Cs -форм — образованием водородных связей с кислородной поверхностью цеолита, а также между молекулами H_2O . Аналогичные результаты были получены нами при измерении химических сдвигов я.м.р. протонов H_2O , поглощенной катионзамененными формами катионита $KU-2$ (⁷). Однако перегиб на зависимости $\delta = f(Ze/r)$ наблюдается при большем значении гипотетического радиуса катиона. Этот факт, по-видимому, связан с повышенным сродством катионов к поверхности цеолитов по сравнению со смолой $KU-2$. В зависимости от природы поверхности адсорбента относительный вклад катионов в адсорбцию воды, по-видимому, будет изменяться.

Интересно отметить, что сигнал я.м.р. протонов воды, адсорбированной Co -формой цеолита, гораздо сильнее сдвинут в слабое магнитное поле по сравнению с Mg -формой (на 7 м.д.). Такое большое значение протонного сдвига при практически одинаковых размерах указанных катионов объясняется наличием контактных взаимодействий между парамагнитными ионами Co^{2+} и окружающими их молекулами воды (⁸). Отсюда вытекает, что ион Co^{2+} образует прочные аквакомплексы на поверхности цеолитов.

На основании приведенных экспериментальных результатов можно заключить, что исследование химических сдвигов я.м.р. протонов воды и других протонсодержащих жидкостей позволяет получить ценную информацию о природе адсорбционных взаимодействий с поверхностью дисперсных систем.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
17 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Geschke, Zs. Naturforsch., **23A**, 689 (1968). ² И. В. Матяш, В. В. Манк и др., ЖНХ, **14**, № 2, 508 (1969). ³ O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev et al., Trans. Farad. Soc., **67**, № 2, 458 (1971). ⁴ L. Brussard, D. P. Schoemaker, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1041 (1960). ⁵ А. А. Брехунец, В. В. Манк и др., Укр. хим. журн., **37**, № 8, 839 (1971). ⁶ J. Davies, S. Ormondroyd, M. E. R. Symons, Trans. Farad. Soc., **67**, № 12, 3465 (1971). ⁷ В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гуусин, Укр. хим. журн., **37**, № 9, 956 (1971). ⁸ Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., 1968.