BAKI UNİVERSİTETİNİN XƏBƏRLƏRİ
№3 Təbiət elmləri seriyası 2007

ŞABAZİTDƏ HİDRAT KOMPLEKSLƏRİNİN SPEKTRAL VƏ ENERGETİK XARAKTERİSTİKALARI

T.O.QƏHRƏMANOV*, Ş.C.OSMAN-ZADƏ, C.İ.MİRZAİ*****
Bakı Dövlət Universiteti,
*****AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu***
******Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası***
bdu_taleh@mail.ru

İşdə Ca-şabazit seolitində suyun sorbsiya və desorbsiya proseslərinin tədqiqatları müqayisəli təhlil edilmişdir. Kolorimetrik sorbsiya üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, təkrar hidratlaşma prosesi zamanı Ca kationu ətrafında energetik diskiret akva kompleks əmələ gəlir və bu fakt İQ spektral tədqiqatın nəticələri ilə təsdiq olunur. PMR-nəticələri seolit fazasında suyun miqdarının dəyişməsi ilə şabazitdə qatılıqlı faza çevrilmələrinin olmasını göstərir.

Kristallik alümosilikatlar sinfinə daxil olan seolitlərin xassələrinin quruluş baxımından izah edilməsi zamanı kationların və su molekullarının qeyri-karkas mövqelər üzrə paylanmasını əks etdirən məlumatlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Ca-şabazitdə bu mövqelərin təyin olunmasında müxtəlif analiz metodlarının tətbiqi zamanı etibarlı hesab edilə bilən rentgen quruluş analizinin nəticələri əsas götürülmüşdür [1].

Ca-şabaziddə Ca^{2+} və H_2O molekullarının qeyri-karkas mövqelərə görə paylanmasına dair təklif olunmuş müxtəlif variantlar yaxın nəticələrə gətirib çıxarmır və deməli bu mövqelərin tam differensiasiyası etibarlı sayıla bilməz [2]. Qeyd olunanlar belə bir nəticə cıxarmağa əsas verir ki, kationların və su molekullarının mövqelərinin təyinində digər metodların istifadə olunması zəruridir.

Sorbsion kalorimetrik analizin məlumatları [3] əsasında rentgen quruluş tədqiqatlarının nəticələrinə tam uyğun olaraq Ca^{2+} və H_2O-un qeyri-karkas mövqelərə görə paylanmasını əks etdirən variantlardan birinin birmənalı seçimi edilmişdir [1,4]. Sorbsion kalorimetriya uzunmüddətli və çox əmək sərfi tələb edən metoddur. Buna baxmayaraq etibarlı informasiyaya malik olan müxtəlif fiziki metodların (İQ və NMR ^1H) nəticələrinin sorbsion-energetik nəticələri müəyyən dərəcədə təsdiq etməsi qeyd edilən tədqiqatlarda kalorimetrik metodun tətbiqinin məqsədəuygunlugunu qəbul etməyə əsas verir.

Kalve tipli mikrokalorimetrdə 303K-də aparılan tədqiqatlarda Ca-şabazitdə Q_C-izoterminin pilləli xaarkterli əyrisi alınmışdır [3]. Alınmış bu nəticələr Ca-şabazitdə Ca^{2+} və H_2O molekullarının müxtəlif energetik mövqelərdə paylanmasını əks etdirir. Göstərilən işdə təklif olunmuş varianta görə Ca^{2+} ionları böyük boşluqda dərinlikdə və üçqat oxdan bir qədər sürüşmüş mövqedə yerləşir. Hər Ca^{2+} ətrafında 5 H_2O molekulu lokallaşır və akva kompleks yaradır. Hər bir Ca^{2+}-ionun koordinasiyası-

na üç H_2O molekulu (mövqe-1) və iki H_2O molekulu (mövqe-4) daxil olur. Axırıncı iki H_2O molekulu iki qonşu Ca^{2+}ionunun ümumi koordinasiyasında yerləşir, digər su molekulları isə kationun koordinasiyasından kənarda, altı və səkkiz üzlü həlqələrdə mövqe tutur. Q_C-izotermindəki, ilk iki pilləni su molekullarının Ca^{2+} ionları ətrafında lokallaşaraq akva kompleks əmələ gətirməsinə aid etmək olar [3]. Adsorbsion-kolorimetrik nəticələr göstərir ki, hidratlaşmış Ca-şabazitin elementar qəfəsində 12,6 H_2O molekulu var və bu [1] nəticələrinə uyğundur (13 H_2O).

S.P.Qabuda və b. NMR-^{1}H metodu ilə elementar tərkibi $Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]\cdot nH_2O$ n=12,8 olan təbii şabazitdə su molekullarının diffuzion mütəhərrikliyinin seolit məsamələrinin dolma dərəcəsindən asılılığını tədqiq etmişlər [5]. Məlumdur ki, seolit quruluşunun əsas xüsusiyyətlərindən biri karkasın ion mübadiləsinə və bununla əlaqədar su molekullarının sayının dəyişməsinə [6,7] qarşı davamlı olmasıdır. Bu halda seolit məsamələrində suyun miqdarının dəyişməsi quruluş parametrlərinin həm tədricən həm də sıçrayışla dəyişməsi ilə müşahidə olunur. Göstərilən quruluş dəyişiklikləri NMR-^{1}H məlumatları və rentgen quruluş analizi ilə təsdiqlənir [1,5].

Suyun miqdarının dəyişməsi ilə seolit quruluşunda baş verən dəyişikliklər faza keçidləri kimi qəbul edilir [7]. Bu tip faza kesidlərinin molekulyar quruluş baxımından izahı müəyyən çətinliklərlə əlaqədardır. Dar məsaməli bir sıra seolitlərdə(məsələn, natrolitdə [8]) faza keçidləri kationlar ətrafında bir-birindən enerqetik fərqlənən akva komplekslərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Geniş məsaməli seolitlərdə isə belə faza keçidlərinin mövcudluğu haqqında faktlar demək olar ki, yoxdur və bu təbiidir.

Şabazitdə kationların akva komplekslərinin sorbsion kalorimetrik və İQ- spektral tədqiqatlarının nəticələri ilə NMR-^{1}H metodu ilə faza keçidlərinin tədqiqat nəticələrinin müqayisəsi maraq kəsb edir. Bu tip işlər seolitlərdə su tipli polyar molekulların adsorbsiya modelinin qurulması, onlarda kationların hidratlaşması nəzəriyyəsinin, katalitik aktivliyin interpretasiyasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. [7] işində NMR-^{1}H spektroskopiyasının köməyi ilə şabazitdə ilk dəfə su molekullarının diffuzion mütəhərrikliyinin qatılıqdan asılılığı tədqiq edilmişdir. Nəticələr göstərir ki, dehidratlaşma nətiçəsində şabazitdə su molekullarının qatılığının tədricən azalması, diffuzion mütəhərrikliyin dəyişməsi konsentrasiya xarekterli faza keçidlərinin olması ilə əlaqədardır. Təcrübi faktların analizinə əsasən şabazit məsamələrində formalaşan $Ca(H_2O)_4$ tipli hidrat komplekslərin ehtimal olunan modeli qurulmuşdur. [3] və [5]-də istifadə olunan seolit nümunələrinin elementar tərkibi analogiya təşkil edir. Temperaturun artması ilə su molekullarının transformasion diffuziyasının artması və onların quruluşda mümkün olan mövqeləri tutması ilə əlaqədar [3] və [5]-də əldə olunan nətiçələr həmin seolitə aid rentgen quruluş məlumatlarını bir növ tamamlayır. Bu qeyd olunanlar, o cümlədən NMR-^{1}H spektroskopiya metodu əsasında təklif olunmuş variant dehidratlaşmış şabazitin quruluş modelinə aiddir. [3] və [5]-də işlərin nəticələri əsasında təsəvvür etmək olar ki, hidratlaşmanın başlanğıc mərhələsində su molekulları Ca^{2+} koordinasion əhatəsinə daxil olur bu hal Q_C-izotermindəki, başlanğıc dar üfiqi sahəyə uyğundur. NMR^{1}H mə-

lumatlarına əsasən кiçiк dolma oblastında ($n<1,8$) susuz şabazitin quruluş motivi saxlanılır.

Şabazitdə suyun miqdarı artdıqca NMR-^1H speкtri кəsкin dəyişir. Bu dəyişiкliк iri məsaməli seolitlər üçün xaraкteriкdir və o кanallarda su moleкullarının translasiyon diffuziyasının yaranmasını sübut edir. $n \cong 2$ halında translasion diffuziyanın baş verməsi кationlarla bilavasitə əlaqəsi olmayan, laкin Ca^{2+}ionları ətrafındaкı aкva кompleкsdə olan moleкullar ilə yerini dəyişə bilən H_2O moleкullarının seolit boşluğunda mövcudluğu ilə əlaqədardır. Bu faкt adsorbsiya mərкəzləri ətrafında su moleкullarının moleкulyar mübadilə mexanizmnin mümкün olmasını sübut edir. Bu modelə əsasən quruluşda 2 tip su moleкullarının olmasını qəbul etməк olar: Ca^{2+}кationunun кoordinasion əhatəsinə daxil olan daha güclü əlaqəli su moleкulları (W_1) və кationla bilavasitə əlaqəsi olmayan«sərbəst» su moleкullarıW$_0$.

Su moleкullarının кiçiк dolma oblastında ($n<2$) Ca^{2+} ionları özəкdə loкallaşır. $2<n<8$ olan halda кationların bir hissəsi yuvada qalır, bir hissəsi isə aкvaкompleкsə кeçir. Su moleкullarının sayı ($n<8,5$) artan zaman şabazit hidratlaşmış vəziyyətə кeçir və Ca^{2+} ionları aкva кompleкsin tərкibinə daxil olur. NMR-^1H speкtrosкopiyasının nəticələri sübut edir кi, şabazitdə maкsimal hidratlaşma oblastında Ca^{2+} ionları $8,55<n<10,2$ intervalında $[Ca(OH_2)_5]^{2+}$ aкvaкompleкsin tərкibinə daxil olur.

Şabazitin NMR-^1H metodu ilə tədqiqi zamanı alınan nəticələr seolit məsamələrinin su moleкulları ilə dolmasının pilləli, disкret xaraкterli olması, mübadilə кationlarının aкva кompleкs halında mövcud olması modelini bir növ təsdiq edir [1,3,5].

ƏDƏBİYYAT

1. Smith J.V., Rinaldi F., Dent S. Classer L.S. Crystal Structures with chabazite framework. II Hydrated Ca-chabazite at room temperature.//Acta Cryst., 1963, v.16, p.45-53.
2. Белоконева Е.Л., Максимов Б.А., Верин И.А., Сирота М.И., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Кристаллическая структура железистого шабазита при 293 и 570К и ее сопоставление со структурами других природных шабазитов. // Кристаллография, 1967, т.30, №5, с.874-879.
3. Осман-заде Ш.Д., Гахраманов Т.О., Мирзаи Дж.И., Ахмедов Э.И. Дифференциальные теплоты сорбции паров воды синтетическим Са-шабазитом. //Жур. физ. хим., 2000, т.74, №7, с.1337-1338.
4. Бутикова И.К., Шепелев Ю.Ф., Смолин Ю.И. Структура гидратированной и дегидратированной (250^{0}С) форм Са-шабазита. // Кристаллография, 1993, том.38, №4, с.68-72.
5. Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г. Концентрационные фазовые переходы в природном шабазите .// Жур. физ. хим., 2005, т.79, №3, с.412-417.
6. Ярославцев А.Б., Николенко В.В., Заболецкий В.И. // Успехи химии, 2003, т.72, №5, с.438
7. Gabuda S.P., Kozlova S.G. // J. Incl. Phem. And Molecul Recogn. In Chem. 1995, v.22, №1, p.1.
8. Габуда С.П., Козлова С.Г. // Журн. струк. химии. 1997, т.38, с.676.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ШАБАЗИТЕ

Т.О.ГАХРАМАНОВ, Ш.Дж.ОСМАН-ЗАДЕ, Дж..И.МИРЗАИ

РЕЗЮМЕ

В работе проведен сравнительный анализ результатов исследования процессов сорбции и десорбции воды на кальциевой цеолите-шабазите. Методом адсорбционной калориметрии установлено образование по ходу регидратации энергетически дискретных аквакомплексов вокруг катионов кальция, о котором свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии. ПМР данные указывают на существование концентрационных фазовых превращений шабазита с изменением количества воды в цеолитном пространстве.

ENERGETICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS HYDRATE COMPLEXES IN SHABAZATE

T.O.GAHRAMANOV, Sh.J.OSMAN-ZADE, J.I.MIRZAI

SUMMARY

It has been carried out the comparative analysis of investigation results of sorption and desorption of the water processes on calcium zeolite-shabazate. By the method of adsorption calorimetry has been established the formation on the course of dehydration energetically discrete aquia complexes around cationes of calcium to which data of IR-spectroscopy has been testified. PMR data specify to the existence of concentration phase transformation shabazate with change of quantity of water in zeolit space.