

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИАТОМИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. А. САРКЕЗИАН, М. Е. ЗУРНАЧЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1993

Изучено влияние солянокислотной обработки диатомита на его сорбционные свойства по отношению к ионам редких элементов. Показано, что такая обработка приводит к некоторому изменению поверхностных параметров.

Изучено также влияние модификации моноэтаноломином, диэтиламином, триэтиламином и сульфурилхлоридом поверхностей предварительно обработанных кислотой и необработанных образцов диатомита. Установлено, что обработка поверхности диатомита аминами (основные подвижные фазы) и сульфурилхлоридом (солевые и основные подвижные фазы) приводит к изменению  $R_f$  ионов редких элементов, что дает возможность регулировать разделение смесей перренат-, молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионов.

Рис. 2, табл. 7, библиографические ссылки 5.

Среди кремнеземсодержащих пород, используемых в хроматографическом анализе, особое место занимает диатомит, запасы которого в Армении практически неисчерпаемы [1]. Для получения эффективных сорбентов большое значение имеет изменение химической природы поверхностного слоя путем проведения химических реакций, в частности, с хлор- и аминокислотными соединениями [2—4].

Целью настоящей работы является изучение влияния химической модификации поверхности диатомита на его сорбционные свойства при использовании в качестве сорбента для ТСХ ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама.

### Экспериментальная часть

Из диатомитов Республики Армения был выбран диатомит Джра-дзорского месторождения, а в качестве модификаторов использовали синильную кислоту, моноэтанолламин, диэтиламин, триэтиламин и сульфурилхлорид. Химическая модификация проводилась в специальных камерах в условиях вакуумной и термической обработки. Образцы предварительно обрабатывали при  $100^\circ$  и вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр в течение 2 ч, после чего на поверхности диатомита адсорбировали очищенный модификатор при  $P/P_0 = 0,1$ . Десорбцию модификатора проводили при  $20^\circ$  в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр в течение получаса. Исследование поверхностных параметров проводили на весах Мак-Бенна. Удельные характеристики образцов измеряли в процессе адсорбции бензола. Обработка данных проводилась с использованием ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Активация поверхности диатомита соляной кислотой осуществлялась обработкой образцов раствором кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при нагревании и перемешивании.

## Обсуждение результатов

Сложная химическая структура диатомита обусловлена тем, что наряду с аморфным кремнеземом он содержит также основные оксиды некоторых металлов и оксид алюминия. Обработка поверхности диатомита соляной кислотой способствует удалению основных оксидов и части оксида алюминия, вследствие чего она становится более однородной и развитой, а отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается. Для сравнения были испытаны также не обработанные соляной кислотой образцы (контроль) в тех же экспериментальных условиях.

Были сняты изотермы адсорбции по парам бензола, на основе которых по специальной программе с помощью ЭВМ были определены удельные поверхности по БЭТ и рассчитаны параметры пористой структуры диатомитов.

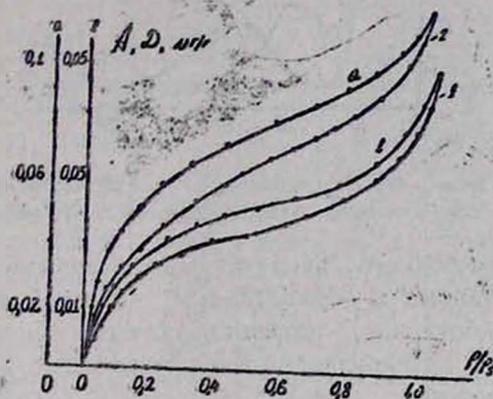


Рис. 1. Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) на диатомитах: 1 — необработанный образец, 2 — обработанный соляной кислотой образец.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола на исходном и обработанном соляной кислотой образцах диатомита. Они одинаковы по форме и на них наблюдается явление гистерезиса. Удельные поверхности невелики и равны соответственно 19,58 для не обработанного и 24,18  $\text{м}^2/\text{г}$  для обработанного соляной кислотой образцов. При кислотной обработке увеличивается емкость монослоя от 15,6 до 19,3  $\text{мг}/\text{г}$ . Расчеты размеров пор из десорбционных данных (рис. 2) показывают, что при обработке соляной кислотой увеличивается и средний объем пор от 0,25 до 0,42  $\text{см}^3/\text{г}$ . Это объясняется тем, что при кислотной обработке минералы диспергируются и образуются мезопоры между вновь образованными контактирующими частицами. Можно предположить, что кислотная обработка, изменяющая поверхностные параметры, может привести также к изменению сорбционных свойств диатомита. Поэтому дальнейшие исследования проводили преимущественно на обработанных образцах, а для сравнения приводятся лишь некоторые данные для необработанных образцов.

Известно, что при ТСХ на подвижность ионов сильно влияет состав подвижной фазы, поэтому нами было исследовано влияние природы и концентрации оснований (гидроксида натрия и гидроксида аммония) на разделение ионов и форму их пятен на хроматограммах (табл. 1). Из таблицы видно, что состав щелочных подвижных фаз не влияет на величину  $R_f$  перренат-ионов, которые не поглощаются на диатомите.

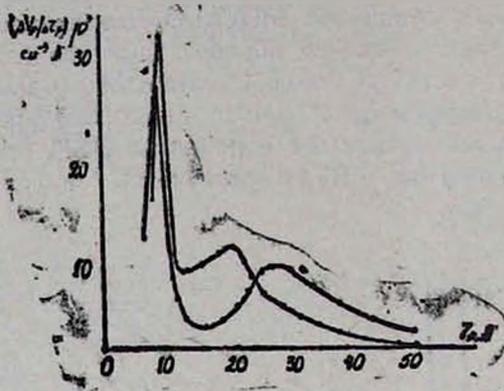


Рис. 2. Распределение пер по размерам: 1 — необработанный диатомит, 2 — обработанный соляной кислотой диатомит.

Величины  $R_f$  молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионов, полученные на не обработанных и обработанных кислотой образцах, различаются. На необработанных образцах значения  $R_f$  несколько выше, однако колебания в воспроизводимости существенно больше, чем для обработанных образцов.

Таблица 1  
Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от концентрации ПФ (NaOH) на не обработанном и обработанном соляной кислотой диатомите

$C_{NaOH}$ моль/л	Значения $R_f$							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (V)	
	необраб.	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.	обраб.
0,001	0,95	0,93	0,05	0,95	0,81	0,90	0,95	0,95
0,010	0,93	0,90	0,04	0,90	0,77	0,76	0,90	0,86
0,050	0,93	0,89	0,95	0,90	0,81	0,74	0,94	0,84
0,1	0,95	0,88	0,93	0,88	0,73	0,73	0,85	0,80
0,5	0,94	0,91	0,93	0,88	0,74	0,72	0,85	0,75
1,0	0,93	0,90	0,93	0,86	0,75	0,73	0,83	0,74
3,0	0,93	0,91	0,96	0,83	0,79	0,72	0,85	0,73

Диатомит в щелочной среде обладает, в основном, катионообменными свойствами, поэтому перренат-, молибдат-, ванадат- и вольфра-

мат-ионы не поглощаются и характеризуются высокими значениями  $R_f$ . При повышении концентрации щелочи наблюдается увеличение затрудняющего действия гидроксильных ионов на миграцию, что приводит к некоторому уменьшению значений  $R_f$ .

Для уменьшения ионообменного характера процесса и увеличения вклада сорбционного механизма в качестве подвижной фазы были взяты смеси 3,0 моль/л растворов гидроксида натрия с этанолом в различных объемных соотношениях (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ (смеси 3M NaOH—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) на не обработанном и обработанном соляной кислотой диатомите

Объемное соотношение 3M NaOH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Значения $R_f$							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
10:0	0,93	0,92	0,96	0,93	0,79	0,90	0,90	0,83
9:1	0,92	0,92	0,90	0,90	0,80	0,80	0,91	0,86
7,5:2,5	0,94	0,91	0,86	0,90	0,76	0,79	0,90	0,80
6,5:3,5	0,92	0,90	0,83	0,83	0,73	0,62	0,88	0,73
5:5	0,92	0,85	0,80	0,71	0,70	0,56	0,86	0,61
3,5:6,5	0,91	0,89	0,72	0,53	0,58	0,50	0,70	0,52
2,5:7,5	0,90	0,85	0,60	0,40	0,35	0,45	0,65	0,45
1:9	0,90	0,81	0,20	0,25	0,29	0,10	0,30	0,35
0:10	0,80	0,79	0	0	0	0	0	0

В этих условиях более наглядно отражается роль степени и энергии гидратации ионов, которые и определяют, в основном, подвижность ионов и, следовательно, возможности разделения. Из данных табл. 2 видно, что присутствие этанола уменьшает значения  $R_f$  всех четырех исследуемых ионов, причем значения  $R_f$  располагаются в ряд: Re—W—Mo—V. Из табл. 2 видно также, что на обработанном соляной кислотой диатомите зоны разделяемых ионов более компактны. Кроме того, на необработанном диатомите наблюдается образование диффузных вытянутых пятен.

Были испытаны в качестве подвижных фаз растворы гидроксида аммония различной концентрации (табл. 3), а также смеси 10% раствора гидроксида аммония с этанолом в различных объемных соотношениях (табл. 4). Данные указанной таблицы вновь подтверждают способность этанола уменьшать значения  $R_f$  ионов. В чистом спирте все изученные ионы, за исключением перренат-ионов, остаются на стартовой линии хроматограмм. Значения  $R_f$  ионов располагаются в ряд: Re—Mo—V—W.

Далее с целью получения эффективных сорбентов для ТСХ было изучено влияние модификации поверхностного слоя диатомитов путем обработки веществами, содержащими хлор и аминогруппы.

Таблица 3

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V), W (VI) от концентрации ПФ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) на обработанном соляной кислотой диатомите

$C_{\text{NH}_4\text{OH}}, \%$	Значения $R_f$			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
20	0,50	0,90	0,86	0,85
10	0,92	0,95	0,84	0,92
5	0,95	0,95	0,95	0,94
1	0,95	0,95	0,90	0,95
0,1	0,95	0,96	0,96	0,93
0,01	0,98	0,95	0,96	0,93

Таблица 4

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ (смеси 10% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) на не обработанном и обработанном соляной кислотой диатомите

Объемно-соотношение 10% $\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Значения $R_f$							
	Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
10:0	0,92	0,92	0,94	0,95	0,90	0,85	0,94	0,93
9:1	0,91	0,90	0,93	0,92	0,80	0,75	0,92	0,87
7,5:2,5	0,92	0,88	0,90	0,90	0,73	0,60	0,90	0,83
6,5:3,5	0,90	0,87	0,85	0,80	0,70	0,69	0,90	0,70
5:5	0,86	0,87	0,82	0,78	0,54	0,67	0,69	0,57
3,5:6,5	0,80	0,83	0,75	0,70	0,40	0,60	0,80	0,50
2,5:7,5	0,75	0,80	0,65	0,65	0	0,52	0,75	0,43
1:9	0,73	0,78	0,40	0,43	0	0,30	0,50	0,30
0:10	0,80	0,78	0	0	0	0	0	0

В качестве модификаторов были использованы моноэтаноламин, диэтиламин, триэтиламин и сульфурилхлорид, в качестве подвижных фаз—смеси этанола с растворами щелочей в различных объемных соотношениях.

В табл. 5 представлены зависимости  $R_f$  изученных ионов от химической модификации для не обработанных соляной кислотой образцов.

Таблица 5

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ и природы модификатора на не обработанных соляной кислотой образцах диатомита

Состав ПФ	Модификатор	Значения $R_f$							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф	контр	модиф	контр	модиф	контр	модиф	контр
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) 10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	МОНОЭТАНОЛАМИН	0,95	0,90	0,90	0,20	0,30	0,29	0,10	0,39
		0,95	0,75	0,80	0,65	0,17	0	0,30	0,50
		0,95	0,80	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) 10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ДИЭТИЛАМИН	0,98	0,90	0,96	0,20	0,32	0,20	0,05	0,40
		0,95	0,85	0,87	0,65	0,30	0	0,30	0,45
		0,90	0,80	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) 10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ТРИЭТИЛАМИН	0,90	0,90	0,85	0,20	0,45	0,29	0	0,39
		0,75	0,85	0,75	0,65	0,45	0	0,32	0,40
		0,92	0,80	0	0	0	0	0	0

При модификации диатомита аминсодержащими соединениями в щелочных подвижных фазах наблюдается увеличение подвижности (уменьшение сорбции) перренат- и молибдат-ионов. Это особенно наглядно для молибдат-ионов, для которых на модифицированном диатомите (подвижная фаза—смесь 1:9 3,0 моль/л раствора гидроксида натрия и этанола)  $R_f$  увеличивается от 0,20 до 0,90. В менее щелочной подвижной фазе (смесь 1:3 10% раствора гидроксида аммония и этанола) такой четкой картины не наблюдается, а  $R_f$  молибдат-ионов увеличивается лишь от 0,65 до 0,80. Такая же картина для перренат- и молибдат-ионов наблюдается при модификации диатомита диэтиламино и триэтиламино. Из табл. 5 видно, что при использовании основных модификаторов увеличивается сорбция вольфрамат-ионов, в то время как сорбция ванадат-ионов уменьшается при переходе от моноэтанолamina к триэтилaмину.

При модификации аминами поверхности диатомита, предварительно обработанной соляной кислотой (табл. 6), наблюдаются лишь незначительные изменения в сравнении с необработанными образцами. В этом случае модификация моноэтанолaмином приводит к различным последствиям для ванадат- и молибдат-ионов, причем эффект прямо обусловлен характером подвижной фазы.

Так, в спиртовых подвижных фазах модификация практически не влияет на миграционную способность указанных ионов. В щелочных

подвижных фазах изменение  $R_f$  ионов отчетливо прослеживается при модификации диэтиламиноом и триэтиламиноом. Это обусловлено, по-видимому, основностью аминов. При обработке поверхности диатомита аминами, по всей вероятности, происходит связывание с нею аминогрупп, которые не удаляются при вакуумной и термической десорбции. Моноэтаноламин может хемосорбироваться также за счет гидроксильных групп, при этом аминогруппа остается свободной и поверхность становится более основной, чем в случае использования диэтиламина или триэтиламина, что приводит к более эффективному разделению ионов.

Таблица 6

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ и природы модификатора на обработанных соляной кислотой образцах диатомита

Состав ПФ	Модификатор	Значения $R_f$							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)	Моноэтанол- амин	0,86	0,80	0,70	0,25	0,15	0,10	0,30	0,36
10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)		0,70	0,70	0,91	0,65	0,10	0,02	0,29	0,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0,70	0,75	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)	Диэтиламин	0,98	0,80	0,96	0,25	0,25	0,10	0,10	0,36
10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)		0,93	0,80	0,85	0,65	0,20	0,05	0	0,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0,95	0,75	0	0	0	0	0	0
3M NaOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)	Триэтиламин	0,90	0,80	0,90	0,25	0,45	0,10	0,71	0,36
10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:9)		0,92	0,80	0,92	0,65	0,84	0,52	0	0,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0,91	0,75	0	0	0	0	0	0

Опыты по модификации поверхности диатомита сульфурилхлоридом (табл. 7) свидетельствуют, что в этом случае эффективными подвижными фазами могут служить растворы солей щелочных металлов и аммония, а также гидроксид аммония. При модификации сульфурилхлоридом наблюдается увеличение сорбции (уменьшение значений  $R_f$ ) для всех изученных ионов по сравнению с контрольными образцами. Это особенно выражено для молибдат-, вольфрамат- и ванадат-ионов, в частности, при использовании в качестве подвижной фазы хлоридов натрия и лития.

В случае, когда модификация сульфурилхлоридом подвергается диатомит, предварительно обработанный кислотой, изменение подвиж-

ности наблюдается только для вольфрамат-ионов, значения  $R_f$  которых уменьшаются от 0,84 до 0,30 в растворе хлорида лития.

Таблица 7

Зависимость  $R_f$  ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава ПФ (основания и соли) на не обработанных и обработанных соляной кислотой, а также модифицированных сульфурилхлоридом образцах диатомита

Состав ПФ и концентрация, моль/л	С обработка HCl	Значения $R_f$							
		Re (VII)		Mo (VI)		V (V)		W (VI)	
		модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.	модиф.	контр.
NaOH (0,001)	обработаны	0,92	0,95	0,75	0,95	0,64	0,81	0,55	0,95
NH <sub>4</sub> Cl (0,01)		0,86	0,91	0,75	0,82	0,15	0,86	0,50	0,92
NaCl (0,1)		0,85	0,90	0,82	0,80	0,45	0,80	0,80	0,92
HCl (0,01)		0,90	0,92	0,72	0,90	0,85	0,83	0,6	0,83
NH <sub>4</sub> OH (0,01)		0,82	0,85	0,80	0,96	0,47	0,80	0,75	0,87
10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (3:1)		0,79	0,75	0,75	0,83	0,74	0,73	0,75	0,75
NaOH (0,001)	не обра- таны	0,82	0,93	0,84	0,95	0,95	0,92	0,85	0,95
NH <sub>4</sub> Cl (0,01)		0,94	0,89	0,81	0,90	0,8	0,90	0,70	0,90
NaCl (0,1)		0,80	0,92	0,80	0,90	0,85	0,83	0,84	0,87
HCl (0,01)		0,94	0,90	0,70	0,85	0,85	0,86	0,30	0,84
NH <sub>4</sub> OH (0,01)		0,64	0,98	0,66	0,95	0,53	0,95	0,75	0,96
10% NH <sub>4</sub> OH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:1)		0,75	0,80	0,80	0,65	0,75	0,52	0,80	0,45

Обработка диатомита сульфурилхлоридом приводит к тому, что в щелочных подвижных фазах увеличивается сорбция ионов, а в спиртовых уменьшается (увеличивается подвижность). Наблюдаемые изменения можно объяснить тем, что на поверхности диатомита происходит хемосорбция сульфурилхлорида и образуются центры  $\text{>Si—Cl}$  согласно реакции:



На такой поверхности молибдат-, ванадат- и вольфрамат-ионы могут образовать хлоридные комплексы, хорошо сорбируемые поверхностью диатомита, вследствие чего значения  $R_f$  этих ионов будут уменьшаться.

ՋՐԱԶՈՐԻ ՔԻՄԻԱՊԵՍ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՎՐԱ ԻՈՆՆԵՐԻ  
ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՇԵՐՏ  
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Վ. Ա. ՍԱՐԿԵԶԻԱՆ, Մ. Ե. ԶՈՒՆՆԱԶՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է աղաթթվային մշակման ազդեցությունը դիատոմիտի սորբցիոն հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ դիատոմիտի մակերեւծությունի աղաթթվային մշակումը բերում է նրա մակերեսային պարամետրերի որոշակի փոփոխության: Ուսումնասիրված է նաև նախապես աղաթթվով մշակված և չմշակված ստուգողական դիատոմիտի մակերեւծությունի վրա մոնոէթանոլամինի, դիէթիլամինի, տրիէթիլամինի և սուլֆուրիլքլորիդի մոդիֆիկացման ազդեցությունը: Հաստատված է, որ դիատոմիտի մակերեւծությւն հիմնային շարժուն ֆազում, ամիններով և  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -ով (աղային և հիմնային շարժուն ֆազում) մոդիֆիկացման հետևանքով բաժանվող իոնների շարժունակությունը փոփոխվում է, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորելու  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  և  $\text{WO}_4^{2-}$  իոնների բաժանումը:

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DIATOMITE  
CHEMICAL MODIFICATION ON ITS SORPTION PROPERTIES  
BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY METHOD

V. A. SARKEZIAN, M. E. ZOURNACHIAN and D. S. GAIBAKIAN

The influence of hydrochloric acid treatment of diatomite on its sorption properties has been studied. It has been shown that such treatment leads to some changes of diatomite surface parameters.

The influence of modification of acid treated and untreated control samples by monoethanolamine, diethylamine, triethylamine and sulphuryl chloride has been studied also. It has been established that the treatment of diatomite surface by amines (alkaline mobile phases) and sulphuryl chloride (salt and alkaline mobile phases) leads to changes in  $R_f$  values of rare elements ions. This fact makes possible to regulate the separation of  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  and  $\text{VO}_3^-$  ions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
2. Чуйко А. А., Тертых В. А., Чуйко Е. А., Неймарк И. Е.—ДАН СССР, 1969, т. 186, № 2, 385.
3. Давидов В. Я., Журавлев Л. Т., Киселев А. В.—ЖФХ, 1964, т. 38, № 8, с. 2047.
4. Krueger P. J., Mette H. D.—Canadian Journal of Chemistry, 1965, v. 43, с. 2970.
5. Литтл Л.—Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 307.