

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

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЭРОСИЛА МЕТОДОМ П.М.Р.***

В работе проведено исследование ширины линии и положения сигнала ядерного магнитного резонанса протонов молекул воды, адсорбированных Н- и некоторыми катионзамещенными формами аэросила. Спектры п.м.р. снимали на приборе JNM-4H-100 с рабочей частотой 100 МГц для протонов. В качестве опорного сигнала использовали полосу протонов тексаметилдисилоксана, добавляемого в небольших количествах к суспензии аэросила в CCl_4 . Катионзамещенные формы аэросила А 175 готовили путем

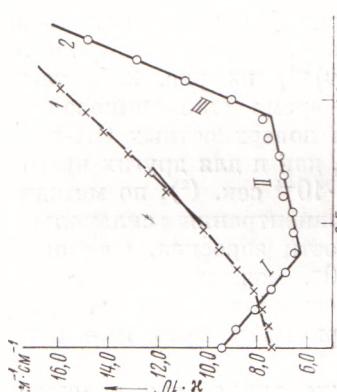


Рис. 1

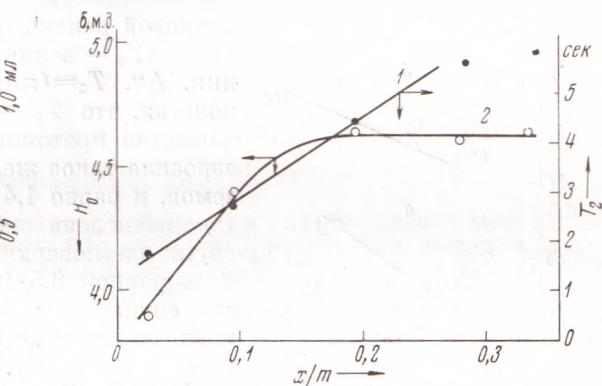


Рис. 2

Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования аэросила; $m=0,05$ г; $T=25^\circ\text{C}$; 1 — титрование суспензии аэросила в 0,007 N NaCl 0,096 N раствором NaOH ; 2 — титрование суспензии аэросила, к которой предварительно добавлено 1 мл 0,096 N NaOH , 0,1 N раствором HCl ; I — титрование избытка щелочи раствором кислоты; II — титрование $\equiv\text{SiONa}$ -групп раствором HCl ; III — повышение электропроводности за счет накопления в суспензии свободной кислоты

Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации (1) и положения сигнала я.м.р. (2) воды, адсорбированной аэросилом А 175, от влажности x/m ; x и m — количество воды и аэросила в граммах. В качестве опорного использовали сигнал HMDS, добавляемый к суспензии аэросила в CCl_4 .

нейтрализации водорода силанольных групп эквивалентным количеством гидроокисей металлов. pH суспензии в процессе ионного обмена поддерживали ~ 10 . Для удаления влаги полученные суспензии сушились в термостате при 60°C . Количество гидроксильных групп определялось нами кондуктометрическим методом двумя способами. В первом случае суспензию аэросила в 0,007 N NaCl титровали 0,096 N раствором NaOH (рис. 1, 1), во втором — к водной суспензии аэросила сначала добавляли 1 мл 0,096 N NaOH , затем систему титровали 0,1 N HCl (рис. 1, 2). Вычисленное этим способом количество OH -групп на поверхности аэросила равнялось 1,1 мг-экв/г или $6,3 \cdot 10^{-6}$ мол/м².

* Результаты работы доложены на семинаре «Химия поверхности и адсорбция на кремнеземах», МГУ, 1973 г.

Из анализа спектров я.м.р. следует, что при адсорбции аэросилом около 1 ммоля воды ширина линии равняется 180 Гц. Эта величина почти в 5 раз меньше ширины спектра я.м.р. силикагеля с такой же степенью покрытия поверхности (^{1, 2}). Так как прочность связи адсорбированных молекул воды с поверхностью обоих типов кремнеземов не должна существенно различаться, уширение линий я.м.р. в силикагеле по сравнению с аэросилом нельзя объяснить только ограниченной подвижностью сорбированных молекул H_2O . Следовательно, ширина линий я.м.р. молекул воды, связанных с поверхностью кремнезема, не является мерой их подвижности.

Одной из причин уширения спектров я.м.р. молекул H_2O в начальной области адсорбции является протонный обмен между молекулами воды и поверхностными гидроксильными группами, наличие которого было обнаружено ранее методом спин-эха я.м.р. (^{3, 4}). В работе (⁵) предложено использовать это явление для оценки концентрации силанольных групп α_{OH} на поверхности кремнезема. Используя зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от влажности аэросила (T_2 — величина, обратная ширине линии, Δv , $T_2 = (\pi \Delta v)^{-1}$) из рис. 2, а также полагая, что T_{2s} — время спин-спиновой релаксации протонов поверхностных OH-групп аэросила такое же, как и для других кремнеземов, и равно $1,4 \cdot 10^{-4}$ сек. (²), по методике (⁵) вычислена концентрация силанольных групп на поверхности аэросила. Она оказалась равной $6,5 \cdot 10^{-6}$ мол/см², что практически совпадает с результатами, полученными кондуктометрическим методом, и с данными работы (⁶).

Рис. 3. Влияние электростатического поля катионов на положение сигналов я.м.р. воды, адсорбированной цеолитом X (⁸) (1), аэросилом A175 (2), катионитом КУ-2 (⁷) (3) и молярный химический сдвиг хлоридов щелочных металлов (⁹) (4). Сдвиги приведены относительно HMDS для цеолита и аэросила, внешней воды в водных суспензиях катионита, и водного раствора 0,02 М NMe_4Cl для хлоридов щелочных металлов. Использованы радиусы катионов по Полингу

На рис. 2 также видно, что положение сигнала я.м.р. заметно смещается в сторону сильного магнитного поля при уменьшении количества адсорбированной воды. Это связано, по-видимому, с наличием протонного обмена между молекулами H_2O и силанольными группами. Вследствие этого наблюдаемый сигнал является усредненным от протонов молекул воды и поверхностных OH-групп, спектр которых смешен в сильное поле (²). Вывод о характере водородных связей, образуемых молекулами воды и силанольными группами, в данном случае сделать трудно.

Для выяснения природы поверхности аэросила на структуру адсорбированных слоев воды нами были определены химические сдвиги молекул H_2O в различных катионзамещенных формах аэросила. Для этих исследований были взяты образцы с влажностью ~10%, что соответствует 6—8 молекулам воды на катион. Результаты определений представлены в виде зависимости положений сигналов я.м.р. молекул H_2O относительно полосы HMDS, δ, от величины электростатического потенциала катионов Zer^{-1} на рис. 3. Для сравнения здесь же приведены аналогичные данные, полученные нами для синтетических катионов (⁷) и цеолита (⁸), а также молярные химические сдвиги для водных растворов хлоридов металлов (⁹).

Из рис. 3 видно, что для всех рассмотренных систем, характер зависимости от Zer^{-1} одинаков. Это означает, что на поверхности ионообменных систем происходит гидратация катионов. Адсорбционный слой в этих системах можно рассматривать как концентрированный водный раствор положительных ионов, в то время как отрицательный заряд сосредоточен на матрице. Для водных растворов и рассмотренных нами ионообменников общая закономерность является изменение характера гидратации одновалентных ионов при переходе от Na^+ к K^+ . Ионы Li^+ и Na^+ гидратируются на поверхности ионообменника и в растворе, что следует из увеличения смещения сигнала я.м.р. в слабое магнитное поле по мере роста электростатического потенциала катиона. Наоборот, ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ склонны к ионной ассоциации и гидратируются лишь частично. По мере роста их радиуса ионная ассоциация увеличивается, в результате этого катионы оказывают все меньшее влияние на окружающие их молекулы воды. Последние стремятся образовать между собой водородные связи тем прочнее, чем меньше возмущающее действие оказывает катион. Этим можно объяснить наблюдаемое смещение сигнала я.м.р. в слабое магнитное поле при увеличении радиуса катионов в ряду $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$. Установленные нами закономерности гидратации противоионов на поверхности адсорбентов позволяют более правильно объяснить явление селективности обмена, механизма адсорбции и внутрикристаллического набухания ионообменников.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступила
9 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Стрелко, Б. М. М и цюк, З. З. Высоцкий, Теоретич. и эксп. хим., 3, 263 (1967). ² В. В. Манк, А. А. Баран, Г. Ф. Янковская, Укр. хим. журн., 38, 939 (1972). ³ D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 39, 278 (1963). ⁴ D. E. Woessner, I. R. Zimmetman, J. Phys. Chem., 67, 1590 (1963). ⁵ V. M. Bergmudez, J. Phys. Chem., 74, 1460 (1970). ⁶ А. А. Агзамходжаев, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1186. ⁷ В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гусин, Укр. хим. журн., 37, 956 (1971). ⁸ В. В. Манк, Ф. Д. Обчаренко и др. ДАН, 207, 133 (1972). ⁹ J. Davies, S. O'Gmondroyd, M. C. R. Symons, Trans. Farad. Soc., 67, 3465 (1971).