

В. А. ЗОЛОТОВ, В. Б. СТРЮКОВ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ПОЛУВОДНОГО
ГИПСА МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
НА ПРОТОНАХ ВОДЫ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 IV 1972)

Две разновидности полугидрата сульфата кальция — α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — обладают различными физическими и технологическими свойствами. В то же время, анализ порошковых рентгенограмм не выявляет в них существенных различий ⁽¹⁾. Можно ожидать поэтому, что неодинаковость свойств обеих форм полуводного гипса обусловлена исключительно различной степенью их пористости ⁽²⁾. Однако существенное различие механизмов кристаллизации обеих разновидностей ⁽³⁾ не исключает предположения и о некоторой разнице в структуре их кристаллических решеток.

Для дальнейшего изучения структур α - и β -полугидратов сульфата кальция нами был применен метод ядерного магнитного резонанса на протонах. Поскольку не существует способов выращивания монокристаллических образцов полугидратов, эксперименты выполнялись с порошками, которые предварительно просушивались для удаления абсорбированной влаги. Чистота и однородность фазового состава исследуемых образцов контролировались оптическими методами.

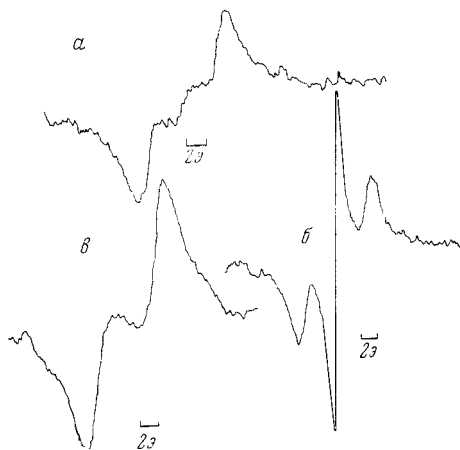


Рис. 1

Спектры ядерного резонанса снимались на установке с частотой 20 Мгц. Линия я.м.р. протонов α - и β -полугидратов при комнатной температуре показаны на рис. 1а, б. Для сравнения была сделана также запись спектра я.м.р. поликристаллического гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в). Форма линий α -полугидрата (рис. 1а) (а также и гипса, как впервые показал Пейк ⁽⁴⁾) характерна для жестко связанных молекул воды. В спектре я.м.р. β -полугидрата есть две наложенные друг на друга ли-

нии. Одна из них — широкая, с расстоянием между максимумами производной $\Delta H \approx 10,5$ э — характерна для структурно-связанных молекул воды, как в α -полугидрате и гипсе. Другая, узкая, линия ($\Delta H \approx 1,8$ э) соответствует слабо связанным молекулам воды, обладающим значительной подвижностью. На спектрах β -полугидрата, снятых при температуре жидкого азота, узкая линия, как и следовало ожидать, пропадает (рис. 2). Таким образом, метод я.м.р. выявляет наличие в β -полугидрате наряду с жестко связанной водой также и «подвижной» воды, молекулы которой слабо взаимодействуют с соседними элементами решетки, тогда как в α -полугидрате содержатся лишь жестко связанные молекулы воды.

Ширина линий структурно-связанных молекул воды позволяет определить среднее расстояние r_0 между протонами воды; оно равно $r_0 =$

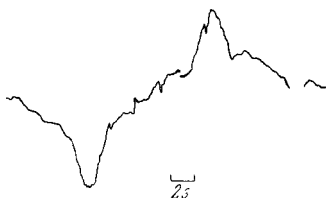


Рис. 2

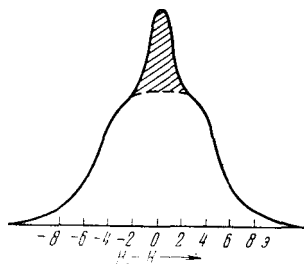


Рис. 3

$= (\mu / \Delta H)^{1/3}$ (где μ — магнитный момент протона), и, как показывает расчет, в пределах ошибки опыта $r \approx 1,6$ Å. На рис. 1 обнаруживается некоторое различие между шириной линий гипса, α -полугидрата и широкой компоненты спектра β -полугидрата, относящейся к молекулам кристаллизационной воды; для этих веществ ΔH равно 11,5; 10,5 и 10 э. Следовательно, расстояние между протонами воды в гипсе меньше, чем в α -полугидрате, а в последнем — меньше, чем в β -полугидрате.

Эффективная частота вращательных движений слабо связанных молекул воды в β -полугидрате определялась по формуле $\nu_{\text{эф}} = 1 / 2\pi\tau_c$, в которой для вычисления τ_c — корреляционного времени ориентационной памяти молекул — было использовано выражение

$$\tau_c = \frac{1}{\alpha\gamma\Delta H} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right)^2,$$

где γ — гиромагнитное отношение протона, $\alpha = 0,2$, ΔH — ширина узкой компоненты, ΔH_0 — ширина линии связанных молекул воды⁽⁵⁾. При 20° для слабо связанных молекул воды β -полугидрата $\nu_{\text{эф}} \approx 5,3 \cdot 10^4$ сек⁻¹.

Для определения относительного содержания в β -полугидрате структурно-связанной и «подвижной» воды была построена интегральная форма спектра я.м.р. β -полугидрата (рис. 3). Пунктиром показана широкая компонента, отвечающая структурно-связанной воде, а заштрихованная часть графика соответствует «подвижной» воде. Из измерения площадей следует, что отношение количеств «подвижной» и кристаллизационной воды в β -полугидрате $\approx 0,15$.

Не исключено, что наличие «подвижной» воды в β -модификации обусловлено отчасти «рыхлостью» строения. Сравнительно низкие частоты вращений подвижных молекул свидетельствуют о том, что полости или другие неоднородности структуры имеют небольшие размеры, не превышающие нескольких ангстрем, и даже «подвижная» вода в этих полостях ограничена в возможных частотах вращений.

Однако различия в ширине линий спектра я.м.р. связанной воды обоих полугидратов сульфата кальция (рис. 1а, б) говорят в пользу предположения о различии их кристаллических структур, например различии в координационном окружении ионов Ca^{2+} или SO_4^{2-} молекулами воды.

Эта точка зрения подтверждается и некоторыми другими наблюдениями (⁶).

Авторы пользуются случаем выразить признательность И. Я. Слониному и Я. Г. Урману за помощь в работе.

Горьковский инженерно-строительный
институт им. В. П. Чкалова

Поступило
11 IV 1972

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Эйдук и др., Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 2, 920. (1959). ² И. Л. Мак, В. Б. Ратинов и др., Производство гипса и гипсовых изделий, М., 1961.
³ В. А. Золотов и др., ДАН, 170, 394 (1966). ⁴ G. E. Pake, J. Chem. Phys., 16, 327 (1948). ⁵ У. Слихтер, Сборн. Физика полимеров, М., 1961. ⁶ В. А. Золотов, Изв. АН СССР, 3, 737 (1967).