



Title	
Author(s)	, . . .
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 13(3), 209-221
Issue Date	1966-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24803
Type	bulletin (article)
File Information	13(3)_P209-221.pdf



[Instructions for use](#)

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н. Н. Кавтарадзе *)

(Received August 21, 1965)**

Инфракрасная спектроскопия используется для изучения адсорбционных комплексов на металлах сравнительно недавно, хотя еще в 40-х годах она впервые стала применяться для этой цели А. Н. Терениным¹⁾, Эйшенс²⁾, Гарланд и Янг³⁾, а затем и мы, вначале с В. И. Лыгиным⁴⁾, а затем систематически с Н. П. Соколовой⁵⁻⁸⁾ также стали изучать спектры поверхностных соединений газов и паров. В нашем сообщении мы изложим результаты исследования природы и строения адсорбционных комплексов окиси углерода на переходных металлах в широкой области температур и давлений методами инфракрасной спектроскопии. Ранее нами было установлено, что характер адсорбции H_2 , C_2H_4 и CO ⁹⁻¹⁵⁾ и формы образующихся поверхностных соединений H_2 зависят от положения металла в периодической системе элементов: граница резкого изменения адсорбционных свойств металлов по отношению к H_2 и C_2H_4 находится между Ni, Pd, Pt и металлами подгруппы меди; в случае CO эта граница, по нашим адсорбционным данным^{15,16)}, сдвигается вправо и проходит между металлами подгруппы меди и цинка. Учитывая эти результаты, мы предположили, что кроме указанного резкого изменения адсорбционных свойств металлов по отношению к окиси углерода следует ожидать и различия в строении поверхностных карбониллов металлов 8-ой группы и подгруппы меди¹⁵⁾. Проверить этот вывод, а также выяснить интересующий нас механизм хемосорбции CO на металлах можно пока что лишь методами инфракрасной спектроскопии.

Как известно, образцы, пригодные для исследования инфракрасных спектров поверхностных соединений, должны слабо рассеивать и мало поглощать инфракрасную радиацию. В то же время они должны иметь большое число поверхностей раздела, которые могут заполняться при ад-

*) Институт Физической химии АН СССР.

***) В статье излагается содержание докладов, сделанных автором в Университетах Хоккайдо (Саппоро), Киото, Токио и Токийском Технологическом Институте.

TABLE 1. Preparation of Fine Metal Dispersion and Their Characteristics

Metal	Initial compound containing	Temperature of decomposition degree	Carrier	Metal content, %	Operating pressure, kg/cm ²	Weight per unit area, mg/cm ²	Temperature of reduction and ageing, °C	Time of reduction, hr	Time of ageing, hr	Pressure after ageing, mmHg	Transmission IR-radiation %	Average size of metal particles Å	References
Cu	Cu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	114,5	Al ₂ O ₃	12	7.10 ³	24	350	4	4	10 ⁻⁶	10	100	Our data
Cu	Cu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	114,5	SiO ₂	12	7.10 ³	24	350	4	5	10 ⁻⁶	10	100	"
Ag	Ag(NO ₃) ₃	444	Al ₂ O ₃	8	7.10 ³	24	100	43	3	10 ⁻⁶	15	250	"
Au	HAuCl ₄ ·4H ₂ O	254	Al ₂ O ₃	12	7.10 ³	24	100	4	5	10 ⁶	12	80	"
Co	CO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100*	Al ₂ O ₃	12	5.10 ³	24	550	6	6	10 ⁻⁶	10	160	"
Pd	PdCl ₂ ·2H ₂ O	500	SiO ₂	10	5.10 ³	24	300	6	3	10 ⁻⁶	10	140	"
Rh	RhCl ₃ ·4H ₂ O	100*	Al ₂ O ₃ **	2-16	—	11	200/400	—	—	10 ⁻⁵	2-4	—	18
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	56,7	Al ₂ O ₃	1,5-25	—	16	300	12-18	3	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	—	28	2, 19, 20
Ni	Ni(CO) ₄	200	SiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
Pt	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	370	Al ₂ O ₃	9	—	—	—	—	—	10 ⁻⁴	—	—	2
Ru	RuOHCl ₃	—	Al ₂ O ₃	8	7.10 ³	24	350	4	3	10 ⁻⁶	8-12	50	Our data
Rh	RhCl ₃ ·4H ₂ O	100	Al ₂ O ₃	10	7.10 ³	24	300	4	4	10 ⁻⁶	20	—	"

* Temperature of crystalline hydrate decomposition

** Alon C

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

сорбции слоем исследуемых газов. Этим требованиям отвечают образцы дисперсных металлов с размером частиц $< 1\mu$, распределенные в инертном носителе той же или меньшей дисперсности, их удается получить пропитыванием носителя растворимыми соединениями металлов и прессованием высушенных дисперсий. Условия приготовления образцов приведены в таблице 1. В качестве носителей мы использовали окись

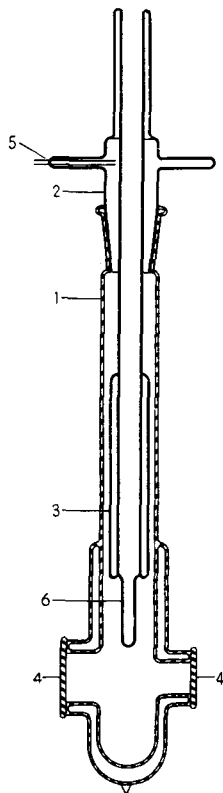


Рис. 1.

Кварцевая кювета для исследования инфракрасных спектров адсорбционных комплексов: 1 - корпус, 2 - шлиф; 3 - вакуумная рубашка; 4 - окошки из флюорита; 5 - вводы для термомпары; 6 - отросток для крепления держателя.

алюминия высокой степени чистоты (уд. поверхность $100,6 \text{ м}^2/\text{г}$) а аэросил (уд. поверхность $144 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученные образцы помещались в специальную кювету, которая служила как для восстановления образцов до металлов, так и для регистрации инфракрасных спектров газов, адсорбированных на металлической поверхности в широком интервале температур.

В кварцевой кювете (рис. 1) для пропускания инфракрасной радиации имеются два круглых отверстия, к которым приклеены диски из флюорита. Через шлиф (2) вставляется патрубок с вакуумной рубашкой (3) и отростком для крепления держателя образцов (6). Образец прогревался электрическим нагревателем, температура которого измерялась термомпарой и регулировалась терморегулятором ЭПВ2-11А. Металлы восстанавливались H_2 при давлении 100 мм рт. ст. в течение 4-6 часов при температурах, указанных в таблице 1, а затем при тех же температурах тренировались 6-7 часов в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. и охлаждались до требуемой температуры. Толщина образцов колебалась от 0,10 до 0,15 мм. Структура образцов изучалась рентгеноструктурными и электрономикроскопическими методами. Рентгеноструктурное исследование показало, что размеры частиц Cu, Ag, Au и Co составляют примерно 150-250 Å. Более точные результаты были получены электрономикроскопическим методом¹⁷⁾. Оказалось, что дисперсии Au и Cu относительно однородны и средние размеры их частиц соответ-

Н. Н. Кавтарадзе

венно равны 80 и 100 Å, а частицы серебра полидисперсны: их средний размер 200 Å, рис. 2; отдельные частицы достигают 800 Å. Частицы Ru и Rh меньше 30 Å. Регистрация спектров полученных образцов проводилась на спектрометре ИКС-12 с призмой из NaCl в интервале частот от 1800–2200 см⁻¹. Спектральная ширина щели изменялась в интервале 15–30 см⁻¹. Прежде чем излагать результаты исследования следует рассмотреть вопрос об интерпретации инфракрасных спектров поверхностных соединений окиси углерода на металлах.

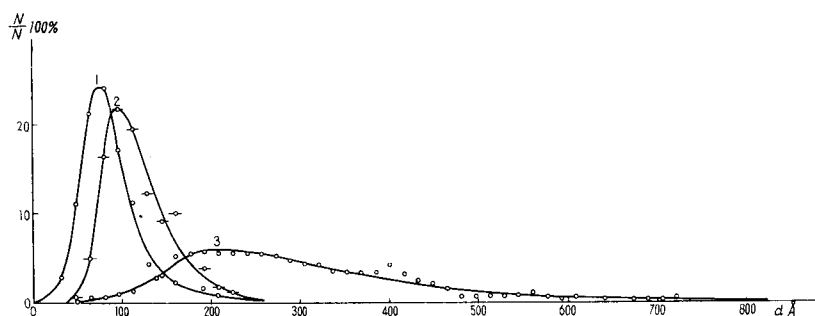


Рис. 2. Кривые распределения частиц металлов по линейным размерам: 1 — золото; 2 — медь; 3 — серебро.

Истолкование спектров химических соединений, как известно, является эмпирическим^{21,22)} и основано на корреляции их строения, установленного большим или меньшим числом исследований, со спектрами. Однако, эмпирически установленные корреляции не всегда надежно экспериментально обоснованы²¹⁾. Интерпретация спектров поверхностных соединений паров и газов, в частности СО на металлах, еще более сложна: уже в простейшем случае трудно надежно установить корреляции спектров со строением адсорбционных комплексов, поскольку сами спектральные исследования являются пока что практически единственным методом установления их структуры.

Спектры адсорбционных комплексов обычно интерпретируются по аналогии со спектрами объемных соединений²⁾: полосы поглощения в их спектрах, совпадающие или расположенные вблизи полос поглощения характеристических частот тех или иных групп известных соединений принимаются за свидетельство присутствия соответствующих групп в поверхностных комплексах. При этом, как правило, не оговаривается, что поверхностные соединения не имеют полных аналогов среди объемных соединений, не рассматриваются корреляции между спектрами и строением последних, не определяются и закономерности в наблюдаемых спектр-

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

ах. Между тем все это необходимо для надежного истолкования интересных нас поверхностных соединений СО на металлах.

Сопоставление всех известных нам литературных сведений о структурах и спектрах обычных карбониллов (см. таблицу 2) приводит нас к некоторым заключениям, которыми следует, очевидно, руководствоваться при истолковании спектров поверхностных карбониллов.

Полосы поглощения одноядерных карбониллов группируются в основном в области $2000-2130\text{ см}^{-1}$. Поскольку в этих карбонилах все группы $—C=O$ связаны с атомами металлов только линейной связью ($M=C=O$), поскольку полосы поглощения с частотами от 2000 до 2130 см^{-1} в спектрах поверхностных карбониллов можно приписывать “линейным” группам СО. В спектрах двухядерных карбониллов $Fe_2(CO)_9$ и $Co_2(CO)_8$ имеется три области частот: “выских” от 2100 до 1980 см^{-1} , “низких” от 1820 до 1800 см^{-1} и промежуточных от 1980 до 1820 см^{-1} . Так как, согласно структурным данным^{24,27} у $Fe_2(CO)_9$ и $Co_2(CO)_8$ имеются группы $C=O$, связанные как линейной, так и мостиковой связью, при наличии прямой связи между атомами металла $Fe-Fe$ и $Co-Co$, то “высокочастотные” полосы, положение которых совпадает с положением частот линейных групп в одноядерных карбонилах, можно относить к колебаниям групп СО, связанных с атомами металлов линейной связью, а “низкочастотные” — к колебаниям групп СО, связанных с атомами металлов мостиковой связью. По аналогии со спектрами этих карбониллов “низкочастотные” полосы в спектрах поверхностных соединений СО можно относить к колебаниям “мостиковых” групп. В спектрах двухядерных карбониллов $Mn_2(CO)_{10}$ и $Re_2(CO)_{10}$ основные полосы поглощения группируются в “длинноволновом” диапазоне от 2070 до 1970 см^{-1} , а в “низкочастотной” и переходной области они отсутствуют^{40,48}, согласно структурным данным, у этих карбониллов мостиковые связи отсутствуют*) и, по мнению Корея и Даля³⁹ не могут возникнуть из-за большой длины связи $Mn-Mn$ и $Re-Re$.

У трехядерных карбониллов состава $Me_3(CO)_{12}$ полосы поглощения лежат только в области $2070-1990\text{ см}^{-1}$, т. е. в области линейных карбонильных групп, что согласуется с рентгеноструктурными данными^{24,27,61}. Полосы 1850 и 1830 см^{-1} у $Fe_3(CO)_{12}$ имеют малую интенсивность и являются, по-видимому, составными частотами²⁶. Из этого факта следует, что не всегда наличие полос в области $1880-1820\text{ см}^{-1}$ может служить безоговорочным критерием и присутствия мостиковых групп у поверхностных карбониллов и что при истолковании инфракрасных спектров следует учитывать и интенсивность полос.

*) Ранее предполагалось присутствие и мостиковых связей^{41,42}.

ТАБЛИЦА 2 Положение полос поглощения группы СО в объемных карбонилах

№ III	Соединение	Частота, см ⁻¹											Литература			
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
1	Ni (CO) ₄		2128			2057										34, 48
2	Ni (CO) ₄					2057,7										44
3	Ni (CO) ₄					2040										36
4	Fe (CO) ₅							2034	2018 2014 2009	1981						50
5	Fe (CO) ₅			2084				2028		1994	1935					23
6	Fe (CO) ₅							2034,4	2013,5							44
7	Fe (CO) ₅							2034	2014							48
8*	Cr (CO) ₆		2108 2119							2000						46
9*	Cr (CO) ₆		2121	2090						2000						43
10*	Cr (CO) ₆									2000	1965					46
11	Cr (CO) ₆									2000,1						44
12*	Cr (CO) ₆	2172	2118 2103	2078				2026		2000						45
13	Cr (CO) ₆									1981						48
14*	Mo (CO) ₆		2115	2085						2000						43
15	Mo (CO) ₆									2002,6						44
16	Mo (CO) ₆	2186	2124 2112	2092				2027		2004						45

* В литературе имеются сведения о частотах колебаний в длинноволновой области для связей Me-C

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
17*	Mo (CO) ₆		2131			2022		2000				46	
18	W (CO) ₆							1997.5				44	
19*	W (CO) ₆	2174	2124	2066		2019		1998				45	
20	Co ₂ (CO) ₈		2112 2107	2071		2023		2001 1991		1886-1857		51	
21	Co ₂ (CO) ₆			2070	2043	2025				1858		29	
22	Co ₈ (CO) ₂			2079	2053	2037		2000		1876		31	
23	Co ₈ (CO) ₂			2066	2041	2024				1859		30	
24	Fe ₂ (CO) ₉			2080		2034					1828	23, 38	
25	Mn ₂ (CO) ₁₀			2074			2015	1972				48	
26	Mn ₂ (CO) ₁₀			2068		2039		2006				40	
27*	Re ₂ (CO) ₁₀				2044		2013	1983				48	
28	Re ₂ (CO) ₁₀			2070			2019	1985				40	
29	Fe ₃ (CO) ₁₂				2043	2020					1833	25	
30*	Fe ₃ (CO) ₁₂				2043	2020		1997		1858	1826	26	
31	Fe ₃ (CO) ₁₂				2046	2023				1865	1834	28	
32	Ru ₃ (CO) ₁₂			2061		2032	2015					38	
33	Os ₃ (CO) ₁₂			2073 2064	2057	2037 2026		1995 1986				38	
34	Co ₄ (CO) ₁₂		2110		2058	2030		1996	1905	1873	1838	31	
35	Co ₄ (CO) ₁₂			2070 2062	2045	2033				1869		32	
36	Rh ₄ (CO) ₁₂			2089 2079	2056	2035			1919	1875		38	
37	Rh ₄ (CO) ₁₁			2073	2043	2026		1995 1985		1800		33	

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

Н. Н. Кавтарадзе

ТАБЛИЦА 3 Положение полос поглощения в поверхностных карбонилах

№ III	Металл	Частота, см ⁻¹								Литература
		3	4	5	6	7	8	9	10	
1	Cu		2104							2
2	Cu		2120							5
3	Cu		2095							52
4	Аз	2180								6
5	Ag	2165	2099							52
6	Au	2170								6
7	Fe			2020	1961					2
8	Fe				1950					53
9	Fe				1998					54
10	Co	2179 2160	2091							55
11	Co	2140	2070		1950		1820			7
12	Ni	2193	2130	2035	1957		1870			56
13	Ni			2033		1909				57
14	Ni		2075	2041						58
15	Ni		2066							59
16	Ni		2075	2045	1960	1910				19
17	Ni		2082	2057 2035	1963	1915				20
18	Ni			2060						55
19	Ru		2160	2020			1850	1780		8
20	Rh		2095	2040 2055 2062 2027	1925	1905				3
21	Rh			2063						59
22	Rh			2060			1870			8
23	Pd			2055		1915	1852	1818		57
24	Pd			2050			1840			58
25	Pd		2085		1990					4, 16
26	Pd		2080				1900			8
27	Pt		2070							57
28	Pt		2075				1852			58
29	Pt			2041			1818			2

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

И, наконец, у четырехядерных карбониллов состава $Me_4(CO)_{12}$ имеющих, согласно структурным данным⁶¹⁾, линейные и мостиковые карбонильные группы, полосы поглощения лежат как в коротко волновой области— $2100-2000\text{ см}^{-1}$, характерной для линейных групп CO, так и в “длинно волновой” области— $1880-1820\text{ см}^{-1}$, свойственной мостиковым связям.

Нами изучены поверхностные соединения окиси углерода на Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh и Pd. В таблице 3 представлены положения полос поглощения в их инфракрасных спектрах, зарегистрированных нами и другими авторами. На рис. 3-7 приведены некоторые из полученных нами спектров.

Из таблицы 3 видно, что частоты полос поглощения адсорбционных комплексов CO на металлах как и в случае объемных карбониллов группируются в трех областях: $2180-2020$, $1900-1820\text{ см}^{-1}$, а в некоторых случаях в промежуточном диапазоне $1970-1925\text{ см}^{-1}$. На основании проведенного сопоставления полосы, лежащие в интервале $2180-2020\text{ см}^{-1}$, можно

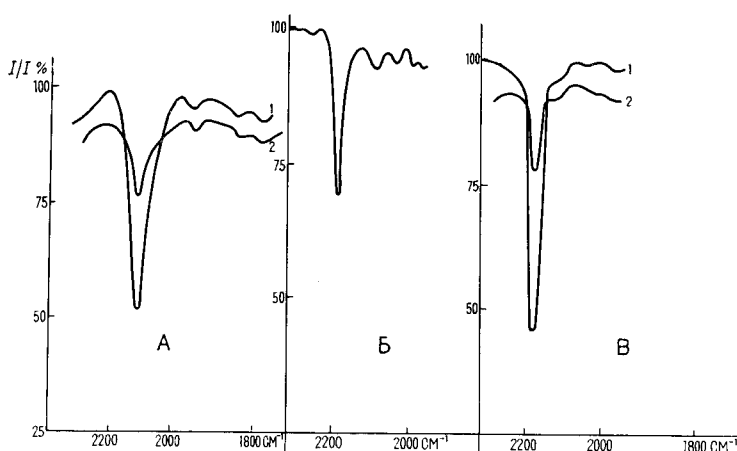


Рис. 3. Спектры CO хемосорбированной на металлах подгруппы меди при -160° : а-на меди: о-на серебре, в-на золоте; спектр 1-при давлении окиси углерода $1,3\text{ мм рт. ст.}$, спектр 2-при давлении окиси углерода $15^{-5}\text{ мм рт. ст.}$

отнести к колебаниям линейных карбонильных групп. В этом случае можно утверждать, что на всех металлах при хемосорбции CO образуются поверхностные соединения линейной структуры. Учитывая, что в инфракрасных спектрах CO, прочно адсорбированной Cu, Ag и Au имеется только по одной интенсивной полосе в области $2180-2120\text{ см}^{-1}$ следует признать существование на них поверхностных соединений CO только

Н. Н. Кавтарадзе

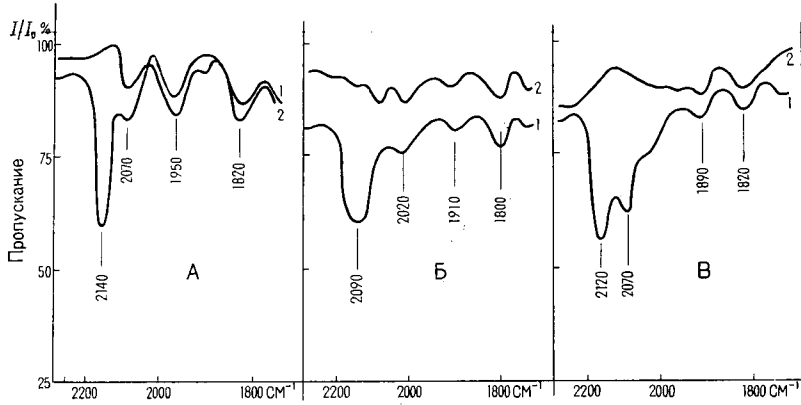


Рис. 4. Спектры СО хемосорбированной на кобальте при температурах: а-150°, б-60°, в +50°С; спектр 1-при давлении 1,3 мм рт. ст.; спектр 2-при давлении окиси углерода $\leq 10^{-5}$ мм рт. ст.

линейной структуры: предположение о подобной закономерности нами было сделано ранее¹⁵⁾.

Приписывая полосы поглощения в интервале $1900-1820 \text{ см}^{-1}$ мостиковым карбонильным группам, можно принять, что при прочной хемосорбции СО на Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd и Pt наряду с линейными возникают также и мостиковые структуры. Соотношение этих сосуществующих поверхностных карбонильных форм, как установлено нами с Н. П. Соколовой⁸⁾ зависит от природы металлов, от их положения в периодической системе элементов, т. е. в конечном счете от электронной структуры их валентных

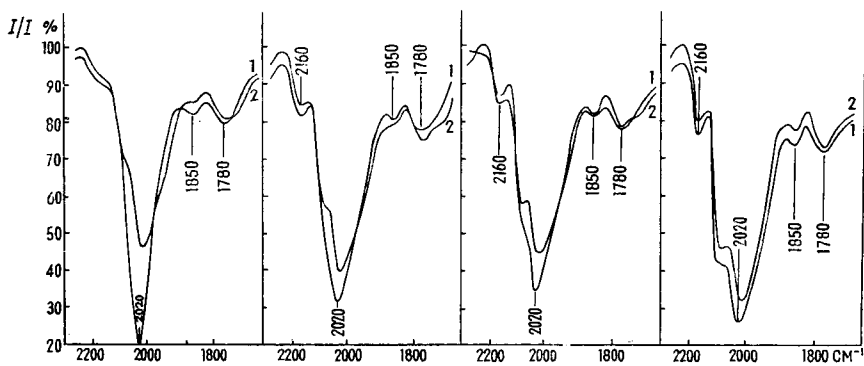


Рис. 5. Спектры СО, адсорбированной на одном и том же образце рутения, нанесенном на Al_2O_3 : а-150°, б-60°, в-+50°, г-+120°, 1-при давлении 1,3 мм рт. ст., 2-при 10^{-5} мм рт. ст.

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

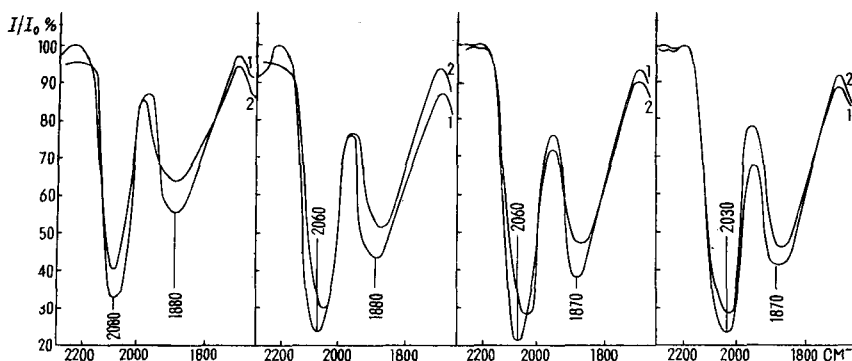


Рис. 6. Спектр CO, адсорбированной на рутении, нанесенном на Al_2O_3 , условия те же, что и у рутения).

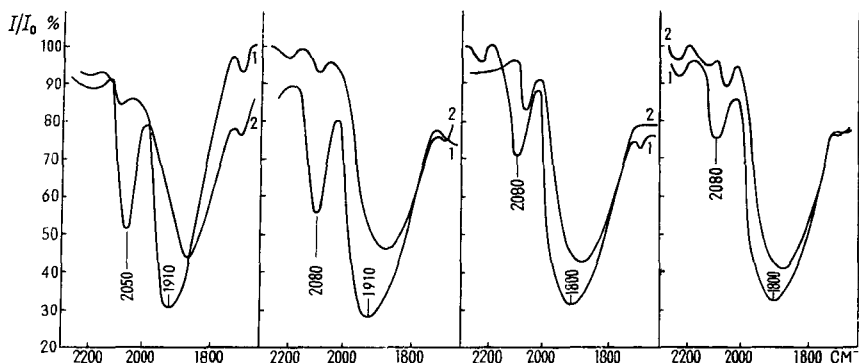


Рис. 7. Спектр CO, адсорбированной на палладию; условия те же, что и у рутения.

оболочек. Так, например, из спектров CO, хемосорбированной на Ru, Rh и Pd (рис. 5–7), видно, что в ряду Ru–Rh–Pd концентрация адсорбционных комплексов CO линейной структуры, преобладающей на Ru, последовательно уменьшается к Pd, а мостиковой формы увеличивается и становится преобладающей на Pd.

В спектрах CO, хемосорбированной на Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd и Pt присутствуют полосы поглощения, лежащие между 2020 и 1925 см^{-1} , т. е. в переходной области частот. Интерпретация подобных полос затруднена уже в случае объемных карбониллов, еще более она усложняется при переходе к поверхностным соединениям окиси углерода. Отнесение полос в некоторых случаях можно облегчить, если учитывать разницу в положении полос поглощения, присущих линейным и мостиковым струк-

Н. Н. Кавтарадзе

турам и равную примерно $170-90 \text{ см}^{-1}$, а также зависимость положения полос от заполнения и от температуры. Кроме того, следует принимать во внимание и периодическую зависимость хемосорбционных свойств металлов⁹⁻¹⁵.

Литература

- 1) А. Н. Теренин, ЖФХ, **14**, 1362 (1940).
- 2) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advances in Catalysis*, **10**, 1 (1958).
- 3) A. G. Yang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.* **61**, 1504 (1957).
- 4) Н. Н. Кавтарадзе, В. И. Лыгин, Докл. АН СССР, **138**, 616 (1961).
- 5) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, Докл. АН СССР, **146**, 1367 (1962).
- 6) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, ЖФХ, **36**, 2804 (1962).
- 7) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, ЖФХ, **37**, 1004 (1964).
- 8) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, Докл. АН СССР, (1965).
- 9) Н. Н. Кавтарадзе, Гетерогенный катализ в химической промышленности; Материалы Всесоюзного совещания 1953г., М. ГНТИХЛ 1955, стр. 150.
- 10) Н. Н. Кавтарадзе, Докл. АН СССР, **117**, 822 (1957); ЖФХ, **32**, 909, 1055, 1214 (1958).
- 11) Н. Н. Кавтарадзе, Изв. АН СССР, ОХН № 9, 1045 (1958).
- 12) N. N. Kavtaradze, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, **28**, 376 (1961).
- 13) Н. Н. Кавтарадзе, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. В сб.: "Труды конференции по адсорбции, посвященной 200-летию МГУ", Изд. МГУ, 1955, стр. 73.
- 14) Н. Н. Кавтарадзе, Механизм взаимодействия металлов с газами. Изд. "Наука" М., 1964, стр. 36.
- 15) Н. Н. Кавтарадзе, ЖФХ, **36**, 628 (1962).
- 16) Н. Н. Кавтарадзе, Е. Г. Борескова, В. И. Лыгин, *Кинетика и катализ*, **2**, 378 (1961).
- 17) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, В. М. Лукьянович, Э. М. Евко, *Кинетика и катализ*, **5**, 1095 (1964).
- 18) A. G. Yang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504 (1957).
- 19) C. W. Garland, *J. Peys. Chem.*, **63**, 1424 (1961).
- 20) I. T. Jates, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **65**, 617 (1961).
- 21) Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, М., Изд. иностр. лит., 1963.
- 22) К. Лоуссон, *Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ*, М., "Мир", 1964.
- 23) R. K. Sheline, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1107 (1950).
- 24) R. V. J. Ewens & M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 681 (1939).
- 25) R. K. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1615 (1951).
- 26) F. A. Cotoon, J. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 752 (1957).
- 27) O. S. Mills, *Chemistry & Industry*, **73**, (1957).
- 28) K. Noak, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1947 (1962).

Изучение Строения Поверхностных Соединений Окиси Углерода

- 29) T. W. Cable, R. S. Nyholm, R. K. S heline, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3373 (1954).
- 30) H. W. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2712 (1953).
- 31) R. A. Friedel, J. Wender, S. L. Shufler, H. W. Sternberg, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3951 (1955).
- 32) F. A. Cotton, R. R. Monchamp, J. Chem. Soc. (London), 1883 (1960).
- 33) L. O. Brockway, P. Cross, J. Chem. Phys., **3**, 828, (1935).
- 34) L. H. Jones, J. Chem. Phys., **28**, 1215 (1958).
- 35) L. H. Jones, J. Chem. Phys., **23**, 2448 (1955).
- 36) M. Bigorgne, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 113 (1958).
- 37) M. Bigorgne, Compt. Rend., **246**, 1685 (1958).
- 38) W. Beck, K. Lottes, Chem. Ber., **94**, 2578 (1961).
- 39) E. K. Corey, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2903 (1961).
- 40) A. Cotton, A. Liehr, J. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 141 (1956).
- 41) W. Hieber, H. Schulten, Z. anorg. Chem., **243**, 164 (1939).
- 42) W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, A. anorg. Chem., **248**, (1941).
- 43) N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. W. Sabol & D. R. Carpenter, J. Chem. Phys., **23**, 2422 (1955).
- 44) G. Bor, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **34**, 315 (1962).
- 45) L. H. Jones, Spectr. Acta, **19**, 329 (1963).
- 46) H. Murata, K. Kawai, J. Chem. Phys., **27**, 605 (1957).
- 47) S. L. Shufler, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2687 (1956).
- 48) E. W. Abel, Quart. Rev., **17**, 133 (1963).
- 49) W. F. Edgeii, W. E. Wilson, R. Summit, Spectr. Acta, **19**, 863 (1963).
- 50) G. Bor, Spectr. Acta, **19**, 2065 (1963).
- 51) R. A. Gardner, R. M. Petrucci, J. Phys. Chem. **167**, 1376 (1963).
- 52) G. Bluholder, J. Chem. Phys., **36**, 2036 (1962).
- 53) G. Bluholder, L. Neff, J. Phys. Chem., **66**, 1664 (1962).
- 54) R. A. Gardner, R. H. Petrucci, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5051 (1960).
- 55) А. Н. Теренин, Проблемы кинетики и катализ, **10**, 314 (1959).
- 56) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, J. Chem. Phys., **22**, 1786 (1954).
- 57) R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., **60**, 194 (1956).
- 58) H. L. Pickering, H. C. Eckstrom, J. Phys. Chem., **63**, 512 (1959).
- 59) L. F. Dehl, E. Ishishi, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957).
- 60) P. Corradini, J. Chem. Phys., **31**, 1676 (1959).