

УДК 546.23+543.54

И. П. НАРКЕВИЧ, Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА
 С ЦЕОЛИТОМ ТИПА NaY**

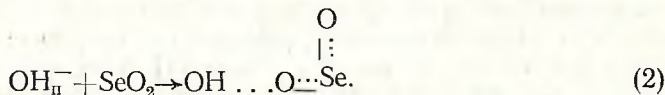
В связи с широким применением цеолитов в адсорбционной технике возникает ряд вопросов, связанных с необходимостью изучения природы адсорбционного взаимодействия в системе сорбтив — сорбент. В настоящее время для изучения поверхностных соединений, образующихся в результате сорбции газов на синтетических цеолитах и других сорбентах, успешно применяется метод ИК-спектроскопии [1—4].

Авторами работы [2] установлено, что при сорбции аммиака на цеолитах происходит взаимодействие молекулы аммиака с катионом цеолита через свободную электронную пару атома азота. Батычко и др. [5] изучали адсорбцию окиси азота на никеле методом инфракрасной спектроскопии и наблюдали два типа адсорбции. Первый тип реализуется при 20 °С и, согласно предположению авторов, сопровождается небольшим смещением электронов от металла к молекуле окиси азота, второй наблюдается при температуре выше 150 °С и сопровождается оттягиванием электронов от молекулы NO к металлу.

Интересным объектом исследования является двуокись селена [6, 7]. Из работы [6] следует, что взаимодействие двуокиси селена с цеолитом NaA соответствует схеме



Образующиеся при этом селенитные группы характеризуются ИК-спектром, близким к ИК-спектрам группы SeO_3^{2-} в селенитах. С другой стороны, из анализа спектров образцов Н-эрионита, насыщенных SeO_2 [7], следует, что сорбция двуокиси селена в этом случае не сопровождается существенной деформацией молекулы SeO_2 . Это объясняется возможностью образования водородных связей двуокиси селена с OH^- -группой поверхности цеолита согласно схеме

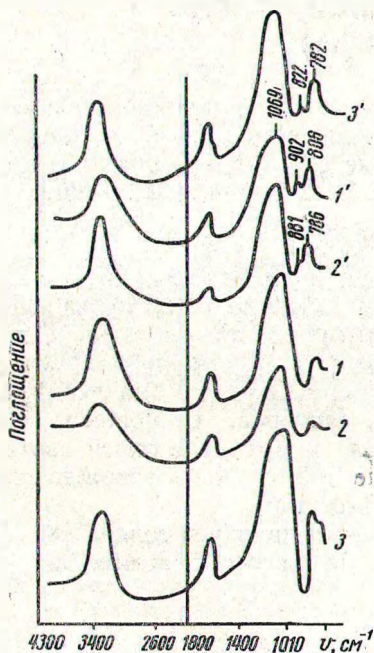


Так как цеолит типа NaY по своей основности занимает промежуточное положение между цеолитом NaA и Н-эрионитом, представляло интерес изучить природу взаимодействия двуокиси селена с цеолитом NaY и его модифицированными формами, что и явилось целью настоящего исследования.

В работе использовали синтетический цеолит типа NaY (без связующего), синтезированный в лаборатории ГрозНИИ. Цеолит имел следующий состав: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,72 SiO_2$. Из этого цеолита были получены его цинковая и водородная формы. Водородную форму получали путем

обработки исходного цеолита NaY раствором хлористого аммония с последующим разложением аммонийной формы на воздухе при температуре 350 °С. Модифицирование цеолита NaY цинком проводили путем обработки последнего раствором хлористого цинка. Степень замещения ионов Na^+ в NaY на H^+ и Zn^{2+} составляла 62 и 76% соответственно.

Исследуемые образцы цеолитов насыщали двуокисью селена, после чего содержание SeO_2 в них (в вес. %) составляло 19,4 в ZnY, 12,2 в HY и 15,5 в NaY. ИК-спектры образцов цеолитов (насыщенных и ненасыщенных SeO_2) снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области 700—3600 см^{-1} . Полученные спектры представлены на рисунке.



Из приведенных спектров, а также из данных рентгенографии (здесь рентгенограммы не приводятся) видно, что замещение ионов Na^+ на ионы водорода и цинка происходит без структурных изменений решетки цеолита.

При сравнении ИК-спектров образцов цеолитов, насыщенных двуокисью селена, со спектрами исходных образцов можно заметить появление новой полосы в области 902 см^{-1} и усиление полосы 808 см^{-1} для цинковой формы цеолита, появление полосы 881 см^{-1} и усиление полосы 786 см^{-1} для HY цеолита; появление полосы 822 см^{-1} и усиление полосы 782 см^{-1} для NaY. Как известно [8], в

ИК-спектры исходных форм цеолитов (1, 2, 3) и насыщенных двуокисью селена (1', 2', 3') для ZnY, HY и NaY соответственно

области 900 см^{-1} проявляются валентные колебания связи Se—O в молекуле SeO_2 , а в области 760—785 см^{-1} [9] валентные колебания связи Se—O в селенитах. Следовательно, появившиеся в спектрах новые полосы поглощения 902, 881 и 882 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи Se—O в адсорбированных молекулах SeO_2 . Как видно, смещение полос валентных колебаний связи Se—O в низкочастотную область в образцах ZnY и HY по сравнению с газообразной двуокисью селена [8] незначительно, в то время как для цеолита NaY оно составляет около 80 см^{-1} . Последнее можно объяснить специфическим взаимодействием двуокиси селена с цеолитом NaY [2]. Следовательно, при замещении ионов Na^+ на ионы цинка и водорода происходит преимущественно взаимодействие SeO_2 без каких-либо существенных деформаций молекулы двуокиси селена.

Усиление полос в области 808, 786 и 782 см^{-1} , по-видимому, обусловлено образованием селенитных групп, поскольку валентные колебания связей Se—O в селенитах металлов проявляются в этой области [9].

Наблюдаемые изменения в спектрах цеолитов, обусловленные сорбцией двуокиси селена, могут быть объяснены, если предположить, что вероятность взаимодействия двуокиси селена с цеолитом NaY по схеме (1) или (2) зависит от электроотрицательности обменного катиона цео-

лита. По-видимому, при замещении ионов Na^+ на менее электроположительные катионы (H^+ и Zn^{2+}) полярность связи указанных катионов с кислородом решетки цеолита падает. Это приводит к ослаблению их донорной способности, проявляющейся в уменьшении вероятности образования группы SeO_3^{2-} по схеме (1) и создается возможность образования водородных связей согласно схеме (2).

Из полученных данных следует, что наблюдаются два типа взаимодействия SeO_2 с цеолитом NaY и его модифицированными формами, а именно: часть молекул SeO_2 сорбируется с образованием групп SeO_3^{2-} , а часть — с образованием водородных связей, причем вероятность того или другого взаимодействия зависит от электроотрицательности обменного катиона цеолита.

Литература

1. Теренин А. Н. Сб. «Поверхностные соединения и их роль в явлениях адсорбции». М., 1957, стр. 206.
2. Лыгин В. И. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., 1965, стр. 58.
3. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л., 1968, стр. 132.
4. Цицишвили Г. В., Багратишвили Г. Д. Сб. «Синтетические цеолиты». Изд. АН СССР, 1962, стр. 38.
5. Батычко С. В., Русов М. Т., Роев Л. М. ДАН СССР, 191, № 6, 1309, 1970.
6. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В., Наркевич И. П., Мельникова Р. Я., Ермоленко Н. Ф. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 3, 1970.
7. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В., Наркевич И. П., Ермоленко Н. Ф., Ширинская Л. П., Мельникова Р. Я. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 1970.
8. Giguere P. A., Falk M. Spectrochim acta, 16, 1, 1, 1966.
9. Kahan R. K., Decius G. C., Lippincott E. R. J. Chem. Phys., 43, 9, 2914, 1965.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
28.XII 1970