

ХЕМОСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА СОЛЯХ АММОНИЯ

В. Ф. КОМАРОВ, В. С. ВАРЛАМОВА

(Представлена научным семинаром сектора радиационно-химического анализа
НИИ ЯФ)

Изучение кинетики реакции термического разложения твердых веществ, особенно в присутствии газовой атмосферы, сопровождается необходимостью определения типа взаимодействия газа с веществом [1]. Одним из таких методов является метод инфракрасной спектроскопии молекул, сорбированных на твердой поверхности.

Возможность такого рода определения вытекает из наличия электронного обмена между твердым веществом и хемосорбированной молекулой газа [2—3], зависящего от природы адсорбтива и адсорбента. Расчетами Нагаева [4] показано наличие зависимости прочности хемосорбционных связей, а следовательно, и степени электронного обмена от ионности связи в кристаллическом адсорбенте. С увеличением последней энергия связи хемосорбированной молекулы с кристаллом увеличивается, а энергия активации хемосорбции уменьшается. Перераспределение электронных плотностей в молекуле при хемосорбции приводит к изменению частот валентных колебаний основных связей молекулы. Методом МО на примере окиси азота и окиси углерода показано, что в случае образования хемосорбционных связей за счет электрона молекулы газа, частота валентных колебаний связей азот—кислород и углерод—кислород должна увеличиваться, тогда как в случае образования связи за счет электрона адсорбента она должна уменьшаться [5].

В настоящем сообщении приводятся результаты по изучению спектров поглощения NO и CO, хемосорбированных на перхлорате, хлорате, бикарбонате аммония.

Экспериментальная часть

Изучение спектров поглощения хемосорбированных молекул NO и CO было проведено с помощью спектрофотометра ИКС-14 в области 400—4000 см^{-1} . Все измерения проведены по дифференциальной схеме в газовых кюветах с окнами из бромистого калия в токе исследуемого газа при атмосферном давлении. На окно рабочей кюветы наносилась путем сублимации в вакууме тонкая пленка исследуемого вещества, контроль за структурой поверхности которой осуществлялся наблюдением под микроскопом. Результаты приведены в табл. 1.

Собственные частоты валентных колебаний исследованных газов и продуктов их окисления лежат соответственно $\nu_{\text{NO}} = 1876 \text{ см}^{-1}$,

$\nu_{\text{CO}} = 2170 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1360 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{CO}_2} = 2349 \text{ см}^{-1}$ и не перекрываются с частотами колебаний сорбированных молекул. Отклонения в частотах колебаний сорбированных молекул по данным параллельных опытов не перекрываются с эффектом изменения частот при адсорбции на разных адсорбентах. Из данных табл. 1 по адсорбции окиси азота видно, что прочность координационных связей адсорбированного газа с веществом усиливается от бикарбоната аммония к перхлорату (смещение колебаний в область высоких частот).

Таблица 1

Частоты колебаний связей азот — кислород и углерод — кислород хемосорбированных молекул CO и NO*

Адсорбент	$\nu \text{ см}^{-1}$ сорбированной NO	Относительная интенсивность	Структурные группы сорбированных молекул	$\nu \text{ см}^{-1}$ сорбированной CO
NH_4ClO_4	882	5	NO_2^- [6-7]	2104
	1352	10	NO_2^- [6-7]	
	1622	5	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	1816	5	$-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	2024	1	NO^+ [8-9]	
	2284	1	NO^+ [8-9]	
NH_4ClO_3	780	2		2080
	840	3	NO_2^- [6-7]	
	1150	5	NO^- [5-8]	
	1190	5	NO^- [5-8]	
	1380	7	NO_2 [6-7]	
	1650	10	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	1740	5	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	1830	10	$-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
NH_4HCO_3	1270	5	NO^- [6]	2085
	1670	2	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	1750	2	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	
	1830	5	$-\text{N}=\text{O}$ (кор) [8]	

* В таблице в квадратных скобках указаны источники, служившие для расшифровки спектров.

В этом же направлении увеличивается ионность связей между катионом и анионом адсорбента, что следует из значений констант диссоциации соответствующих кислот $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,4$; $K_{\text{HClO}_3} = -1$; $K_{\text{HClO}_4} = -8$.

При адсорбции, сопровождающейся захватом электрона молекулой окиси азота, наблюдается упрочнение связи при переходе от бикарбоната к хлорату аммония и от хлората к перхлорату аммония в случае адсорбции продукта окисления — двуокиси азота. Об упрочнении хемосорбционных связей в ряду от бикарбоната к перхлорату свидетельствует и факт образования на поверхности последнего положительно

заряженных молекул окиси азота, тогда как на двух других адсорбентах таких форм адсорбции обнаружить не удалось.

При хемосорбции окиси углерода наблюдается во всех трех случаях образование линейных структур типа—C $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^+$ [5, 8], при этом упрочнение хемосорбционных связей проявляется при переходе от хлората к перхлорату аммония, а в случае бикарбоната и хлората разница не улавливается.

Таким образом, полученные данные по хемосорбции окиси азота на твердых солях аммония говорят за то, что прочность хемосорбционных связей зависит от степени ионности связи в адсорбенте и усиливается по мере увеличения последней, что согласуется с общетеоретическими расчетами Нагаева [3, 4]. В случае адсорбции окиси углерода эта зависимость более слабая. Имеющиеся в литературе данные по адсорбции окиси азота на окислах хрома (ионность связи в молекуле 43%) и железа (ионность 38%) тоже говорят за упрочнение связи при переходе от Fe_2O_3 к Cr_2O_3 [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Комаров, В. В. Болдырев, В. Т. Шипатов, В. В. Нахалов, Р. И. Акимова. В настоящем сборнике.
2. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960.
3. Э. Л. Нагаев. ЖФХ, **35**, 2376, 1961.
4. Э. Л. Нагаев. Кинетика и катализ, **3**, 907, 1962.
5. Е. М. Шустрович. ЖСХ, **3**, 103, 1962.
6. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963.
7. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. ИЛ, 1961.
8. Л. М. Роев, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **125**, 588, 1959.
9. А. В. Алексеев, Н. Ф. Филимонов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, **147**, 1392, 1962.
10. M. Courtois, S. I. Teichner. J. Chim. phys. et phys-chim. biol., **59**, 272, 1962.