

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. КУРБАТОВ и Г. Г. НЕУЙМИН

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ,
АДСОРБИРОВАННЫХ АЭРОГЕЛЕМ КРЕМНЕЗЕМА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 VII 1949)

Спектральные методы сравнительно мало использовались для изучения адсорбции. Де-Бур (1), А. Н. Теренин с сотрудниками (2,4) и Е. Н. Павлова (3) исследовали спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, в которых лишь немногие вещества обладают характерными спектрами, имеющими дискретную структуру. Большинство молекул, в частности наиболее интересные с практической точки зрения сложные молекулы, в указанных областях имеют сплошные спектры, не позволяющие сделать сколько-нибудь достоверных выводов о характере взаимодействия молекул, изменении их структуры и т. п.

А. Н. Теренин (4) указал, что значительно более выгодными в этом отношении представляются методы, позволяющие наблюдать непосредственно колебательные спектры молекул, а именно, спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры поглощения. Метод спектров комбинационного рассеяния, к сожалению, почти неприменим к сильно рассеивающим средам, какими являются адсорбенты, и поэтому наиболее подходящим методом исследования оказывается инфракрасная спектроскопия.

В данной работе была использована установка А. Н. Теренина и Н. Г. Ярославского, действующая по дифференциальному методу (5) и дающая фотозапись спектральной кривой в области 1,2—1,9 μ .

В качестве адсорбента применялись пластинки из аэрогеля кремнезема размером 10 × 15 × 2 мм, удельная поверхность которого составляет (6) около 600 м²/г.

Подготовка пластинок производилась в приборе, представляющем собой кювету с вставными плоскими стеклянными окнами и приспособлением для разбивания ампул в вакууме. В кювету закладывались по две или три пластинки аэрогеля, чтобы иметь возможность изменять толщину поглощающего слоя. В приспособление для разбивания помещалась заранее приготовленная ампула с веществом, подлежащим исследованию, которое очищалось дестилляцией в высоком вакууме.

Прибор припаивался к диффузионному насосу и откачивался в течение 3—4 час. при 400°, а затем отпаивался. Один из приборов был снабжен припаянным кварцевым отростком для вакуумной обработки пластинок при высокой температуре.

Пары исследуемого вещества в нужный момент могли быть введены в прибор. Для этого ампула разбивалась при помощи бойка, приводимого в действие соленоидом.

При получении спектра исследуемой системы сначала проводилась фотозапись спектральной кривой до разбивания ампулы; затем ампула разбивалась и проводилась фотозапись поглощения адсорбционной системы при возрастании адсорбированного количества. На рис. 1—4

приведены копии с фотозаписей, полученных при адсорбции хлороформа, фенола, ацетона и воды. Как видно из этих кривых, в чистом аэрогеле после 3 час. нагревания до 400° под вакуумом наблюдается интенсивная узкая полоса поглощения при длине волны $1,37 \mu$. При впуске паров хлороформа эта полоса быстро спадает по интенсивности

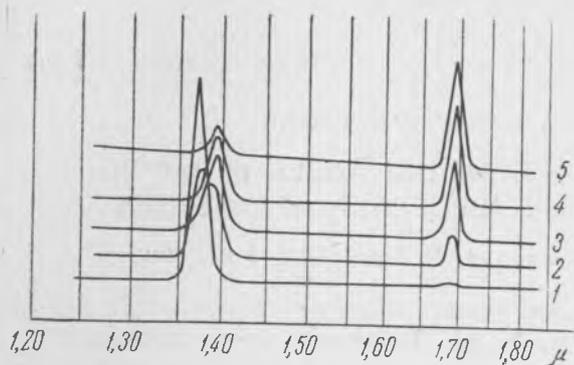


Рис. 1. Спектр поглощения аэрогеля с адсорбированным хлороформом. 1 — чистый аэрогель, 2—5 — постепенная адсорбция хлороформа

по мере увеличения упругости паров. Одновременно возникает новая полоса, несколько смещенная в сторону больших длин волн (на $0,02 \mu$), интенсивность которой вначале увеличивается, а затем уменьшается. Кроме того, появляется еще одна полоса поглощения хлороформа у $1,69 \mu$, закономерно возрастающая по интенсивности по мере роста упругости паров.

В случае адсорбции паров ацетона и фенола уже при самых малых упругостях паров наблю-

дается очень резкое снижение и исчезновение полосы аэрогеля у $1,37 \mu$; полосы поглощения самих адсорбированных веществ появляются в спектре лишь при значительно больших упругостях.

Таким образом, полоса поглощения аэрогеля у $1,37 \mu$ является весьма чувствительным индикатором наличия адсорбированных молекул, значительно превышающим по чувствительности полосы поглощения самих адсорбированных веществ.

Вместе с тем она исчезает после 12 час. нагревания аэрогеля в высоком вакууме до 900° .

Рассмотрение полученных результатов приводит к следующим выводам.

Наличие в спектре поглощения аэрогеля очень узкой и интенсивной полосы у $1,37 \mu$, хорошо совпадающей по своему виду и положению в спектре с характеристической полосой группы $O-H$, наблюдающейся во многих изолированных (не ассоциированных) гидроксилсодержащих молекулах, с несомненностью указывает на то, что в самом аэрогеле имеются группы $O-H$, находящиеся на значительных расстояниях друг от друга.

Присутствие группы $O-H$ в структуре силикагеля предполагалось ранее на основе теоретических соображений. Так, А. В. Киселев (7) на основании анализа литературных данных и своих измерений количества остаточной воды в силикагеле и теплоты его смачивания приходит к выводу, что силикагель имеет строение по схеме. (см. стр. 343)

Веским подтверждением этой схемы является близкое совпадение предела адсорбции муравьиной и уксусной кислот с числом остаточных гидроксильных групп (такое совпадение было получено и для

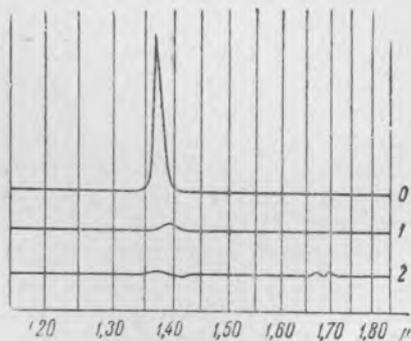
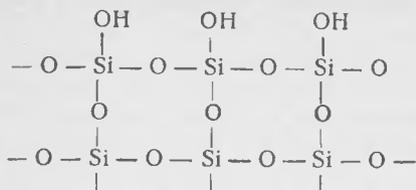


Рис. 2. Спектр поглощения аэрогеля с адсорбированным фенолом. 0 — чистый аэрогель, 1, 2 — аэрогель с фенолом

аэрогеля). Наличие групп $O-H$ в микропористом стекле и аэрогеле кремнезема было недавно экспериментально подтверждено Н. Г. Ярославским ⁽⁸⁾ по инфракрасному спектру поглощения.



Полоса $O-H$ весьма чувствительна к присутствию адсорбированных молекул; уже небольшое количество адсорбированных молекул значительно снижает ее интенсивность, а при больших концентрациях она полностью исчезает, иногда оставляя вместо себя слабую размытую полосу, смещенную в длинноволновую сторону.

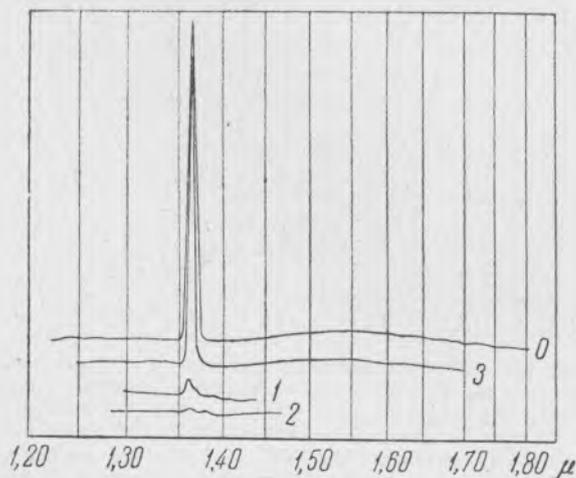


Рис. 3. Спектр поглощения с адсорбированным ацетоном. 0 — до разбития ампулы, 1, 2 — постепенная адсорбция ацетона, 3 — ацетон выморожен

Эта полоса, вероятно, должна быть приписана ассоциированным группам $O-H$; она, возможно, присутствует уже и в чистом аэрогеле, но в нем она заметна лишь в виде некоторой асимметрии узкой полосы свободных групп $O-H$, имеющих значительно большую интенсивность. В особенности сильное воздействие на полосу $O-H$ оказывает адсорбция молекул, обладающих значительным дипольным моментом (например, ацетон или фенол).

На основании этих данных можно предположить, что именно группы $O-H$ (пространственно, вероятно, выступающие наружу из остальной поверхности скелета SiO_2) и являются теми активными центрами, на которых в первую очередь происходит адсорбция. Сильное ослабление и даже исчезновение полосы $O-H$ в то время, когда полосы поглощения адсорбированного вещества еще не появились, указывает на то, что группы $O-H$ первыми вступают во взаимодействие с адсорбированными молекулами. Образующиеся при этом связи (возможно, типа водородной связи) приводят к тому, что полоса поглощения у $1,37 \mu$, вызываемая изолированными группами $O-H$, исчезает. Явления такого рода хорошо изучены в случае образования внутримолекулярных водородных связей ⁽⁹⁾.

Дальнейшая адсорбция является полимолекулярной, что обуславливает появление в спектре полос поглощения адсорбированного

вещества, которые в некоторых случаях изменяются в процессе адсорбции.

Например, при адсорбции хлороформа интенсивность полосы у $1,39 \mu$ вначале возрастает при повышении упругости паров CHCl_3 , а затем начинает заметно убывать, в то же время другая полоса поглощения хлороформа у $1,69 \mu$ все время монотонно возрастает. Это изменение коэффициента поглощения полосы у $1,39 \mu$, очевидно, следует связать с переходом молекул хлороформа из адсорбированного

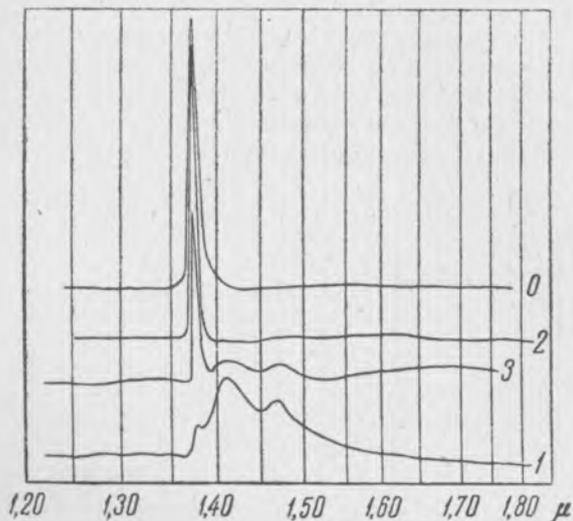


Рис. 4. Спектр поглощения аэрогеля с адсорбированной водой. 0 — аэрогель в высоком вакууме после 3 час. откачивания при 400° , 1 — тот же аэрогель с капиллярно-конденсированной водой, 2 — аэрогель после 4 час. откачивания при 900° , 3 — тот же аэрогель с адсорбированной и капиллярно-конденсированной водой

состояния в жидкую фазу, появляющуюся в результате капиллярной конденсации. Различное поведение двух полос должно быть объяснено разной степенью подверженности различных типов колебаний сложной молекулы влиянию внешних воздействий. Это сказывается, например, в том, что при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое, относительная интенсивность полос поглощения может значительно изменяться.

Проведенная работа показывает, что изучение инфракрасных спектров поглощения может быть использовано для исследования процесса адсорбции.

Авторы выражают свою благодарность акад. А. Н. Теренину, в лаборатории которого были проведены спектральные измерения, и Н. Г. Ярославскому за советы и содействие при выполнении работы.

Поступило
10 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, 1936. ² А. Н. Теренин, Acta physicochim. URSS, 1, 407 (1934); Л. Н. Курбатов, ЖФХ, 14, 1049 (1940); 14, 1111 (1940). ³ Е. Н. Павлова, Диссертация, ЛГУ, 1946. ⁴ А. Н. Теренин, ЖФХ, 14, 1362 (1940). ⁵ А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 208 (1945). ⁶ Л. Н. Курбатов, ДАН, 63, 557 (1948). ⁷ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936). ⁸ Н. Г. Ярославский, Диссертация, ГОИ, 1948. ⁹ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947.