

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXI

1962 г.

Вып. 3

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И АДСОРБЦИИ

A. B. Киселев и В. И. Лыгин

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	351
II. Методика спектрального исследования поверхностей высокодисперсных тел	353
III. Поверхностные химические соединения и хемосорбция	355
1. Поверхностные соединения на металлах	355
2. Поверхностные соединения на окислах	359
3. Химические соединения на поверхности пор цеолитов	366
4. Кислородные соединения на поверхности углеродных адсорбентов	366
IV. Совместные процессы хемосорбции и физической адсорбции	367
V. Физическая адсорбция	370
1. Механизм адсорбции	370
2. Энергия адсорбции	376
3. Термодинамика адсорбции	378

I. ВВЕДЕНИЕ

В области адсорбции до настоящего времени широко распространены формальные эмпирические или полуэмпирические методы описания и лишь немногие работы посвящаются выяснению строения и состояния адсорбирующей поверхности, механизму адсорбционного акта и определению термодинамических свойств адсорбционных систем на этой основе. Формально эмпирические способы описания результатов адсорбционных измерений (например, «потенциальная теория»^{1, 2} и «теория неоднородных поверхностей»³, в которых совершенно не затрагиваются ни вопросы химической природы поверхности и физической ее структуры, ни вопросы природы адсорбционных взаимодействий) связаны с качественным характером обычно получаемых данных. При всей ценности потенциальной теории для систематики результатов измерений адсорбции паров пористыми адсорбентами и для предсказаний температурной зависимости адсорбции паров активными углями², она не может помочь выяснению основных вопросов строения поверхности и природы адсорбционных актов. Теория адсорбции на неоднородных поверхностях³ формально позволяет из опытных изотерм адсорбции получить функции распределения адсорбционных мест по энергиям, которые, однако, ничего не говорят о физической картине неоднородности⁴ и помимо этого основаны на применении к отдельным местам на поверхности теории Лэнгмюра, по своим допущениям совершенно неприменимой к адсорбции на неоднородных поверхностях*.

Вместе с тем за последние 15 лет произведено уже много точных исследований как самой адсорбции, так и дифференциальных теплот

* Искусственное допущение об однородности отдельных участков мозаичной поверхности^{5, 6} не спасает дела, так как при необходимости для описания неоднородной поверхности уменьшении размеров этих участков основную роль начинают играть неоднородные области их границ.

адсорбции различных по строению адсорбатов на адсорбентах, геометрическое строение и химия поверхности которых охарактеризованы настолько полно, что адсорбционные свойства соответствующих систем адсорбат — адсорбент можно выразить количественно величинами, являющимися достаточно надежными физико-химическими характеристиками природы этих систем⁷. Получение таких количественных физико-химических характеристик адсорбционных систем настойчиво требует и соответствующих сдвигов в теории адсорбции, в частности создания статистико-термодинамической теории адсорбционных равновесий на основе детальных сведений о потенциальном поле поверхности и характере движений молекул в адсорбционных комплексах⁷.

Эта задача теории, в свою очередь, выдвигает новые требования к экспериментальным исследованиям. Среди других методов, помогающих составить достаточно детальную картину химического строения поверхности и характера движения молекул в адсорбционном комплексе, весьма важны спектральные методы. Они уже теперь дают весьма ценные сведения о поверхностных химических соединениях, часто определяющих, адсорбционные, хемосорбционные и каталитические свойства твердого тела, а в недалеком будущем, вероятно, смогут также дать и прямые сведения о частотах колебаний и вращений молекул в адсорбционных комплексах. Сопоставление этих частот, получаемых непосредственно из спектров, с частотами, вычисляемыми теоретически при помощи потенциальных функций^{8–11}, весьма важно для проверки теории адсорбционных сил и обоснования полных статистико-термодинамических расчетов термодинамических функций и адсорбционных равновесий, исходящих только из геометрических, электрических и магнитных свойств (геометрической и электронной структуры) адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности.

Помимо этих, важных для развития теории адсорбции, задач спектроскопический метод исследования поверхностных химических соединений и адсорбционных комплексов имеет и большое практическое значение. Приготовление эффективных наполнителей для различных по своему химическому характеру сред, в частности для полимеров, улучшение свойств пигментов, улучшение адсорбентов, носителей жидких и твердых неподвижных фаз и капилляров для газовой хроматографии¹², получение специфических адсорбентов и катализаторов путем химического модифицирования поверхности твердого тела делает весьма целесообразным использование для исследования свойств этих тел метода инфракрасной спектроскопии, одного из основных методов анализа молекулярной структуры. К исследованию химии поверхности и адсорбции метод инфракрасной спектроскопии был впервые применен в 1940 г.¹³ и в дальнейшем развивался Терениным и его сотрудниками^{14–17}. В настоящее время в этой области появляется все большее количество работ и за рубежом, причем исследование молекул в адсорбированном состоянии рассматривается как одна из важных новых задач применения спектроскопии¹⁸. В ряде работ обзорного характера^{16, 19–21} основное внимание уделяется лишь исследованиям, связанным главным образом с явлением катализа, в других работах обзорного характера^{14, 15, 17, 22} результаты спектральных исследований поверхностных соединений и адсорбции рассмотрены вне связи с задачами и данными адсорбционных исследований. Поэтому в настоящем обзоре, в соответствии с основными направлениями наших исследований по химическому модифицированию поверхностей твердых тел^{12, 29} и теоретическому вычислению энергии адсорбции^{7, 24–30} и адсорбционных равновесий^{9–11, 30}, рассмотрены работы, открывающие возможности применения инфракрасной спектроскопии к решению основных задач исследования химии поверхностей, механизма адсорбционного взаимодействия, энергии адсорбционных сил и термодинамики адсорбции.

II. МЕТОДИКА СПЕКТРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТЕЛ

Полосы поглощения инфракрасного спектра молекул возникают в результате поглощения энергии при переходах между вращательными и колебательными состояниями молекул. Положение полосы поглощения в спектре — соответствующая длина волны λ (в μ) или частота $v = 1/\lambda$ (выражаемая обычно в см^{-1}) определяется природой колебаний и, в первую очередь, энергией связи и массой колеблющихся атомов или групп. Вследствие этого колебательные полосы определенных групп атомов (например OH, CH, NH и т. п.) в различных молекулах имеют близкие значения частот. Небольшие различия в положении полос этих групп могут быть обусловлены влиянием соседних групп молекулы или межмолекулярным взаимодействием. Структурный анализ по инфракрасным спектрам основан на идентификации полос исследуемого спектра по спектрам молекул известной структуры. О количественном содержании определенных групп в молекуле или молекул в единице объема вещества судят по интенсивности соответствующих полос инфракрасного спектра.

Метод инфракрасной спектроскопии может быть применен к решению самых разнообразных проблем адсорбции, связанных как со слабым взаимодействием физически адсорбированных молекул с адсорбентом, так и с хемосорбцией молекул, приводящей к образованию новых поверхностных соединений, т. е. к химическому модифицированию поверхности твердого тела.

В случае физической адсорбции спектральным методом исследуются изменения состояния связей и геометрической структуры адсорбированных молекул и состояния поверхностных групп при адсорбции. При исследовании хемосорбции и поверхностных химических соединений решаются задачи, аналогичные задачам структурного анализа органических соединений.

Полосы поглощения адсорбированных молекул наблюдаются на фоне поглощения адсорбента и, следовательно, возможности изучения физической и химической адсорбции этим методом в значительной степени определяются успехом в преодолении трудностей, связанных с интерпретацией спектра и с приготовлением объекта исследования, который должен быть прозрачным и вместе с тем содержать на пути пучка инфракрасного излучения несколько тысяч поверхностей раздела, покрытых исследуемыми соединениями или адсорбированными молекулами. Интерпретация спектра физически и химически адсорбированных молекул основана в настоящее время исключительно на эмпирическом сравнении их спектра со спектрами соединений известной структуры. Ограничения же в чувствительности обнаружения поверхностных соединений и адсорбированных молекул и особенно изменений их структуры, часто очень незначительных, обусловлены главным образом собственным поглощением адсорбента и сильным рассеянием инфракрасного излучения порошками, какими являются в большинстве случаев практические интересные адсорбенты с большой поверхностью.

Однако весьма важные адсорбенты этого типа — активные окислы, например, кремнеземы и алюмосиликаты — имеют широкие области прозрачности, ограниченные лишь сильными полосами поглощения колебаний скелета (твердого остова), лежащими, в основном, в области ниже 1000 см^{-1} . Двумясь кремния, например, имеет такие полосы поглощения в области $1000—1200, 800$ и 500 см^{-1} ³¹.

Основная часть инфракрасного излучения теряется в результате рассеяния. Для уменьшения рассеяния адсорбционные процессы исследуют на тонких пластинках из адсорбентов типа пористого стекла³²

или на объектах, приготвляемых из частиц порошка адсорбента, размеры которых меньше длины волны используемого излучения.

Такие частицы отбирают или путем седиментации³³ или осаждением в электрическом поле³⁴. Рассеяние инфракрасного излучения порошками еще больше уменьшается при смачивании их вазелиновым маслом или при приготовлении из них тонких дисков путем спрессовывания порошка адсорбента с порошком KBr³⁵. Спрессовывание с KBr, однако, затрудняет дальнейшую обработку адсорбента и в ряде случаев приводит к ионному обмену между его поверхностными соединениями и KBr³⁶. Более благоприятно с этой точки зрения спрессовывание в тонкие диски только адсорбента³⁷.

Поверхностные соединения и хемосорбцию на металлах исследуют обычно при нанесении их на носитель — аэросил^{38–41} или на окись алюминия^{42, 43}. Рассеяние инфракрасного излучения и в этом случае можно уменьшить спрессовыванием носителя с металлом в диски^{44, 45}. Спрессовывание приводит к некоторому уменьшению доступной для хемосорбции поверхности металла. Например, при приготовлении дисков из палладия на аэросиле увеличение давления с 25 кг/мм² до 125 кг/мм² уменьшает доступную для хемосорбции поверхность металла с 5,1 до 3,1 м²/г⁴⁵.

В ряде случаев хемосорбцию на окислах и металлах исследуют при нанесении их на поверхность, не рассеивающих инфракрасного излучения, пористых стекол^{46, 47} или аэрогеля⁴⁸. Удалось получить спектры поверхностных соединений при просвечивании металлических пленок пучком инфракрасного излучения^{20, 49} или при отражении пучка от поверхности металлических зеркал^{50, 51}.

Все работы Теренина и сотрудников^{52–55} по исследованию адсорбции с 1948 по 1952 г. были выполнены в обертонной области спектра на двухлучевом инфракрасном спектрометре высокой дисперсии со стеклянной оптикой конструкции Теренина и Ярославского^{56, 57}. В обертонной области удается исследовать первые обертоны валентных колебаний групп OH, NH и CH адсорбированных молекул и поверхностных соединений с использованием высокочувствительных приемников инфракрасного излучения и стеклянных кювет, значительно облегчающих процесс обработки образца адсорбента. Сидоров в 1954 г.⁵⁸ распространил исследования адсорбционных процессов в основную область спектра, где расположены полосы поглощения почти всех основных частот колебательного спектра. В настоящее время делаются первые попытки⁵⁹ распространения исследования адсорбционных процессов в длинноволновую область спектра (ниже 500 см⁻¹), в которой могут проявляться полосы поглощения колебаний и вращений хемосорбированных и адсорбированных молекул относительно поверхности адсорбента.

Подавляющее большинство работ в настоящее время проводят в основной области спектра на двухлучевых инфракрасных спектрометрах, которые дают широкие возможности получения дифференциальных спектров с исключением полос поглощения остова адсорбента. Спектры поверхностных соединений адсорбированных молекул исследуют при помещении образца в специальную вакуумную кювету. Существующие конструкции кювет предусматривают обычно возможности вакуумной обработки при повышенных температурах и съемки спектра как образца, так и газовой фазы в объеме. Кюветы упрощенной конструкции переносного типа⁶⁰ позволяют производить обработку образца при помощи отдельной вакуумной установки. Большинство из описанных типов кювет^{39, 61–64} непосредственно присоединяется к вакуумной линии и системе дозировки и предназначено для постоянного крепления перед щелью спектрометра. На рис. 1 изображена одна из наиболее совершенных кювет такого типа⁴⁸, изготовленная из квар-

ца с окошками из CaF_2 и позволяющая производить съемку спектра при помещении образца в пучок инфракрасного излучения и съемку газа и термическую обработку образца до 1000° при подъеме его при помощи электромагнита. Вакуумная обработка образца значительно упрощается при использовании кюветы, изготовленной целиком из стекла⁶⁵.

Кюветы присоединяются к вакуумным установкам обычного типа и позволяют производить откачку образца обычно до 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Специфичность условий съемки (нагревание образца под действием инфракрасного излучения) и условий подготовки порошкообразного образца (прессование), а также наличие в кювете окон из гигроскопических материалов (NaCl , LiF) затрудняет проведение исследования адсорбционных равновесий непосредственно в оптической кювете. Необходимые величины покрытий поверхности адсорбированными молекулами задаются обычно давлением паров на основании результатов исследований адсорбционных равновесий в специальной установке на идентичном образце того же адсорбента, подготовленном в тех же условиях.

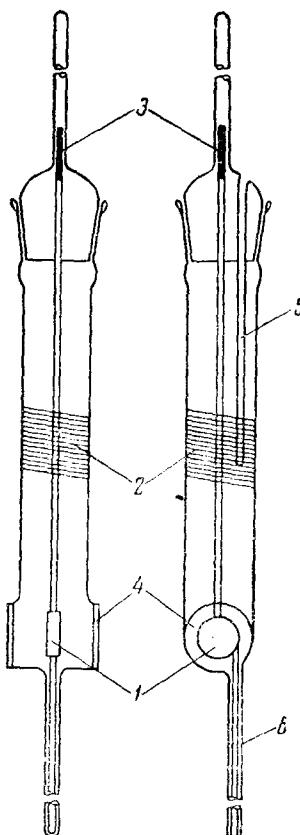


Рис. 1. Кварцевая кювета для спектрального исследования адсорбции⁴⁸. 1 — держатель образца, 2 — нагреватель, 3 — запаянный железный стержень для подъема образца электромагнитом, 4 — окошки, 5 — капилляр для термопары, 6 — отросток для фиксации держателя

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ХЕМОСОРБЦИЯ

1. Поверхностные соединения на металлах

Исследование поверхностных соединений на металлах представляет интерес как для выяснения механизма их катализического действия, так и для характеристики коррозионных и гетерных свойств. На металлах методом инфракрасной спектроскопии наиболее подробно исследовали строение поверхностных соединений окиси углерода в основном в США Эйшинс, Фрэнсис и Плискин^{19, 20, 38, 39, 41} и Гарланд^{42, 43}. Большинство этих исследований проведено на дисперсных металлах, распределенных на поверхности носителей — аэросилов, пористого стекла и окиси алюминия путем пропитки носителя солью металла (например, $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴², $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴³), разложением соли до окисла с последующим восстановлением окисла до металла водородом. Ранее Терениным¹³ был предложен способ нанесения металла на носитель путем термического разложения карбонилов металлов.

Анализ структуры поверхностных соединений производили на основании исследования спектра валентных колебаний связи CO (в области 1800 — 2200 cm^{-1}). Сопоставление положения полосы поглощения валентного колебания связи CO в поверхностных соединениях и в кар-

бонилах известной структуры позволило сделать вывод^{38, 39, 42} о существовании на поверхности металлов соединений различного строения: линейной, т. е. связи молекулы CO с одним атомом металла (I) и мости-

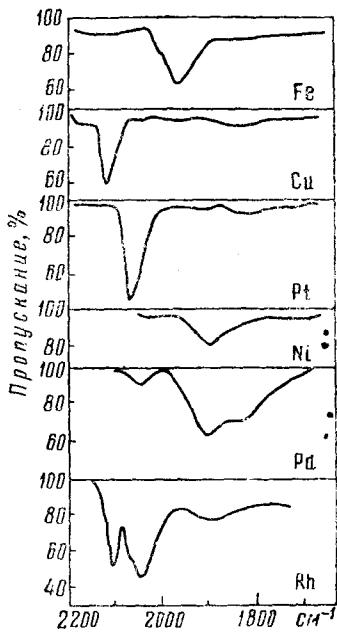


Рис. 2. Спектры окси углерода хемосорбированной на Fe^{20} , Cu^{38} , Pt^{38} , Ni^{38} , Pd^{38} , нанесенных на аэросил, и на Rh^{42} , нанесенном на окись алюминия

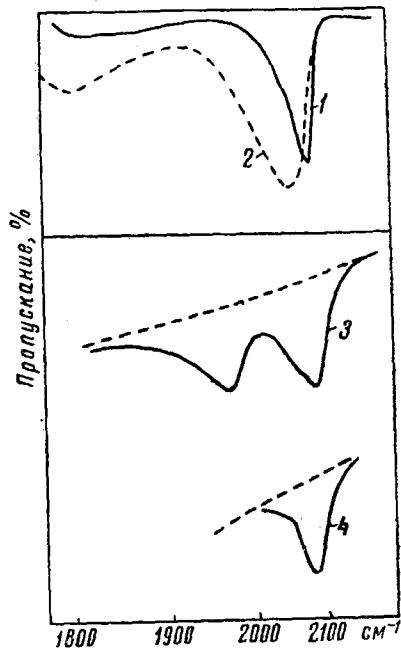
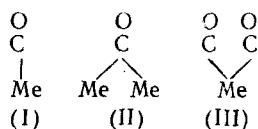


Рис. 3. Влияние на спектр хемосорбированной окиси носителя²⁰ [Pt нанесена на двуокись кремния (1), на окись алюминия (2)] и обработки поверхности⁴³: свежевосстановленный Ni (3) и Ni, отравленный CS_2 (4)

ковой, т. е. связи молекулы CO с двумя атомами металла (II), а возможно, и связи двух молекул CO с одним атомом металла (III):



На основании анализа интенсивности полос поглощения был сделан вывод о том, что для некоторых металлов ($\text{Cu}^{20, 38}$, Fe^{20} , $\text{Pt}^{38, 39}$) преобладает линейная конфигурация хемосорбированных молекул CO, а для других ($\text{Ni}^{38, 39}$, $\text{Pd}^{38, 39, 66-68}$) (рис. 2) — мостиковая конфигурация. В случае хемосорбции на Rh^{42} (рис. 2) и Ni^{16} отмечено существование всех трех видов соединений. Как отмечено в работе³⁹, положение полосы поглощения колебания CO в случае линейной конфигурации малоизвестно к роду металла. Частота колебания мостиковой конфигурации в большей степени чувствительна к роду металла, влиянию носителя и характеру обработки поверхности. Так, в случае Pt, нанесенной на аэросил, молекулы CO существуют преимущественно в виде линейной формы (мостиковых форм лишь 15%)^{38, 39} (рис. 3). При нанесении же Pt на Al_2O_3 уже около половины общего числа хемосорбиро-

ванных молекул находится в виде мостиковых форм²⁰ (рис. 3).

Влияние носителя на спектр хемосорбированной никелем окиси углерода было также установлено путем исследования соотношения интенсивностей полос линейных и мостиковых структур CO при нанесении никеля на окись алюминия, двуокись титана (анатаз) и кремнезем⁶⁵. Оказалось, что на силу адсорбции и относительное число линейных и мостиковых форм окись алюминия и двуокись титана оказывают заметное влияние, а влияние кремнезема незначительно.

На свойства поверхностных соединений CO влияет также состояние металла на поверхности носителя (окись алюминия). Йетс и Гарланд⁶⁹ показали, что на поверхности никеля в кристаллической фазе (весовая концентрация Ni составляет 25%) наблюдаются полосы поглощения мостиковых и линейных форм поверхностных соединений. На сильно диспергированном на поверхности носителя никеле (при концентрации 1,5%) образуются только линейные структуры, и сила связи поверхностных соединений с металлом уменьшается. Было найдено, что отравление парами CS₂ поверхности металлического никеля⁴³ приводит к блокировке адсорбционных центров, участвующих в образовании с CO поверхностных соединений мостикового типа (рис. 3). Столь же различно взаимодействие поверхностных соединений CO с молекулами O₂ и H₂. При действии O₂ на CO, хемосорбированную на Fe²⁰, наблюдается значительное смещение (на 0,4 μ) полосы поглощения CO в коротковолновую сторону.

В случае Cu²⁰ это смещение менее значительно (на 0,04 μ). При обработке водородом поверхностных соединений CO с металлом полосы смещаются в противоположную сторону. Особенно отчетливо это явление наблюдается при проведении реакций в поверхностном слое при 200°^{66–68}. При обработке поверхностных соединений CO на Pd водородом (рис. 4, а)^{67, 68} наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения как линейной (2085 cm⁻¹), так и мостиковой (1960 cm⁻¹) структуры и отчетливо проявляющееся смещение полосы последней в сторону меньших частот. Обработка кислородом (рис. 4, б) приводит к более сильному уменьшению интенсивности полос и смещению их в противоположную сторону до 1995 cm⁻¹ и 2120 cm⁻¹. Наблюдаемое различие в смещении полос поглощения поверхностных соединений CO можно объяснить²⁰ изменением электронного состояния поверхности металла хемосорбирующими в процессе реакции молекулами кислорода и водорода.

Прямые сведения о структуре поверхностных соединений могут быть получены путем исследования в них связи металл — углерод. Полосы поглощения химических связей такого типа должны лежать в области частот выше 500 cm⁻¹. Получение спектра в этой области затруд-

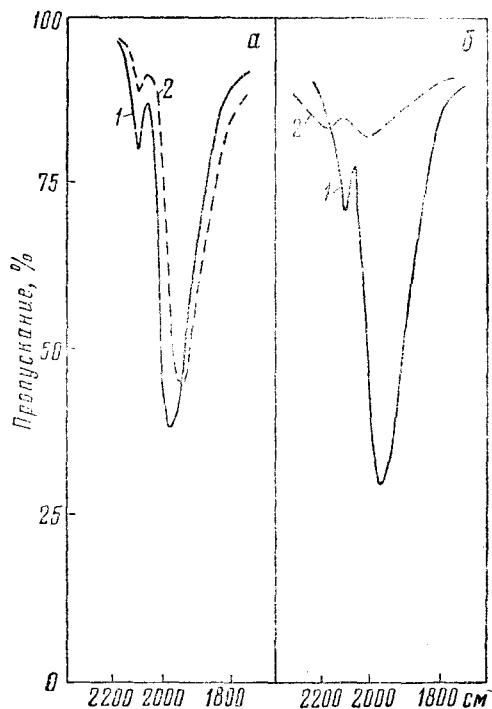


Рис. 4. Изменение спектра окиси углерода, хемосорбированной на Pd, нанесенном на аэросил, при реакции с водородом (а) и кислородом (б); 1 — исходный спектр, 2 — после реакции⁶⁷

нено главным образом вследствие сильного поглощения инфракрасного излучения носителем (окисью кремния или окисью алюминия). К настоящему времени только для случая поверхностных соединений CO на высокодисперсной Pt, запрессованной в порошок KBr, удалось наблюдать полосу 21 μ , которая может быть приписана химической связи Pt—C поверхностного соединения линейного типа²⁰. Кроме того при

исследовании хемосорбированного на платине водорода и дейтерия в работе⁷⁰ наблюдались полосы поглощения 4,74 и 4,87 μ , а также 6,60 и 6,76 μ , приписываемые валентным колебаниям связи Pt—H и Pt—D.

Из простых молекул другого типа подробно исследовались спектры хемосорбированной окиси азота. Положение полосы поглощения молекулы NO является весьма чувствительным критерием ее поведения как электронного донора или электронного акцептора. Это свойство молекулы использовали Теренин и Роев для характеристики адсорбционных центров поверхности переходных металлов Fe, Ni, Cr, их солей и окислов⁷¹⁻⁷⁴.

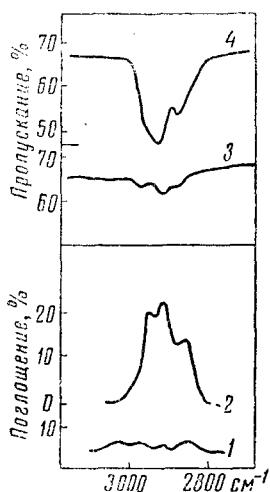
Значительный интерес представляет исследование строения поверхностных соединений, образующихся при хемосорбции на металлах органических соединений. Соединения этилена и ацетилена, хемосорбированных на поверхности никеля, были подробно исследованы в^{20, 40, 41}. В спектре этилена, хемосорбированного на покрытой водородом поверхности никеля, наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связи CH, насыщенных углеводородов и полоса поглощения деформационных колебаний CH₂, появление которых свидетельствует об образовании на поверхности соединения типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$. В спектре

Рис. 5. Спектр этилена, хемосорбированного на Pd⁴⁺ (1 — до и 2 — после обработки H₂) и на Ni²⁰ (3 — до и 4 — после обработки H₂)

этилена, хемосорбированного на чистой поверхности никеля, интенсивность полос поглощения групп CH меньше (рис. 5). Этот факт свидетельствует, по-видимому, об образовании в данном случае поверхностного соединения типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$. Возрастание интенсивности полос поглощения связи CH и появление полосы поглощения деформационных колебаний CH в группе CH₃ при обработке поверхностных соединений водородом (рис. 5) служит указанием на гидрирование поверхностных соединений с образованием на поверхности этильных радикалов типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$. Уменьшение интенсивности полос поглощения групп CH при откачивании может свидетельствовать в свою очередь о дегидрировании поверхностных радикалов и о переходе их в поверхностные карбиды.

В случае хемосорбции ацетилена на никеле спектр поверхностных соединений сходен со спектром поверхностных этильных радикалов.

Анализ относительной интенсивности полос 2950 и 2920 cm^{-1} колебаний связи CH в группах CH₃ и CH₂ позволяет определить их относительное количество в поверхностных радикалах (CH₂)_nCH₃. На этом основании был сделан вывод²⁰, что продукты гидрогенизации поверхностных соединений этилена содержат большую долю бутильных радикалов $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$. В свою очередь, анализ относительной интенсивности полос поглощения валентных колебаний связей CH 2950, 2920



и 2870 см^{-1} , последняя из которых принадлежит группе поверхностного соединения типа —CH— или —CH—CH_2 , позволяет сделать вывод о числе углеродных атомов поверхностного соединения, имеющих связь с атомами металла. На этом основании был сделан вывод, что, например, хемосорбированные на никеле молекулы бутена присоединены к поверхности никеля всеми четырьмя атомами углерода²⁰.

Литтл, Шеппарт и Йетс⁴⁷ исследовали спектры этилена и ацетилена, хемосорбированных на Pd, Cu и Ni, произведя оценку интенсивности полос поглощения поверхностных соединений и сопоставление полученных данных с интенсивностью исходных соединений. В спектре C_2H_2 , хемосорбированного на Pd и Cu, наблюдались поверхностные группы олефинового типа. При хемосорбции C_2H_4 на Pd наблюдаются кроме того полосы поглощения CH насыщенных соединений. При обработке поверхностных соединений на этих металлах водородом также отмечено усиление полос поглощения насыщенных соединений и уменьшение интенсивности полос поглощения ненасыщенных соединений (рис. 5). Соотношение интенсивности полос поглощения групп CH_2 и CH_3 гидрированных поверхностных соединений свидетельствует о существовании на поверхности алкильных радикалов вида M $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и о том, что в случае гидрирования соединений C_2H_2 на Pd и Cu $n > 5$, а в случае C_2H_4 на Pd $n \approx 3$.

Подобные приемы исследования строения поверхностных соединений могут быть значительно расширены и применены к изучению строения поверхностных соединений углеводородов самого различного строения. Возможности метода к тому же могут быть значительно увеличены благодаря применению соединений, полученных замещением водорода углеводородов на дейтерий и другие атомы или группы.

Спектральный метод применялся также для исследования поверхностных соединений на металлах муравьиной^{44, 75–77} и стеариновой кислоты⁵¹. Наблюдаемые при хемосорбции муравьиной кислоты спектры поверхностных соединений находятся в удовлетворительном соответствии с предположением об образовании на поверхности металлов формиат-иона.

2. Поверхностные соединения на окислах

а. Гидратация и дегидратация. Все разнообразные виды аморфных и кристаллических кремнеземов вследствие своего происхождения из водных растворов (силикагели) или выщелачивания водными растворами (пористые стекла), при реакции гидратации поверхности, образовавшейся при высоких температурах (аэросили, кварцевые стекла), или при размоле в воде (кристаллические кремнеземы) несут на своей поверхности так называемую «структурную воду». На основании химических и адсорбционных данных А. Киселевым⁷⁸ показано, что эта структурная вода представляет кремнекислотные гидроксильные группы, химически связанные с поверхностными атомами кремния. Уже в первых спектральных исследованиях Терениным и его сотрудниками пористого стекла^{52, 54, 55} и аэрогеля⁵³ в обертонной области спектра была обнаружена полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (7326 см^{-1}), которая отчетливо проявляется также и в основной области (3749 см^{-1}) в спектрах пористого стекла^{58, 60, 79, 80}, силикагеля^{81–86} и аэросиала^{37, 87, 88}. Наблюдаемые полосы принадлежат гидроксильным группам, химически связанным с поверхностными атомами кремния, поскольку они остаются в спектре образцов, обработанных в вакууме в условиях (нагревание до 150° и выше), при которых исчезает полоса поглощения деформационных колебаний молекул адсорбированной воды^{84, 86} и, по адсорбционным данным^{89–93}, с поверх-

ности удаляется обратимо адсорбированная вода. Гидроксильные группы расположены в основном на поверхности кремнеземов, поскольку инфракрасный спектр показывает, что они испытывают возмущение при адсорбции даже слабо адсорбирующихся веществ, например, аргона и азота⁹⁴ и легко замещаются, переходя в ОД при реакции с молекулами пара D₂O^{37, 60, 84–86, 95, 96}. Полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп сильно дегидратированных кремнеземов очень узка, что свидетельствует об отсутствии взаимного возмущения этих групп. Полуширина полосы поглощения пористого стекла, обработанного в вакууме при 550°, в обертонной области 50 см⁻¹⁵⁴, а в основной области (в спектре аэросила, обработанного в вакууме при 400°) меньше 15 см⁻¹⁹⁴. Этот факт послужил основой для принятия в ряде работ^{14, 15, 60, 94} представления о совершенно «свободном» расположении групп OH над поверхностью кремнезема.

Киселев и Лыгин^{79, 80} отметили, однако, что узкая полоса поглощения наблюдается только при высоких температурах обработки кремнезема, когда с поверхности удаляется основная часть гидроксильных групп. В спектре же кремнеземов, с поверхности которых адсорбированная вода удалена в результате вакуумной обработки при умеренном нагревании (до 200°), полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп значительно расширена и асимметрична. В работе⁶⁰ асимметрия полосы поглощения групп OH в спектре пористого стекла объяснялась поглощением оставшихся на поверхности после обработки в вакууме при 470° адсорбированных молекул H₂O, а в спектре порошка аэросила — эффектом Христиансена⁹⁴. Однако обе эти причины не могут служить объяснением, так как при таких режимах обработки, как нагревание в вакууме при 470°, удаляется вся адсорбированная вода, а эффект Христиансена не проявляется, поскольку такая же форма полосы наблюдается и в спектре порошков кремнеземов, смоченных вазелиновым маслом^{37, 80}.

Объяснение наблюдавшейся формы полосы поглощения гидроксильных групп дали Киселев и Лыгин^{79, 85}, исследовавшие спектры силикагеля и сопоставившие их с концентрациями гидроксилов на поверхности, полученными из потери при прокаливании образцов⁹², предварительно откаченных в вакууме при разных температурах. Оказалось, что в условиях полной гидратации поверхности (обработка в вакууме до 200°) среднее расстояние между гидроксилами составляет ~4 Å. Неоднородность в упаковке кремнекислородных тетраэдров, несущих гидроксильные группы, и ориентации их углов и ребер, всегда имеющая место вследствие аморфности структуры силикагеля, приводит к существованию на его поверхности при таком режиме обработки большого количества гидроксильных групп, расстояние между которыми меньше 3 Å и достаточно для образования между ними водородной связи. Вследствие этого на поверхности существуют как удаленные друг от друга на расстояния, большие 3 Å, и не взаимодействующие друг с другом «свободные» гидроксильные группы, так и близко расположенные (на расстоянии <3 Å) и благоприятно ориентированные для образования взаимной водородной связи «связанные» гидроксильные группы. В соответствии с первой интерпретацией Теренина^{15, 52–55}, узкие полосы были приписаны таким невзаимодействующим «свободным» гидроксильным группам. Поглощение же в более длинноволновой части полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп принадлежит достаточно близко расположенным и геометрически благоприятно ориентированным гидроксильным группам той же поверхности, возмущающим друг друга за счет слабой водородной связи^{79, 80, 85}. Такой взгляд на строение гидроксильного покрова поверхности кремнеземов принят в настоящее время во многих работах^{37, 97–100}. Представления о существовании на поверхности

кремнеземов связанных друг с другом гидроксильных групп используются Фолманом и Иетсом⁹⁷⁻⁹⁹ для объяснения изменения длины стержня пористого стекла и спектра его гидроксильных групп при адсорбции на нем NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CS_2 и CH_3Cl .

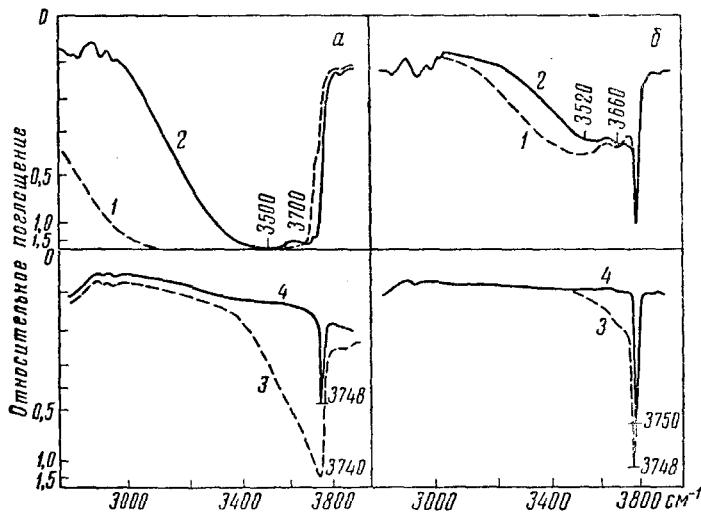


Рис. 6. Спектр гидроксильных групп силикагеля (а) и аэросила (б):

1 — исходный образец, 2 — после обработки при 30° в вакууме в течение 3 часов, 3 — при 500° в течение получаса, 4 — при 940° в течение 8 часов³⁷

Форма полосы поглощения гидроксильных групп указывает на то, что соотношение числа свободных и взаимосвязанных гидроксильных групп на образцах кремнеземов различного происхождения и обработки различно (рис. 6)³⁷. На поверхности силикагелей, глобулы²³ скелета которых образованы произвольно упакованными кремнекислородными тетраэдрами, в результате реакции полимеризации максимально гидратированной формы — мономера молекул ортокремневой кислоты, преобладают взаимосвязанные гидроксильные группы, и полоса поглощений гидроксильных групп значительно расширена (рис. 6, а). На поверхности же аэросилов, не подвергавшихся дополнительной гидратации (рис. 6, б) преобладают свободные гидроксильные группы, дающие узкую полосу поглощения. Эти редко расположенные свободные гидроксильные группы очень стойки к термической дегидратации. Интенсивность полосы поглощения их медленно убывает даже при обработке при высоких температурах (рис. 7)³⁷.

При дегидратации гидратированных кремнеземов в первую очередь уменьшается полоса поглощения связанных друг с другом гидроксильных групп. В результате регидратации не очень сильно дегидратиро-

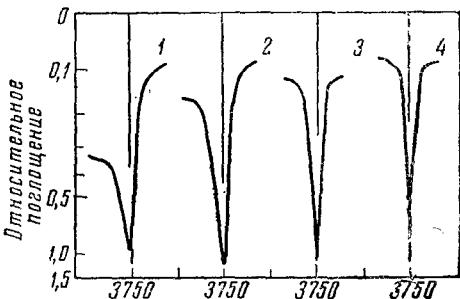


Рис. 7. Спектр аэросила. 1 — исходного, 2 — после откачки в вакууме в течение 30 мин. при 500° , 3 — 15 мин. при 940° , 4 — 8,5 часов при 940° ³⁷

войной поверхности кремнеземов происходит восстановление прежде всего соседних, связанных друг с другом водородной связью, гидроксильных групп (рис. 8)⁸⁴. В работах^{83, 84} найдено, что после частичной термической дегидратации поверхности силикагеля при 400°, новой гидратацией в парах воды удается полностью восстановить гидроксильный покров. При обработке же силикагеля при температурах выше 400° происходит необратимая его дегидратация⁸³.

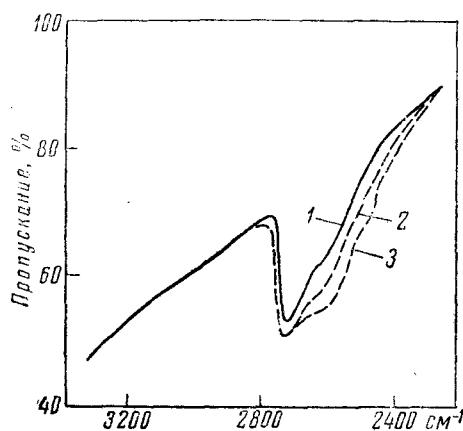


Рис. 8. Спектр дейтерированного силикагеля: 1 — откачен в вакууме при 400°, 2 — после выдерживания в парах D_2O в течение 30 сек. и откачки, 3 — в течение 2 час. и откачки⁸⁴

взаимодействующих друг с другом поверхностных гидроксильных групп.

Каждая из полос может быть приписана совокупности гидроксильных групп, обладающих отличающимися свойствами. Различие в свойствах этих групп проявляется прежде всего в последовательности их удаления при дегидратации, в реакциях с бутеном и NH_4 и в способности к дейтерообмену. Например, при дейтерообмене между D_2 и поверхностными группами OH в первую очередь обмениваются гидроксильные группы, обуславливающие поглощение низкочастотных и высокочастотных полос (рис. 9). Средняя полоса обменивается наиболее медленно.

Различие в свойствах поверхностных гидроксильных групп оксида алюминия наблюдается и при адсорбции ацетилена и его производных¹⁰¹ (рис. 10). Так, при адсорбции C_2H_2 на оксида алюминия, покрытой группами OD, в первую очередь исчезает высокочастотная полоса OD (2790 cm^{-1}), в то время как две другие полосы поглощения групп OD ($2755, 2735\text{ cm}^{-1}$) только уменьшаются в интенсивности. При адсорбции C_2D_2 имеет место исчезновение высокочастотной полосы поглощения групп OH (3785 cm^{-1}) и появление высокочастотной полосы групп OD (2785 cm^{-1}), свидетель-

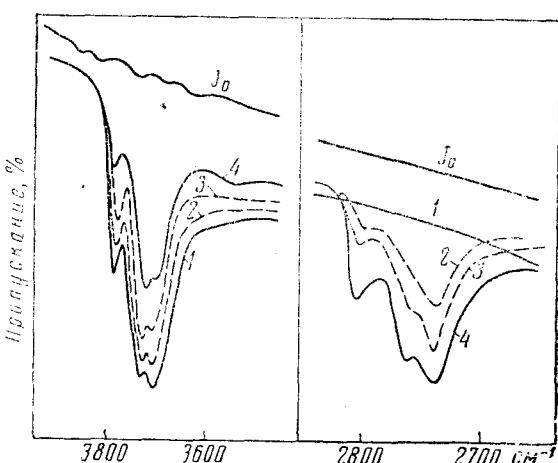


Рис. 9. Обмен между D_2 и H гидроксильных групп OH γ -оксида алюминия при 250°: 1 — спектр исходного образца, 2 — спектр после обмена в течение получаса, 3 — в $3/2$ часа, 4 — в 18 часов⁴⁸

ствующее об изотопном обмене только этих групп. Молекулы всех адсорбатов сильнее всего взаимодействуют с гидроксильными группами, соответствующими высокочастотной полосе поглощения.

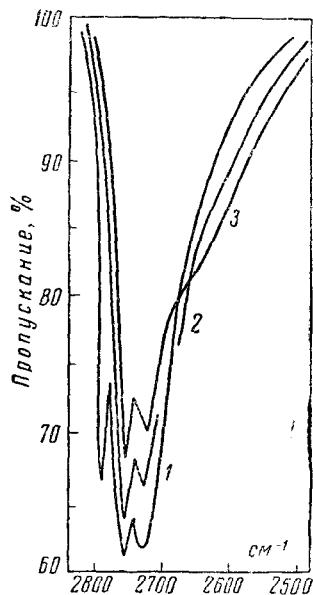


Рис. 10

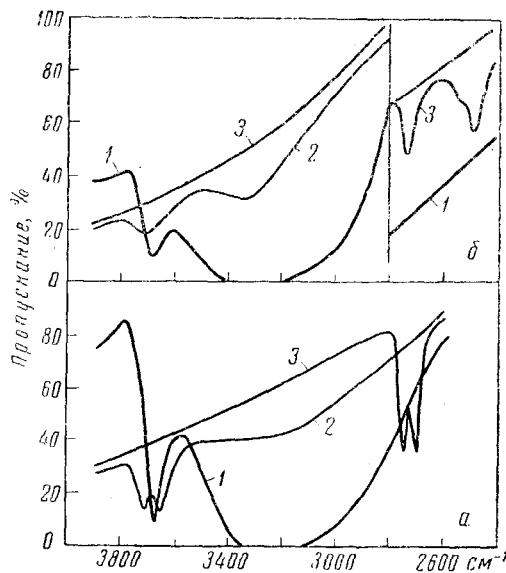


Рис. 11

Рис. 10. Изменение спектра поверхностных групп ОД окиси алюминия при адсорбции ацетилена¹⁰¹. 1 — после обработки дейтерием при 600°, 2 — при адсорбции ацетилена при давлении 2 мм рт. ст., 3 — при давлении 5,9 мм рт. ст.

Рис. 11. Спектр анатаза (а), откаченного при 150° (1), 350° (2), и после обмена с дейтерием при 350° (3); спектры рутила (б) получены при тех же условиях¹⁰²

Различие в свойствах поверхностных гидроксильных групп проявляется и в спектре различных модификаций окиси титана¹⁰². В спектре анатаза, откаченного в вакууме при 150°, наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп около 3675 см^{-1} и в области 3350—3100 см^{-1} (рис. 11). Вакуумная обработка образца при 350° приводит к расщеплению полосы 3675 см^{-1} . Обработка рутила в аналогичных условиях приводит к появлению в спектре образца, откаченного при 350°, только одной полосы поглощения групп OH около 3680 см^{-1} . Полоса 3320 см^{-1} в спектре рутила обусловлена поверхностными группами NH, образовавшимися на его поверхности в процессе приготовления образца. Водород гидроксильных групп окиси титана обменивается на дейтерий с большей скоростью, чем в случае кремнезема и окиси алюминия.

Несколько полос поглощения поверхностных гидроксильных групп наблюдается в спектре алюмоシリкатного катализатора¹⁰³.

б. Этерифицирование поверхности окислов и гидроокисей. Проведение поверхностных реакций, приводящих к образованию новых соединений путем образования связи с поверхностными атомами скелета адсорбента или путем замещения уже существующих поверхностных групп, создает широкие возможности изменения свойств адсорбентов. Гидрофильные свойства гидратированной поверхности кремнеземов могут быть изменены на гидрофобные путем образования на поверхности

сложных эфиров. Реакцию поверхности силикагеля с метанолом впервые наблюдали Киселев с сотрудниками¹⁰⁴ и затем в работах^{105–107}. Спектральным методом реакцию метилирования исследовал Сидоров на пористом стекле^{58,60}. При адсорбции на пористом стекле метанола наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп (3750 cm^{-1}) и появление полос валентных колебаний связи CH метильных групп (2965 и 2862 cm^{-1}) (рис. 12). Обработка поверхности метанолом при повышенных температурах (до 470°) приводит к увеличению степени метилирования. Однако полной замены поверхностных гидроксильных групп на метоксильные произвести не удается. Изменение интенсивности полосы поглощения гид-

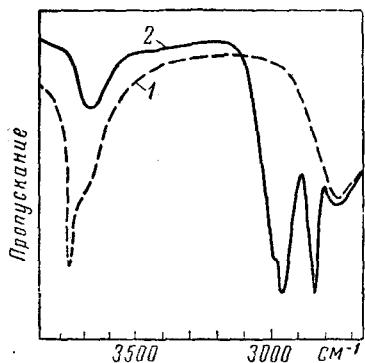


Рис. 12. Спектр пористого стекла после откачки в вакууме при $430–470^\circ$ (1) и после трехкратной обработки в насыщенном паре метанола при $430–470^\circ$ с последующей откачкой в вакууме при $430–470^\circ$ ¹²³

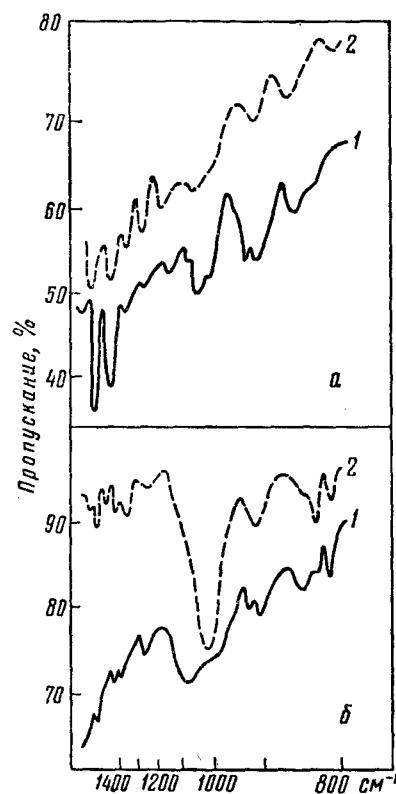


Рис. 13. Спектр поверхностных соединений, полученных при обработке окиси хрома этанолом (а) и метанолом (б): 1 — обработка и десорбция при 20° , 2 — обработка и десорбция при 150° и десорбция при 200° ¹¹⁰

оксильных групп указывает на то, что при нагревании аэросила в токе пара метанола метилируется 30% гидроксильных групп⁹⁴. Невозможность полной замены поверхностных групп OH на CH_3 , вероятно, объясняется сферическими препятствиями⁹⁴. Поверхностные метильные группы стойки к термической обработке, и полосы поглощения их остаются в спектре при нагревании до 400° ^{60,94}. Обратная реакция замены метильных групп на гидроксильные идет очень медленно⁶⁰.

Следует иметь также в виду, что при реакции метилирования возможно образование новых поверхностных гидроксильных групп. Так, Штобер¹⁰⁵ и Киселев и Белякова¹⁰⁷ установили, что хемосорбция метанола возрастает при увеличении степени дегидратации поверхности. Этот факт свидетельствует о возможности протекания реакции метилирования поверхности силикагеля путем разрыва связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием на поверхности гидроксильной и метоксильной групп.

Спектральное исследование реакции этерификации было проведено и для других окислов. Бабушкин, Игнатьева и Уваров^{63,108,109}

исследовали, например, реакции метанола и этанола с окисью алюминия. В спектре хемосорбированных спиртов были обнаружены полосы эфирной связи $O-C$ и $Al-O$ поверхностных соединений типа $\text{---}Al-O-\text{CH}_3$.

Большое разнообразие форм поверхностных соединений установили Рюс и Теренин¹¹⁰ при исследовании в области 800—1700 cm^{-1} спектров метанола и этанола, хемосорбированных на окси хрома (рис. 13).

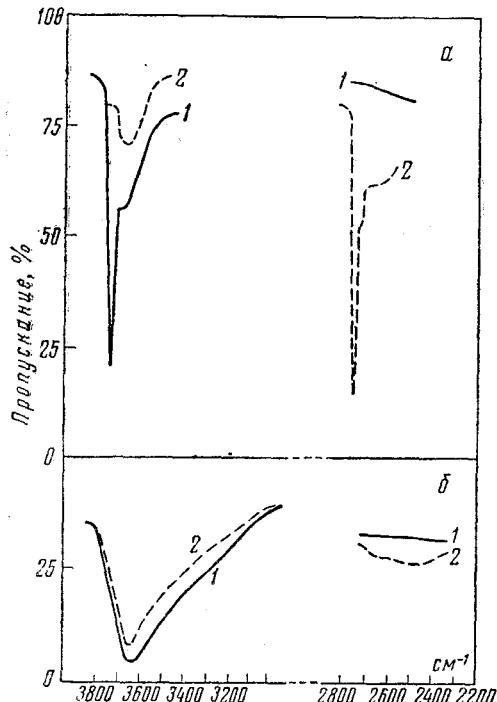


Рис. 14. Изменение спектра поверхностных групп OH исходного аэросила (а) и модифицированного триметилхлорсиланом (б) при обработке D_2O : 1 — исходный спектр, 2 — после реакции с D_2O ¹¹².

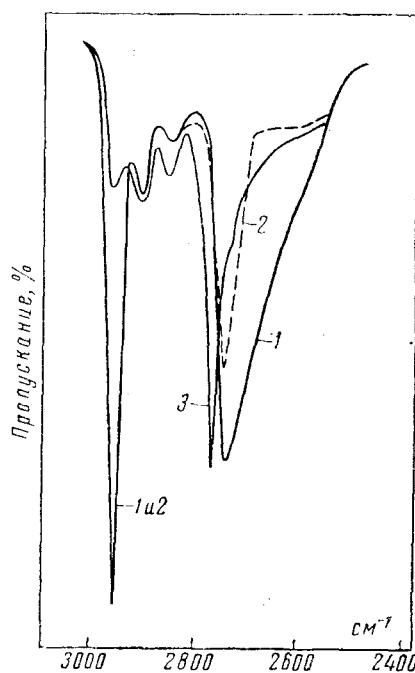


Рис. 15. Спектр пористого стекла, модифицированного триметилхлорсиланом, после откачки в вакууме при 200° (1), 400° (2) и 500° (3)¹¹³.

Полосы 942 и 859 cm^{-1} были интерпретированы как деформационные колебания поверхностных групп OH . Был сделан вывод о том, что полоса 1580 cm^{-1} в случае хемосорбции CH_3OH и полоса 1563 cm^{-1} в случае хемосорбции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а также ряд полос в области 800—1000 cm^{-1} свидетельствуют о наличии на поверхности соединений, содержащих связь $C=C$. В свою очередь, полосы поглощения в области 1000—1200 cm^{-1} были приписаны поверхностным соединениям типа

$\text{Cr}-\text{O}-\text{C}-$ в случае хемосорбции метанола и соединениям типа

$\text{Cr}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ в случае хемосорбции этанола.

в. *Триметилсилирование поверхности гидроокисей*. Наиболее полное покрытие поверхности кремнезема химически привитыми соединениями было достигнуто при проведении поверхностных реакций с триметилхлорсиланом. Было найдено¹¹¹, что степень покрытия поверхности аэросила триметилсilyльными группами увеличивается при предварительной гидратации его поверхности. Однако при этом на поверхности еще остаются гидроксильные группы, которые оказывают влияние на

адсорбционные свойства, особенно по отношению к молекулам малых размеров⁷. Доступность для адсорбирующихся молекул воды гидроксильных групп, оставшихся на поверхности после реакции с триметилхлорсиланом, изучалась¹¹² при помощи инфракрасных спектров путем изотопного обмена гидроксильных групп OH аэросила с молекулами D₂O. Как следует из спектрограмм рис. 14, обмен поверхностных гидроксильных групп OH на OD в атмосфере паров D₂O, за исключением групп, блокированных в месте контакта частиц аэросила, происходит полностью (рис. 14, а). В случае же сильно модифицированного образца аэросила (рис. 14, б) обмен значительно меньше. Это свидетельствует о том, что в случае сильно модифицированных триметилсилильными группами аэросилов часть оставшихся на поверхности гидроксильных групп экранирована химически привитыми к поверхности аэросилов триметилсилильными группами и малодоступна для изотопного обмена с молекулами D₂O.

Триметилсилильные группы, расположенные над оставшимися поверхностными гидроксильными группами, возмущают колебательные движения последних, в результате чего максимум полосы поглощения групп OD модифицированного пористого стекла смещается до 2740 см⁻¹¹¹³ (рис. 15). Как следует из спектра, нагревание пористого стекла до 400° не удаляет с поверхности триметилсилильные группы (2968 см⁻¹). Лишь после нагревания при 500° на поверхности остаются только группы OD, дающие, как и в спектре исходного немодифицированного образца, полосу поглощения 2761 см⁻¹.

Из других применений инфракрасной спектроскопии в этой области можно указать на совместные исследования методом инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса поверхностных соединений муравьиной кислоты на окиси кремния и окиси алюминия^{114, 115}. Органические радикалы на поверхности окислов могут образовываться в результате хемосорбции самых разнообразных соединений. Литтл⁴⁶, например, обнаружил в спектрах этилена, хемосорбированного на окислях Ni, Cu, Pd, полосы поглощения метильных и метиленовых групп. Инфракрасные спектры указывают на то, что при адсорбции CO на поверхности окиси цинка образуются соединения типа карбоксильного иона¹¹⁶.

3. Химические соединения на поверхности пор цеолитов

Химия поверхности каналов цеолита играет весьма существенную роль в их свойствах как адсорбентов и молекулярных сит. В настоящее время работы по изучению свойств поверхности цеолитов только начинают развиваться и лишь сделаны первые попытки применения инфракрасной спектроскопии к исследованию поверхностных химических соединений цеолитов. Кингтон и Фронсдорф^{117, 118} в спектре цеолита Линде типа А, прокаленного при 400°, не обнаружили полос поглощения групп OH. В работе¹¹⁹ в спектре цеолита Линде типа NaX и NH₄X наблюдалась узкая полоса около 3500 см⁻¹, которую авторы приписали поверхностным группам OH цеолита. Авторы проследили механизм гидратации поверхности цеолита, наблюдая уменьшение интенсивности полосы поглощения группы NH иона NH₄⁺ и одновременное появление и увеличение интенсивности полосы OH при нагревании цеолита типа NH₄X. Наблюдаемое при нагревании выше 400° уменьшение интенсивности полосы групп OH было объяснено смыканием соседних групп и выделением H₂O.

Поверхностные группы OH цеолитов трудно обмениваются на OD в атмосфере насыщенных паров D₂O. Отсутствие обмена водорода в группе OH на дейтерий было отмечено ранее Терениным для случая природного алюмосиликата — бентонита¹¹⁵.

4. Кислородные соединения на поверхности углеродных адсорбентов

Получение высококачественных инфракрасных спектров поверхностных соединений углеродных адсорбентов и в том числе саж затруднено вследствие большой потери инфракрасного излучения за счет рассеяния и сплошного фона поглощения. Поэтому к настоящему времени инфракрасная спектроскопия использована как вспомогательный метод исследования поверхностных химических соединений лишь небольшого числа наиболее подходящих для спектрального исследования саж: окисленной сажи типа карболак¹²⁰, высокодисперсной канальной сажи с размером частиц 80—100 Å¹²¹, канальной сажи, специально окисленной раствором гипохлорита натрия, и сажи, полученной термическим разложением окиси графита¹²². В спектре удается наблюдать полосы поглощения карбонильных групп и колебаний группы СОН, являющихся, по-видимому, составными частями фенольных, энольных и лактоновых соединений, существование которых предполагается на основании химических исследований. Инфракрасные спектры также позволяют утверждать, что близко расположенные карбонильные и гидроксильные группы этих соединений связаны между собой водородными связями. По-видимому, гораздо больший успех в исследовании строения поверхностных химических соединений углеродных адсорбентов может быть достигнут при применении метода электронного paramагнитного резонанса и спектроскопии в далекой инфракрасной области спектра, в которой углеродные адсорбенты в большей степени прозрачны для инфракрасного излучения.

IV. СОВМЕСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ХЕМОСОРБЦИИ И ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента может происходить как путем только что рассмотренных сильных взаимодействий, в предельном случае — химических реакций с поверхностными химическими группами и атомами, так и за счет слабых сил взаимодействия, приводящих к концентрированию молекул вещества в поверхностном слое без существенного изменения их геометрической структуры и химических свойств. В зависимости от химической природы адсорбирующихся молекул, особенностей распределения в них электронной плотности, природы и строения поверхности адсорбента и температуры эти процессы могут происходить одновременно и вносить разные вклады в общую величину адсорбции.

Основным спектральным проявлением физической адсорбции на поверхностях, покрытых химическими группами, является уменьшение интенсивности полосы поглощения поверхностных групп, сопровождающееся появлением новой, смешенной в длинноволновую сторону, обычно более широкой полосы поглощения этих поверхностных групп. Спектр адсорбированных молекул претерпевает при адсорбции сравнительно небольшие изменения. Все изменения спектра при физической адсорбции полностью обратимы — откачка в вакууме восстанавливает первоначальную интенсивность полос адсорбента и приводит к исчезновению полос поглощения адсорбированных молекул.

Спектральные проявления процесса хемосорбции могут иметь черты сходства с физической адсорбцией. Так, интенсивность полос поглощения поверхностных групп адсорбента при хемосорбции может уменьшаться вследствие замены этих групп другими. Полосы поглощения многих групп хемосорбирующихся молекул (например, CH₂ и CH₃) могут претерпевать при хемосорбции малые изменения. Отличительная черта хемосорбции — необратимость происходящих при хемосорбции изменений спектра поверхностных групп и хемосорбированных молекул. Наибольшая достоверность в установлении вида превращений молекулы

на поверхности может быть достигнута при изучении всего ее спектра с целью установления факта сохранения или разрушения ее структуры и установления на основании спектрального исследования типа связи между молекулой и поверхностным атомом адсорбента. При этом должны также учитываться результаты химических и адсорбционных исследований.

Однако исследование всего спектра во многих случаях провести не удается вследствие наложения полос поглощения остова адсорбента и адсорбированной молекулы, а исследования в далекой инфракрасной области, в которой могут проявляться полосы связей молекулы с поверхностью, еще только начинаются. В результате этого недостаточно полные спектральные исследования адсорбции, проведенные без должного учета химических и адсорбционных данных, могут привести к противоречивым заключениям о преимущественной роли физической или химической адсорбции и о роли различных «центров» адсорбции.

В работе Никитина, Сидорова и Калякина⁶⁰ по исследованию адсорбции воды на пористом стекле, откаченном в вакууме при 470°, не наблюдалась изменения интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности. При десорбции же воды с поверхности пористого стекла в спектре оставались полосы поглощения валентных колебаний групп OH, несколько смещенные относительно полосы поглощения «свободных» гидроксильных групп. Эти факты были истолкованы как указание на адсорбцию воды не на поверхностных гидроксильных группах, а на других центрах поверхности пористого стекла. В последующей работе Сидорова¹²³, проведенной на тонких пластинках из пористого стекла, было отмечено уменьшение интенсивности полосы поглощения «свободных» гидроксильных групп поверхности кремнезема только при больших относи-

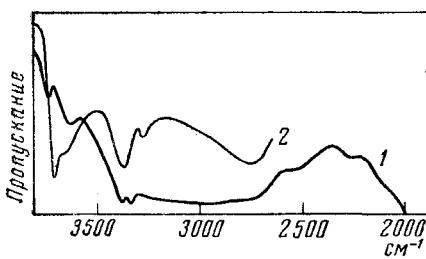


Рис. 16. Спектр пористого стекла толщиной 0,5 мм в присутствии аммиака при давлении 50 мм рт. ст. (1) и после откачки в течение 15 мин. (2)¹²⁵.

тельных давлениях пара воды. Заключение о том, что гидроксильные группы являются центрами адсорбции только при больших заполнениях поверхности пористого стекла. Эти выводы находились в противоречии с адсорбционными данными (см. дискуссию^{124, 125}).

В еще более сложной форме совместные процессы физической адсорбции и других превращений молекул проявляются при адсорбции аммиака на частично дегидратированной поверхности пористого стекла. Полоса поглощения поверхностных гидроксильных групп при адсорбции аммиака почти полностью исчезает, а в результате откачки при 20° восстанавливается до первоначальной интенсивности¹²⁶. При этом в спектре остаются полосы поглощения валентных колебаний групп NH 3370 и 3280 cm^{-1} ¹²³ (рис. 16). Подобную картину изменения спектра наблюдал Сидоров¹²³ при адсорбции на пористом стекле фенола и хлороформа и Фулман и Иетс⁹⁷⁻⁹⁹ при адсорбции метанола и аммиака. Сохранение в спектре при откачке образца полос поглощения отдельных связей адсорбированных молекул объяснялось, как и в случае воды, адсорбцией молекул на «вторичных» центрах адсорбции, энергия связи с которыми выше энергии водородной связи.

Поскольку вторичные центры в спектрах непосредственно не проявляются, во многих работах^{17, 97, 99, 127} отмечается большая неопределенность в установлении их природы. Эта неопределенность возникает также вследствие того, что вторичные центры вводятся в большинстве

полосы поглощения валентных колебаний групп OH, несколько смещенные относительно полосы поглощения «свободных» гидроксильных групп. Эти факты были истолкованы как указание на адсорбцию воды не на поверхностных гидроксильных группах, а на других центрах поверхности пористого стекла. В последующей работе Сидорова¹²³, проведенной на тонких пластинках из пористого стекла, было отмечено уменьшение интенсивности полосы поглощения «свободных» гидроксильных групп поверхности кремнезема только при больших относи-

случаев для объяснения процесса адсорбции на дегидратированных кремнеземах; однако на последних, кроме физической адсорбции, может происходить и хемосорбция, спектральные проявления которой весьма близки к используемым для обоснования «вторичных» центров физической адсорбции.

Представления о существовании вторичных центров физической адсорбции и их решающей роли в адсорбции воды не соответствуют ранее полученным Ярославским результатам спектральных исследований⁵⁴ в обертонной области спектра. Выводы работы⁶⁰ об отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул воды с гидроксильными группами поверхности не соответствуют и результатам работы Мак-Дональда³⁷ по исследованию адсорбции воды на аэросиле в основной области спектра. В последней работе Сидорова¹⁰⁰ отмечается большая роль поверхностных гидроксильных групп в адсорбции воды.

Наконец, результаты прямых исследований адсорбции воды и метанола^{90–93,128} не позволяют сделать каких-либо допущений о существовании на поверхности других, более активных, чем гидроксильные группы, центров их физической адсорбции.

Прямые исследования теплот и энтропий адсорбции паров воды⁹⁵, эфира¹²⁹ и триметилкарбинола¹³⁰ на силикагеле с гидратированной и частично дегидратированной поверхностью показали, что, во-первых, эти вещества на гидратированной поверхности обратимо адсорбируются во много раз сильнее, чем на дегидратированной и, во-вторых, что уменьшение теплоты адсорбции при дегидратации поверхности особенно велико в случае эфира, молекулы которого могут образовывать водородные связи лишь с гидроксилами поверхности, но не друг с другом, и химически не реагируют с дегидратированной поверхностью. При этом особенно важно, что уменьшение теплоты адсорбции эфира в результате дегидратации соответствует как раз энергии двух водородных связей. В-третьих, сравнение теплот адсорбции эфира и триметилкарбинола с теплотами адсорбции соответствующих по структуре углеводородов — *n*-пентана и неопентана — показало, что теплоты адсорбции эфира и триметилкарбинола на гидратированном силикагеле превышают теплоты адсорбции этих углеводородов также на величину энергии двух водородных связей. В то же самое время энергии адсорбции молекул эфира и *n*-пентана, а также изолированных молекул триметилкарбинола и неопентана на неполярном адсорбенте — графите, когда адсорбция происходит в основном только под влиянием электрокинетических (дисперсионных) сил, близки^{7, 131}. Эти новые данные не оставляют сомнений в том, что наиболее благоприятными местами для обратимой адсорбции кислородсодержащих молекул, способных к образованию водородных связей с гидроксильными группами поверхности, являются пары благоприятно расположенных гидроксильных групп, а не дегидратированные части поверхности кремнезема.

Вместе с тем приведенные факты свидетельствуют о том, что интерпретация результатов одних спектральных исследований на сложных поверхностях (в простейшем случае на частично дегидратированных кремнеземах) затруднительна и вследствие этого подчас противоречива, а предлагаемый на этом основании механизм адсорбции не позволяет объяснить все и в первую очередь чисто адсорбционные проявления. В связи с этим, естественно, возникает необходимость дальнейших спектральных исследований, которые на образцах с известной поверхностью структурой и адсорбционной способностью позволят бы отделить проявления обратимой физической адсорбции от хемосорбции (например, гидратации поверхности) и позволили бы установить преимущественную роль и детальный характер этих процессов при различных направленных изменениях химической структуры поверхности.

V. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

1. Механизм физической адсорбции

а. Изменение спектра поверхностных гидроксильных групп при адсорбции. Прямые и наиболее достоверные сведения о механизме физической адсорбции на гидроксилированных поверхностях получены путем спектрального исследования взаимодействия гидроксильных групп поверхности кремнезема с адсорбирующими молекулами. Впервые чувствительность поверхностных гидроксильных групп к адсорбционному взаимодействию была использована Терениным и Ярославским при исследовании в обертонной области адсорбции на пористом стекле бензола, толуола, анилина, пиридина, фенола^{14,52}, воды⁵⁴, азота и кислорода⁵⁵. Курбатов и Неуймин исследовали в обертонной области адсорбцию хлороформа, фенола, ацетона и воды на аэрогеле⁵³. Филимонов спектральным методом исследовал на пористом стекле, силикагеле и алюмосиликатном катализаторе адсорбцию ряда органических соединений из газообразной фазы и из растворов^{132, 133}. Любимов и Егоров в обертонной области исследовали адсорбцию воды¹³⁴. Было найдено, что для предельных углеводородов и молекул с шаровой симметрией оболочки, подобных CCl_4 , взаимодействие которых с поверхностными гидроксильными группами обусловлено в основном дисперсионными силами, полоса поглощения гидроксильных групп остается узкой и смещение ее в сторону меньших частот не превышает 1%. Такая же картина наблюдается при адсорбции молекул, обладающих квадропольными моментами или небольшими дипольными момен-

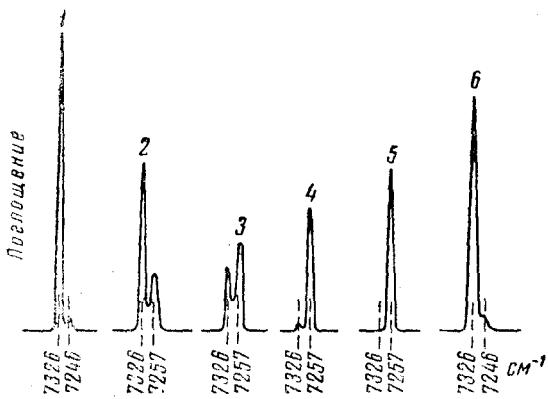


Рис. 17. Изменение спектра поверхностных гидроксильных групп пористого стекла после адсорбции азота при -180° :
1 — исходный образец, 2 — через 1 мин., 3 — через 10 мин., 4 — через 20 мин., 5 — через 2 часа после впуска азота, 6 — нагрев с адсорбированным азотом до $+20^{\circ}$ ⁵⁵.

тами. Типичным для этого случая адсорбции является изменение полосы поглощения групп OH при адсорбции на пористом стекле молекул N_2 при -180° ⁵⁵ (рис. 17). На спектрограммах наблюдается постепенное исчезновение в процессе адсорбции полосы поглощения свободных гидроксильных групп 7326 cm^{-1} и появление полосы 7257 cm^{-1} гидроксильных групп, возмущенных адсорбированными молекулами N_2 . Типичным проявлением физической адсорбции в данном случае является восстановление первоначальной полосы при повышении температуры образца до 20° , т. е. при десорбции азота.

Адсорбция молекул с большими дипольными моментами и в особенности молекул, способных образовывать с поверхностными гидроксильными группами водородную связь, сопровождается большим смещением (больше 3%) и расширением полосы поглощения гидроксильных групп. Например, в случае адсорбции ацетона полоса поглощения гидроксильных групп значительно расширяется и смещается на 1000 cm^{-1} ^{132, 133}.

Типичное проявление адсорбционного взаимодействия за счет образования водородной связи с поверхностными гидроксильными группами

пами наблюдается в обертонной области при адсорбции воды на пористом стекле⁵⁴. В процессе адсорбции воды в спектре пористого стекла (рис. 18) наблюдается уменьшение интенсивности полосы 7326 см^{-1} поверхностных групп OH стекла и появление полосы поглощения 7140 см^{-1} адсорбированных молекул воды. При больших упругостях пара появляется поглощение в области 6850 см^{-1} , обусловленное капиллярно-конденсированными молекулами и поверхностными гидроксильными группами, образовавшими водородные связи с адсорбированными молекулами воды.

Влияние дегидратации поверхности кремнеземов на адсорбцию воды отчетливо проявляется на спектрограммах (рис. 19), приведенных в работе Курбатова и Нейдина⁵³. При адсорбции воды на слабо дегидратированном образце аэрогеля (кривая 1, рис. 19) наблюдается значительное уменьшение полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп и появление полос адсорбированной и капиллярно-конденсированной воды (кривая 2). Адсорбция же воды на сильно дегидратированном аэрогеле (кривая 3) происходит в гораздо меньшей степени: интенсивность полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп уменьшается незначительно и полосы адсорбированной и капиллярно-конденсированной воды в спектре проявляются слабо (кривая 4). Удовлетворительное объяснение наблюдаемой картины изменения спектра поверхностных гидроксильных групп можно дать исходя из существующих в настоящее время в адсорбционных исследованиях^{93, 124} представлений о механизме адсорбции воды на гидратированных и дегидратированных кремнеземах. Адсорбционные данные, указывающие на уменьшение адсорбции и теплоты адсорбции воды при дегидратации поверхности, свидетельствуют о том, что наиболее энергетически выгодна адсорбция молекулы воды на двух соседних, близко расположенных и благоприятно ориентированных гидроксильных группах поверхности. В соответствии с этим, эффект взаимодействия молекул воды с гидроксильными группами гидратированной поверхности или подвергнутой дегидратации при не слишком высокой температуре должен проявляться более отчетливо, что и наблюдается на рис. 19.

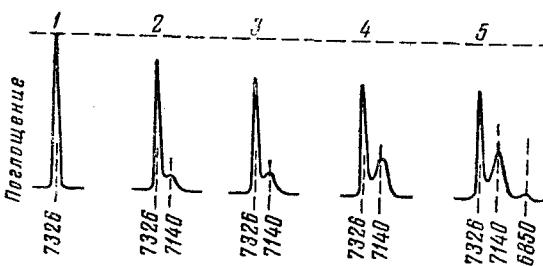


Рис. 18. Изменение спектра поглощения гидроксильных групп пористого стекла при адсорбции воды: 1 — образец откачен в вакууме при 550° , 2 — после адсорбции воды при давлении 4 мм рт. ст. в течение 1,5 суток, 3 — при 9 мм рт. ст. в течение 4 часов, 4 — при 12 мм рт. ст. в течение 1 часа, 5 — в атмосфере насыщенных паров в течение 10 мин⁵⁴.

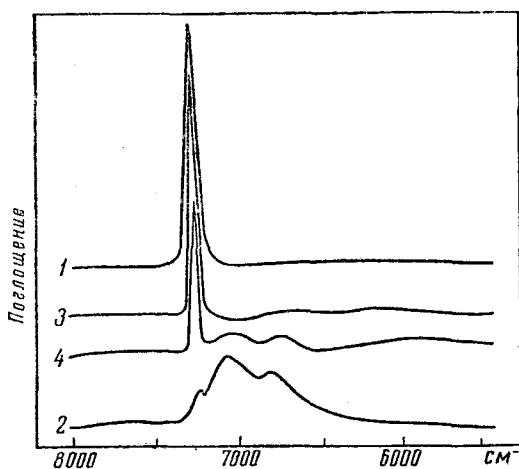


Рис. 19. Изменение спектра поглощения гидроксильных групп пористого стекла при адсорбции воды: 1 — образец откачен в вакууме при 400° , 2 — после капиллярной конденсации воды, 3 — откачен в вакууме при 900° , 4 — после капиллярной конденсации воды⁵³.

Изменения спектра поверхностных гидроксильных групп можно дать исходя из существующих в настоящее время в адсорбционных исследованиях^{93, 124} представлений о механизме адсорбции воды на гидратированных и дегидратированных кремнеземах. Адсорбционные данные, указывающие на уменьшение адсорбции и теплоты адсорбции воды при дегидратации поверхности, свидетельствуют о том, что наиболее энергетически выгодна адсорбция молекулы воды на двух соседних, близко расположенных и благоприятно ориентированных гидроксильных группах поверхности. В соответствии с этим, эффект взаимодействия молекул воды с гидроксильными группами гидратированной поверхности или подвергнутой дегидратации при не слишком высокой температуре должен проявляться более отчетливо, что и наблюдается на рис. 19.

О преимущественной роли соседних, близко расположенных и благоприятно ориентированных поверхностных гидроксильных групп в адсорбции воды на гидратированной поверхности свидетельствуют ре-

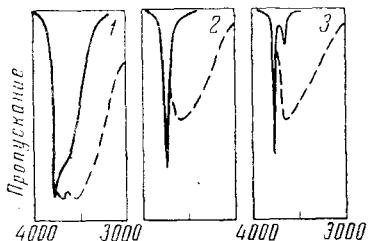


Рис. 20. Сплошные кривые — изменение спектра гидроксильных групп пористого стекла после прокаливания в вакууме при температуре 300 (1), 540 (2) и 650° (3). Пунктирные кривые — после 30 минут выдерживания в парах воды при давлении 16 мм рт. ст. ¹⁰⁰

зультаты работы Сидорова по спектральному исследованию в основной области спектра механизма адсорбции воды на пористых стеклах различной степени гидратации ¹⁰⁰. На спектрограммах рис. 20 ¹⁰⁰ отчетливо видно, что по мере увеличения температуры вакуумной обработки пористого стекла и удаления близко расположенных поверхностных гидроксильных групп (сужение полосы поглощения 3749 cm^{-1}) уменьшается и количество адсорбированных молекул воды. Определяющую роль поверхностных гидроксильных групп в адсорбции молекул воды на кремнеземах показали Бенези и Джонс ⁸⁴, и Киселев и Лыгин ⁸⁶ при спектральном исследовании адсорбции воды на силикагеле с полностью гидратированной поверхностью. Было найдено ⁸⁶, что при адсорбции на силикагеле с поверхностными группами OD монослоя тяжелой воды интенсивность полосы валентных колебаний поверхностных групп OD (2760 cm^{-1}) значительно уменьшается и появляются полосы поглощения валентных колебаний адсорбированных молекул D_2O (2680 cm^{-1}) и поверхностных гидроксильных групп OD (2500 cm^{-1}), возмущенных адсорбированными молекулами воды (рис. 21). В то же время полоса поглощения деформационных колебаний гидроксильных групп OH адсорбированной H_2O (1620 cm^{-1}) лежит между полосой деформационного колебания молекул H_2O пара (1595 cm^{-1}) и жидкости (1640 cm^{-1}). Эти факты позволяют считать, что гидроксильные группы полностью гидратированного силикагеля являются основными центрами обратимой физической адсорбции воды, которая происходит путем образования водородных связей между гидроксильными группами поверхности и кислородом адсорбированных молекул воды.

При адсорбции молекул с сильными протоноакцепторными свойствами, таких, как анилин, пиридин ⁵², бензальдегид, диоксан и другие ¹⁴, наблюдается полное исчезновение обертонной полосы OH. Объяснение этого эффекта образованием сильной водородной связи ¹⁵, как отме-

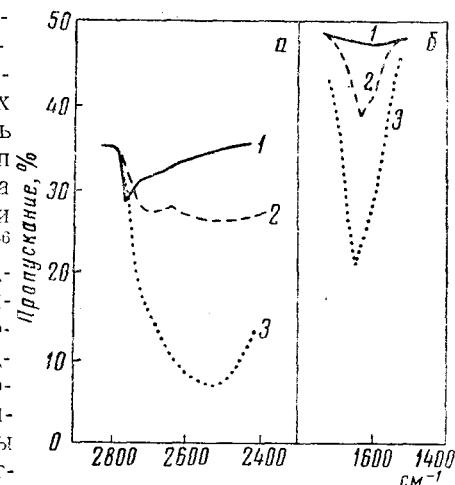


Рис. 21. Спектр дейтерированного силикагеля (а): 1 — откаченного в вакууме при 200° , 2 — адсорбированного монослоем D_2O , 3 — в условиях капиллярной конденсации D_2O и исходного силикагеля (б): 1 — откаченного в вакууме при 200° , 2 — адсорбированного монослоем H_2O , 3 — в условиях капиллярной конденсации H_2O ¹⁸⁶.

чается в работе²⁰, не соответствует обычным представлениям, поскольку образование водородной связи всегда сопровождается расширением и смещением полосы поглощения гидроксильных групп, а не полным ее исчезновением. Однако вполне возможно, что обертонные полосы возмущенных гидроксильных групп не наблюдаются вследствие значительного их размытия, а возможно и вследствие симметризации при адсорбции потенциальной кривой и гармонического типа колебания связи OH, и связанного с этим уменьшения интенсивности полосы возмущенных при адсорбции групп OH¹⁷.

Возможности метода инфракрасной спектроскопии для изучения механизма адсорбции значительно повышаются при исследованиях в основной области спектра. Мак-Дональду⁹⁴, например, удалось выявить весьма тонкие различия в изменении спектра поверхностных гидроксильных групп аэросила даже при слабой ван-дер-ваальсовой адсорбции различных благородных газов. Было найдено, что при адсорбции на аэросиле смещение полосы поглощения гидроксильных групп 3749 см^{-1} составляет для аргона 8 см^{-1} , для криптона 16 см^{-1} , для кислорода 12 см^{-1} , для азота 24 см^{-1} и для циклогексана 34 см^{-1} . Полоса 3749 см^{-1} полностью исчезает, и появляется новая полоса 3725 см^{-1} при заполнении поверхности адсорбирующими молекулами N_2 значительно меньшем заполнения плотного монослоя (рис. 22), что указывает на предпочтительность адсорбции первых молекул N_2 на гидроксильных группах кремнеземов. При адсорбции аргона и кислорода полоса гидроксильных групп исчезает при более высоких давлениях пара, чем в случае N_2 , что, в соответствии с меньшим смещением полосы гидроксильной группы, служит указанием на более слабое взаимодействие этих молекул с гидроксилами по сравнению с N_2 . Наблюдающееся на спектрограммах ступенчатое изменение положения полосы поглощения гидроксильных групп объясняется изменением при этих давлениях пара механизма взаимодействия молекул N_2 с гидроксильными группами.

Поляризуемость адсорбирующихся молекул не может быть фактором, объясняющим смещение полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп, поскольку поляризуемость, например, кислорода и азота почти одинакова, а смещение различно и составляет 12 и 24 см^{-1} . Фрондорф и Кингтон¹³⁵ показали, что наблюдаемое в этом случае различие в смещении полосы поглощения гидроксильных групп можно объяснить протонно-квадрупольным взаимодействием поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул. Эти спектральные данные находятся в соответствии с наблюденным в работе¹³⁶ уменьшением адсорбции азота в области малых заполнений при дегидратации поверхности кремнезема.

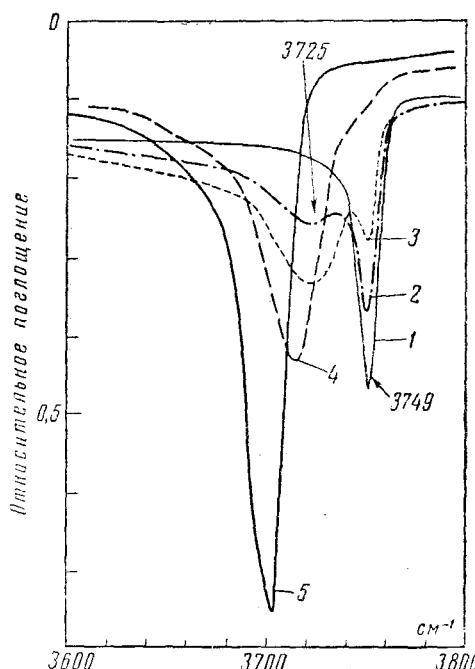


Рис. 22. Изменение спектра поглощения аэросила при адсорбции N_2 : 1 — образец откачен в вакууме при $300\text{--}350^\circ$, 2 — после адсорбции N_2 при -190° и давлении 1.42 мм рт. ст. , 3 — 4.85 мм рт. ст. , 4 — 47.3 мм рт. ст. , 5 — в условиях конденсации N_2 при -200° ⁹⁴

При исследовании в основной области спектра^{58, 123} была также выявлена отчетливая зависимость величины смещения полосы поглощения гидроксильных групп от дипольности адсорбированных молекул и их способности образовывать водородную связь. В работе⁸⁸ на примере адсорбции большого количества органических молекул было показано, что величина смещения полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп аэросила изменяется от 30 см⁻¹ (при адсорбции циклогексана) до 845 см⁻¹ (при адсорбции пиридина).

Фолман и Йетс⁹⁷ нашли, что величина возмущения поверхностных гидроксильных групп пористого стекла полярными адсорбатами возрастает в последовательности $\text{CH}_3\text{Cl} < \text{SO}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CO} < \text{NH}_3$, т. е. увеличивается по мере увеличения способности к образованию водородной связи.

б. *Изменение спектра адсорбированных молекул.* О механизме адсорбционного взаимодействия можно судить также по изменениям в спектре самих адсорбированных молекул по сравнению с их спектром в газообразном и жидким состояниях. Отсутствие в большинстве работ данных по заполнению поверхности адсорбирующими молекулами вносит некоторую неопределенность в характеристику физически адсорбированных молекул, поскольку взаимодействие адсорбированных при низких заполнениях молекул друг с другом более близко к их взаимодействию в газе, а при высоких заполнениях — к их взаимодействию и жидкости. Тем не менее, можно сделать вывод, что колебания групп молекул, не вносящих основного вклада в образование адсорбционной связи, мало изменяются при адсорбции. Так, например, не удается установить смещение максимума полос поглощения связи СН бензольного кольца и его алифатических заместителей в адсорбированном и жидким состояниях¹²³.

При исследовании спектра молекул бензола, адсорбированных при низких заполнениях поверхности, удается все же заметить различие в положении полосы связи СН и полос поглощения валентных и деформационных колебаний связи С—С адсорбированного вещества, газа и жидкости¹³⁷. В частности, в спектре адсорбированного бензола уже при малом заполнении проявляется полоса 2223 см⁻¹ составного тона деформационных колебаний СН в плоскости кольца, отсутствующая в газе (рис. 23).

В свою очередь, изменение спектра адсорбирующейся молекулы позволяет в ряде случаев выявить ту химическую группу или связь в молекуле, которой она присоединяется к адсорбционному центру. Так, повышение частот полос поглощения группы СН бензальдегида и ацетона, и понижение частот группы СО свидетельствует о том, что эти молекулы присоединяются к гидроксильным группам поверхности пористого стекла электроотрицательными атомами кислорода карбонильных групп¹²³. Такой же характер изменения спектра наблюдается при адсорбции на аэросиле альдегидов и кетонов⁸⁸. Об образовании водородной связи между поверхностными гидроксильными группами кремнеземов и алюмосиликатов и атомами азота аминогруппы адсорбированных азотсодержащих молекул свидетельствует значительное смещение в сторону меньших частот полосы поглощения связи NH^{123, 132, 138}. В свою очередь, изменение спектра адсорбированной молекулы при направленном изменении геометрической и химической структуры адсорбента может способствовать установлению характера связи адсорбированной молекулы с поверхностью адсорбента. Смещение полосы поглощения валентного колебания гидроксильной группы молекулы воды, адсорбированной на галогенидах, образованных ионами различного размера и электроотрицательности, указывает на образование преимущественной связи между атомом водорода молекул воды и отрицательным ионом галогена¹³⁹.

в. Интенсивность полос поглощения поверхностных групп адсорбента и адсорбированных молекул. Адсорбционные методы получения изотерм и теплот адсорбции характеризуют обычно интегральный эффект взаимодействия большой группы молекул со многими адсорбционными центрами поверхности. За исключением простейших случаев⁷ это уменьшает возможности разграничения взаимодействия молекул адсорбата с различными адсорбционными центрами поверхности адсорбента и друг с другом. Большая избирательность метода инфракрасной спектроскопии в значительной степени устраняет эти ограничения, поскольку инфракрасные спектры в принципе позволяют характеризовать состояние каждой химической группы на поверхности и каждой связи адсорбированной молекулы. Однако исследования в этом направлении вплоть до настоящего времени широкого развития не получили вследствие трудности измерения интенсивности и ограничений в чувствительности обнаружения адсорбированных молекул. Дело в том, что точность измерений интенсивности, которая в обычных случаях ограничена искажениями, вносимыми конечной шириной щели и спектральным аппаратом, в случае исследования адсорбции значительно уменьшается из-за большого фона поглощения и рассеяния инфракрасного излучения адсорбентами. Эти же факты снижают и чувствительность определения концентрации адсорбированных веществ.

Однако использование таких малорассевающих адсорбентов как пористые стекла, аэрогели, и спрессовывание порошков в прозрачные диски позволяет сейчас производить измерения интенсивности полос поглощения адсорбированных молекул при сравнительно низких заполнениях поверхности. Например, полосы поглощения групп CH молекул метана, адсорбированных на пористом стекле, удается наблюдать при заполнениях поверхности, меньших 0,004⁶¹, для этилена — меньших 0,1^{61, 140}, для CO₂ — меньших 0,01⁴¹ и для бутена — меньших 0,001¹⁴¹. В то же время найдены реальные возможности получения значений коэффициентов экстинкции физически адсорбированных молекул на единицу эффективной толщины слоя и единицу объема адсорбированного вещества⁶¹ или на единицу веса или объема адсорбента^{46, 47, 141}. С целью применения инфракрасной спектроскопии для определения количества адсорбированных молекул Хоффман и Бриндлей¹⁴² провели исследования зависимости коэффициента экстинкции адсорбированных молекул от заполнения поверхности адсорбата. При определении интенсивности полос поглощения адсорбированных молекул и поверхностных групп адсорбента следует учитывать возможность аномального уширения полос поглощения¹⁴³ и возможность изменения интенсивности как вследствие возмущения химических связей адсорбционными силами, так и, возможно, вследствие одновременного протекания химических реакций¹⁴⁴.

Все эти факты свидетельствуют о возможности уже в настоящее время использовать в определенных пределах метод инфракрасной

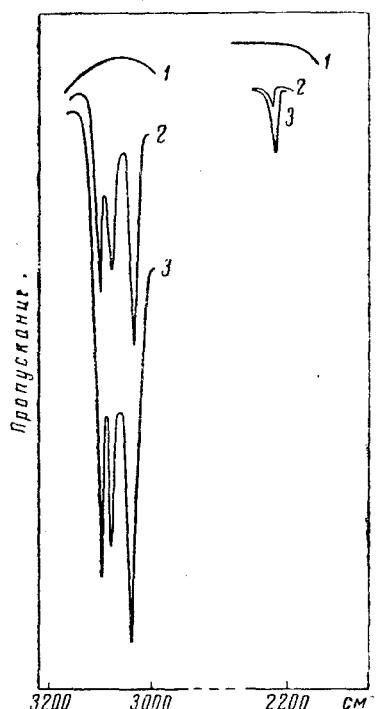


Рис. 23. Инфракрасный спектр:
1 — аэросила и бензола на аэро-
силе, 2 — при заполнении 0,1 мо-
нослоя и 3 — монослоя¹³⁷.

спектроскопии для количественного анализа физически адсорбированных молекул при различных заполнениях поверхности с целью получения спектральных изотерм адсорбции и десорбции и сопоставления с изотермами как самой адсорбции, так и дифференциальных теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбционных систем.

При физической адсорбции за счет более сильных взаимодействий, например, водородной связи и хемосорбции, задача значительно усложняется. Поле адсорбента в этом случае изменяет полярность связи молекул, что приводит к изменению их коэффициента поглощения, который зависит к тому же от заполнения поверхности⁹⁸. Этот факт, однако, в свою очередь, может быть использован как средство для определения перераспределения заряда в молекуле^{145, 146} и оценки поля над адсорбентом^{61, 140}. Исследование же в процессе адсорбции и десорбции изменений коэффициента поглощения возмущенных поверхностных гидроксильных групп и взаимодействующих с ними групп адсорбированных молекул при различных заполнениях поверхности может дать дополнительную информацию о механизме адсорбции. Исследования такого характера произведены только в работе Фолмана и Йетса⁹⁸, которые получили кривые изменения коэффициента оптической плотности возмущенных адсорбированными молекулами поверхностных групп OH и групп NH и CH при адсорбции и десорбции на пористом стекле молекул CH_3Cl и NH_3 .

Совмещение исследований адсорбционного равновесия обычными адсорбционными методами с использованием отмеченных здесь спектральных возможностей нахождения адсорбционных равновесий и характеристики отдельных связей адсорбированных молекул в процессе адсорбции и десорбции безусловно получит в ближайшее время дальнейшее развитие.

2. Энергия адсорбции

Важнейшей характеристикой энергии адсорбционных взаимодействий является теплота адсорбции. Прямой связи между теплотой адсорбции и спектральными проявлениями адсорбции еще не найдено. Однако наблюдаемые при адсорбции смещения положения полос поглощения поверхностных гидроксильных групп и связей адсорбированных молекул являются следствием возмущения поверхностных групп адсорбированными молекулами и определяются энергией адсорбционного взаимодействия.

Отмечен определенный параллелизм между смещениями полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп кремнезема (рис. 24) и теплотами адсорбции паров воды, бензола и *n*-гексана^{7, 147}. Эти величины сопоставлены в таблице, причем дифференциальная теплота адсорбции при среднем заполнении поверхности приведена как в расчете на моль адсорбата (Q_a), так и в расчете на покрытие единицы поверхности (Q_s). Соответствие в последовательности изменения смещений полосы поглощения поверхностных групп OD и OH и теплот адсорбции особенно отчетливо проявляется, если сопоставлять величины смещений Δv с величинами дифференциальных теплот адсорбции, рассчитанных не на моль (Q_a), а на единицу занимаемой этими молекулами поверхности (Q_s).

Отмеченный параллелизм изменения теплот адсорбции, являющихся мерой взаимодействия молекул со всеми силовыми центрами поверхности и объема адсорбента, и смещений полос поглощения гидроксильных групп, являющихся мерой взаимодействия молекул только с гидроксильными группами, свидетельствует о том, что в энергию взаимодействия адсорбированных молекул бензола и воды большой вклад вносит энергия взаимодействия их с гидроксильными группами.

В случае образования относительно прочных адсорбционных ком-

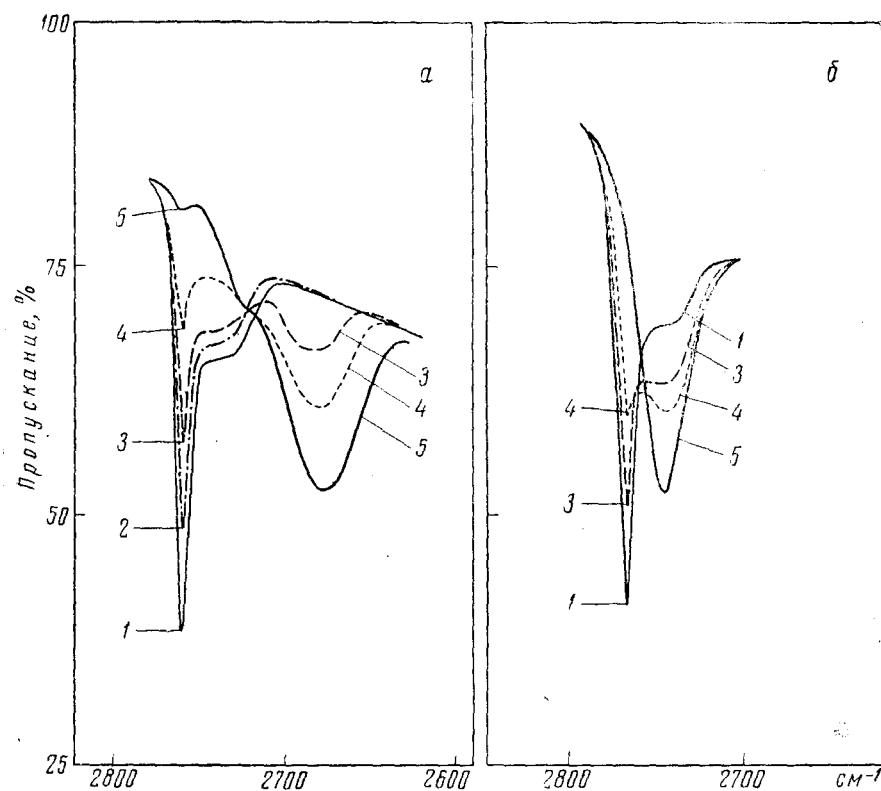


Рис. 24. Спектр аэросила: содержащего на поверхности группы ОД и откаченного при 200° в течение 6 часов (1), а также после адсорбции бензола (а) и гексана (б), при заполнении 0,1 монослоя (2), 0,5 монослоя (3), монослоя (4) и при капиллярной конденсации (5)¹⁴⁷

плексов (вода, метанол, эфир, бензол на гидратированном кремнеземе), по-видимому, возможно прямое определение спектральным методом энергии взаимодействия путем нахождения констант равновесия этих комплексов при различных температурах, как это обычно делается при определении энергии связи комплексов в растворе¹⁴⁸. В этой

ТАБЛИЦА

Сопоставление смещений полосы поглощения поверхностных групп ОД и ОН кремнезема с дифференциальными теплотами адсорбции на моль Q_a и на единицу занимаемой молекулой адсорбата поверхности Q_s при заполнении половины монослоя

Адсорбированное вещество	Дифференциальная теплота адсорбции на гидратированной поверхности кремнезема ^{*7, 93}		Смещение при адсорбции полосы поглощения поверхностных групп $\Delta\nu \text{ см}^{-1}$	
	Q_a , ккал/моль	Q_s , эрг/см ²	OD	ОН
Вода	12,5	800	260 ¹¹²	330 ⁹⁴
Бензол	10,2	150	90 ¹⁴⁷	110 ⁹⁴
<i>n</i> -Гексан	8,5	100	26 ¹⁴⁷	34 ^{94*}

* и при адсорбции циклогексана.

связи следует отметить необходимость параллельного теоретического и экспериментального (спектрального и калориметрического) исследования энергии адсорбции сложных молекул на поверхностях, несущих

электрические заряды или диполи, с учетом распределения электронной плотности в молекулах адсорбата. Такой учет для π-связей в молекуле бензола был сделан в работе²⁶ и для π- и σ-связей методом молекулярных орбит в работах^{28, 29}.

3. Термодинамика адсорбции

В связи с общей задачей теоретического вычисления теплот адсорбции и адсорбционного равновесия только из свойств адсорбента и адсорбата^{7, 9–11, 23} большое значение приобретают статистические методы расчета полной и свободной энергии, энтропии адсорбции и теплоемкости адсорбата. В то время как для газообразных веществ знание спектра внутренних колебаний и вращений молекул достаточно для расчета термодинамических функций с точностью, превышающей точность прямых измерений,— в случае адсорбированных веществ задача значительно сложнее. Для расчета термодинамических функций адсорбированных веществ в случае локализованной адсорбции надо знать модель адсорбционного комплекса и частоты колебаний и вращений молекулы в комплексе, а также иметь сведения о распределении молекул адсорбата по поверхности. В случае нелокализованной адсорбции надо знать частоты колебаний и вращений, а также иметь сведения о миграции молекул вдоль поверхности. В имеющихся к настоящему времени работах (см. обзор¹⁴⁹) расчеты энтропии основываются лишь на довольно произвольных предположениях о характере движения молекул по поверхности и о возможных частотах колебаний и вращений адсорбированной молекулы относительно поверхности адсорбента. Имеются лишь первые попытки оценить частоты колебаний^{8–11} и заторможенных вращений¹¹ адсорбированных молекул из вычисленных теоретическим путем функций их потенциальной энергии у поверхности.

В спектральных работах по исследованию молекул в адсорбированном состоянии, за очень редким исключением, задача получения данных, необходимых для расчета термодинамических функций адсорбированных веществ, вообще не ставилась. Для исследования термодинамики адсорбции из этих работ могут быть взяты поэтому лишь весьма неполные данные и лишь для весьма ограниченного класса молекул и адсорбентов. Так, решению вопроса о степени локализации адсорбированных молекул могут помочь рассмотренные ранее спектральные критерии вида и прочности адсорбционной связи. Малые возмущения поверхностных гидроксильных групп соответствуют слабой физической и, вероятно, нелокализованной адсорбции. Сильные возмущения, соответствующие прочной водородной связи, или реакции замещения поверхностных гидроксилов на органические или элементоорганические соединения, служат указанием на прочную локализацию молекул этих соединений на поверхности адсорбента.

Отмеченное ранее малое изменение колебательного спектра молекул адсорбата во всех случаях физической адсорбции позволяет пренебречь изменением термодинамических величин, связанных с внутримолекулярными движениями¹¹. Однако изменения спектра внутренних колебаний адсорбированных молекул в большинстве случаев позволяют получить ценную информацию о строении адсорбционных комплексов. Наиболее полные сведения о строении комплекса можно получить при исследовании полного колебательного спектра молекул, адсорбированных на адсорбентах с упорядоченным строением поверхности.

В этой связи особого внимания заслуживают работы Карагоуниса и Петер по исследованию колебательных спектров ароматических соединений: (1,3,5-трихлорбензола, дифенила и нафталина и др.), нанесенных на поверхность йодистого серебра и кремнезема¹⁴⁵ и анилина, фенола, о-, *m*-, *p*-фенилендиамина и *m*-ксилола, на поверхности КВг,

AgJ , NaCl , AgCl и TCI ¹⁴⁶. Наблюдаемое в этих случаях ослабление интенсивности полос поглощения колебаний, совершающихся перпендикулярно плоскости кольца молекулы с симметричными заместителями, например, молекулы 1,3,5-трихлорбензола, указывает на плоское расположение молекулы на поверхности. В свою очередь, данные по усилению и ослаблению интенсивности полос колебаний в плоскости кольца с учетом строения молекулы и поверхности кристаллического адсорбента позволяют ориентировать адсорбированную молекулу относительно силовых центров поверхности. Изменение интенсивности полос поглощения колебательного спектра адсорбированных молекул позволяет также судить об изменении ориентации плоскости молекулы относительно силовых центров поверхности при введении несимметричных заместителей в бензольное кольцо¹⁴⁶.

Изменение спектра ацетилена и его производных при адсорбции на окиси алюминия¹⁰¹ позволяет сделать предположение о преимущественной ориентации к поверхности молекул ацетилена и метилацетилена. Молекулы диметилацетилена расположены параллельно поверхности.

При составлении сумм по состояниям следует учитывать также изменение изомерного состава адсорбированных молекул. Так, Юшино¹⁵⁰ исследовал интенсивность полос поглощения и показал, что соотношение цис- и транс-форм 1,2-дихлорэтана и кето-енольных изомеров ацетилацетона в адсорбированном состоянии отлично от соотношения этих форм в жидким состоянии и в растворе.

Особое значение имеют спектральные данные при анализе возможных вращательных движений адсорбированной молекулы относительно поверхности адсорбента. Шеппард и Иетс^{61, 140} исследовали формы контура полос поглощения метана и водорода, адсорбированных на пористом стекле с целью определения степеней свободы вращательных движений этих молекул относительно поверхности. Наблюдаемая форма контура полос поглощения адсорбированных молекул метана исключает возможность свободного вращения молекул вокруг трех взаимно перпендикулярных осей молекулы. В то же время форма контура полос v_1 и v_2 адсорбированного метана не позволяет делать каких-либо выводов о заторможенности вращений этих молекул. Полоса же v_3 (асимметричное трижды вырожденное колебание групп CH) заметно шире полосы v_1 и форма ее контура находится в соответствии с предположением о свободном вращении молекул метана только вокруг одной оси. В работе¹⁵¹ на примере исследования контура полосы v_4 (дважды вырожденное валентное колебание групп CH) молекул CH_3Br , адсорбированных на пористом стекле при комнатной и низкой температурах, было показано, что наблюдаемая форма контура полосы v_4 и соответственно v_3 молекулы CH_4 может быть обусловлена только вращательными движениями молекул, а не снятием вырождения под действием силового поля адсорбента. Изменение вращательной структуры полос поглощения молекул CO_2 при адсорбции на аэросиле также свидетельствует о заторможенности вращения молекул⁴¹.

Значительные трудности возникают при спектральном исследовании вращений адсорбированных молекул, заторможенных вследствие существования на поверхности адсорбента потенциальных барьеров. К настоящему времени только в случае молекул воды, адсорбированных на цеолите¹¹⁷ и CsJ ¹³⁹ при больших заполнениях поверхности, удалось наблюдать комбинационные полосы деформационных колебаний и либраций молекул воды. Частоты либраций адсорбированных молекул воды в этих случаях близки к частотам либраций жидкой воды и, по-видимому, обусловлены либрационными колебаниями молекул воды и ассоциированных друг с другом.

Большая неопределенность при расчетах вращательной состав-

ляющей суммы по состояниям возникает, кроме того, при определении моментов инерции и чисел симметрии адсорбированных молекул. Наблюдаемое в ряде случаев^{61, 140, 145, 146} появление в инфракрасном спектре полос поглощения, активных обычно только в спектре комбинационного рассеяния, позволяет выяснить вопрос об изменении

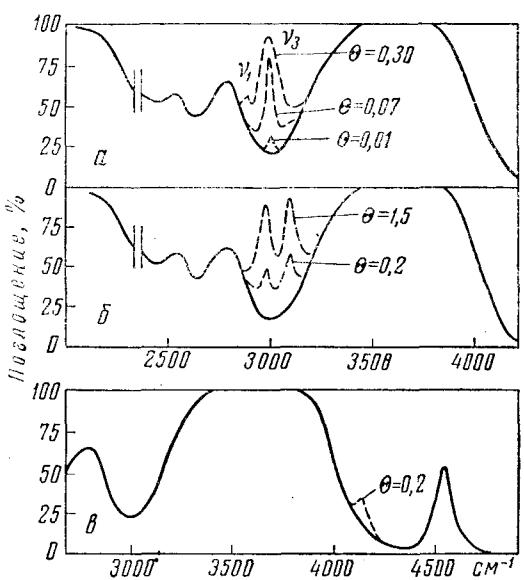


Рис. 25. Спектры метана, (а), этилена (б) и водорода (в), адсорбированных на пористом стекле (пунктирная кривая — спектр адсорбированных молекул, сплошная кривая — спектр пористого стекла, Θ — величина на заполнение поверхности) 61, 140.

ле водорода неактивной в инфракрасном спектре полосы 4131 cm^{-1} (рис. 25) свидетельствует о перераспределении заряда в молекуле, в результате чего для адсорбированной молекулы симметрия изменяется с $D_{\infty h}$ до C_{2v} .

На перераспределение электронной плотности и изменение симметрии указывает также появление полосы ν_5 (3070 см^{-1}) в инфракрасном спектре этилена, адсорбированного на пористом стекле¹⁵², и полосы ν_2 (1950 см^{-1}) в спектре ацетилена, адсорбированного на окиси алюминия¹⁰¹. Эти полосы обычно проявляются только в спектре комбинационного рассеяния.

Частоты колебаний адсорбированных молекул относительно поверхности лежат в малодоступной далекой инфракрасной области спектра и совсем пока не исследованы. К тому же полосы колебаний легких молекул, связанных с поверхностью слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, по-видимому, сильно размыты и вряд ли доступны для наблюдения. Полосы же колебаний и вращений тяжелых молекул, или молекул, связанных с поверхностью более сильными связями, например, водородными, должны проявляться более отчетливо. Исследование таких колебаний и вращений представляет большой интерес для решения термодинамических задач. В настоящее время можно привести лишь несколько работ по термодинамике адсорбции, в которых используются спектральные данные. Кингтон^{117, 118} исследовал инфракрасные спектры воды, адсорбированной в каналах кристаллов цеолита Линде типа А и пришел к выводу, что молекула воды закреплена на поверхности каналов за счет образования водородных связей между атомами водорода молекулы

воды и атомами кислорода остова цеолита. Фиксация молекул воды в этом случае слабее, чем в жидкой воде. Это объясняет, по мнению автора, полученное им более высокое значение удельной теплоемкости адсорбированной воды по сравнению с тем теплоемкостью жидкой воды *.

Киселев и Лыгин¹⁵⁵ сделали попытку расчета на основе спектральных данных колебательной, вращательной и конфигурационной энтропии молекул воды, адсорбированных на гидратированной поверхности кремнеземов. Были рассмотрены две модели адсорбции молекулы воды на одной и на двух гидроксилах поверхности. В расчете колебательной энтропии была использована частота колебания по водородной связи. Вращательную энтропию рассчитывали исходя из модели свободно вращающегося и заторможенного ротора. Суммарная рассчитанная величина меньше экспериментальной, что свидетельствует о существовании других неучтенных степеней свободы движений молекулы и в частности колебаний молекулы вдоль поверхности. Необходим также учет влияния неоднородности поверхности на конфигурационную энтропию¹⁵⁶.

Исследованное в работе¹⁴⁷ изменение спектра поверхностных гидроксильных групп аэрогеля при адсорбции бензола и гексана позволило выбрать для обоих случаев модель нелокализованной адсорбции. Расчитанные и экспериментальные величины потери энтропии при заполнении молекулами бензола половины монослоя находятся в удовлетворительном соответствии, если предположить, что адсорбированные молекулы совершают в основном двумерное поступательное движение и свободное вращение в плоскости кольца. Энтропия адсорбированного гексана значительно превышает энтропию бензола, что свидетельствует о большей подвижности адсорбированных молекул гексана. Это находится в соответствии со спектральными и калориметрическими данными о более сильной связи молекул бензола с поверхностными гидроксилами по сравнению с гексаном, и с теоретическими оценками энергии этой связи^{26, 28}. Полного анализа степеней свободы движений адсорбированных молекул гексана произвести еще не удается из-за отсутствия сведений о торможении при адсорбции внутренних вращений в молекуле.

Приведенные примеры свидетельствуют о больших возможностях инфракрасной спектроскопии в изучении химии поверхности и адсорбции молекул. Однако эти возможности зачастую не используются до конца главным образом вследствие разобщенности спектральных и адсорбционных исследований. Совершенно очевидно, что встающие в настоящее время задачи изучения свойств поверхностных соединений и адсорбционных равновесий, как и практические задачи получения высококачественных наполнителей или адсорбентов и носителей для хроматографии путем химических синтезов разнообразных соединений на их поверхности могут быть решены только при сочетании спектрального и адсорбционного методов. Очевидно также, что для решения этих задач необходимо дальнейшее усовершенствование спектрального метода как в направлении разработки новых способов приготовления объектов исследования, так и в направлении повышения чувствительности и точности измерения частот, интенсивности и формы контура полос поглощения адсорбата и адсорбента. Необходимо также расширение исследований в длинноволновую область спектра и систематическая работа в области теоретической интерпретации результатов спектральных исследований химии поверхности и адсорбции. Большие возмож-

* Высокие значения теплоемкости воды, бензола и гексана, адсорбированных тонкотонистым силикагелем с гидратированной поверхностью, получены Березиным, Киселевым и Синициным^{153, 154}.

ности в изучении строения поверхностных химических соединений и адсорбции будет иметь также совместное использование методов инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Goldmann, M. Rolandi, *Ztschr. Phys. Chem.* **A132**, 313 (1928).
2. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1165; Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, В. В. Серпинский, ДАН, **131**, 865 (1960).
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях М., 1948.
4. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз, 1960.
5. М. И. Темкин, В. Пыжов, *ЖФХ*, **18**, 851 (1939).
6. Б. Трепнел, Хемосорбция, М., ИЛ, 1958.
7. А. В. Киселев, *ЖФХ*, **35**, 233 (1961); *Quart Rev.*, **15**, 90 (1961); А. В. Киселев, Вестник МГУ, сер. хим., 1962, № 1, стр. 3.
8. А. Д. Crowthell, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1407 (1957).
9. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ДАН, **132**, 876 (1960); **139**, 1145 (1961).
10. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, *ЖФХ*, (принята к опублик. в 1962 г.).
11. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ДАН, **138**, 1139 (1961).
12. А. В. Киселев, Вестник МГУ, сер. хим., 1961, № 5, 29.
13. А. Н. Теренин, *ЖФХ*, **14**, 1362 (1940).
14. Н. Г. Ярославский, Труды Конференции по методам исследования структуры высокодисперсных и пористых тел., Изд. АН СССР, 1953, стр. 193.
15. А. Н. Теренин, сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, МГУ, 1957, стр. 206.
16. А. Н. Теренин, сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, **10**, 1958, стр. 214.
17. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Оптико-механическая промышленность, **1**, 1 (1959).
18. Г. Сезерланд, Усп. физ. наук, **69**, 269 (1959).
19. R. P. Eischens, *Ztschr. Elektrochem.* **60**, 782 (1956); Р. Эйшенс, Химия и химич. технол., **6**, 160 (1957).
20. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Adv. in Catalysis*, **10**, 2 (1958), Сб. Катализ и исследование поверхности катализаторов, ИЛ, Москва, 1960, стр. 19.
21. V. Crawford, *Quart. Rev.*, **14**, 378 (1960).
22. N. Sheppard, *Spectrochim. acta*, **14**, 249 (1959).
23. А. В. Киселев, сб. Газовая хроматография, Изд. АН СССР, 1960, стр. 45.
24. А. В. Киселев, Вестник АН СССР, 1957, № 10, 43; Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1314; Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Там же, 1959, 1196.
25. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, *ЖФХ*, **32**, 2824 (1958).
26. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ДАН, **120**, 834 (1958).
27. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, *ЖФХ*, **34**, 2640 (1960).
28. А. В. Киселев, Я. Коутецкий, И. Чижек, ДАН, **137**, 3 (1961), 1395, 1403.
29. Я. Коутецкий, И. Чижек, *ЖФХ* (принята к опублик. в 1962 г.).
30. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 31.
31. N. Wright, J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 803 (1947).
32. О. С. Молчанова. Натриевоборосиликатные и пористые стекла, Оборонгиз, 1961.
33. J. M. Hunt, M. P. Wisherd, L. C. Vopham, *Anal. Chem.*, **22**, 1478 (1950).
34. H. F. Hazebroek, *Spectrochim. acta*, **1**, 1 (1959).
35. R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook, J. B. Cutler, *J. Phys. Chem.*, **58**, 805 (1954).
36. W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1156 (1955).
37. R. McDonald, Там же, **62**, 1168 (1958).
38. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1786 (1954).
39. R. P. Eischens, S. A. Francis, *J. Phys. Chem.*, **60**, 194 (1956).
40. W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *J. Chem. Phys.*, **24**, 482 (1956).
41. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advancis in Catalysis*, **9**, 662, 1957; Катализ. Труды Первого международного конгресса, ИЛ, 1960, стр. 471.
42. A. C. Yang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504 (1957).
43. C. W. Garland, Там же, **63**, 1423 (1959).
44. J. K. Clarke, A. D. C. Pullin, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 534 (1960).
45. В. И. Лыгин, Н. Н. Кавтарадзе, Е. Г. Борескова, *ЖФХ*, **35**, 932 (1961).
46. L. H. Little, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1616 (1959).
47. L. H. Little, N. Sheppard, D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc.*, **A259**, 242 (1960).
48. J. B. Peri, R. B. Наппап, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960).

49. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, А. М. Богомольный, Хо Дю Ок, ДАН, **121**, 499 (1958).
50. Н. Л. Pickering, H. C. Ecstrom, J. Phys. Chem., **63**, 512 (1959).
51. S. A. Francis, A. H. Elison, J. Opt. Soc. Am., **49**, 131 (1959).
52. Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, **66**, 885 (1949).
53. Л. Н. Курбатов, Г. Г. Нейумин, ДАН, **68**, 341 (1949).
54. Н. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950).
55. Н. Г. Ярославский, А. В. Калякин, ДАН, **85**, 1103 (1952).
56. А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 208 (1945).
57. Н. Г. Ярославский, Вестник Ленингр. ун-та, **1950**, № 3, стр. 55.
58. А. Н. Сидоров, ДАН, **95**, 1235 (1954).
59. Hiroto Kozo, Nakai Yasuo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 700 (1959).
60. А. И. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Калякин, ЖФХ, **30**, 177 (1956).
61. N. Sheppard, D. J. C. Yates, Proc. Roy. Soc., A238, 69 (1956).
62. З. А. Маркова, Оптика и спектроскопия, **2**, 814 (1952).
63. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, Л. А. Игнатьева, Материалы 10 съезд. по спектроскопии, **1**, стр. 161 (1957).
64. Н. Н. Кавтадзе, В. И. Лыгин, ЖФХ, **64**, 1526 (1960).
65. O. Neill, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **65**, 901 (1961).
66. Н. Н. Кавтадзе, И. В. Лыгин, Журн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **6**, 470 (1961).
67. Н. Н. Кавтадзе, В. И. Лыгин, ДАН, **138**, 616 (1961).
68. Н. Н. Кавтадзе, Е. Г. Борескова, В. И. Лыгин, Кинетика и катализ, **2**, 378 (1961).
69. D. J. C. Yates, C. W. Garland, J. Phys. Chem., **65**, 617 (1961).
70. W. A. Pliskin, R. P. Eischen, Ztschr. Phys. Chem. (BRD), **24**, 11 (1960).
71. Л. М. Роев, А. Н. Теренин, ДАН, **125**, 588 (1959).
72. Л. М. Роев, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, **7**, 756 (1959).
73. А. Тегенин, L. Roev, Spectrochim. acta, **3—4**, 274 (1959).
74. А. Тегенин, L. Roev, Там же, **11**, 946 (1959).
75. Hiroto Kozo, Kuwata Keiji, Asai Shunkichiro, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 701 (1959).
76. J. Fahrgenfort, H. F. Hazebrock, Ztschr. Phys. chem., (BRD), **20**, 105 (1959).
77. J. Fahrgenfort, L. L. Reijen, W. M. H. Sachtler, Ztschr. Electrochem., **64**, 216 (1960).
78. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **2**, 17 (1936).
79. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Proc. Second Intern. Congr. Surface Activity, **2**, London, 1957, стр. 204.
80. В. И. Лыгин, Вестник МГУ, **1**, 223 (1958).
81. A. Chevet, J. de phys. et la rad., **14**, 493 (1953).
82. V. Carino-Sapina, C. r., **239**, 705 (1954).
83. C. J. Yong, J. Colloid Sci., **13**, 67 (1958).
84. Н. А. Вепеси, A. C. Jones, J. Phys. Chem., **63**, 179 (1959).
85. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. журн., **21**, 581 (1959).
86. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Там же, **22**, 403 (1960).
87. Naito Kazuo, Shima Hiroshi, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **9**, 147 (1958).
88. Naito Kazuo, Shima Hiroshi, Там же, **10**, 79 (1959).
89. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ЖФХ, **31**, 1577 (1957).
90. А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. журн., **19**, 562 (1957).
91. С. П. Жданов, ДАН, **120**, 103 (1958).
92. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, ДАН, **119**, 228 (1958).
93. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. журн., **23**, 553 (1961).
94. R. McDonald, J. Am. Chem. Soc., **79**, 850 (1957).
95. G. C. Rimentel, C. W. Garland, G. Juga, Там же, **75**, 803 (1953).
96. В. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **1**, 593 (1956).
97. M. Folman, D. J. Yates, Proc. Roy. Soc., A246, 32 (1958).
98. M. Folman, D. J. C. Yates, Trans. Faraday Soc., **54**, 11 (1958).
99. M. Folman, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **63**, 183 (1959).
100. А. Н. Сидоров, Оптика и спектроскопия, **8**, 806 (1960).
101. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. Chem. Phys., **35**, 243 (1961).
102. D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **65**, 746 (1961).
103. З. А. Маркова, Кинетика и катализ, **2**, 435 (1961).
104. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербакова, ДАН, **70**, 441 (1950).
105. W. Stober, Koll. Ztschr., **145**, 17 (1956).
106. К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая, ДАН, **111**, 855 (1956).
107. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, ЖФХ, **33**, 1534 (1959).
108. А. А. Бабушкин, сб. Поверхностные химические соединения и их роль в адсорбции, изд. МГУ, 1957, стр. 246.

109. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, ДАН, **100**, 581 (1956).
 110. Л. М. Роев, А. Н. Теренин, ДАН, **124**, 373 (1959).
 111. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, А. Я. Королев, ДАН, **136**, 373 (1961).
 112. В. И. Лыгин, А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **23**, 229 (1961).
 113. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Там же, (принята к опублик. в 1962 г.).
 114. Shindo Kotaro, Nakai Yasuo, Fueki Kenji, Hirota Kozo, Otaki Tadacki, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., **80**, 1215 (1959).
 115. Hirota Kozo, Fueki Kenji, Shindo Kotaro, Nakai Yasuo, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1261 (1959).
 116. J. H. Taylor, C. H. Amberg, Canad. J. Chem., **39**, 535 (1961).
 117. G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington, Proc. Roy. Soc., **247**, 469 (1958).
 118. G. L. Kington, Сб. Structure and properties of porous materials, London, 1958, стр. 247.
 119. Н. А. Szumanski, D. N. Stamires, G. R. Lynch, J. Opt. Soc. Am. **50**, 1323 (1960).
 120. V. A. Garten, D. E. Weiss, J. B. Willis, Austral. J. Chem., **10**, 295 (1957).
 121. J. B. Hallum, H. V. Drusche, J. Phys. Chem., **62**, 110 (1958).
 122. В. И. Лыгин, Н. В. Ковалева, Н. Н. Кавтарадзе, А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **22**, 334 (1960).
 123. А. Н. Сидоров, ЖФХ, **30**, 995 (1956).
 124. С. П. Жданов, ЖФХ, **32**, 699 (1958).
 125. А. Н. Сидоров, В. А. Никитин, ЖФХ, **32**, 1667 (1958).
 126. D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angel, J. Chem. Phys., **23**, 1980 (1955).
 127. А. Н. Сидоров, сб. Получение, структура и свойства сорбентов, Госхимиздат, 1959, стр. 325.
 128. С. П. Жданов, ДАН, **100**, 1115 (1955).
 129. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. журн., **23**, 504 (1961).
 130. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Там же, (принята к опублик. в 1962 г.).
 131. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, стр. 2116.
 132. В. Н. Филлимонов, Оптика и спектроскопия, **1**, 490 (1956).
 133. В. Н. Филлимонов, А. Н. Теренин, ДАН, **109**, 982 (1956).
 134. Ю. А. Любимов, М. М. Егоров, Научные доклады высшей школы, Физ. мат. н., **6**, 208 (1958).
 135. G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington, Trans. Faraday Soc., **55**, 1173 (1959).
 136. А. В. Киселев, Е. В. Храпова, Коллоидн. журн., **19**, 572 (1957).
 137. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Там же (принята к опублик. в 1962 г.).
 138. Л. М. Роев, В. Н. Филлимонов, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, **4**, 328 (1958).
 139. W. C. Price, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., **247A**, 467 (1958).
 140. D. J. C. Yates, N. Sheppard, Proc. 2. Intern. Congr. Surf. Activity, **2**, 1957, стр. 27.
 141. L. H. Little, H. E. Klausen, C. H. Amberg, Can. J. Chem., **39**, 42 (1961).
 142. R. W. Hoffman, G. W. Brindley, J. Phys. Chem., **65**, 443 (1961).
 143. Л. М. Роев, Докл. Ужгород. ун-та, серия физ.-мат. наук, **3**, 35 (1960); Л. М. Роев, ДАН, **133**, 561 (1960).
 144. А. М. Богомольный, Ю. А. Любимов, Оптика и спектроскопия, **8**, 257 (1960).
 145. G. Karagounis, O. Peter, Ztschr. Electrochemie, **61**, 827, 1094 (1957).
 146. G. Karagounis, O. Peter, там же, **63**, 1120 (1959).
 147. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. журн., **23**, 574 (1961).
 148. A. R. H. Cole, F. Macritchie, Spectrochim. acta, **1**, 6 (1959).
 149. К. Кемболов, сб. Катализ. Вопросы и методы исследования, ИЛ, 1955, стр. 256.
 150. T. Yoschino, J. Chem. Phys., **23**, 1564 (1955).
 151. N. Sheppard, M. V. Mathieu, D. J. C. Yates, Ztschr. Electrochem., **64**, 734 (1960).
 152. L. H. Little, J. Chem. Phys., **34**, 342 (1961).
 153. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын, ДАН, **135**, 638 (1960).
 154. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын, Коллоидн. журн., **23**, 638 (1961).
 155. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, там же, **23**, 157 (1961).
 156. L. E. Drain, J. A. Morrison, Trans. Faraday Soc., **48**, 316 (1952).

Лаб. адсорбции и газовой
хроматографии хим. фак.
МГУ им. М. В. Ломоносова