

учетом такого расширения симметрии эти две фазы являются обычными фазами, со своей симметрией. Используя теорию реконструктивных фазовых переходов [4], позволяющую учитывать собственную симметрию механизма фазового перехода, можно показать, что и в орторомбическом состоянии перхлоратов натрия, калия, рубидия и цезия имеются две фазы, отличающиеся также по собственной (локальной) симметрии перхлорат-иона.

Согласно общепринятым представлениям, исследуемые вещества обладают двумя полиморфными модификациями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что у перхлоратов калия, рубидия и цезия имеются четыре модификации, у натрия — три. Причем отличия между фазами с различной локальной симметрией перхлорат-иона могут быть незначительными, но они должны проявляться в тонких эффектах.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто температурні залежності частот спектрів комбінаційного розсіювання КР перхлоратів лужних металів. Проведено теоретико-груповий аналіз цих спектрів. Показано, що $KClO_4$, $RbClO_4$ і $CsClO_4$ мають дві відмінні за симетрією іону ClO_4^- високотемпературні кубічні фази, між якими спостерігається ян-телеровський перехід. В орторомбічному стані можна виділити два температурні діапазони з різною симетрією перхлорат-іону.

SUMMARY. Temperature dependences of frequency values of Raman spectra of alkali perchlorates are considered. A theoretical group analysis of these spectra has been performed. It has been shown that $KClO_4$, $RbClO_4$ and $CsClO_4$ have two high-temperature phases which differ in ClO_4^- ion symmetry and between which a Jahn-Teller transition is observed. In the orthorhombic state, two temperature ranges with different perchlorate ion symmetry can be also distinguished.

1. Denise B., Debue M., Debondt Rh, Heger G. // J. Phys. France. -1988. -49, № 7. -P. 1203-1210.
2. Toupry N., Poulet H. et al. // J. Spectrosc. -1983. -14, -P. 166.
3. Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов: Собр. тр. -М.: Наука, 1964. -Т. 1.
4. Дмитриев В. П., Гурфман Ю. М., Толедано П. // Физика тв. тела. -1988. -30, № 4. -С. 1057-1067.

Ин-т общ. и неорган. химии НАН Украины, Киев
Северо-кавказ. науч. центр высш. шк., Ростов н/Д

Поступила 2.09.93

УДК 541.183.

А. В. Швец, Г. М. Тельбиз, А. К. Пипко, В. Г. Ильин

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ТЕРМОМИГРАЦИЯ КАТИОНОВ Cd^{2+} В ЦЕОЛИТАХ $CdNaY$

Изучены особенности локализации и миграции катионов Cd^{2+} , а также изменения их координационного состояния в цеолитах со структурой фожазита. Показана возможность аналитического контроля этих процессов с помощью метода спектроскопии в средней ИК-области. Перераспределение колебательных мод цеолитной решетки связано, по-видимому, с деформацией вторичных структурных единиц фожазита под влиянием электростатического поля катионов кадмия и их кооперативного взаимодействия с ионами кислорода кристаллической решетки.

Синтетические цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, используются в качестве высокоэффективных сорбентов и катализаторов в различных процессах нефтепереработки и нефтехимии [1]. Представляет интерес и недавно обнаруженная возможность синтеза в полостях и каналах цеолитов полупроводниковых кластеров на основе сульфидов переходных металлов [2]. Роль активных центров во всех этих случаях

© А. В. Швец, Г. М. Тельбиз, А. К. Пипко, В. Г. Ильин, 1994

выполняют катионы, локализация которых в структуре, как правило, во многом определяет адсорбционные и каталитические, а также свойства цеолитов — матриц для гостевых молекул. С другой стороны, локализация катионов в структуре зависит от степени гидратации цеолитов [3].

В работах [3, 4] приведены спектры в средней и дальней ИК-области различных цеолитов, содержащих щелочные и щелочноземельные катионы, и разработаны подходы для получения структурной информации. Показана высокая чувствительность колебательных спектров к типу и местам локализации катионов в цеолитном каркасе. Однако для катионов переходных металлов, в частности для Cd^{2+} , подобная информация отсутствует.

В настоящей работе с помощью метода ИК-спектроскопии *in situ* изучены особенности локализации и термомиграции катионов кадмия в структуре фожазита ($Si/Al = 2.45$), выбор которого обусловлен особенностью строения фожазита (регулярная высокосимметричная система пор и каналов: диаметр большой полости — 12.5 \AA , окна — 7.5 \AA , диаметр содалитовой ячейки — 6 \AA , окна — 2.2 \AA).

Образцы для исследования готовили ионным обменом — обработкой цеолита NaY водным раствором $Cd(NO_3)_2$ по следующей методике: к суспензии 10 г цеолита NaY в 200 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании и температуре 340 К раствор с рассчитанным содержанием кадмия. По завершении ионного обмена цеолит отделяли центрифугированием, отмывали до отрицательной реакции на NO_3^- и сушили при 393 К. Концентрацию кадмия в растворах до и после ионного обмена определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS=3, "Carl Zeiss", Jena).

Для ИК-спектроскопических исследований образцы прессовали в виде тонких таблеток ($2-3 \text{ мг/см}^2$) и помещали в кварцевую вакуумную кювету с охлаждаемыми окнами из KBr , позволяющую проводить термовакуумную обработку и измерять спектры *in situ*. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord 75-IR" ("Carl Zeiss", Jena) при комнатной температуре.

Согласно общим представлениям, в гидратированном цеолите компенсирующие заряд каркаса катионы и молекулы воды занимают положения, обеспечивающие химическое равновесие [5]. В процессе дегидратации катионы сближаются с ионами кислорода каркаса, а часть молекул воды может под действием поляризирующей силы катионов диссоциировать на гидроксил и протон.

На рис. 1 представлены ИК-спектры цеолита $0.5 CdNaY$, записанные на различных стадиях дегидратации. Как видно, после вакуумирования при комнатной температуре (1) в длинноволновой области спектра проявляются колебания гидроксильных групп и физически сорбированных молекул воды (полоса поглощения при 3700 и 3420 см^{-1} соответственно). Спектр в средней ИК-области характеризует колебания связей внутри тетраэдров или первичных структурных элементов, мало чувствительные к изменениям в структуре каркаса, и структурно чувствительные колебания внешних связей между тетраэдрами или вторичных структурных единиц (ВСЕ); в частности, полоса при 580 см^{-1} характерна для колебаний сдвоенных колец тетраэдров, составляющих гексагональную призму. Термообработка образца при 373 К (2) приводит к значительному снижению интенсивности полосы поглощения 3420 см^{-1} . Повышение температуры дегидратации приводит к практически полному удалению сорбированной воды и появлению двух полос с частотами 3580 и 3515 см^{-1} . В то же время в области колебаний каркаса проявляется и растет новая полоса поглощения при 695 см^{-1} . После полной дегидрата-

дии полосы при 3580 и 3515 см⁻¹ не наблюдаются, в низкочастотной области значительно уменьшается интенсивность полосы при 580 см⁻¹ и растет полоса 640 см⁻¹. В соответствии с данными работы [6], отмеченные изменения можно объяснить следующим образом.

Вакуумирование цеолита при 373 К приводит к удалению физически сорбированной воды и способствует локализации части катионов в местах II — у входа в содалитовую ячейку. Дальнейшее повышение температуры дегидратации сопровождается частичным разрушением гидратных комплексов, миграцией катионов кадмия в содалитовые ячейки, где формируется новое лигандное окружение. При этом число молекул воды в гидратной оболочке может снижаться от 6 до 1. Исходная гидратная оболочка $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет форму правильного октаэдра с атомами кислорода воды в вершинах. При миграции Cd^{2+} в места II в координационную сферу катиона вместо трех молекул H_2O включается три $\text{O}(2)$ -иона гексагонального кольца, что приводит к снижению симметрии координационной сферы до искаженного октаэдра. Повышение температуры вакуумирования должно сопровождаться образованием комплекса $[\text{O}(2)]_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2$ в местах II* содалитовой ячейки с симметрией тригональной бипирамиды, в аксиальном положении которого три $\text{O}(2)$ -иона, в вершинах — две молекулы воды. Наряду с такой гидратной оболочкой возможны еще две: с локализацией катионов Cd^{2+} в местах Г — у входа в гексагональную призму и образованием в зависимости от содержания Cd^{2+} тетраэдрического комплекса $[\text{O}(3)]_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})$, где катионы удерживают одну молекулу воды и координируются с тремя $\text{O}(3)$ -ионами, или же несколько искаженного кубического кластера $[\text{Cd}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$, где каждая из молекул воды находится в местах II и связана с тремя катионами Cd^{2+} , а каждый из катионов в местах Г координируется с тремя молекулами H_2O и тремя $\text{O}(3)$ -ионами гексагонального кольца [6].

Трансформация гидратных комплексов с повышением температуры приводит к миграции катионов, которые по мере дегидратации смещаются к ионам кислорода каркаса, что, в свою очередь, приводит к его локальному искажению. Так, координация катионов Cd^{2+} с ионами кислорода гексагонального кольца после вакуумирования при 373 К проявляется в появлении новой полосы поглощения 695 см⁻¹, интенсивность которой растет по мере дегидратации, достигая предельного значения при 473 К, что может быть обусловлено ограниченностью числа катионов Cd^{2+} в содалитовых ячейках. Последующая дегидратация до 573 К не сопровождается значительными изменениями спектра в области колебаний каркаса, но приводит к трансформации гидратных оболочек катионов Cd^{2+} . Наблюдаемые в спектре полосы 3580 и 3515 см⁻¹ могут быть отнесены к колебаниям связей O—H в молекулах воды лигандного окружения катионов Cd^{2+} с симметрией искаженного октаэдра (II) или тригональной бипирамиды (II*) и внутрисодалитного кубического гидратного кластера $[\text{Cd}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$ соответственно. Интересно отметить, что частота этих полос зависит от степени ионного обмена натрия на кадмий. Так, для цеолита 0.3 CdNaY наблюдаются две полосы 3580 и 3510 см⁻¹, а для цеолита 0.1 CdNaY только одна — 3590 см⁻¹ при температуре 373 К, которая переходит в полосу 3530 см⁻¹ при 473 К и исчезает после вакуумирования при 573 К. Это может быть связано с тем, что количество катионов Cd^{2+} недостаточно для образования кубических кластеров $[\text{Cd}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$ и образуются только октаэдрические и тетраэдрические гидратные комплексы.

Вакуумирование цеолита 0.5 CdNaY при 673 К приводит к полному разрушению гидратных комплексов и миграции катионов в центры гексагональных призм. Геометрия гексагональной призмы такова, что в каждом из колец три $\text{O}(3)$ -иона смещены из плоскости кольца внутрь гексагональной призмы, а три $\text{O}(2)$ -иона внутрь содалитовой ячейки. Катион, будучи локализованным в центре гексагональной призмы, координируется

одновременно с шестью $O(3)$ -ионами и, таким образом, в местах 1 катионы Cd^{2+} координационно насыщены. В соответствии с литературными данными [3], локализация двухвалентных катионов, для которых предпочтительна октаэдрическая конфигурация лигандного окружения, в центрах гексагональных призм вызывает некоторое смещение внутрь призм шести $O(3)$ -ионов и соответственно внутрь содалитовых ячеек шести $O(2)$ -ионов. Такое смещение ионов кислорода деформирует гексагональную призму, что находит отражение в спектре — уменьшается интенсивность полосы поглощения 580 см^{-1} и растет полоса 640 см^{-1} .

Из расчетов следует, что в случае 0.5 CdNaY концентрация кадмия достаточна для заполнения практически всех мест в гексагональных призмах. В этом случае в спектрах дегидратированного при 673 К образца наблюдалась полное удаление полосы 580 см^{-1} . На рис. 2 приведены ИК-спектры дегидратированных при 673 К цеолитов с различным содержанием Cd^{2+} . Видно, что изменение интенсивности полосы поглощения при 580 см^{-1} антибатно содержанию Cd^{2+} . Следует отметить, что температура полной дегидратации катионов и следовательно их миграции в гексагональные призмы повышается с ростом содержания Cd^{2+} , что может быть следствием роста напряженности электростатического поля, создаваемого катионами.

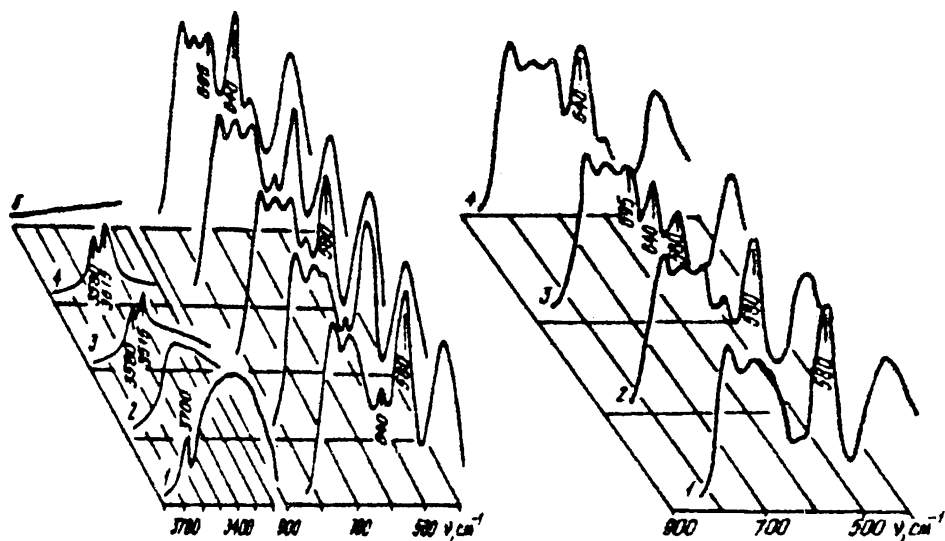


Рис. 1. ИК-спектры цеолита 0.5 CdNaY ($13\text{ Cd}^{2+}/\text{з.я.}$) после термовакuumной обработки при 293 (1), 373 (2), 473 (3), 573 (4) и 673 К (5).

Рис. 2. ИК-спектры цеолитов с различным содержанием кадмия после термовакuumной обработки при 673 К : 1 — NaY , 2–4 — CdNaY при 2.6 ; 8.8 ; $13\text{ Cd}^{2+}/\text{з.я.}$ соответственно.

В работе [7] сообщалось о новой полосе в области $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$ для Cd - и Zn -содержащих цеолитов, структура которых включает содалитовые ячейки. При этом отмечалось, что указанная полоса проявляется для цеолита типа X при содержании больше 19 катионов Cd^{2+} на элементарную ячейку (э. я.), а для цеолита типа Y — 10.5. Авторы работы связывают появление этой полосы с локализацией катионов Cd в содалитовых ячейках.

В спектрах цеолита 0.5 CdNaY ($13\text{ Cd}^{2+}/\text{з.я.}$) также наблюдалась полоса поглощения при 942 см^{-2} . Интересно отметить, что наблюдаемое перераспределение интенсивности полос при 580 и 640 см^{-1} характерно только для тех катионов, для которых предпочтительна октаэдрическая координация. Такие изменения наблюдались также для Ca^{2+} и Co^{2+} , но не для Rb^{2+} и Zn^{2+} , для которых характерна тетраэдрическая координация по кислороду. При этом для Zn -содержащих цеолитов при постоянстве интенсивности полосы 580 см^{-1} в спектрах отмечали появление полосы при 900 см^{-1} .