

УДК 535.343.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Д. ЧУКИН, Б. В. СМИРНОВ

СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ NaX И NaY

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 II 1974)

Большое число работ посвящено изучению цеолитов NaX и NaY, являющихся исходными продуктами для получения катионзамещенных и декатионированных форм цеолитов, которые применяются в качестве катализаторов в химических реакциях. В последние годы и.к. спектроскопия сделала большие успехи в изучении цеолитов. В (¹⁻³) исследовались и.к. спектры молекул H₂O, адсорбированных цеолитами NaX и NaY. Узкая полоса поглощения $\nu_1=3690$ см⁻¹ и широкая $\nu_2=3400$ см⁻¹, полосы $2\delta=3200$ см⁻¹ и $\delta_1=1645$ см⁻¹ были отнесены к молекулам воды, связанным свободной электронной парой с катионом Na⁺. Узкая полоса ν_1 приписана не участвующим в водородной связи (Н-связи) гидроксильным группам молекул H₂O. Полоса ν_2 отнесена к участвующим в Н-связи с атомом кислорода остова цеолита ОН-группам молекул H₂O. В (⁴⁻⁶) наблюдалась зависимость положения полосы ν_1 от типа обменного катиона. Однако ясности в положении адсорбированных молекул H₂O, а тем более в позициях катионов достигнуто не было.

Цель настоящей работы — попытка показать положение катионов Na⁺ и одновременно молекул H₂O в структуре цеолитов NaX и NaY исходя из спектроскопических данных. Образцы готовились прессованием таблеток из порошка цеолита «толщиной» 5 мг/см². Спектры регистрировались на спектрометре Perkin — Elmer 225. Методика эксперимента изложена в (^{7, 8}).

На рис. 1 приведены спектры цеолита NaY в процессе десорбции воды. В спектре исходного образца, вакуумированного при 20° (кривая 1), наблюдаются полосы в области валентных О — Н-колебаний ν_1 , сложная полоса $\nu_3=3350-3600$ см⁻¹ и 2δ . В области деформационных колебаний молекул H₂O присутствуют полосы δ_1 и $\delta_2=1620$ см⁻¹. Вакуумирование образца при 300° С (рис. 1, 2, 3) удаляет из спектра полосы ν_1 , ν_2 , 2δ и δ_1 . Эти полосы относятся к молекулам H₂O, связанным с катионом Na⁺. Полоса ν_1 ответственна за колебания свободной ОН-группы молекулы воды. Полоса ν_2 отнесена к колебаниям ОН-группы молекулы воды, связанной Н-связью с атомом кислорода (свойства которого обсуждены ниже) из каркаса цеолита. Полоса 2δ приписана обертому деформационного колебания молекул H₂O (⁹). Одновременное удаление при 300° полос δ_1 , ν_1 , ν_2 и 2δ позволяет отнести их к колебаниям молекул H₂O, связанных с адсорбционными центрами цеолита (назовем их центрами 1-го типа). При обработке образца при 300 и 350° С (кривые 3, 4) в спектре наблюдается сложная полоса ν_3 и полоса δ_2 . Одновременное удаление этих полос из спектра при 400° (кривая 5) позволяет отнести их колебаниям молекул воды, более прочно связанных с центрами адсорбции цеолита (центры 2-го типа). В спектрах цеолитов NaX и NaY в процессе десорбции воды наблюдаются изменения в области 900 см⁻¹. На основании (¹⁰), эту полосу мы отнесли к либрационным колебаниям молекул H₂O, координированных катионами.

Таким образом, на «рабочей» поверхности цеолита NaY, обработанного в наших условиях, присутствуют два типа молекул воды: молекулы H₂O, удаляющиеся вакуумированием до 300°, и молекулы H₂O, удаляющиеся

при 400°. В спектре образца цеолита, вакуумированного при 400°, отсутствуют полосы поглощения структурных ОН-групп.

Адсорбция паров воды при 20° в течение 1 часа на вакуумированном при 400° образце цеолита приводит к появлению в спектре полос ν_1 , ν_2 , δ_1 и δ_1 (рис. 1, 6), т. е. адсорбция идет преимущественно на центрах 1-го типа. При повышении давления паров воды интенсивности этих полос возрастают (7). Полосы ν_3 и δ_2 отсутствуют. Адсорбция в насыщенных парах воды при 20° в течение 10 час. вызывает появление этих полос (8). Следовательно, взаимодействие молекул H_2O с другими центрами (2-го типа) идет очень медленно, т. е. эта реакция требует энергии активации. Действительно, адсорбция H_2O при 300° в течение 30 мин. приводит к появлению в спектре полос ν_3 и δ_2 , принадлежащих молекулам H_2O , взаимодействующим с центрами 2-го типа (10). Таким образом, на «рабочей» поверхности цеолита NaY существуют два типа адсорбционных центров, отличающихся энергией активации.

Изучение спектров в области колебаний кристаллического каркаса цеолита показало, что структурных изменений при этом не происходит.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы относительно расположения катионов и состояния воды в цеолите NaY. То же верно и в случае цеолита NaX.

Трехмерная структура фожазита строится из содалитовых ячеек с 8-ю 6-членными окнами-кольцами, соединенных между собой кислородными мостиками Si—O—Si или Si—O—Al, которые объединяются в усеченную гексагональную призму. Однако углы связей Si—O—Si в 6-членных кольцах и гексагональных призмах различны: если в 6-членных кольцах угол связи близок к 150—160°, то в гексагональных призмах этот угол 109—120°, что и определяет неодинаковую прочность этих связей. Увеличение угла Si—O—Si приводит в предельном случае (при угле равном 180° или близком к нему) к *sp*-гибридизации атома кислорода. Усиление *p*л—*d*л-взаимодействия должно приводить к упрочению связи Si—O и к ослаблению протонакцепторной способности атома O⁽¹¹⁾, т. е. атом O в такой позиции «пассивен» к внешним взаимодействиям. При угле связи Si—O—Si равном 109° должна осуществляться *sp*³-гибридизация орбиталей атома O, что вызывает ослабление такой связи в результате снятия *p*л—*d*л-взаимодействия и две *sp*³-орбитали атома O, занятые неподеленными парами электронов, остаются свободными. Наличие неподеленных пар электронов на вытянутых орбиталях атома O делает возможным образование донорно-акцепторной связи с потенциальными акцепторами электронов или донорами протонов, например молекулами H_2O . При угле связи Si—O—Si равном 120° осуществляется *sp*²-гибридизация орбиталей атома O при наличии одной неподеленной пары электронов⁽¹¹⁾.

Атомы O, занимающие позицию в гексагональной призме и имеющие свободные пары электронов («активные» атомы O), должны играть особую роль в структуре цеолита. Расположение их в больших полостях цеолита (~40% от общего числа атомов O в α -полости) обуславливает высокую

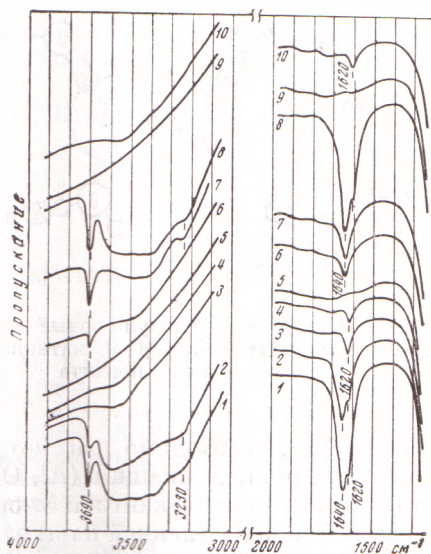


Рис. 1. И.-к. спектры цеолита NaY. Де-адсорбция H_2O при 20° (1), 200° (2), 300° (3), 350° (4), и 400° (5, 9); адсорбция H_2O при *p/p*. 0,0005 (6), 0,003 (7), 1,0 (8) в течение 20 час. при 300° (10)

адсорбционную способность цеолитов NaX и NaY для протонодонорных и электроноакцепторных молекул. Анализ структуры цеолита типа фожазита показывает, что при любом $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ один из четырех атомов O (Al, O)-тетраэдра будет «активным».

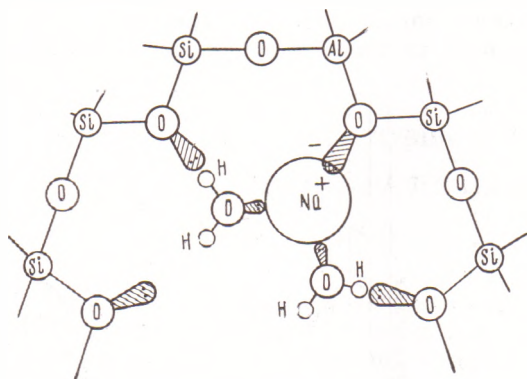


Рис. 2. Положение молекул воды, «активных» атомов кислорода решетки и катионов натрия в α -полости цеолита

Катионом Na^+ , необходимо рассмотреть его взаимодействие с «активным» атомом O, принадлежащим (Al, O)-тетраэдру (местоположение Σ). Действительно, наличие вакантной 3s-орбитали иона Na^+ (акцептор электронов) и свободной неподеленной пары электронов на sp^3 - или sp^2 -орбитали «активного» атома O (донор электронов) может привести к взаимодействию между ними по донорно-акцепторному механизму. При этом ион Na^+ , приняв на свою свободную s-орбиту электрон неподеленной пары «активного» атома O, теряет значительную долю своей ионности. Катион Na^+ в таком положении обладает следующими свойствами: 1) компенсирует отрицательный заряд (Al, O)-тетраэдра, 2) обладает минимумом энергии, 3) жестко фиксирован в решетке цеолита, 4) доступен для обмена на другие катионы, так как расположен в α -полости.

Другая возможность компенсации отрицательного заряда (Al, O)-тетраэдра — кулоновское взаимодействие между катионом Na^+ и анионом $(\text{AlO}_4)^-$. В таком случае катион Na^+ располагается внутри содалитовой ячейки и обладает следующими свойствами: электростатически компенсирует отрицательный заряд (Al, O)-тетраэдра, полностью сохраняя свою ионность, не имеет жесткой фиксации в случае полной гидратации цеолита, недоступен для взаимодействия с молекулами и катионами, размеры которых превышают размеры 6-членного кольца.

Рассмотрим взаимодействие молекул H_2O с катионами Na^+ при гидратации цеолита. Из спектра (рис. 1, 3) видно, что молекулы H_2O , характеризующиеся полосами ν_1 , ν_2 , 2δ и δ_1 , удаляются с поверхности цеолита до 300° , что указывает на относительно слабое взаимодействие их с катионами. В самом деле, катион Na^+ в положении Σ потерял большую часть своей ионности. Поэтому взаимодействие молекулы H_2O с таким катионом будет слабым и не приведет к изменению ее структуры, о чем свидетельствуют полосы ν_1 и ν_2 , высокая частота δ_1 и наличие полосы 2δ . Анализ длин связей молекулы H_2O с катионом Na^+ в положении Σ и расположение ее OH-групп относительно «активных» атомов O в гексагональной призме показывает, что существуют благоприятные условия для образования H-связи между одной из OH-групп молекулы H_2O с ближайшим «активным» атомом O, тогда как другая OH-группа остается свободной (рис. 2).

Молекулы H_2O , характеризующиеся полосами ν_3 (сложная) и δ_2 и удерживающиеся в цеолите до 400° , взаимодействуют с центрами 2-го типа — катионами Na^+ , внутри содалитовой ячейки (взаимодействие типа ион — индуцированный диполь).

Таким образом, в цеолитах NaX и NaY компенсирующие катионы Na⁺ могут располагаться в двух положениях: в α -полости (положение Σ), когда они связаны частично ковалентно с «активными» атомами O остова цеолита и в β -полости (внутри содалитовой ячейки), когда они связаны с (Al, O)-тетраэдрами чисто ионной связью. Установлена роль «активного» атома кислорода, расположенного в мостике Si—O—Si или Al—O—Si гексагональной призмы цеолита.

Показано наличие двух типов молекул H₂O, отличающихся механизмом взаимодействия и энергией связи с катионами Na⁺, которые находятся в двух положениях в решетке цеолита.

В заключение авторы благодарят Л. А. Игнатьеву за обсуждение результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти
Москва

Поступило
30 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Bertsch, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., v. 67, 1621 (1963). ² C. L. Angell, P. C. Schaffer, J. Phys. Chem., v. 69, 3463 (1965). ³ J. W. Ward, J. Phys. Chem., v. 72, 4211 (1968). ⁴ С. П. Жданов, А. В. Киселев и др., ДАН, т. 150, 584 (1963). ⁵ С. П. Жданов, А. В. Киселев и др., ЖФХ, т. 38, 2408 (1964). ⁶ В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ЖФХ, т. 39, 123 (1965). ⁷ Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, Журн. прикл. спектроскоп., т. 13, 89 (1970). ⁸ К. И. Зиминая, Б. В. Смирнов, Г. Д. Чукин, Научн-техн. сборн. Автоматизация и контрольно-измерительные приборы, № 9, 1973. ⁹ Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, М., 1972. ¹⁰ Г. В. Юрневич, Инфракрасная спектроскопия воды, «Наука», 1973. ¹¹ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968. ¹² А. Н. Лазарев, И. С. Игнатьев, Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971, стр. 38.