

УДК 546.23+543.54

Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, И. П. НАРКЕВИЧ, Н. Ф. ЕРМОЛЕНКО,  
Л. П. ШИРИНСКАЯ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКСИ СЕЛЕНА С ВОДОРОДНОЙ ФОРМОЙ ЭРИОНИТА

Эрионит является цеолитом, обладающим достаточной устойчивостью в кислых средах благодаря большому соотношению  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , равному от 6 до 8 [1—4], в его решетке. Кислотостойкость эрионита открывает широкие возможности для использования его в промышленности при очистке кислых газов [5—6]. Способность эрионита легко вступать в реакцию обмена позволяет получать его модифицированные формы, имеющие специфические свойства.

Особый интерес представляет водородная форма эрионита, имеющая более высокую кислотостойкость по сравнению с его исходной формой.

Имеются сведения [2, 8], что H-эрионит после восьми циклов сорбции — десорбции нитрозных газов не изменяет своих свойств.

В связи с широким использованием эрионита возникает необходимость изучения природы взаимодействия различных веществ с эрионитом и его модифицированными формами. Методом инфракрасной спектроскопии исследовано состояние адсорбированных цеолитами молекул воды, аммиака, метанола, фенола [9—12].

Как показано авторами данных работ, положение полос валентных колебаний OH-групп молекул воды и метанола чувствительно к виду обменного катиона.

Взаимодействие молекул аммиака с катионом цеолита проходит через свободную электронную пару атома азота. Природа сорбции  $\text{CO}_2$  цеолитами исследована в [10], NO — в [11], бензола — в [12].

Целью настоящего исследования является установление природы взаимодействия двуокиси селена с водородной формой эрионита с помощью следующих методов: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ДТА.

В качестве исходного цеолита служил эрионит, синтезированный в НИОХИМе, следующего состава: 0,44  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,28  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,05  $\text{SiO}_2$ , который предварительно отмывали от избыточной щелочности, просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1—0,2 мм и сушили при 110—120 °С.

Известно, что водородную форму эрионита можно получить как путем ионного обмена катионов цеолита на протон кислоты, так и термическим разложением его аммонийной формы на воздухе или в вакууме [12, 13].

Путем шестикратной обработки исходного эрионита 0,025 н. раствором соляной кислоты была получена H-форма эрионита. Соотношение кислоты и цеолита было таким, что на 1 г эрионита приходилось не менее 20 мл раствора HCl. Обработку эрионита кислотой проводили при постоянном перемешивании и нагревании смеси до 70—80 °С; продол-

жительность обработки составляла 1 час. После установления равновесия цеолит отфильтровывали, промывали бидистиллятом до отрицательной реакции на ион хлора и высушивали. Степень замещения катионов на протон кислоты при этом составляла 55,23 % (образец № 1).

Путем шестикратной обработки исходного эрионита 1,0 н. раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  была также получена аммонийная форма эрионита при тех же условиях обмена. Степень замещения на ион  $\text{NH}_4^+$  составляла 87,92 %. Для получения Н-формы эрионита его аммонийную форму прокалива-

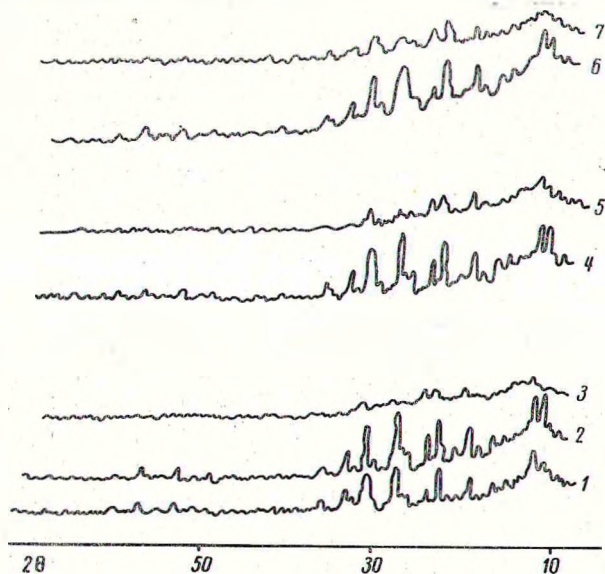


Рис. 1. Рентгенограммы эрионита и его водородных форм: 1—эрионит исходный, 2—образец № 2, 3—образец № 2+ $\text{SeO}_2$ , 4—образец № 3, 5—образец № 3+ $\text{SeO}_2$ , 6—образец № 1, 7—образец № 1+ $\text{SeO}_2$

ли в течение 6 час на воздухе при температуре 350 °С (образец № 2) и в вакууме при 300 °С и остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. (образец № 3).

Полученные образцы после насыщения двуокисью селена содержали № 1 — 7,9 вес. %; № 2 — 11,8; № 3 — 10,5 вес. %  $\text{SeO}_2$  соответственно.

Для выяснения структурных изменений, происходящих при получении водородных форм, а также при их взаимодействии с  $\text{SeO}_2$ , были сняты рентгенограммы на дифрактометре УРС-50ИМ с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и Ni-фильтром и представлены на рис. 1.

ИК-спектры поглощения исследуемых образцов снимали на спектрофотометре ИКС-14А с призмами LiF и NaCl. Спектральную ширину щели изменяли в пределах 6—4  $\text{см}^{-1}$ . Точность определения волновых чисел составляла  $\pm 6 \text{ см}^{-1}$ . Для приготовления образцов была использована методика прессования их с KBr (концентрация образца в таблетке составляла 0,34).

Полученные ИК-спектры исследуемых образцов приведены на рис. 2.

Исследуемые образцы подвергали дифференциально-термическому анализу на пирометре Курнакова, и полученные термограммы показаны на рис. 3. Как видно из данных рис. 3, на термограмме исходного образца № 2 фиксируется эндозффект с максимумом при 170 °С, который обязан выделению цеолитной воды, и один экзозффект при 585 °С, связанный не только с окончательным разложением иона  $\text{NH}_4^+$ , но и с последующими химическими реакциями, сопровождающими это разложение, в частности с взаимодействием протона с Si, Al, O-каркасом, и

образованием структурных ОН-групп [12, 14, 15]. Данный экзоэффект не наблюдается на термограмме образца № 1, полученного обработкой эрионита соляной кислотой. На термограмме образца № 2, насыщенного  $\text{SeO}_2$ , фиксируются два эндоэффекта в интервалах температур 120—320 и 325—595 °С.

Первый эндоэффект указывает на выделение остаточной цеолитной воды, которая не полностью замещена двуокисью селена, а второй — на выделение двуокиси селена, причем начало эндоэффекта соответствует температуре возгонки  $\text{SeO}_2$  (317 °С).

Кроме того, на термограмме образца, насыщенного  $\text{SeO}_2$ , исчезает экзоэффект при 595 °С, что указывает на полное разложение  $\text{NH}_4$ -формы.

При анализе рентгенограмм исходного эрионита и его водородных форм видно, что интенсивность их линий и межплоскостные расстояния идентичны.

Следовательно, процесс получения водородных форм эрионита практически не сопровождается структурными изменениями решетки эрионита. Рентгенограммы образцов, насыщенных  $\text{SeO}_2$ , отличаются от рентгенограмм исходных форм Н-эрионита несколько пониженной интенсивностью линий, однако межплоскостные расстояния остаются без измене-

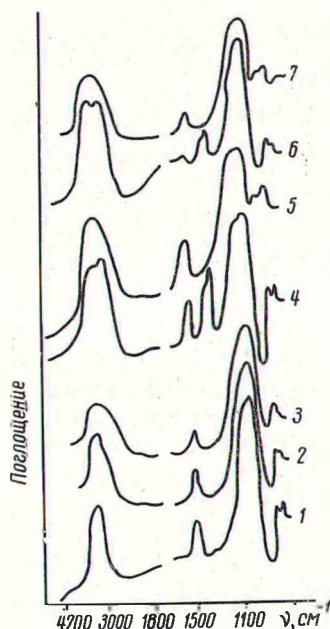


Рис. 2. ИК-спектры исходных форм цеолитов и насыщенных  $\text{SeO}_2$ :

1—исходный эрионит, 2—образец № 1, 3—образец № 1 +  $\text{SeO}_2$ , 4—образец № 3, 5—образец № 3 +  $\text{SeO}_2$ , 6—образец № 2, 7—образец № 2 +  $\text{SeO}_2$

ний. Ослабление интенсивности линий может быть связано либо с частичным разрушением структуры Н-эрионита вследствие насыщения его двуокисью селена, либо с высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей селеном, как это наблюдается в случае Ba, Sr, Pb [16].

Сравнивая ИК-спектры исходного эрионита и его Н-форм, полученных термоактивацией  $\text{NH}_4$ -формы, мы отмечаем появление новых полос поглощения в областях 3200—3100 и 1400—1450  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи N—H иона  $\text{NH}_4^+$ , присутствующих вследствие неполного термического разложения  $\text{NH}_4$ -иона, что хорошо согласуется с данными ДТА. На ИК-спектре образца № 1 указанных полос не наблюдается.

Характерные для цеолитной структуры полосы в областях 722, 770, 1060  $\text{см}^{-1}$  проявляются в спектрах всех образцов [17].

Сравнение спектров образцов Н-форм эрионитов, насыщенных двуокисью селена со спектрами исходных форм, показывает появление новых полос в области 880—900  $\text{см}^{-1}$ , сдвиг и расширение полосы 3420  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, присутствующие в исходных формах полосы 3200—3100 и 1400—1450  $\text{см}^{-1}$  исчезают.

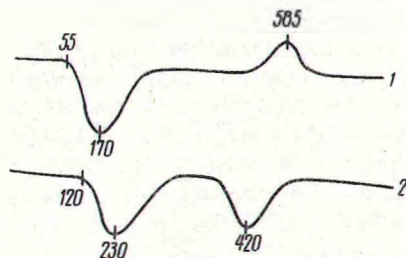
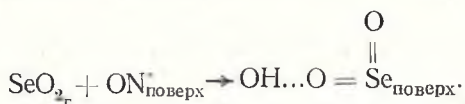


Рис. 3. Термограмма образца № 2: 1—исходный образец, 2—насыщенный  $\text{SeO}_2$

Появление полос в спектрах образцов, насыщенных  $\text{SeO}_2$  в области  $880\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , можно связать с проявлением валентных колебаний связи  $\text{Se—O}$  в молекуле  $\text{SeO}_2$ , сорбированной цеолитами, что хорошо согласуется с литературными данными [18]. Исчезновение полос  $3200\text{--}3100$  и  $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  в данных спектрах указывает на полное разложение иона  $\text{NH}_4^+$  при взаимодействии  $\text{SeO}_2$  с цеолитом, что подтверждается результатами ДТА (рис. 3, 2).

Расширение полосы в области  $3420\text{ см}^{-1}$ , а также ее некоторый сдвиг связаны, вероятно, с образованием водородных связей при взаимодействии  $\text{SeO}_2$  с H-формой эрионита.

Исходя из изложенного, можно предположить, что сорбция  $\text{SeO}_2$  на водородной форме эрионита идет без существенных деформаций молекулы  $\text{SeO}_2$  с образованием водородных связей по схеме:



### Литература

1. Жданов С. П., Новиков Б. Г. ДАН СССР, **166**, № 5, 1107, 1966.
2. Пигузова Л. И., Николина В. Я., Дубинин М. М., Шишакова Т. Н. Химия и техн. топлив и масел, № 10, 32, 1965.
3. Peterson D. L., Helferich F., Blutas G. C. J. Phys. Chem. Solids, **26**, № 5, 835, 1965.
4. Николина В. Я., Кныш Л. И., Соколова Н. А. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 1, 1966.
5. Пигузова Л. И., Беззубова И. М., Витухина А. С., Дмитриева В. Д., Красный Э. Б. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 1, 1966.
6. Пигузова Л. И., Витухина А. С. Химия и техн. топлив и масел, **6**, 17, 1963.
7. Ширинская Л. П., Ермоленко Н. Ф., Николина В. Я., Зонов Ю. Г., Уласик Г. Г. ДАН БССР, **10**, № 12, 961, 1966.
8. Красный Э. Б., Мусин Г. Г., Пигузова Л. И., Николина В. Я. Хим. промышленность, № 7, 43, 1966.
9. Лыгин В. И. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., 1965, стр. 58.
10. Bertsch L., Hadgoud H. W. J. Phys. Chem., **67**, 1621, 1963.
11. Алексеев А. Н., Филимонов В. Н., Теренин А. Н. ДАН СССР, **147**, 1392, 1962.
12. Ширинская Л. П., Ермоленко Н. Ф., Николина В. Я. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 1968.
13. Ермоленко Н. Ф., Ширинская Л. П., Уласик Т. Г. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 1, 1966.
14. Жданов С. П., Егоров Е. Н. Химия цеолитов, Л., 1968, стр. 140.
15. Рыскин Я. Н., Жданов С. П., Митропольский Н. А., Гесен И. В., Ставицкая Г. П., Шубаева М. А. ТЭХ, **3**, 324, 1967.
16. Ширинская Л. П., Ермоленко Н. Ф., Николина В. Я. ДАН БССР, **13**, № 4, 330, 1969.
17. Жданов С. П., Лыгин В. И., Титова Т. И. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., 1965, стр. 53.
18. Giquere R. A. Folk M. Spectrochim. acta, **16**, 1, 1, 1966.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова,  
Институт общей и неорганической химии  
АН БССР

Поступило в редакцию  
21.1 1970