

УДК 621.3.083.2 : 513.42

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МЕСТ ЛОКАЛИЗАЦИИ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

И. Д. Михайкин, Г. М. Жидомиров и В. Б. Казанский

Рассматриваются возможности применения методов ЭПР и отражательной оптической спектроскопии к изучению цеолитов, содержащих ионы переходных металлов первого ряда.

Проведен качественный теоретический анализ оптических и магнитных свойств некоторых ионов с незаполненной $(d)^n$ -электронной оболочкой.

Излагаются наиболее существенные результаты исследований методами ЭПР и отражательной оптической спектроскопии поведения катионов переходных металлов в синтетических цеолитах.

Библиография — 80 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	909
II. Некоторые результаты расчетов оптических и магнитных свойств ионов металлов первого переходного ряда в кристаллических полях с низкой симметрией	914
III. Результаты изучения цеолитов, содержащих ионы металлов первого переходного ряда	920

I. ВВЕДЕНИЕ

Синтетические цеолиты широко применяются для адсорбционного разделения углеводородов, осушки газов, и процессов нефтепереработки. Последнее направление особенно перспективно, так как каталитическая активность цеолитов, содержащих введенные катионным обменом ионы двух- и трехвалентных металлов, существенно превосходит активность применявшихся ранее для аналогичных процессов аморфных алюмосиликатов. Большинство авторов связывает каталитические свойства катионзамещенных цеолитов с самими поливалентными ионами или же с образовавшимися при их внедрении в кристаллическую решетку кислотными центрами. Изучение мест локализации ионов поливалентных металлов в структуре синтетических цеолитов представляет поэтому несомненный интерес для понимания природы их каталитических свойств.

Обилие работ по изучению различных свойств цеолитов, а также наличие в них противоречивых утверждений вызвало появление в печати ряда обзоров, в которых обсуждается, например, вопрос о каталитической активности цеолитов¹⁻⁴, о состоянии адсорбированных цеолитами молекул воды или других веществ⁵. В некоторых из них затрагивается также и вопрос о местах локализации поливалентных катионов. При этом рассматриваются, главным образом, работы, посвященные структуре цеолитов, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных металлов.

Ниже сделана попытка систематизировать опубликованные результаты исследования структуры цеолитов, содержащих ионы переходных

металлов. Количество таких работ пока еще невелико, но сделанные в них выводы показывают, что цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, имеют ряд существенных для катализа отличий от содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Особенностью настоящего обзора является то, что заключения о местах локализации катионов переходных металлов будут сделаны на основании оптических спектров и спектров ЭПР цеолитов. В основном будут обсуждены результаты, полученные для цеолитов, содержащих катионы первой переходной группы (ионы с незаполненной $3d$ -электронной оболочкой). Для них достаточно хорошо развита теория ЭПР и оптических спектров и накоплен богатый экспериментальный материал по гомогенным комплексным соединениям, что позволяет достаточно надежно интерпретировать спектральные данные. Цеолиты, содержащие катионы других переходных элементов, методами ЭПР и оптической спектроскопии пока еще практически не изучались.

1. Общие сведения о синтетических цеолитах и местах локализации катионов в их кристаллической решетке

Цеолиты, природные и синтетические, представляют собой кристаллические алюмосиликаты*. Так как описанию различных форм цеолитов посвящено большое число работ, мы вкратце остановимся только на свойствах цеолитов, имеющих трехмерную каркасную структуру, которые обладая наибольшей адсорбционной емкостью и термической стабильностью, наиболее интересны с точки зрения каталитических свойств. Из трехмерных каркасных цеолитов будут рассмотрены получившие в последнее время наибольшее распространение синтетические цеолиты типа А, Х и Y. Каркас этих цеолитов состоит из алюмо- и кремниево-кислородных тетраэдров. Двадцать четыре таких тетраэдра объединяются в полиэдр (кубооктаэдр). Кубооктаэдры, соединенные между собой кислородными мостиками, представляют непосредственно кристаллический каркас цеолита. В зависимости от относительного содержания кремния и алюминия рассматриваемые цеолиты делятся на три группы: А ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$); Х ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,2\div 3$) и Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,2\div 5,0$).

В цеолитах типа А кубооктаэдры образуют простую кубическую решетку, подобную структуре поваренной соли, где каждый ион решетки следует заменить на кубооктаэдр. Кубооктаэдры соединены друг с другом четырехчленными кислородными мостиками (см. рис. 1, а). В цеолитах типа Х и Y кубооктаэдры образуют решетку, подобную решетке алмаза, а мостики, соединяющие кубооктаэдры, состоят из шести атомов кислорода (см. рис. 1, б).

Благодаря такому строению каркаса в цеолитах имеются полости, соединенные друг с другом окнами определенных размеров. Полости внутри кубооктаэдров называются малыми полостями, их объем и размеры для цеолитов А, Х и Y практически одинаковы ($v=150 \text{ \AA}^3$, $d=6,5 \text{ \AA}$). Пространства, образованные внешними поверхностями кубооктаэдров и кислородных мостиков, называются большими полостями цеолитов. Их диаметр у цеолитов А, Х и Y $\simeq 11,5 \text{ \AA}$, а объем порядка 800 \AA^{311} . Размер шестичленных кислородных окон, ведущих из больших полостей в малые, приблизительно 2 \AA . В цеолитах типа А большие полости соединяются между собой через 8-членные кислородные окна ($d \simeq 4,2 \text{ \AA}$), а в цеолитах типа Х и Y через 12-членные кислородные окна диаметром $8-9 \text{ \AA}$.

* Синтезированы также цеолиты, в состав которых вместо алюминия входят галлий^{6, 7}, хром^{8, 9}, а вместо кремния — германий⁶, бериллий; магний¹⁰.

Так как алюминиевокислородные тетраэдры несут на себе избыточный отрицательный заряд, то при синтезе в структуру цеолитов входит эквивалентное количество катионов металлов (обычно катионы Na^+ или Ca^{2+}). Эти ионы могут быть в известных условиях ¹² обменены на другие, благодаря чему возможно получение большого разнообразия катионных форм цеолитов. Не вдаваясь в подробности катионного обмена, укажем только, что эти процессы зависят от природы ионов металла, их размеров, заряда, рН среды, в которой проводится обмен, температуры, а также структуры цеолита ¹³⁻¹⁹. Параметры кристаллической решетки цеолита при катионном обмене меняются слабо, однако это относится лишь к тем случаям, когда цеолит при обмене не разрушается. Устойчивость кристаллической структуры цеолита при обмене в основном зависит от рН среды, степени обмена и типа цеолита.

Одним из наиболее важных вопросов строения катионных форм цеолитов является вопрос о местонахождении ионов металла, компенсирующих заряд алюмоокислородных тетраэдров. В цеолитах типа X и Y различают три типа мест локализации катионов ²⁰: места SI — центры гексагональных призм, образованных кислородными перемычками между кубооктаэдрами (16 мест на ячейку); места SII — шестичленные кислородные окна, соединяющие большие полости с малыми (32 места на ячейку); места SIII — стенки каналов, соединяющих между собой большие полости (48 мест на ячейку). В цеолите типа A места SI отсутствуют. В последнее время установлены более тонкие различия в местах локализации ионов. Место в районе шестичленного кислородного окна со стороны большой полости обозначается SII, а со стороны малой полости — SII'. При локализации иона внутри малой полости цеолита в районе шестичленного кислородного окна, ведущего в полость шестигранной кислородной призмы (место SI), говорят о месте SI'. В табл. 1 приведены некоторые характеристики натриевых форм синтетических цеолитов типа A, X и Y.

На рис. 2 схематически показаны возможные места локализации катионов в цеолитах типа X и Y. По типу ближайшего окружения они

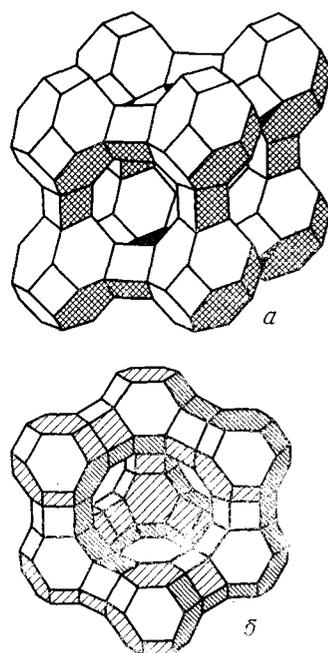


Рис. 1. Пространственная модель алюмосиликатной решетки цеолитов типа A (a) и X, Y (б)

ТАБЛИЦА 1
Некоторые характеристики Na-форм синтетических цеолитов типа A, X, Y.

Тип цеолита	Состав элементарной ячейки гидратированного цеолита	Размер окон, Å	Заселенности одновалентными катионами мест			Параметры решетки, Å	Адсорбционная емкость по отношению к воде на 1 г обезжиренного цеолита
			I	II	III		
A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	4,2	—	8	4	12,32	0,30
X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	8,0	16	32	38	24,95	0,36
Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	8,0	16	32	8	24,70	0,35

разделяются на два сорта: места с симметрией окружения C_{4v} и C_{3v} .

Как известно из рентгеноструктурных исследований цеолитов, шести-членные кислородные окна кубооктаэдров тригонально искажены. Они представляют собой два, повернутых относительно друг друга на 60° неравных равнобедренных треугольника, образованных атомами кислорода решетки. Межплоскостное расстояние между этими треугольниками составляет несколько десятых долей ангстрема.

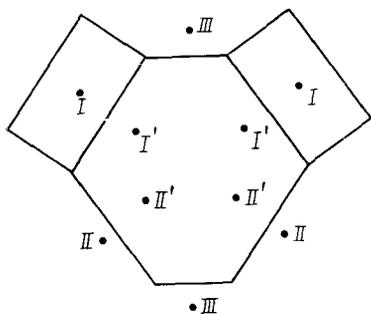


Рис. 2. Схема строения цеолитов типа X и Y, точками отмечены возможные места локализации ионов

В результате этого для катионов, локализованных в местах SI' , SII' и SII , электрическое кристаллическое поле имеет симметрию C_{3v} (тригональную или сжатого или вытянутого, в зависимости от условий, по тригональной оси тетраэдра). Роль трех плоскостных лигандов при этом играют атомы кислорода решетки, а четвертым может оказаться остаточная молекула воды (а также ее фрагменты O^{2-} или OH^-), или молекула какого-либо вещества адсорбированного цеолитом. При локализации катиона в плоскости шести-

членного кислородного окна последний попадает в кристаллическое поле с симметрией D_{3h} (частный случай C_{3v}). Следует, впрочем, заметить, что при адсорбции на катионе, находящемся в положении SII , трех не слишком больших молекул, вокруг него также может реализоваться окружение, соответствующее тригонально искаженному октаэдру (см. ниже).

В местах SI и SII реализуется кристаллическое поле с симметрией искаженного октаэдра. В первом случае лигандами являются 6 отрицательно заряженных атомов кислорода решетки цеолита, которые образуют довольно правильный октаэдр (эти места недоступны адсорбируемым молекулам). При локализации катиона на стенке большой полости цеолита (место $SIII$) роль одного или нескольких лигандов (до 4) играют атомы решеточного кислорода цеолита, а остальными лигандами могут быть остаточные молекулы воды или других веществ. Как будет видно из дальнейшего, для дelokализованных, «плавающих» в больших полостях катионов в полностью гидратированных цеолитах окружение почти совпадает с октаэдрическим.

2. Основные физико-химические методы изучения структуры цеолитов. Применение методов ЭПР и отражательной оптической спектроскопии к изучению цеолитов, содержащих катионы металлов первого переходного ряда

Всестороннее изучение структуры синтетических цеолитов проводится почти всеми физико-химическими методами, применяющимися для изучения гетерогенных катализаторов. Из спектральных методов наиболее широкое распространение получили рентген и ИК-спектроскопия. Из других методов часто применяются химический анализ, калориметрия, гравиметрия, термография, измерение электрических и диэлектрических свойств, метод меченых атомов, измерение статического магнетизма и т. д. В зависимости от поставленной задачи, часто используются комбинации этих методов, что позволяет сделать наиболее корректные выводы.

Наиболее прямые сведения о местах локализации катионов металлов в цеолитах дает рентгеновский анализ. Применение этого метода суще-

ственно затруднено, однако, тем фактом, что до сих пор еще не получены достаточно большие монокристаллы синтетических цеолитов, а обработка рентгенограмм порошков чрезвычайно сложна. Кроме того, при относительно малом содержании введенных катионов, когда они еще не образуют подрешетку, этот метод перестает давать надежные результаты. Рентгеноскопически трудно также изучать явления адсорбции и десорбции различных молекул на катионсодержащих формах цеолитов. Все это вместе взятое ограничивает применение рентгеноструктурного анализа к изучению распределения катионов в цеолитах.

Метод ИК-спектроскопии используется, главным образом, для изучения природы кислых центров и состояния поверхностных гидроксильных групп цеолитов. Его применение для определения мест локализации катионов основано на возмущении колебательных спектров, адсорбированных молекул, например CO , при взаимодействии с катионами²¹. При этом удается делать выводы о доступности для адсорбирующихся молекул катионов, находящихся в тех или иных положениях.

В случае, если цеолит содержит ионы переходных металлов, которые обычно обладают парамагнетизмом, а также активны в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, очень перспективным представляется одновременное применение методов ЭПР и отражательной спектроскопии. Спектры ЭПР и оптические спектры ионов переходных металлов чрезвычайно чувствительны к симметрии ближайшего окружения. Это позволяет судить о локализации ионов в различных положениях кристаллической структуры, которые, как уже было сказано выше, отличаются характером ближайшего окружения.

Методы ЭПР и оптической спектроскопии в известном смысле дополняют друг друга, так как оптическим методом легко определить величины расщепления электронных уровней ионов внешним кристаллическим полем, от которых зависят также и параметры спектров ЭПР. Следует, однако, подчеркнуть, что применение метода ЭПР дает наиболее глубокую информацию лишь в магнитноразбавленных образцах, содержащих небольшие количества парамагнитных ионов. Оптические же спектры образцов с низким содержанием ионов переходных металлов часто обладают слишком слабой интенсивностью из-за малых величин экстинкции ионов переходных металлов. Поэтому одновременные измерения спектров ЭПР и оптических спектров удаются далеко не для всех систем.

Интерпретация оптических и ЭПР спектров ионов переходных металлов требует знания энергетических уровней ионов и соответствующих им волновых функций электронов в кристаллических полях различной симметрии. Для качественной интерпретации возникающих в ЭПР и оптике эффектов и проведения полуколичественных оценок обычно пользуются теорией кристаллического поля, возможности и методы которой подробно освещены в литературе (см., например,^{22, 23}).

В большинстве работ, как правило, рассматриваются, однако, задачи о малых искажениях октаэдрических и тетраэдрических кристаллических полей, решение которых основано на применении теории возмущений. Случай больших искажений, например удаление из координационной сферы целого лиганда, обычно не рассматривался. Поэтому прежде чем переходить к обзору имеющихся литературных данных, мы изложим здесь кратко некоторые результаты проведенных нами расчетов энергетических электронных уровней и констант спин-гамма-тонкионов для ионов, обладающих $(3d)^n$ -электронной оболочкой в электрических кристаллических полях низкой симметрии. Эти расчеты позволяют не только более надежно интерпретировать спектры ЭПР и оптические спектры

катионов переходных металлов в цеолитах, но применимы также и для интерпретации соответствующих данных для окисных катализаторов, на поверхности которых координация ионов может отличаться от обычной²⁴. Эти расчеты представляют и самостоятельный интерес для понимания структуры «нетипичных» комплексов переходных металлов с довольно сложными по структуре лигандами. В качестве примера можно привести изученный в работе²⁵ комплекс двухвалентной меди $[\text{Cu}(\text{tren})\text{OH}]^+$, где реализуется кристаллическое поле с симметрией C_3 , в то время как обычными для меди являются слабо искаженные октаэдрические и тетраэдрические окружения.

II. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯХ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ

Тема данного обзора не позволяет привести здесь подробно методику и полностью результаты проделанных нами качественных оценок положения энергетических уровней и соответствующих констант спин-гамильтонианов ионов с электронной конфигурацией $(3d)^n$ в кристаллических полях с низкой симметрией. Однако для того, чтобы облегчить обсуждение экспериментальных данных, полученных методами ЭПР и опти-

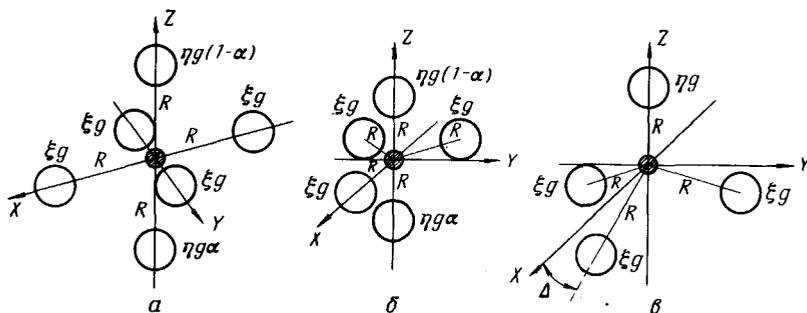


Рис. 3. Модели комплексов с симметрией C_{4v} (а), C_{3v} пирам. (б) и C_{3v} тетр. (в). ξg — эффективный заряд лиганда, находящегося в плоскости; $\eta g(1-\alpha)$ и $\eta g\alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 1$) — эффективный заряд лигандов, расположенных на оси Z

ческой спектроскопии для цеолитов, содержащих катионы металлов первого переходного ряда, необходимо кратко рассмотреть следующие случаи искажений кристаллических полей, которые, как уже говорилось выше, могут реализоваться в цеолитах:

1. Тетрагональные искажения кристаллического поля с симметрией O_h (правильный октаэдр), включающие непрерывный переход к симметрии плоского квадрата (постепенное удаление двух лигандов, расположенных на одной из осей четвертого порядка), а также к осевой симметрии (постепенное удаление 4 лигандов, находящихся в плоскости, перпендикулярной оси 4-го порядка) (рис. 3, а).

2. Искажения тригональной бипирамиды, аналогичные приведенным в пункте 1 (рис. 3, б).

3. Искажения тетраэдра типа C_{3v} , включающие непрерывный переход от конфигурации плоского треугольника к сжатому по тригональной оси тетраэдру (см. рис. 3, в).

Указанные искажения кристаллических полей моделируются изменениями зарядов лигандов, расположенных на оси z [$\eta g(1-\alpha)$ и $\eta g\alpha$]

или в плоскости $xy[\xi q]$, а также изменением угла Δ между направлением M — плоскостной лиганд и плоскостью xy (см. рис. 3). Расстояния между ионом и всеми лигандами во всех случаях считаются при этом одинаковыми и равными R .

Здесь будут рассмотрены только случаи сильного и слабого кристаллических полей, так как приближение среднего поля требует машинного счета и проводится, в основном, только для конкретных ионов в полях определенной симметрии.

Слабыми кристаллическими полями считаются поля, обуславливающие расщепление основного терма на величины меньшие, чем расстояния до ближайшего возбужденного терма, но большие, чем константа спин-орбитального взаимодействия λ для соответствующих ионов.

В табл. 2 и 3 представлены угловые части электронных волновых функций и выражения для соответствующих им собственных значений энергий для случаев сильных и слабых полей соответственно (расчет проводился с помощью теории кристаллического поля^{22, 23}). Смысл параметров ξ , η и $\sin^2 \Delta$ определен нами выше (см. рис. 3); величины F_2 и F_4 являются кулоновскими интегралами взаимодействия электрона, локализованного на центральном ионе комплекса, со сферическими гармониками кристаллического поля второго и четвертого порядка соответственно (подробнее см.²³).

На рис. 4 и 5 изображены энергетические электронные уровни ионов в указанных выше полях. Эти графики построены для $F_4/F_2=0,15$, (при этом значении реализуются практически все возможные пересечения возникающих электронных уровней). Используя табл. 2 и 3 легко построить соответствующие графики и для других величин отношения F_4/F_2 .

Случай электронной конфигурации $(3d)^n$ ($n=2, 3, \dots, 9$) в сильном кристаллическом поле получается путем последовательного заселения с учетом принципа Паули, полученных нами для одного $3d$ -электрона состояний (табл. 2, рис. 4).

Термы ионов переходных металлов в свободном состоянии подчиняются правилу Гунда и поэтому исходными термами, к которым применялась теория кристаллического поля в случае слабого поля, являются следующие высокоспиновые состояния:

Конфигурация	Основной терм	Спин	Момент	Ион
d^1, d^9	2D	$1/2$	2	$Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{6+}$
d^4, d^6	5D	2	2	$Cr^{2+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Mn^{3+}$
d^3, d^7	4F	$3/2$	3	Cr^{3+}, Co^{2+}, V^{2+}
d^2, d^8	3F	1	3	$Cr^{4+}, Ni^{2+}, Co^{+}, V^{3+}$
d^5	6S	$5/2$	0	Mn^{2+}, Fe^{3+}

Так как характер расщеплений высокоспиновых термов, возникающих в слабых кристаллических полях из электронных конфигураций $(3d)^6$ и $(3d)^4$ аналогичен расщеплениям в сильных кристаллических полях электронных конфигураций $(3d)^1$ и $(3d)^9$ соответственно, то при их рассмотрении можно пользоваться результатами, приведенными в табл. 2 и на рис. 4^{22, 23}.

Мы не проводим здесь анализа поведения высокоспиновых термов 6S , возникающих в слабых кристаллических полях из электронных конфигураций $(3d)^5$. Оптические спектры таких ионов слабо чувствительны к изменениям симметрии внешнего поля и обладают чрезвычайно малой интенсивностью (переходы запрещены по спину). Из-за отсутствия орбитального момента g -фактор спектров ЭПР в этом случае близок к

ТАБЛИЦА 2

Угловые части волновых функций и соответствующие им собственные значения энергии одного $3d$ -электрона в электрических кристаллических полях симметрией C_{4v} , C_{3v} пирам. и C_{3v} тетр.

C_{4v}			C_{3v} пирам.			C_{3v} тетр.		
пред- став- ление	Ψ	E	пред- став- ление	Ψ	E	пред- став- ление	Ψ	E
A_1	Y_2^0	$2a_2 + 2a_4$	A_1	Y_2^0	$2a_2 + 2a_4$	A_1	Y_2^0	$2a_2 + 2a_4$
B_1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_2^2 + Y_2^{-2} \right)$	$-2a_2 + \frac{1}{3} a_4 + b$	E^-	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_2^1 \pm Y_2^{-1} \right)$	$a_2 - \frac{4}{3} a_4$	E^-	$\beta Y_2^2 + \alpha Y_2^{-1}$ $\beta Y_2^{-2} - \alpha Y_2^1$	$-\frac{a_2 + a_4}{2} - \sqrt{h}$
B_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_2^2 - Y_2^{-2} \right)$	$-2a_2 + \frac{1}{3} a_4 - b$	E^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_2^2 \pm Y_2^{-2} \right)$	$-2a_2 + \frac{1}{3} a_4$	E^+	$\alpha Y_2^2 - \beta Y_2^{-1}$ $\alpha Y_2^{-2} + \beta Y_2^1$	$-\frac{a_2 + a_4}{2} + \sqrt{h}$
E	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_2^1 \pm Y_2^{-1} \right)$	$a_2 - \frac{4}{3} a_4$						
		$a_2 = \frac{1}{7} F_2 (-2\xi + \eta); \quad b = \frac{5}{6} F_4 \xi;$ $a_4 = \frac{1}{7} F_4 \left(\frac{3}{2} \xi + \eta \right).$			$a_2 = \frac{1}{7} F_2 \left(-\frac{3}{2} \xi + \eta \right);$ $a_4 = \frac{1}{7} F_4 \left(\frac{9}{8} \xi + \eta \right).$			$a_2 = \frac{1}{7} F_2 \left[\left(-\frac{3}{2} + \frac{9}{2} \sin^2 \Delta \right) \xi + \eta \right];$ $a_4 = \frac{1}{7} F_4 \left[(35 \sin^4 \Delta - 30 \sin^2 \Delta + 3) \frac{3}{8} \xi + \eta \right];$ $h = \left(\frac{a_2 + a_4}{2} \right)^2 + c^2 + 2a_2^2 + \frac{4}{9} a_4^2 - 3a_2 a_4;$ $c^2 = \frac{25}{16} \sin^2 \Delta \cdot \cos^6 \Delta \cdot F_4^2 \xi^2.$

* В табл. 2 и 3 величины F_2 и F_4 считаются положительными. Знак произведения ед. заряда электрона на единичный заряд лиганда учтен в этих таблицах, а величина этого произведения внесена в F_2 и F_4 .

Угловые части волновых функций и соответствующие им собственные значения энергии ионов с электронной конфигурацией d^2 и d^7 в слабых кристаллических полях с симметрией C_{4v} , C_{3v} пирам. и C_{3v} тетр.

C_{4v}			C_{3v} пирам.			C_{3v} тетр.		
пред- став- ление	Ψ	E	пред- став- ление	Ψ	E	пред- став- ление	Ψ	E
A_1	Y_3^0	$\frac{4}{5}a_2 - 2a_4$	A_1^-	Y_3^0	$\frac{4}{5}a_2 - 2a_4$	A_1^-	$\alpha'Y_3^0 + \beta' \frac{(Y_3^3 - Y_3^{-3})}{\sqrt{2}}$	$-\left[\frac{1}{10}a_2 + \frac{3}{2}a_4 + \sqrt{g}\right]$
B_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 - Y_3^{-2})$	$\frac{7}{3}a_4 - b$	A_1^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^3 - Y_3^{-3})$	$-a_2 - a_4$	A_1^+	$\beta'Y_3^0 - \alpha' \frac{(Y_3^3 - Y_3^{-3})}{\sqrt{2}}$	$-\left[\frac{1}{10}a_2 + \frac{3}{2}a_4 - \sqrt{g}\right]$
B_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 + Y_3^{-2})$	$\frac{7}{3}a_4 + b$	A_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^3 + Y_3^{-3})$	$-a_2 - a_4$	A_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^3 + Y_3^{-3})$	$-a_2 - a_4$
E^-	$\alpha(Y_3^{-3} \pm Y_3^3) + \beta(Y_3^1 \pm Y_3^{-1})$	$-\frac{1}{5}a_2 - \frac{2}{3}a_4 - \sqrt{h}$	E^-	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^1 \pm Y_3^{-1})$	$\frac{3}{5}a_2 - \frac{1}{3}a_4$	E^-	$\alpha Y_3^{-2} - \beta Y_3^1$ $\alpha Y_3^2 + \beta Y_3^{-1}$	$\frac{3}{10}a_2 + a_4 - \sqrt{h}$
E^+	$\beta(Y_3^{-3} \pm Y_3^3) - \alpha(Y_3^1 \pm Y_3^{-1})$	$-\frac{1}{5}a_2 - \frac{2}{3}a_4 + \sqrt{h}$	E^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 \pm Y_3^{-2})$	$\frac{7}{3}a_4$	E^+	$\beta Y_3^{-2} + \alpha Y_3^1$ $\beta Y_3^2 - \alpha Y_3^{-1}$	$\frac{3}{10}a_2 + a_4 + \sqrt{h}$
$a_2 = \frac{1}{7}F_2(-2\xi + \eta);$ $a_4 = \frac{1}{7}F_4\left(\frac{3}{2}\xi + \eta\right); \quad b = \frac{5}{6}F_4\xi$ $h = \left(\frac{1}{5}a_2 + \frac{2}{3}a_4\right)^2 + \frac{3}{5}b^2 - (a_2 + a_4) \times$ $\times \left(-\frac{2}{5}a_2 + \frac{1}{3}a_4\right).$			$a_2 = \frac{1}{7}F_2\left(-\frac{3}{2}\xi + \eta\right);$ $a_4 = \frac{1}{7}F_4\left(\frac{9}{8}\xi + \eta\right).$			$a_2, a_4 - \text{см. табл. 2.}$ $g = \left(\frac{1}{10}a_2 + \frac{3}{2}a_4\right)^2 + c_{A_1}^2 - \left(-\frac{4}{5}a_2 + 2a_4\right)(a_2 + a_4);$ $h = \left(\frac{3}{10}a_2 + a_4\right)^2 + c_E^2 + \frac{3}{7}a_4\left(-\frac{3}{5}a_2 + \frac{1}{3}a_4\right);$ $c_{A_1}^2 = \frac{90}{112}F_{45}^2 \sin^2 \Delta \cos^6 \Delta; \quad c_E^2 = \frac{10}{16}F_{45}^2 \sin^2 \Delta \times \cos^6 \Delta.$		

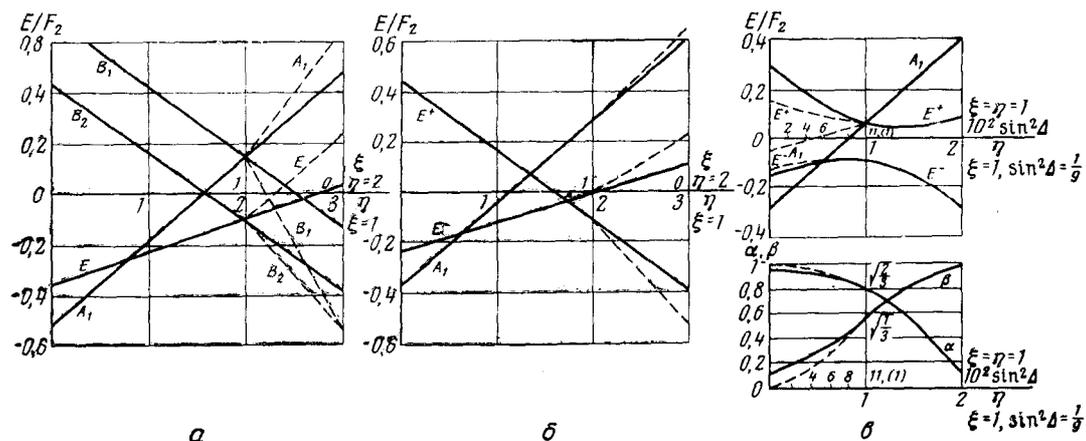


Рис. 4. Энергетические уровни одного $3d$ -электрона в кристаллических полях с симметрией C_{4v} (а), C_{3v} пирам. (б) и C_{3v} тетра. (в) в единицах F_2 ($F_4/F_2=0,15$). На рис. а — дополнительно приведены графики изменения коэффициентов в волновых функциях. Сплошные кривые относятся к случаю изменения параметра η при постоянном $\xi=1$ (а, б) или $\xi=1, \Delta=\Delta_{\text{тетр.}}$; пунктирные кривые относятся к случаю изменения параметра ξ при постоянном $\eta=2$ (а, б) или случаю изменения параметра $\sin^2\Delta$ при постоянных $\xi=\eta=1$ (в)

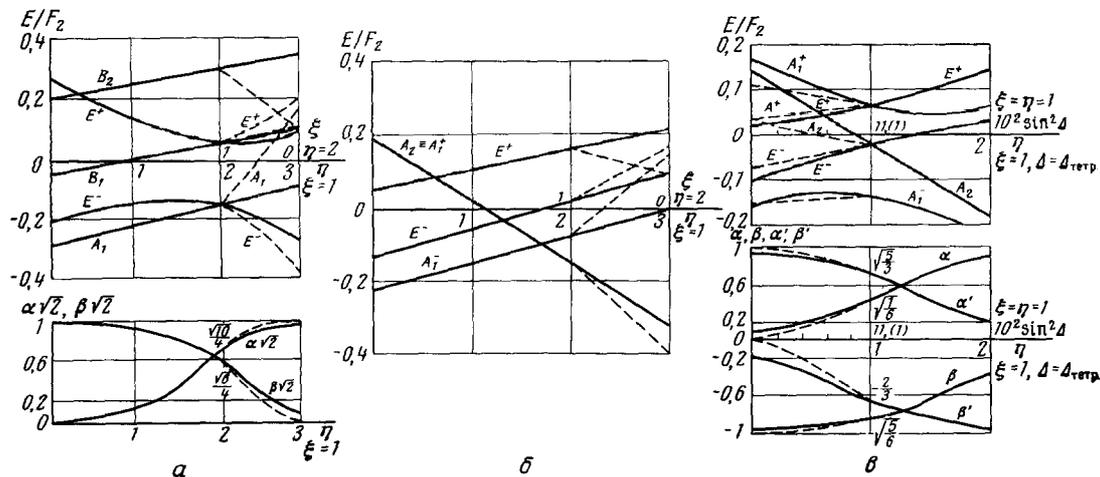


Рис. 5. Расщепление высокоспиновых F -термов, возникающих из электронных конфигураций d^2 и d^7 , в единицах F_2 ($F_4/F_2=0,15$) в слабых кристаллических полях с симметрией C_{4v} (а), C_{3v} пирам. (б) и C_{3v} тетра. (в). На рис. а и в дополнительно приведены графики изменения коэффициентов волновых функций. (Относительно сплошных и пунктирных кривых см. подпись к рис. 4)

ТАБЛИЦА 4

Выражения для констант спин-гамильтонианов ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в различных кристаллических полях

Ион	n	Симметрия крист. поля	g_{\parallel}	g_{\perp}	D	Примечание
Cu^{2+}	9	C_{4v} , вытянутый октаэдр ($\xi = 1; \eta < 2$)	$2 + \frac{8\lambda}{\Delta_{B_1B_2}}$	$2 + \frac{2\lambda}{\Delta_{B_1E}}$	—	$\lambda > 0; \Delta_{ij} > 0$
		C_{4v} , сжатый октаэдр ($\xi < 1, \eta = 2$) ($\xi = 1, \eta > 2$)	2	$2 + \frac{6\lambda}{\Delta_{A_1E}}$	—	$\lambda > 0; \Delta_{ij} > 0$
		C_{3v} , сжатая бипирамида ($\xi = 1; \eta > 1,4$) ($\xi = 0 \div 1; \eta = 1$)	2	$2 + \frac{6\lambda}{\Delta_{A_1E^-}}$	—	$\lambda > 0; \Delta_{ij} > 0$
		C_{3v} , сжатый тетраэдр ($\eta > 1; \sin^2\Delta = 1/9$)	2	$*2 + 6\lambda$	$(\alpha^2/\Delta_{A_1E^-} + \beta^2/\Delta_{A_1E^+})$	$\lambda > 0; \Delta_{ij} > 0$
		Сжатый тетраэдр C_{3v}	$**g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$		$D < 0$	осн. спинов. состояние $\pm 3/2$
Co^{2+}	7	Правильный тетраэдр d	$2 - \frac{8\lambda}{\Delta_{A_1^-A_2}}$	$2 - \frac{8\lambda}{\Delta_{A_1^-A_2}}$	$D = 0$	$\lambda < 0; \Delta_{ij} > 0$
		Вытянутый тетраэдр C_{3v}	$**2 < g_{\parallel} < g_{\perp}$		$D > 0$	осн. спинов. состояние $\pm 1/2$
		Тригональная пирамида C_{3v}	2	$2 - 12\lambda/\Delta_{A_1E^-}$	$D = \frac{6\lambda^2}{\Delta_{A_1E^-}}$	осн. спинов. состояние $\pm 1/2$
		Плоский треугольник D_{3h}	2	$2 - \frac{12\lambda}{\Delta_{A_1E_2^-}}$	$D = \frac{6\lambda^2}{\Delta_{A_1E^-}}$	осн. спинов. состоян. $\pm 1/2$ $\lambda > 0; \Delta_{ij} > 0$

* Коэффициенты α и β графически представлены на рис. 4 в;

** Вследствие громоздкости выражений приведены только результаты их анализа.

ТАБЛИЦА 5

Результаты изучения цеолитов типа Y, содержащих ионы Mn^{2+} , полученные различными авторами

Исходный	Частично дегидратированный	Полностью дегидратирован	Ссылки на литературу
Константа СТС А	96 э	99 э 87 э 87 э	99 э
Интерпретация	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ большая полость SIII	SII, SI? ($\text{Mn} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) ²⁺ не интерпретирован	SII, SI? 42-44
Константа СТС А	97 э	95 э, 76 э	95 э
Интерпретация	$(\text{Mn} \cdot n \text{H}_2\text{O})^{2+}$	SII, SI' [MnOH] ⁺ SII' ?	SI', SII, SII' ? 33, 10, 41

g -фактору свободного электрона a , постоянные сверхтонкого взаимодействия мало чувствительны к симметрии окружения.

В табл. 4 приведены нужные нам в дальнейшем выражения для констант спин-гамильтонианов ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в различных кристаллических полях, полученные с помощью табл. 2 и 3 по методике, описанной Абрагамом и Прайсом²⁶. Эти выражения включают в себя константы спин-орбитального взаимодействия соответствующего иона (λ) и расщепления его электронных уровней i и j в кристаллическом поле (Δ_{ij}).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

Ниже будут рассмотрены результаты изучения цеолитов, содержащих катионы металлов первого переходного ряда с зарядом не выше трех, поскольку до настоящего времени не синтезированы цеолиты, в которых заряд алюмосиликатной решетки компенсировался каким-либо катионом в более высоком валентном состоянии. Их обсуждение удобно провести в порядке возрастания атомного номера элемента, входящего в состав цеолита.

Скандий. Электронная конфигурация основного состояния атома скандия $[A] (3d)^1(4s)^2$, где $[A]$ обозначает электронную структуру атома аргона. Двухзарядный Sc^{2+} , обладая электронной конфигурацией $[A] (3d)^1$ в принципе может наблюдаться методами ЭПР и оптической спектроскопии, однако в литературе нет никаких сообщений относительно цеолитов, содержащих ионы двухвалентного скандия. Цеолит типа Y, содержащий ионы трехвалентного скандия, обладающего электронной конфигурацией $[A]$, был исследован в²⁷ в реакции крекинга кумола. В этой же работе рентгенографически показано, что при больших степенях обмена ионов Na^+ на ионы Sc^{3+} происходит разрушение каркаса цеолитной решетки.

Титан. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома титана $[A] (3d)^2(4s)^2$. Нам не известны работы, в которых было бы проведено изучение цеолитов, содержащих ионы Ti^{2+} или Ti^{3+} . По-видимому, это связано с трудностью приготовления таких форм цеолитов.

Ванадий. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома ванадия $[A] (3d)^3(4s)^2$. В цеолит ванадий вводили только в виде двухзарядного катиона ванадила $[\text{VO}]^{2+}$. В работе²⁸ сообщается, что спектр ЭПР такого цеолита практически совпадает с известным спектром ЭПР ванадила в растворах. Других сведений относительно поведения ванадила в цеолите в литературе нет. Хорошо известно, что в ионе ванадила существует сильное внутреннее кристаллическое поле, которое и определяет, в основном, его оптические и парамагнитные свойства. Параметры спектров ванадила очень слабо зависят от координации катиона, поэтому трудно ожидать, что с помощью методов ЭПР и оптической спектроскопии удастся достаточно подробно изучить поведение ванадила в цеолитах. Это утверждение не является, однако, бесспорным.

Не приготовлены и не исследованы цеолиты, содержащие ионы ванадия в других валентных состояниях. Очень интересным могло бы оказаться исследование оптическими методами цеолитов, содержащих катионы V^{3+} .

Хром. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома хрома $[A] (3d)^5(4s)^1$. В настоящее время приготовлены только цеолиты, содержащие ионы трехвалентного хрома.

Рассмотрим какие эффекты можно ожидать в оптических спектрах цеолитов, содержащих ионы Cr^{3+} .

Спектр октаэдрического комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ объяснен подробно в работе²⁹. Диаграмма расщепления уровней 4F -терма основного состояния свободного иона Cr^{3+} в полях с симметрией C_{4v} (искаженный по оси 4-го порядка октаэдр) приведена на рис. 5, а (знак оси ординат надо заменить на противоположный). В оптических спектрах водных растворов солей трехвалентного хрома наблюдаются два оптических перехода внутри терма ${}^4F({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1; {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$. На рис. 5, а видно, что в случае кристаллического поля, соответствующего вытянутому по оси 4-го порядка октаэдру (случай $\eta < 2; \xi = 1$) полосы поглощения в оптическом спектре должны расщепляться каждая на две, причем переходы $B_2 \rightarrow B_1$ и $B_2 \rightarrow A_1$ должны остаться приблизительно на прежних местах, а переходы $B_2 \rightarrow E^-$ и $B_2 \rightarrow E^+$ смещаются в красную область спектра. При достаточно больших ширинах полос поглощения этот эффект приведет к уширению наблюдаемых максимумов и смещению их центра тяжести в сторону больших длин волн. К такому же сдвигу полос, но не к их уширению, приводит ослабление силы кристаллического поля при сохранении его октаэдрической симметрии.

Сжатие окружающего ион октаэдра по оси 4-го порядка, очевидно, должно приводить к сдвигу полос поглощения иона Cr^{3+} в синюю область спектра и их уширению.

Оптические спектры отражения в диффузно-рассеянном свете цеолитов А, Х и Y, содержащих ионы трехвалентного хрома были изучены нами совместно с Миначевым и др. в работе³⁰. Поскольку после катионного обмена они состояли для всех цеолитов из трех максимумов поглощения при 285, 425 и 625 нм, совпадающих по положению со спектрами водных растворов Cr^{3+} , был сделан вывод о том, что ионы хрома входят в структуру цеолитов в виде гексааквакомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. После термовакuumной обработки при 200—250° образцы теряли основную массу адсорбированной воды, а полосы поглощения в оптическом спектре уширились и сдвигались в красную область. Этот эффект был объяснен тем, что в результате удаления воды из второй координационной сферы иона хрома ослаблялась сила кристаллического поля. На основании обсуждения, проведенного нами выше, можно утверждать, что к такому же результату должна приводить также и замена одного водного лиганда в первой координационной сфере иона Cr^{3+} на более слабый лиганд, например кислород решетки цеолита. По-видимому, в данном случае имеют место оба предложенные механизма уширения и сдвига полос поглощения.

Оказалось также, что для цеолита типа А и Х описанные изменения оптического спектра являются необратимыми, так как регидратация образцов при комнатной температуре не восстанавливала исходный спектр гексааквакомплекса. Это объясняется началом разрушения кристаллической структуры цеолита CrNaX и CrNaA при термовакuumной обработке выше 200°, что было независимо установлено методами дифференциального термического и термоволюметрического анализов. Напротив, для цеолита CrNaY , устойчивого вплоть до 700°, после адсорбции воды при комнатной температуре спектр отражения практически полностью совпадал со спектрами исходными образцов, снятыми после катионного обмена.

После термовакuumной обработки при 400° оптический спектр цеолита CrNaY изменялся коренным образом, образец становился серым и поглощал почти во всей видимой области спектра, это, очевидно, свидетельствует о полном разрушении гидратной оболочки ионов Cr^{3+} . Не-

смотря на то, что по данным дифференциального термического и термо-волюметрического анализов кристаллическая структура цеолитов при этом сохранялась, изменение спектра было необратимым по отношению к адсорбции воды. Это объясняли тем, что дегидратированные ионы Cr^{3+} проникают при высокой температуре внутрь содалитовых ячеек, где попадают в кристаллическое поле с низкой симметрией (вероятно места $S I'$). Размеры таких полостей недостаточны для того, чтобы вместить гексааквакомплексы хрома, поэтому хотя после адсорбции воды оптические спектры изменялись, они не приобретали вида, характерного для исходных образцов. Эта интерпретация, совпадающая с результатами работы ³¹, где методом рентгеноструктурного анализа было показано, что катионы трехвалентного лантана при дегидратации проникают в малые полости цеолита LaNaY , была подтверждена данными по адсорбции этилового спирта и диэтилового эфира.

Цицшвили и Урушадзе предприняли попытку исследовать методом ЭПР магнитоконцентрированный цеолит CrNaA ³². Они получали спектры ЭПР гидратированных и откачанных при комнатной температуре образцов, представлявшие собой одиночную широкую (до 500 э) линию с g -фактором, близким к двум, которые были приписаны октаэдрическим гексааквакомплексам $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. После дегидратации при комнатной температуре ширина этих линий несколько возрастала.

Образцы хромсодержащих цеолитов дегидратированные при более высоких температурах до настоящего времени методом ЭПР не изучались, по-видимому, потому, что термически стабильные цеолиты CrNaY , в которых обычно содержится примесное железо, дают широкий интенсивный сигнал ЭПР ³³, что может затруднить изучение спектров других парамагнитных ионов, также дающих широкие сигналы*.

Прежде чем переходить к результатам ЭПР измерений, рассмотрим эффекты, которые могут возникнуть в ЭПР спектрах ионов Cr^{3+} , локализованных в местах $S I'$. Как уже говорилось выше, в этом случае вокруг иона реализуется кристаллическое поле с симметрией искаженного по тригональной оси тетраэдра. Из рис. 5, в видно, что в вытянутом по тригональной оси тетраэдре основное состояние иона Cr^{3+} невырождено по орбите и при достаточно низких температурах в этом случае может наблюдаться сигнал ЭПР. Ситуация, подобная рассмотренной, наблюдалась для иона Cr^{3+} в работе ³⁴. В сжатом по тригональной оси тетраэдре основное состояние иона Cr^{3+} двукратно вырождено по орбите, и спин-орбитальное взаимодействие λLS расщепляет его на четыре дублета, которые описываются следующими волновыми функциями, включающими спиновые переменные:

E (энергия)	Ψ
$9/4 \lambda$	$\Psi_1 \chi(-3/2); \Psi_2 \chi(3/2);$
$3/4 \lambda$	$\Psi_1 \chi(-1/2); \Psi_2 \chi(1/2);$
$-3/4 \lambda$	$\Psi_1 \chi(1/2); \Psi_2 \chi(-1/2);$
$-9/4 \lambda$	$\Psi_1 \chi(3/2); \Psi_2 \chi(-3/2);$

$$\Psi_1 = -\sqrt{\frac{5}{6}} Y_3^{-2} + \sqrt{\frac{1}{6}} Y_3^1; \quad \Psi_2 = -\sqrt{\frac{5}{6}} Y_3^2 - \sqrt{\frac{1}{6}} Y_3^{-1};$$

где: $\chi(m)$ — волновая спиновая функция для спина $S=3/2$ с проекцией на ось z , равной m .

* Для изучения методом ЭПР нам был любезно представлен сотрудниками лаборатории № 20 ИОХ АН СССР (зав. лаб. Х. М. Миначев) образец цеолита CrNaY (27% обмена Na^+ на Cr^{3+}), натриевая форма которого не давала сигнала ЭПР.

Нетрудно показать, что ни на одном из этих дублетов ЭПР наблюдаться не может.

Как показал эксперимент³⁵, спектры ЭПР образцов SrNaY , измеренные при температурах 4,2; 77 и 300°K , по мере увеличения температуры дегидратации постепенно уменьшаются по интенсивности и практически не наблюдаются после термовакуумной обработки при температурах выше 450° . Такое изменение в спектрах ЭПР образцов SrNaY при дегидратации подтверждает заключение, сделанное нами в работе³⁰ о том, что ионы Sr^{3+} проникают при этом в малые полости и локализируются там в местах SI' . Можно полагать, что в координационной сфере иона Sr^{3+} при этом сохраняется одна молекула воды или ее фрагменты O^{2-} или OH^- , что обуславливает эффективное сжатие тетраэдра по тригональной оси. Это также согласуется с заключениями, сделанными в работе³¹, где предполагается образование катионных пар типа: $\text{M}_{SI}^{3+} \dots \text{O}^{2-} \dots \text{M}_{SI}^{3+}$.

В работе³⁰ обнаружено также влияние на механизм катионного обмена кристаллической структуры цеолитов. На основании сопоставления количества введенного в одинаковых условиях в различные типы цеолитов хрома с количеством способных к обмену ионов натрия был сделан вывод о том, что в цеолите типа А обмен происходит только в поверхностных областях микрокристалликов (следует отметить, что размер гексааквакомплексов больше диаметра входных окон в поры структуры этого цеолита). В цеолитах типа Х обмен также происходил не полностью, на основании чего было предположено, что в этом случае имеет место эффект частичной блокировки входных окон в большие полости цеолита гексааквакомплексами, находящимися в положении $SIII$. В цеолитах типа Y такая блокировка не происходит, по-видимому, потому, что в местах $SIII$ находится лишь небольшая часть способных к обмену ионов Na^+ (см. табл. 1).

Марганец. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома марганца $[A] (3d)^5 (4s)^2$. В цеолиты катионным обменом вводились только ионы Mn^{2+} . Оптические спектры двухвалентного марганца обладают очень малой интенсивностью, так как переходы запрещены по спине. Этим, возможно, объясняется отсутствие работ по изучению структуры марганцевых цеолитов, выполненных оптическими методами.

Работ, выполненных с применением метода ЭПР, напротив, сравнительно много. Это, по-видимому, связано с тем, что в слабых кристаллических полях 6S -терм иона Mn^{2+} не имеет близлежащих возбужденных состояний, и поэтому сигналы ЭПР наблюдаются в широком интервале температур при любой симметрии кристаллического поля. Интерпретация экспериментальных результатов проводится, обычно, с использованием теоретических представлений, детально развитых Блини³⁶ и Блини и Рабинсом^{37, 38}. Для поликристаллических образцов интерпретация спектров связана, однако, со значительными трудностями. Несмотря на то, что спектры ЭПР ионов Mn^{2+} имеют тонкую структуру даже в слабо искаженных октаэдрических и тетраэдрических кристаллических полях, в порошках вследствие сильной угловой зависимости линий, отвечающих остальным переходам тонкой структуры, обычно наблюдается лишь переход $\mp 1/2$. При малых значениях D ($D/g\beta H \ll 1$), что типично для иона Mn^{2+} , положение линий, отвечающих этому переходу, мало чувствительно к симметрии кристаллического поля и при изменении характера окружения иона, благодаря вкладам второго порядка малости, меняются лишь форма и ширина отдельных компонент сверхтонкой структуры спектра. Параметры же сверхтонкой структуры спектра, легко наблюдающейся для иона Mn^{2+} , определяются в основном, степенью ковалентности свя-

зей центрального иона с лигандами и в меньшей степени симметрией его окружения.

Первую попытку исследовать цеолиты типа X и Y, содержащие ионы Mn^{2+} , методом ЭПР сделали Урсу и Никула в 1964 г.³⁹ Эти авторы наблюдали изменение степени разрешенности СТС спектров ЭПР, измеренных на частоте 9 300 Мгц, при дегидратации цеолита при повышенных температурах. Этот эффект был объяснен происходящими при удалении молекул воды изменениями симметрии кристаллического поля. Конкретных моделей локализации ионов в структуре цеолита предложено, однако, не было.

Следующим циклом исследований, также выполненным методом ЭПР на частоте 9 300 Мгц, явились работы Бэрри и Лэя^{33, 40, 41}. Эти авторы изучали цеолиты типа X и Y, содержащие ионы марганца в комбинации с диамагнитными ионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и La^{3+} . Используя ионы Mn^{2+} в качестве «парамагнитного зонда» авторы попытались объяснить также некоторые закономерности катионного распределения в цеолитах и других катионов, не обладающих парамагнетизмом.

Наблюдавшиеся на опыте достаточно сложные плохо разрешенные спектры, менявшиеся при различных обработках, были приписаны ионам Mn^{2+} , в различных состояниях, обладающими индивидуальными спектрами со следующими параметрами:

$$\begin{aligned} A: g=2,000; A=97\pm 3,5 \text{ э}; \\ I: g=2,001; A=95\pm 1,5 \text{ э}; D=54\pm 18 \text{ э}; \\ II: g=2,001; A=95\pm 1,5 \text{ э}; D=131\pm 3,5 \text{ э (иногда } D=100 \text{ э)}; \\ (i): g=1,996; A=76,5\pm 2 \text{ э}; D=65\pm 35 \text{ э} \\ (ii): g=1,995; A=88,5\pm 3 \text{ э}; D<130 \text{ э}. \end{aligned}$$

Они были приписаны авторами ионам марганца в следующих состояниях:

A — гидратированным ионам $(Mn \cdot nH_2O)^{2+}$; I — ионам Mn^{2+} , локализованным в местах SI; II — ионам Mn^{2+} , локализованным в местах SI', SII' или SII; (i), (ii) — ионам Mn^{2+} , локализованным в местах SI', связанным сильной ковалентной связью с гидроксидом OH^- или O^{2-} соответственно.

Следует отметить, однако, что за исключением гидратированного образца ни один из спектров не наблюдался в чистом виде, а их отнесение к ионам марганца, занимающим различные положения в решетке цеолита, также едва ли достаточно обосновано, так как не было подкреплено сколь-нибудь серьезными аргументами, основанными на структуре парамагнитных центров. Действительно, полученные в этой работе величины D изменяются в пределах от $0,50 \cdot 10^{-2}$ до $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, что типично для слабо искаженных кубических полей, и поэтому едва ли могут быть использованы в качестве аргумента в пользу той или иной модели стабилизации иона Mn^{2+} . Величины же постоянных СТС также изменялись мало, за исключением спектра (i), приписанного тетраэдрическим ионам Mn^{2+} , содержащим в координационной сфере гидроксильную группу. Наконец, интерпретация Бэрри и Лэя не была подтверждена в более поздних работах Тихомировой с сотр., выполненных в частоте 35 000 Мгц.

Исходя из того, что спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллических полях с относительно низкой симметрией чрезвычайно усложнен эффектами второго порядка, что проявляется в смазывании компонент сверхтонкой структуры и появлении запрещенных по ядерному спину переходов, эти авторы предлагают проводить измерения на приборах с меньшей рабочей длиной волны. В сообщении⁴² они показали, что при переходе к более высоким частотам измерения ($\lambda \approx 8 \text{ мм}$, $\nu \approx 37\,500 \text{ Мгц}$), спектры

ЭПР ионов Mn^{2+} в гидратированных цеолитах $MnNaA$, $MnNaX$ и $MnNaY$ действительно существенно упрощаются и представляют собой хорошо разрешенные секстеты. В этой же работе из соотношений интенсивностей разрешенных и запрещенных переходов было проведено определение величины D , которая оказалась приблизительно равной 106 э. Более детальное изучение поведения катионов Mn^{2+} в натриевых формах цеолитов типа А, X и Y при дегидратации и адсорбции паров воды проведено в работах ^{43, 44}. Выводы этих работ базируются, однако, только на анализе изменений константы сверхтонкой структуры спектров ЭПР.

На основании того, что в исходных образцах цеолитов А, X и Y спектры ЭПР ионов Mn^{2+} почти полностью соответствуют по своим параметрам спектрам ЭПР водных растворов ($A=96$ э), авторы полагают, что в этом случае ионы Mn^{2+} находятся в цеолите в виде аквакомплексов. Дегидратация при температурах до 150° приводит к тому, что все типы цеолитов дают спектры ЭПР с константой СТ расщепления равной 87 э, которые приписаны частично дегидратированным ионам Mn^{2+} . Отмечено также, что на электронное состояние частично дегидратированных ионов Mn^{2+} не влияет величина заряда решетки цеолита, а также геометрическое строение их каркаса.

При дальнейшем повышении температуры дегидратации в цеолитах X и Y наблюдаются три типа спектров ($A=99$ э, $g=2,000$; $A=87$ э, $g=2,000$; $A=87$ э, $g=2,007$), а в цеолите типа А — два спектра ($A=87$ э, $g=2,000$; $A=73$ э, $g=2,000$). После дегидратации при 300÷400° цеолиты типа X и Y дают только один сигнал ЭПР с параметрами ($A=99$ э, $g=2,000$), а спектры цеолитов типа А меняются незначительно. Авторы отмечают, что суммарная интенсивность всех спектров для данного образца остается постоянной.

По аналогии с интерпретацией спектров ионов Mn^{2+} в шпинелях ⁴⁵ предполагается, что сигналы ЭПР в цеолите типа А с СТ расщеплением 73 э обусловлены ионами, локализованными вблизи шестичленного кислородного кольца со стороны малой полости (место SII' , см. рис. 2), внутри которой даже при высокой температуре термовакuumной обработки предполагается существование остаточной молекулы воды. В этом случае вокруг иона Mn^{2+} реализуется тетраэдрическое окружение из атомов кислорода решетки (3) и воды (1). Такая интерпретация (ион Mn^{2+} в месте SII' , а не в месте SII) подтверждается тем, что для восстановления спектра ЭПР с расщеплением 87 э. соответствующего частично гидратированному иону Mn^{2+} , требуется проводить адсорбцию паров воды при повышенной температуре ($\sim 80^\circ$).

Спектры ЭПР полностью дегидратированных цеолитов типа X и Y с СТ расщеплением 99 э авторы относят к ионам Mn^{2+} , локализованным в местах SI , где реализуется октаэдрическое кристаллическое поле. Обсуждается, однако, и другая возможность: локализация Mn^{2+} внутри малой полости цеолита, так как адсорбция паров воды и аммиака постепенно приводит к появлению спектров ЭПР, соответствующих полностью гидратированным исходным образцам.

Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} с расщеплением 87 э и g -фактором, равным 2,007, авторами не интерпретирован.

В табл. 5 сопоставлены результаты, полученные для цеолитов $MnNaY$ в работах Бэрри и Лэя, с одной стороны, и Тихомировой с сотр. — с другой. Их сопоставление показывает, что расхождения в экспериментальных данных и их интерпретации, за исключением результатов для исходных образцов, весьма значительны. Это может быть связано как с различными условиями дегидратации образцов, так и с недостаточно корректной трактовкой результатов, полученных на частоте 9300 $Mгц$,

вследствие плохой разрешенности спектров. Для окончательного устранения этих противоречий, по-видимому, требуются дополнительные измерения спектров ЭПР одновременно на обоих радиочастотах при стандартных условиях термообработки с одновременным контролем остаточной воды в цеолитах.

Из приведенного обзора работ по изучению методом ЭПР структуры синтетических цеолитов, содержащих ионы двухвалентного марганца следует, что существование в структуре цеолитов ионов Mn^{2+} в различных состояниях установлено с полной достоверностью. В силу спектроскопических особенностей этого иона интерпретация экспериментальных данных носит, однако, пока еще лишь предположительный характер.

Железо. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома железа $[Ar] (3d)^6(4s)^2$. Ионы трехвалентного железа способны давать спектры ЭПР. Однако нам не известны работы, посвященные изучению структуры цеолитов, содержащих ионы железа, методами ЭПР и оптической спектроскопии. Такие цеолиты синтезированы и интенсивно изучаются с помощью γ -резонансной спектроскопии⁴⁶⁻⁵⁰. Основные результаты работ, сформулированные Делгасом и др.⁵⁰, говорят о том, что в дегидратированном цеолите типа Y катионы Fe^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии и занимают два положения: в месте SI — недоступном и SII — доступном для адсорбированных молекул. Авторы работы⁴⁴ отмечают, что цеолиты типа X и A при введении в них ионов железа разрушаются.

Отсутствие работ, выполненных методом ЭПР, по-видимому, связано с тем, что спектры ЭПР ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в низкосимметричных окружениях достаточно сложны, и при их интерпретации требуется специальное теоретическое исследование. Не последнюю роль здесь, возможно, играет также то, что как уже говорилось выше, в натриевых формах цеолитов уже до обмена обычно имеется примесное железо, затрудняющее применение метода ЭПР к этим системам³³. Из сказанного, конечно, не следует делать вывод о том, что в будущем метод ЭПР не будет применяться для исследования цеолитов, содержащих ионы железа.

Трудности могут возникнуть также и при интерпретации оптических спектров цеолитов, содержащих ионы Fe^{3+} . Обладая электронной структурой, подобной обсужденному выше иону Mn^{2+} ион Fe^{3+} дает интенсивные полосы с переносом заряда в близкой УФ-области^(51, стр. 276), имеющие достаточно сильные «крылья» в видимой области спектра, что зачастую затрудняет наблюдение и без того слабых, запрещенных по спину $d-d$ -переходов. Очень интересными могут оказаться исследования оптическими методами цеолитов, содержащих ионы $Fe^{2+} (3d)^6$. Однако $d-d$ -переходы для высокоспинового иона Fe^{2+} лежат в близкой ИК-области — переход ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ для гексаакво-иона Fe^{2+} наблюдается при $\sim 10\,000\text{ см}^{-1}$ (51; стр. 271).

Кобальт. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома кобальта $[Ar][3d)^7(4s)^2$. В настоящее время синтезированы и изучаются только цеолиты, содержащие ионы двухвалентного кобальта.

Расщепление энергетических уровней иона двухвалентного кобальта и его магнитные свойства в слабых кристаллических полях, соответствующих искаженному октаэдру, неоднократно рассматривались в литературе (см., например,⁵²). Поэтому, мы обсудим здесь качественно оптические и магнитные свойства иона Co^{2+} лишь в слабых кристаллических полях с симметрией C_{3v} и $C_{3v}\text{ тетр.}$. В этих случаях основное состояние иона $Co^{2+} (S=3/2)$ описывается волновой функцией с угловой частью, осуществляющей неприводимое представление A_1 группы C_{3v} (см. табл. 3

и рис. 5, б, в). Поскольку переходы между уровнями расщепленного 4F -терма лежат в ИК-области и обладают сравнительно малой интенсивностью, в оптическом спектре обычно наблюдается только интенсивный переход в возбужденный 4P -терм (см. например, ⁵¹). При переходе от кристаллических полей с симметрией сжатого по тригональной оси тетраэдра к вытянутому, тригональной пирамиде или плоскому треугольнику не следует, по-видимому, ожидать резких изменений в положении этого оптического перехода, так как основной вклад в его энергию дает разница энергий основного 4F - и возбужденного 4P -термов свободного иона Co^{2+} .

При таких изменениях кристаллических полей могут происходить однако, довольно сильные изменения в спектрах ЭПР. В табл. 4 приведены результаты анализа выражений для g - и D -тензоров для иона Co^{2+} в полях с симметрией T_d , C_{3v} тетр., C_{3v} пирам. и D_{3h} , а также указаны основные спиновые состояния в нулевом магнитном поле.

В сжатом по тригональной оси тетраэдре константа такого взаимодействия для иона Co^{2+} D отрицательна (см. табл. 4). Так как сигналы ЭПР Co^{2+} вследствие короткого времени релаксации обычно наблюдаются при $T=4,2^\circ\text{K}$ ($kT \approx 3\text{ см}^{-1}$), при $D < 0$ и $|D| \gg kT$ заселенность спинового дублета $\pm 1/2$, на котором наблюдается ПМР, может быть очень малой. Поэтому очевидно, что в случае, если ион Co^{2+} попадает в окружение, соответствующее достаточно сильно сжатому по тригональной оси тетраэдру ($D < 0$), наблюдение сигналов ЭПР для поликристаллических образцов затруднено. Например, по данным работы ⁵³ $D = -4,5\text{ см}^{-1}$, и заселенность спинового дублета $s = \pm 1/2$ составляет в этом случае всего

$e^{-\frac{2|D|}{kT}} \approx 0,05$. Надо сказать также, что при переходе к измерениям при температуре жидкого азота, не должно происходить резкого роста интенсивности сигнала ЭПР, так как увеличение заселенности дублета $\pm 1/2$ до 0,5 (в 10 раз) компенсируется уменьшением разности заселенностей внутри него в $77^\circ/4,2^\circ \approx 18$ раз. При этом также может сказаться уширение линии ЭПР из-за релаксации.

При переходе от сжатого к вытянутому по тригональной оси тетраэдру константа тонкого взаимодействия изменяет знак и в дальнейшем остается положительной при изменении координации иона до координации плоского треугольника. При этом заселенность спинового дублета $\pm 1/2$ близка к 1, что, очевидно, должно привести к резкому возрастанию интенсивности сигнала ЭПР по сравнению с рассмотренным выше случаем.

Из сказанного следует, что по изменению относительной интенсивности спектров ЭПР ионов Co^{2+} в образцах можно судить о типе искажений тетраэдрического кристаллического поля, которые слабо изменяют, как было сказано выше, его оптические спектры.

Положения компонент тонкой структуры спектров ЭПР для спина $3/2$ при $|D| \gg g\beta H$ подробно описаны, например, в работе ⁵⁴.

Основные результаты структурных исследований кобальтсодержащих цеолитов, опубликованные до 1970 г., получены с помощью отражательной оптической спектроскопии в видимой и близкой УФ-области.

В работе ⁵⁵ показано, что при адсорбции на дегидратированные образцы цеолита типа CoNaA таких веществ, как H_2O , NH_3 , CH_3OH происходит изменение их окраски, это свидетельствует о том, что молекулы этих веществ входят в координационную сферу ионов Co^{2+} .

Интересным представляется одно из последних сообщений Клира ⁵⁶, в котором на основании оптических данных показано, что Co^{2+} в дегидратированном цеолите типа А локализован в плоскости шестичленного

кислородного окна, и при адсорбции молекул N_2O его координация повышается до тетраэдрической. Клар отмечает, что этот процесс обратим после откачки при 50° , однако при 150° закись азота каталитически разлагается на молекулярный азот и кислород.

Бэрри и Лэй сообщают⁴¹, что при изучении дегидратированного при 300° цеолита $CoNa13X$ методом отражательной спектроскопии обнаружено, что ионы Co^{2+} находятся в тетраэдрическом кристаллическом поле. Это позволило предположить, что они локализируются в цеолите в местах SI' . При этом тремя плоскостными лигандами являются атомы кислорода решетки, а четвертым лигандом — остаточные фрагменты воды: OH^- или O^{2-} . Однако не ясно, почему предпочтение отдается местам SI' , а не местам SII' и SII , так как в сообщении⁴⁰ на основании специфической адсорбции закиси углерода делается вывод о том, что ионы Co^{2+} могут быть локализованы и в местах, доступных адсорбирующимся молекулам.

В литературе до последнего времени не сообщено об исследованиях цеолитов, содержащих кобальт, методом ЭПР. По-видимому, это связано с необходимостью проводить измерения при температуре жидкого гелия. Такое исследование проведено нами совместно с Бротиковским для цеолитов типа X и Y ⁵⁷. Поскольку оказалось, что нет существенной разницы ни в оптических, ни в ЭПР-спектрах между цеолитами этих двух типов, рассмотрим результаты, полученные для цеолита Y .

Исходя из того, что ЭПР и оптические спектры исходных и полностью гидратированных после термовакuumной обработки образцов (процесс дегидратации — регидратации цеолитов оказался полностью обратимым) практически совпадают со спектрами водных растворов солей Co^{2+} , был сделан вывод, что ионы кобальта при обмене и регидратации находятся в больших полостях цеолитов в виде аквакомплексов $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Прогрев в вакууме при 100° приводит, по-видимому, лишь к частичному удалению воды из цеолита, а ионы Co^{2+} остаются гексааквакоординированными. Это подтверждается тем, что в оптических спектрах отражения происходит лишь смещение полосы поглощения в красную сторону от $19\,000$ до $17\,000\text{ см}^{-1}$ и некоторое увеличение ее интенсивности по сравнению с гидратированным образцом.

После дегидратации при температурах $200\text{--}500^\circ$ образцы приобретают синюю окраску, характерную для тетраэдрических соединений двухвалентного кобальта, а в оптических спектрах появляются интенсивные перекрывающиеся полосы поглощения при $18\,500$, $17\,000$ и $15\,100\text{ см}^{-1}$. Поскольку, как было сказано выше, положение этих максимумов мало чувствительно к искажениям тетраэдрического окружения Co^{2+} , на основании одних оптических спектров трудно отдать предпочтение локализации ионов кобальта в местах SI' , SII' или SII .

С другой стороны, спектры ЭПР дегидратированных при $200\text{--}500^\circ$ образцов показывают, что при такой обработке ионы Co^{2+} находятся в цеолитах в двух различных состояниях. При температурах дегидратации $200\text{--}350^\circ$ они попадают в места SII и, по-видимому, обладают координацией сжатого по тригональной оси тетраэдра. Предполагается, что роль четвертого (осевого) лиганда играют или остаточные молекулы воды, или остаточные фрагменты воды: OH^- или O^{2-} . Как показано нами выше, в этом случае для поликристаллических образцов вследствие малой заселенности спинового дублета $\pm 1/2$ ($D < 0$) ЭПР от ионов Co^{2+} может не наблюдаться. Сигнал ЭПР при этом действительно исчезает⁵⁷ и возникает вновь ($g_{\parallel} \approx 2,00$; $g_{\perp} \approx 2,75$) только после прогрева образца при более высокой ($400\text{--}500^\circ$) температуре. Наблюдаемые при этом

спектры приписаны нами ионам Co^{2+} , локализованным в плоскости шестичленного кислородного окна (между местами SII' и SII). Действительно, в этом случае, как можно видеть из табл. 4) g_{\parallel} должно быть приблизительно равным 2, а $g_{\perp} > 2$, что и наблюдается на опыте. Возможность локализации ионов Co^{2+} в местах SI' нами не рассматривается, так как при адсорбции молекул третичного амилового спирта на дегидратированный образец наблюдается изменение спектров ЭПР, свидетельствующее о том, что даже такие большие молекулы входят в координационную сферу иона Co^{2+} .

Суммируя все сказанное выше о цеолитах, содержащих ионы Co^{2+} , можно сказать, что эти катионы входят при обмене в цеолиты типа X и Y в виде октаэдрических аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые «плавают» в больших полостях решетки цеолита. По мере дегидратации образцов, ионы кобальта попадают сначала в места SII и сохраняют при этом в первой координационной сфере молекулу воды, OH^- или O^{2-} , а потом локализуются в шестичленных окнах содалитовых ячеек цеолита, оставаясь доступными при адсорбции различных молекул.

В заключение следует сказать, что ионы Co^{2+} в цеолитах при дегидратации в восстановительной среде, по-видимому, могут восстанавливаться. Об этом свидетельствует тот факт, что только при тщательной изоляции вакуумируемых образцов от паров вакуумной смазки или других органических веществ нам удавалось получить многократно обратимые по отношению к адсорбции воды при комнатной температуре результаты⁵⁷.

Никель. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома никеля [A] $(3d)^8(4s)^2$. Одной из первых работ, посвященных оптическим и ЭПР измерениям никельсодержащих X и Y цеолитов является сообщение Рабо, Энджела, Касаи и Шомакера⁵⁸. Методом ЭПР в этой работе наблюдались ионы Ni^{1+} (электронная структура [A] $(3d)^9$), полученные восстановлением образцов в парах щелочных металлов или водорода и сигнал ферромагнитного металлического никеля. Предполагая, что при восстановлении ионы не переходят из одних мест локализации в другие, авторы считают, что при степенях обмена Na^+ на Ni^{2+} от 5 до 75% в дегидратированных цеолитах X и Y ионы занимают не только места SI , но и места SII . Катионам Ni^{1+} , локализованным в местах SI , приписаны спектры ЭПР с $g_{\parallel} = 2,30 + 2,40$ и $g_{\perp} = 2,096$, а катионам Ni^{1+} — в местах SII — $g_{\parallel} = 2,10 + 2,13$ и $g_{\perp} = 2,065$. Для теоретической интерпретации найденных из спектров ЭПР значений g -тензоров были привлечены данные оптических измерений. Ионам Ni^{2+} в местах SII приписана широкая полоса поглощения при 450 нм, а ионам Ni^{1+} — в местах SII — при 650 нм (переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$). Найденное из сопоставления данных ЭПР и оптических измерений значение константы спин-орбитального взаимодействия оказалось равным 500 см^{-1} , что хорошо согласуется с величиной $\lambda = 600 \text{ см}^{-1}$ для свободного иона Ni^{1+} .

Опыты по адсорбции кислорода, закиси углерода, водорода и аммиака на восстановленные формы никелевого цеолита показали, что ионы Ni^{1+} , локализованные в местах SII более сильно взаимодействуют с адсорбированными молекулами, однако при адсорбции кислорода в реакцию $\text{Ni}^{1+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{O}_2^-$ вступают при повышенной температуре даже ионы Ni^{1+} , локализованные в местах SI .

Подтверждение выводов этой работы методами рентгеноструктурного анализа получил Олсон⁵⁹, который изучил содержащий ионы никеля природный фожазит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$). Установлено, что ионы Ni^{2+} размещаются в среднем в элементарной ячейке следующим образом:

Место	SI	SI'	SII'	SII	SI'+ост. фрагмент воды	SII'+ост. фрагмент воды
Количество	10,5	3,2	2,0	6,5	5,8	2,9

На основании этих данных так же, как и в предыдущей работе, сделан вывод о том, что результаты, полученные рентгеноструктурным анализом для кальциевых форм цеолитов нельзя автоматически переносить на цеолиты, содержащие ионы переходных металлов. Действительно, если для щелочноземельных катионов наиболее предпочтительными местами в структуре цеолитов являются $SI^{60,61}$, а для редкоземельных — SI'^{31} , то катионы переходных металлов даже при малых степенях обмена могут локализоваться и в других местах решетки цеолита.

Подробные оптические исследования цеолита типа А, содержащего ионы двухвалентного никеля провели Полак и Черны ⁶², а также Клир и Ралек ⁶³. В первой работе опубликованы проведенные в рамках теории кристаллического поля машинные расчеты электронных спектров для ионов с электронными конфигурациями $(3d)^{2,8}$ в электрическом кристаллическом поле с симметрией D_{3h} . Во второй — на основании этих теоретических расчетов дан анализ диффузионных спектров отражения цеолитов типа NiNaA, предварительно откачанных при различных температурах.

В результате установлено, что в полностью гидратированном цеолите ионы двухвалентного никеля находятся в виде гексааквакомплексов $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, о чем свидетельствует практически полное совпадение их оптических спектров со спектрами водных растворов солей никеля.

В частично дегидратированном цеолите, как полагают авторы, ионы Ni^{2+} сохраняют в первой координационной сфере приблизительно одну молекулу воды и жестко связываются с решеткой цеолита, по-видимому, в местах SII, попадая в искаженное тетраэдрическое окружение. Однако наблюдавшиеся оптические спектры не обладали характерными для тетраэдрического никеля интенсивными максимумами поглощения при 600—700 *нм* (⁵¹, стр. 301). При дальнейшей дегидратации происходит полное удаление воды, и катионы Ni^{2+} локализуются в плоскости шестичленного кислородного окна решетки цеолита, о чем свидетельствует удовлетворительное совпадение оптического спектра с результатами теоретических расчетов.

Изучена также адсорбция окиси азота, циклопропана, этилена, пропилена и ацетилен на дегидратированный цеолит и сделан вывод, что этот процесс носит моноцентрический и, исключая ацетилен, обратимый характер. Предполагается, что катион никеля при этом дотранширует свою координационную сферу до искаженного по тригональной оси тетраэдра.

В работах ⁶⁴ с помощью рентгеноструктурного анализа и ⁶⁵ — магнитостатическим методом и исследованием ферромагнитного резонанса установлено, что ионы Ni^{2+} при обработке в восстановительной среде восстанавливаются до металлического никеля и образуют на поверхности монокристаллов цеолитов микрокристаллы размером порядка 100 А.

Медь. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома меди [A] $(3d)^9(4s)^2$. Опубликовано сравнительно много работ, посвященных изучению методом ЭПР цеолитов, содержащих катионы двухвалентной меди. Ионы Cu^{2+} , обладая электронной конфигурацией $(3d)^9$ (ядерный спин $3/2$), дают в магниторазбавленных системах очень четкие спектры ЭПР, параметры которых сильно зависят от симметрии их ближайшего окружения. По величинам констант изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий, компонент g -тензора и температурной

зависимости спектра часто удается определить не только координацию иона Cu^{2+} , но и степень ковалентности связи в комплексе, а также характер движения комплекса как целого. Все это определило особый интерес исследователей к цеолитам, содержащим ионы Cu^{2+} .

На основании результатов расчетов, проведенных нами выше, рассмотрим сначала некоторые оптические и магнитные свойства иона Cu^{2+} в кристаллических полях с симметрией C_{3v} , C_{4v} и D_{3h} .

Как видно из рис. 4, а, основное состояние иона Cu^{2+} в кристаллических полях с симметрией O_h двукратно вырождено. В оптических спектрах три возможных $d-d$ -перехода сливаются в этом случае в один. При вытягивании октаэдра по оси 4-го порядка должно (см. рис. 4, а, $\eta < 2$, $\xi = 1$) происходить расщепление наблюдаемой полосы поглощения на две, причем, одна из них должна оставаться на прежнем месте ($B_1 \rightarrow B_2$), а две других сместиться в коротковолновую область спектра ($B_1 \rightarrow E$). В сжатом октаэдре, как видно из рис. 4, а, расщепление полосы поглощения сопровождается сдвигом всех трех максимумов в коротковолновую сторону спектра.

Рассмотрим теперь изменения, возникающие при таких искажениях в спектрах ЭПР. Как известно, октаэдрические комплексы ионов Cu^{2+} , испытывая слабое тетрагональное искажение, соответствующее вытянутому октаэдру дают спектры ЭПР, параметры которого описываются следующими выражениями:

$$g_{\parallel} = 2 + \frac{8\lambda}{\Delta_{B_1B_2}}; \quad g_{\perp} = 2 + \frac{2\lambda}{\Delta_{B_1E}} \quad (\text{где: } \lambda > 0, \Delta_{ij} > 0).$$

В слабо вытянутом октаэдре, очевидно, $\Delta_{B_1B_2} \simeq \Delta_{B_1E}$ и поэтому $\frac{\Delta g_{\parallel}}{\Delta g_{\perp}} \simeq 4$.

Как видно из рис. 4, а, при переходе от слабо вытянутого октаэдра к квадратной пирамиде или к плоскому квадрату $\Delta_{B_1B_2}$ не изменяется, а Δ_{B_1E} растет, следовательно, должна расти величина $\Delta g_{\parallel} / \Delta g_{\perp}$.

При переходе от вытянутого по оси четвертого порядка октаэдра к сжатому, выражения для компонент g -фактора, принимают вид: $g_{\parallel} = 2$; $g_{\perp} = 2 + \frac{6\lambda}{\Delta_{A_1E}}$, то есть спектр ЭПР должен при этом обернуться (перпен-

дикулярная компонента спектра в противоположность случаю вытянутого октаэдра находится в меньших полях, чем параллельная).

Из рис. 4, б, в видно, что в сжатой тригональной бипирамиде и сжатом по тригональной оси тетраэдре основное состояние иона Cu^{2+} невырождено по орбите (выражения для g -факторов см. табл. 4).

Следует подчеркнуть, что в этом случае перпендикулярная компонента спектра ЭПР находится, как и в случае поля с симметрией сжатого октаэдра, в меньших полях ($g_{\perp} > 2$), чем параллельная ($g_{\parallel} = 2$). Это обусловлено тем, что в обоих случаях основной электронный уровень описывается волновой функцией с угловой частью Y_2^0 .

При переходе к полям с симметрией вытянутой пирамиды или вытянутого по тригональной оси тетраэдра основной уровень иона Cu^{2+} октаэдрически двукратно вырожденным по орбите (см. рис. 4, б, в). Угловые части волновых функций, соответствующих этому дублету, в общем виде можно записать следующим образом (см. табл. 4):

$$\psi_1 = \alpha Y_2^2 - \beta Y_2^{-1},$$

$$\psi_2 = \alpha Y_2^{-2} + \beta Y_2^1, \quad \text{где: } 1 \leq \alpha < \sqrt{\frac{2}{3}}, \alpha^2 + \beta^2 = 1.$$

Спин-гамильтониан, описывающий поведение системы с учетом спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с магнитным полем записывается следующим образом:

$$\mathcal{H} = \lambda \mathbf{LS} + \beta (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mathbf{H}, \quad S = 1/2.$$

Так как эти взаимодействия существенно меньше взаимодействия электронов с кристаллическим полем, их можно учесть по теории возмущений. Проводя последовательно процедуру теории возмущений и учитывая, что λ для иона Cu^{2+} отрицательна, легко получить, что орбитальный дублет расщепится под действием спин-орбитального взаимодействия на два дублета, поведение которых в магнитном поле \mathbf{H} описывается спин-гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H}_{\text{сп.}} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y)$$

где: в первом порядке теории возмущений для нижнего дублета $g_{\perp} = 0$, $g_{\parallel} = 6\alpha^2 \epsilon$ (6, 4), а для верхнего: $g_{\perp} = 0$, $g_{\parallel} = 4 - 6\alpha^2 \epsilon$ (0, -2).

Естественно, что в следующих порядках теории возмущений g_{\perp} будет отличным от 0, но, очевидно, не очень большим, а так как наиболее интенсивная перпендикулярная компонента спектра ЭПР при малых g_{\perp} оказывается в слишком больших полях, наблюдение спектров ЭПР от ионов меди может оказаться невозможным.

Перейдем теперь непосредственно к рассмотрению результатов работ по изучению цеолитов, содержащих ионы Cu^{2+} , методами ЭПР и оптической спектроскопии.

Первыми о наблюдениях спектров ЭПР от ионов Cu^{2+} в цеолитах сообщили Фабер и Роджерс⁶⁶. Ими был проведен теоретический анализ величин констант сверхтонкого взаимодействия и компонент g -тензора спектров ЭПР полностью гидратированного и проадсорбированного аммиака цеолита, содержащего ионы Cu^{2+} . В результате получены данные о степени ковалентности связей в соответствующих комплексах. Структуре цеолита не было уделено, однако, никакого внимания, по-видимому, потому, что тогда этот вопрос еще не стоял в повестке дня.

В работе Никула, Стамиреса и Туркевича⁶⁷ проведено изучение гидратированной, частично дегидратированной и полностью дегидратированной форм цеолита — CuNaY . На основании анализа констант спин-гамильтониана и температурной зависимости спектров ЭПР авторы установили, что в гидратированном цеолите ионы меди «плавают» в больших полостях в виде гексааквакомплексов.

Для частично и полностью дегидратированных цеолитов удалось, в отличие от работы⁶², наблюдать СТ-расщепление не только в параллельной, но и в перпендикулярной ориентациях. Используя экспериментальные величины параметров спин-гамильтониана, а также теоретические выражения для случая тетрагонального кристаллического поля с учетом ковалентности связей (см. например, ^{68, 69}), авторы попытались объяснить наблюдавшееся плавное изменение параметров спин-гамильтониана изменением степеней ковалентности σ - и π -связей в комплексе при замене водных лигандов решеточными атомами кислорода. Такое объяснение является вполне обоснованным при рассмотрении тетрагонально искаженных октаэдрических комплексов Cu^{2+} , однако, как будет видно из дальнейшего, плавное изменение параметров спин-гамильтонианов на самом деле не имеет места.

Авторы сообщают, что все наблюдавшиеся изменения спектров ЭПР обратимы только для цеолита типа Y, из чего делается вывод о том, что

медьсодержащий цеолит типа X при термовакuumной обработке разрушается.

Надо заметить, что в этой работе также не проводится попытки «привязать» дегидратированные катионы меди к какому-либо конкретному участку решетки цеолита.

Серию из трех работ⁷⁰⁻⁷², посвященную, в частности, изучению методом ЭПР мест локализации ионов меди в цеолитах типа Y, содержащих катионы различных непарамагнитных металлов, опубликовал Ричардсон. Он наблюдал спектры ЭПР с параметрами, аналогичными проведенным в работе⁶⁷, и сделал попытку связать их изменения с изменением координации иона Cu^{2+} в цеолите при дегидратации. Однако все рассуждения автор строит, опираясь на выражения для параметров спин-гамльтониана иона Cu^{2+} в поле с симметрией C_{4v} , и при этом пытается отнести все наблюдаемые спектры ЭПР для гидратированного и дегидратированного образцов к ионам меди, локализованным в местах SII, где, как уже говорилось выше, реализуется кристаллическое поле с симметрией D_{3h} (дегидратированный) и C_{3v} (ион в месте SII гидратирован 1 молекулой воды). Тригонально искаженное октаэдрическое окружение для иона локализованного в месте SII может, очевидно, осуществляться только с помощью трех адсорбированных молекул воды, однако такую возможность Ричардсон не рассматривал.

Результаты исследований методом ЭПР медьсодержащих цеолитов типа X и Y опубликовали также Крюерке и Юнг⁷³. К результатам их опытов по изучению цеолитов типа X, содержащих катионы меди, следует относиться, однако, чрезвычайно осторожно, имея в виду, тот факт, что стабильность решетки такого цеолита была подвергнута сомнению в работе⁶⁷.

Исследуя зависимость интенсивности сигналов ЭПР образцов с высоким содержанием ионов меди (~ 20 ионов Cu^{2+} на элементарную ячейку цеолита) от температуры термовакuumной обработки, а также после адсорбции молекул воды и аммиака, авторы установили, что интенсивность сигнала ЭПР полностью гидратированного образца не соответствует содержанию ионов меди в образцах, установленному химическим анализом. Кривая зависимости сигнала ЭПР от температуры дегидратации имела четко выраженный минимум при температуре 150° ($\sim 50\%$ от начальной интенсивности). При дальнейшем повышении температуры дегидратации интенсивность сигнала росла, достигая 80% от исходной (350°), а затем медленно убывала. Процесс дегидратации был обратим.

Исходя из того, что столь большие изменения интегральной интенсивности сигнала ЭПР нельзя объяснить изменениями конфигурации кристаллического поля в точке расположения катиона меди, что вообще говоря, как было показано нами выше, не верно, Крюерке и Юнг объяснили уменьшение интенсивности спектров ЭПР при дегидратации образованием катионных пар ($S=0,1$) в местах SI' малой полости содалитовой ячейки, связанных водородными мостиками.

Увеличение интенсивности сигнала ЭПР при дальнейшем повышении температуры дегидратации было объяснено удалением остаточных молекул воды, после чего происходит перемещение катионов меди в места SI , сопровождающееся разрушением катионных пар.

Последующее за этим уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при температурах дегидратации выше 350° связывается с необратимыми изменениями в структуре цеолита.

Наиболее интересным, на наш взгляд, опыты Крюерке и Юнга с образцами, содержащими менее 8 катионов Cu^{2+} на элементарную ячейку.

Анализируя форму линий поглощения, авторы первыми установили, что в частично дегидратированном цеолите параметры спектров ЭПР меняются дискретно, а не непрерывно, и показали, что в образцах присутствуют два типа ионов меди, обладающих спектрами ЭПР с параметрами:

$$\begin{aligned} \text{I}-g_{\parallel} &= 2,35, \quad g_{\perp} = 2,06, \quad A = 120 \text{ э}; \\ \text{II}-g_{\parallel} &= 2,31, \quad g_{\perp} = 2,06, \quad A = 175 \text{ э}. \end{aligned}$$

Различие этих параметров авторы связывают с наличием двух возможных для ионов Cu^{2+} мест локализации в цеолите, отличающихся ближайшим окружением.

Другим интересным результатом является постепенное понижение суммарной интенсивности сигнала ЭПР с ростом температуры дегидратации. По этому поводу Крюерке и Юнг замечают, что представления, развитые ими для цеолитов с высоким содержанием меди, по-видимому, нельзя автоматически переносить на случай малых концентраций, так как при пониженных концентрациях образование пар, очевидно, должно быть затруднено.

В дополнение к сказанному следует добавить, что в сообщении Тихомировой и Николаевой⁷⁴ на основании анализа индивидуальных компонент спектров ЭПР и их температурной зависимости также предполагается неравномерное распределение катионов по объему цеолита и наличие в них мест с повышенной концентрацией катионов. Эти результаты относятся, однако, к цеолитам типа А, содержащих малые количества ионов Cu^{2+} или Mn^{2+} .

Практически одновременно с Крюерке и Юнгом Слот и Вербеек опубликовали результаты исследований методом ЭПР цеолитов типа Y, содержащих приблизительно 15 ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} или La^{3+} и по 0,3 иона Cu^{2+} на элементарную ячейку⁷⁵. Исследуя только частично или полностью дегидратированные образцы, авторы также обнаружили два типа катионов меди, параметры спектров ЭПР которых совпадают с сообщенными в работе^{72, 73}. Измеряя относительные интенсивности спектров с разными параметрами при различных обработках, Слот и Вербеек пришли к выводу, что по мере дегидратации происходит постепенная миграция ионов Cu^{2+} в объеме цеолита. Чтобы объяснить постоянство параметров отдельных спектров ЭПР, авторы предлагают две возможности: 1) ионы меди проникают в цеолит при обмене гидратированными и сохраняют свою координацию, несмотря на удаление воды; 2) ионы меди частично или полностью дегидратируются уже при 110° и при дальнейшем увеличении температуры дегидратации не меняют своего состояния. Предполагается, что в обоих случаях имеет место миграция медных комплексов.

Надо сказать, что первая возможность не выдерживает критики, так как при температурах обработки 400° в течение 72 часов в атмосфере кислорода, как это происходило в опытах Слота и Вербеека, из цеолита практически удаляется вся вода (см. например, ⁷⁰). Второе предположение выглядит более реальным, однако, так как термограммы показывают (см. ниже), что основная масса воды удаляется из цеолитов только при температурах порядка $200\text{--}300^\circ$, трудно себе представить, чтобы координационная сфера ионов меди разрушалась уже при 110° , а все последующие изменения спектров ЭПР были связаны лишь только с их миграцией.

Различие в параметрах двух спектров ЭПР Слот и Вербеек связывают с двумя местами локализации ионов меди в решетке (SI и SII).

Отмечается также, что миграция катионов сильно зависит от основного (по количеству) катиона в цеолите.

Подводя итог изложенным работам, можно сказать, что в отличие от марганцевых цеолитов, для медных имеется хорошее согласие между данными различных авторов. В интерпретации экспериментальных результатов, имеется, однако, противоречие, заключающееся в том, что помещая ионы Cu^{2+} в места SI' , SII' или SII (симметрия C_{3v} тетра. или C_{3v} пирамид.) большинство авторов приписывает им спектры ЭПР, явно соответствующие ионам меди в кристаллических полях с симметрией C_{4v} . В связи с этим рассмотрим результаты, полученные нами совместно с Швецом и Печерской, методами ЭПР и отражательной оптической спектроскопии^{76, 77}.

Исходные образцы мы готовили путем катионного обмена натриевой формы цеолита Y в растворе ацетата меди и содержали 2—4 иона Cu^{2+} на элементарную ячейку цеолита.

Для гидратированных образцов были получены практически те же результаты, что и в рассмотренных выше работах. Добавим только, что вывод о том, что в полностью гидратированных цеолитах ионы меди находятся в больших полостях в виде гексааквакомплексов был подтвержден оптическими измерениями.

Для частично дегидратированных образцов (100—300°) также обнаружены два типа сигналов ЭПР (I, II), параметры которых практически совпадают с опубликованными в других работах (сигнал I: $g_{\parallel} = 2,38$; $g_{\perp} = 2,08$, $A = 126$ э; сигнал II: $g_{\parallel} = 2,32$; $g_{\perp} = 2,05$, $A = 162$, $B = 22$ э. В оптических спектрах таких образцов наблюдалось увеличение поглощения в области 400—800 нм. С повышением температуры дегидратации относительная интенсивность сигнала II (сигнал II не присутствует в спектрах ЭПР исходных и гидратированных образцов, которые дают сигнал ЭПР типа I) увеличивается, а общая интенсивность спектра ЭПР падает [для полностью дегидратированных образцов (500°) в 10—20 раз].

Интерпретация этих эффектов, данная в работе⁷², состоит в следующем. Сигнал ЭПР I и оптический спектр полностью гидратированного цеолита, состоящий из одного широкого максимума при 800 нм, относится к иону Cu^{2+} , находящемуся в окружении 6 молекул воды. Сигнал ЭПР второго типа приписан ионам Cu^{2+} в координации квадратной пирамиды или плоского квадрата. Об этом свидетельствует тот факт, что при сохранении общей структуры спектра ЭПР происходит увеличение отношения $\Delta g_{\parallel} / \Delta g_{\perp}$ и увеличение поглощения в коротковолновой по сравнению с поглощением комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ области оптического спектра. Ионы Cu^{2+} , находящиеся в таких координациях, достаточно жестко связаны с решеткой цеолита, по-видимому, в местах $SIII$, так как, в отличие от гидратированных образцов, их спектры ЭПР, снятые при комнатной температуре и температуре жидкого азота, совпадают.

Сильное ослабление интегральной интенсивности сигналов ЭПР при температурах термовакuumной обработки 400—500° можно объяснить двумя причинами: изменением валентного состояния ионов Cu^{2+} (например, их восстановлением до Cu^{1+}) или же очень сильным уширением линий ЭПР в результате соответствующего изменения координации. Последняя причина представляется более вероятной, так как исходные спектры ЭПР снова появляются после адсорбции воды при комнатной температуре, но не возникают при прогреве дегидратированных образцов в атмосфере кислорода. Предполагается, что ионы Cu^{2+} в дегидратированных цеолитах занимают места, в плоскости шестичленных окон содалитовых ячеек цеолита. Как уже говорилось выше, в этом случае они попадают в электрическое кристаллическое поле с симметрией плос-

кого треугольника. При этом сигналы ЭПР могут стать ненаблюдаемыми, так как g_{\perp} мало отличается от 0. Может также сказаться уширение линий ЭПР из-за релаксации, однако измерения при температуре $4,2^{\circ}\text{K}$ не привели к появлению нового сигнала в спектре ЭПР.

За время подготовки обзора к печати были опубликованы работы^{78, 79}. Авторы первой из них с помощью рентгеноструктурного анализа дегидратированного цеолита Cu (57%) NaY установили, что основная масса ионов меди локализуется в местах SI' и способна взаимодействовать с адсорбированными молекулами аммиака и пиридина. Во второй работе сообщается об изучении методом ЭПР цеолита Cu (7%) NaY . Авторы обнаружили, что интенсивность спектров в процессе дегидратации остается постоянной, и объясняют наблюдаемое нами падение интенсивности спектров восстановлением ионов меди (что уже обсуждено нами выше) или образованием катионных пар. Образование пар, особенно для образцов с малой концентрацией меди, представляется маловероятным, однако, по-видимому, следует провести специальное исследование этого вопроса, а также изучить влияние кислорода на процесс дегидратации медьсодержащих цеолитов.

Ионы меди, локализованные в местах SII , оказались доступными при адсорбции (при комнатной температуре) различных полярных молекул (метанола, этанола, пропанола и изопропанола)⁷³. При этом, как показали ЭПР измерения, они остаются жестко связанными с решеткой цеолита в районе шестичленного кислородного кольца (место SII), но их координация повышается до октаэдрической. Оказалось также, что разрушение спиртовых комплексов ионов Cu^{2+} в цеолите начинается при температурах порядка 200° и сопровождается разложением молекул спирта на водород и ацетальдегид (в случае этанола). При этих же условиях начинается каталитическое дегидрирование этанола в условиях обычного катализа (заметим, что попутно протекает известная для таких цеолитов реакция дегидратации²¹). Таким образом, можно сказать, что ионы Cu^{2+} , локализованные в местах SII цеолитов, являются активными центрами каталитического разложения спирта на водород и ацетальдегид.

Отсутствие каталитической активности в реакции дегидрирования этилового спирта у кальциевой и натриевой форм цеолитов свидетельствует о том, что здесь очень важную роль играет электронная структура введенного в цеолит катиона.

В связи с этим очень интересными представляются результаты работы⁷⁰, где Ричардсон методом ЭПР проводит сравнительное изучение образования катион-радикалов на различных, в том числе и медных формах цеолитов, при адсорбции на них таких электронодонорных молекул, как антрацен, перилен; пирен и нафталин. Автор отмечает, что цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, а также кадмий, намного активнее, благодаря высокому сродству к электрону и сильному поляризующему действию введенного катиона, участвуют в реакции переноса электрона с образованием катион-радикала.

Эти результаты самым тесным образом коррелируют с данными работы Неймарка с сотр.⁸⁰, в которой на основании спектров люминесценции адсорбированного на различных формах катионзамещенных цеолитов нафталина показано, что в случае щелочных и щелочноземельных металлов происходит образование КПЗ нафталин-решетка цеолита, с последующим каталитическим окислением нафталина на воздухе в α -нафтахинон, а в случае ионов переходных металлов происходит тушение люминесценции, что авторы связывают с адсорбцией нафталина непосредственно на катионе, а окисление на воздухе при этом не имеет места.

Цинк. Электронная конфигурация основного состояния свободного атома цинка [A] $(3d)^{10}(4s)^2$. Ионы двухвалентного цинка не обладают парамагнетизмом, а также не активны в УФ- и видимой областях спектра. Поэтому цеолиты, содержащие Zn^{2+} , не изучаются ни одним из двух рассматриваемых здесь методов.

* * *

Проведенный обзор появившихся за последние годы работ показывает, что методами ЭПР и оптической спектроскопии удалось получить немало интересных сведений о поведении ионов металлов первого переходного ряда в синтетических цеолитах. В круг изучаемых этими методами вопросов входят сведения о координационном и валентном состоянии катионов после обмена и различных обработок, о местах локализации ионов в цеолитах, о механизме адсорбции на них различных молекул. В некоторых случаях удается также сделать определенные заключения об активных центрах каталитических реакций. Особенно интересны в связи с этим результаты, касающиеся координационного состояния катионов в дегидратированных цеолитах и его изменений при адсорбции различных веществ.

Для большинства металлов надежно установлено, что при катионном обмене ионы входят в цеолиты в виде гексааквакомплексов, которые достаточно свободно «плавают» в больших полостях содалитовых ячеек.

При частичном удалении из цеолитов адсорбированной воды, ионы переходных металлов жестко связываются с каркасом цеолитов, сохраняя октаэдрическую координацию. При этом, возможно, происходит замена части молекул воды в их координационной сфере на атомы кислорода решетки адсорбента. Дальнейшее удаление воды из координационной сферы ионов проходит в зависимости от катиона при температурах 150—250° и заканчивается при 350—450°. Координация ионов металлов понижается при этом до квадратной пирамиды и далее до тригональной.

Следует отметить, что в отличие от катионов щелочноземельных металлов двухвалентные ионы металлов первого переходного ряда способны стабилизироваться в местах SII , II' даже при малых степенях обмена, что может быть объяснено возможностью образования для последних группировок типа MOH^+ . Такие тригонально координированные ионы, например, меди, кобальта, никеля могут служить центрами специфической адсорбции полярных молекул воды, аммиака, спиртов. Ионы трехвалентных металлов, например хрома, проникают при дегидратации внутрь содалитовых ячеек, стабилизируясь в местах SI' , в результате чего происходит, по-видимому, лучшее экранирование их большего, по сравнению с двухвалентными, избыточного положительного заряда отрицательным зарядом решетки цеолита. При этом они становятся труднодоступными для сравнительно больших молекул спиртов, альдегидов и т. д.

Из обзора также видно, что у исследователей до сих пор не сложилось единое мнение относительно законов, руководящих распределением катионов в цеолитах. По-видимому, для этого сейчас имеется еще недостаточное количество надежного экспериментального материала.

Рассмотренные в настоящем обзоре данные показывают также, что синтетические цеолиты представляют собой весьма интересные системы для изучения аномальных координационных состояний ионов переходных металлов, введенных в них катионным обменом. Эти ионы, особенно двухзарядные, являются центрами адсорбции различных молекул, в связи с чем естественно возникает вопрос о возможности химической активации

ции координированных ими молекул и проявления для таких систем каталитических свойств, характерных для ионов переходных металлов. Обсуждение этого вопроса выходит, однако, за рамки настоящего обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Turkevich, *Cat. Rev.*, **1**, 1 (1967).
2. X. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, *Успехи химии*, **35**, 12 (1966).
3. P. V. Venuto, P. S. Landis, *Adv. in Cat.*, **18**, 259 (1968).
4. J. Turkevich, *J. Опo*, Там же, **20**, 135 (1969).
5. D. J. Jates, *Gat. Rev.*, **2**, 113 (1969).
6. R. M. Barrer, J. W. Baunham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.
7. J. Selbin, R. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 222 (1961).
8. Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, Л. В. Пансевич-Коляда, *ДАН БССР*, **1964**, 394.
9. Н. Ф. Ермоленко, Л. В. Пансевич-Коляда, *Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение*, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 171.
10. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская и др. Там же, стр. 146.
11. М. М. Дубинин, З. А. Жукова, Н. В. Кельцев, *Сб. Синтетические цеолиты*, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 7.
12. И. Е. Неймарк, А. И. Растрешенко, В. П. Федоровская, А. С. Плачидда, Там же, стр. 46.
13. P. C. Huang, A. Mizany, J. L. Paully, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2575 (1964).
14. R. M. Barrer, W. M. Meier, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1074 (1958).
15. Н. Ф. Ермоленко, Л. П. Ширинская, М. В. Зарецкий, *Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н.*, 1963, 111.
16. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, *Кинетика и катализ*, **4**, 853 (1963).
17. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, В. А. Федоров, *ЖФХ*, **37**, 456 (1963).
18. А. М. Толмачев, В. А. Федоров, Г. М. Панченков, Там же, **37**, 2548 (1965).
19. L. L. Ames, *ml.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 885 (1965).
20. D. W. Biesck, *J. Chem. Educ.*, **41**, 678 (1964).
21. Дж. Рабо, К. Л. Энджелл, В. Шомейкер, 4-й Междунар. конгр. по кат., М., 1968, докл. 54.
22. К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигандов*, «Мир», М., 1964.
23. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, *Химическая связь в комплексных соединениях*, Кишинев, 1962.
24. В. А. Швец, В. Б. Казанский, *Сб. Комплексообразование в катализе*, «Наука», 1968, стр. 217.
25. Г. А. Сияюкова, И. Д. Михайкин, К. И. Замаараев, *Структур. химия*, **2**, 23 (1970).
26. A. Abragam, M. H. L. Pryse, *Proc. Roy. Soc.*, **205**, 135 (1951).
27. М. М. Селим, канд. диссерт. МГУ, 1968.
28. A. L. Nicula, *Rev. Chim.*, (RSR), **19**, 129 (1968).
29. C. K. Jorgensen, *Absorbition Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
30. Ю. С. Ходаков, И. Д. Михайкин, В. С. Нахшунов, В. А. Швец, В. Б. Казанский, X. М. Миначев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 523.
31. J. V. Smith, J. M. Bennet, E. M. Flapigen, *Nature*, **215**, 241 (1967).
32. М. В. Урушадзе, Г. В. Цицишвили, *Кинетика и катализ*, **11**, 1080 (1970).
33. T. J. Barry, L. A. Lay, *J. Phys. Chem. Sol.*, **27**, 1821 (1966).
34. J. C. M. Henning, J. Liebertz, R. P. Van Stapele, Там же, **28**, 1109 (1967).
35. И. Д. Михайкин, О. И. Бротиковский, В. Б. Казанский, *Кинетика и катализ*, **13**, в. 2 (1972).
36. V. Bleauy, *Phil. Mag.*, **42**, 441 (1951).
37. V. Bleauy, R. S. Rubins, *Proc. Roy. Soc., Lond.*, **77**, 103 (1961).
38. V. Bleauy, R. S. Rubins, Там же, **78**, 778 (1961).
39. J. Ursu, A. Nicula, *Rev. Roum. Phys.*, **9**, 343 (1964).
40. T. J. Barry, L. A. Lay, *Nature*, **208**, 1312 (1965).
41. T. J. Barry, L. A. Lay, *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 1395 (1968).
42. Н. Н. Тихомирова, Л. Г. Джашнашвили, *Ж. структ. химии*, **7**, 886 (1966).
43. Л. Г. Джашнашвили, Н. Н. Тихомирова, Г. В. Цицишвили, Там же, **8**, 453 (1967).
44. Л. Г. Джашнашвили, Н. Н. Тихомирова, Г. В. Цицишвили, Там же, **10**, 443 (1969).

45. Stahl-Brada, W. Low, *Phys. Rev.*, **116**, 561 (1959).
46. В. И. Гольданский, И. П. Суздалев, А. С. Плачинда, Л. Г. Штырков, ДАН, **169**, 872 (1966).
47. В. И. Гольданский, И. Е. Неймарк, А. С. Плачинда, И. П. Суздалев, 4-й Междунар. конгр. по кат., М., 1968, симп. III. Новосибирск, препринт № 16.
48. Л. В. Скалкина, Канд. диссерт. ИОХ АН СССР. М., 1970.
49. J. A. Morice, L. K. C. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1388 (1968).
50. W. N. Delgass, R. L. Garten, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2970 (1969).
51. Ф. Коттон, Д. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. 3, «Мир», М., 1969.
52. A. Abragam, M. H. L. Pryse, *Proc. Roy. Soc.*, **206**, 173 (1951).
53. J. Owen, K. D. Bowers, *Rep. Progr. Phys.*, **18**, 304 (1955).
54. L. S. Singer, *J. Chem. Phys.*, **23**, 379 (1955).
55. F. Wolf и др. *Chem. Techn.*, **18**, 339 (1966).
56. K. Klier, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5392 (1969).
57. И. Д. Михейкин, О. И. Бротиковский, Г. М. Жидомиров, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **12**, 1442 (1971).
58. J. A. Rabo, C. L. Angell, R. H. Kasai, V. Schomaker, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966).
59. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **12**, 4366 (1968).
60. J. A. Rabo, P. E. Pickert, E. Dempsey, V. Schomaker, 3-rd Int. Cong. Cat. Amsterdam, 1964, Т. 1, 714.
61. D. H. Olson, G. T. Kokotailo, J. F. Charnell, *Nature*, **215**, 270 (1967).
62. R. Polák, V. Cerný, *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 945 (1968).
63. K. Klier, M. Ralek. Там же, **29**, 951 (1968).
64. D. J. C. Jates, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1676 (1965).
65. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев, А. А. Слинкин, В. И. Гаранин, Г. А. Ашавская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 786.
66. R. J. Faber, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1849 (1959).
67. A. Nicula, D. Stamires, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3684 (1965).
68. J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, **227**, 183 (1955).
69. R. Neiman, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149, 156, 162 (1961).
70. J. T. Richardson, *J. Cat.*, **9**, 172 (1967).
71. J. T. Richardson, Там же, **9**, 178 (1967).
72. J. T. Richardson, Там же, **9**, 182 (1967).
73. U. Krüerke, P. Jung, *Ztschr. phys. chem. (ФРГ)*, **58**, 53 (1968).
74. Н. Н. Тихомирова, И. В. Николаева, Ж. структ. химии, **10**, 547 (1969).
75. H. B. Slot, J. L. Verbeek, *J. Cat.*, **12**, 216 (1968).
76. И. Д. Михейкин, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **11**, 747 (1970).
77. И. Д. Михейкин, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, Там же, **12**, 191 (1971).
78. P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, *C. r. (C)*, **272**, 261 (1971).
79. C. Nacchache, Y. Ben Taarit, *Chem. Phys. Letters*, **11**, 11 (1971).
80. А. М. Еременко, Е. Ф. Щека, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк, ТЭХ, **242** (1969).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Москва