

Федеральное агентство  
по образованию**Вестник  
МИТХТ**

1/2009

февраль

Научно-технический  
журналИздается с февраля 2006 г.  
Выходит один раз  
в два месяцаУчредитель  
МИТХТ им. М.В.Ломоносова**Главный редактор:**  
проф. Тимофеев В.С.  
**Зам. главного редактора:**  
проф. Фролова А.К.  
проф. Фомичев В.В.**Редакционная коллегия:**  
доц. Биглов Р.Р.  
проф. Дробот Д.В.  
проф. Корнюшко В.Ф.  
акад. РАН Кузнецов Н.Т.  
акад. РАН Мирошников А.И.  
проф. Мирошников Ю.П.  
проф. Озерин А.Н.  
проф. Серафимов Л.А.  
проф. Сухорукова С.М.  
проф. Тверской В.А.  
акад. РАН Цивадзе А.Ю.  
акад. РАМН Швец В.И.  
доц. Юловская В.Д.

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**СОДЕРЖАНИЕ****К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

- Л.Ю. Аликберова. Периодический закон и Периодическая система химических элементов. 5
- А.Ю. Закгейм. Менделеев и Бородин. 15
- А.А. Иванова. О некоторых особенностях мировоззрения Д.И. Менделеева. 22
- С.М. Сухорукова, А.К. Фролова, К.К. Нечехин. Д.И. Менделеев как основоположник социо-эколого-экономического подхода к развитию промышленности в России. 27

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

- В.П. Висловский, Р.М. Тальшинский, В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, В.Е. Шейнин. Окислительное дегидрирование изобутана в изобутен на Ni-V-Sb-алюмооксидном катализаторе. 34
- Ю.Б. Кириллов, Н.М. Клименко. Неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы HF к молекулам ацетилен и метилацетилен. 42
- С.А. Макарова, И.С. Левачева, И.А. Грицкова, М.А. Сакварелидзе, А.Е. Харлов, С.М. Левачев. Влияние сульфата аммония на свойства 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер. 47
- Д.С. Сидоренко, А.В. Вовк, С.А. Кутылев, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский. Получение и изучение углеродных нанотрубок. 52

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

- М.К. Захаров. Энергозатраты и энергосбережение при разделении жидких смесей методами перегонки. 60
- Г.А. Носов, М.Е. Уваров, В.М. Мясоеденков. Перекристаллизация веществ из растворов с применением теплового насоса. 64
- А.А. Смирных. Особенности конструкции измерительной ячейки ротационного устройства для измерения вязкости материала 69
- А.А. Смирных. Усовершенствование вискозиметра Гепплера для исследования жидких сред, обладающих повышенными оптической плотностью и вязкостью 72

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

- М.А. Полунина, В.А. Тверской, Н.В. Дорофеева. Газоразделительные свойства мембран с диффузионными слоями из N-алкилированного поливинилпиридина и его комплексов с додецилсульфатом натрия. 74
- Б.В. Покидько, Е.Ф. Буканова, И.А. Титорский, М.Б. Ильина. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните 77
- А.Н. Трофимов, О.Ю. Брыксина, В.М. Комаров, В.С. Копытин, Г.А. Симакова, И.Д. Симонов-Емельянов. Адсорбция эпокси-дианового олигомера ЭД-20 и строение граничного слоя на стеклянной поверхности. 84

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

- С.Ю. Стефанович, В.В. Фомичев, В.В. Коновалова, А.В. Мосунов, Б.В. Милль. Колебательная, релаксационная и трансляционная подвижность ионов  $Li^+$  в монокристалле  $LiNbGeO_5$ . 88
- М.В. Цыганкова, В.И. Букин, Е.И. Лысакова, А.Г. Смирнова. Экстракция ванадия из сернокислых растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ , $\beta$ -дигидроксиэтиламинол. 95

Abstract 102

# Review MITHT

1/2009

**Редакция:**  
Агаянц И.М.  
Наумова Ю.А.  
Семерня Л.Г.  
Середина Г.Д.

**Адрес редакции:**  
119571, г. Москва,  
пр. Вернадского, 86,  
к. Л-119  
телефон: (495) 936-82-88  
e-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать  
19.02.2009 г. Формат 60x90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ № 32.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в  
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

### TO 175-th ANNIVERSARY OF D.I. MENDELEEV

- L.Yu. Alikberova. The Periodic Law and Periodic System of chemical elements. 5  
A. Yu. Zakgeym. Mendeleev and Borodin. 15  
A.A. Ivanova. About some aspects of D.I. Mendeleev's world-outlook. 22  
S.M. Sukhorukova, A.K. Frolkova, K.K. Necheuhin. D.I. Mendeleev as the founder of socio-ecological-economic approach to development of industry in Russia. 27

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- V.P. Vislovsky, R.M. Talyshinsky, V.F. Tretyakov, N.A. Frantsuzova, V.E. Shejnin. Isobutane dehydrogenation by oxidizing in isobutene on Ni-V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system. 34  
Yu. B. Kirillov, N.M. Klimenko. Non-empirical calculations for minimal energetic reaction pathways of HF molecule addition to acetylene and methylacetylene. 42  
S.A. Makarova, I.S. Levacheva, I.A. Grickova, M.A. Sakvarelydze, A.E. Harlov, S.M. Levachev. Influence of ammonium sulfate on the properties of 2D films, made from polysterol microsphere. 47  
D.S. Sidorenko, A.V. Vovk, S.A. Kutylev, G.M. Kuzmicheva, A.B. Dubovski. Producing and studying of carbon nanotubes. 52

### THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- M.K. Zakharov. Energy consumption and energy saving while separation liquid mixtures by distillation methods. 60  
G.A. Nosov, M.E. Uvarov, V.M. Miasoedenkov. Crystallization of substances from admixtures with employment of calorific pumps 64  
A.A. Smirnykh. Features of construction of a measuring rotation devices cell for measurement viscosity. 69  
A.A. Smirnykh. Improvement Gepler viscosimetr for research of the liquids with high optical density and viscosity. 72

### SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- M.A. Polunina, V.A. Tverskoy, N.V. Dorofeeva. Gas separated properties of membranes with diffusive layers from N-alkylated poly(vinyl pyridine) and its complexes with sodium dodecyl sulfate. 74  
B.V. Pokidko, E.F. Bukanova, I.A. Tutorsky, M.B. Il'ina. Influence of Ca<sup>2+</sup> on the adsorption of different surfactants in the bentonite-water interface. 77

- A.N. Trofimov, O.Y. Bryksina, V.M. Komarov, V.S. Kopytin, G.A. Simakova, I.D. Simonov-Emeljanov. Adsorption of epoxy oligomer ED-20 and structure interfacial layer on the glass surface. 84

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- S.Y. Stefanovich, V.V. Fomitchyov, V.V. Konovalova, A.V. Mosunov, B.V. Mill. Oscillating, relaxing, and translating mobility of Li<sup>+</sup> ions in the LiNbGeO<sub>5</sub> monocrystal. 88

- M.V. Tsygankova, V.I. Bukin, E.I. Lisakova, A.G. Smirnova. The extraction of vanadium from sulfuric solutions by N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- $\beta$ - $\beta$ -dihydroxyethylamin. 95

- Abstract 102



## УКАЗ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

### О праздновании 175-летия со дня рождения

### Д.И. Менделеева

Учитывая выдающийся вклад великого русского ученого Д.И. Менделеева в развитие химии, и в связи с исполняющимся в 2009 году 175-летием со дня его рождения, постановляю:

1. Принять предложение Правительства Российской Федерации о праздновании в 2009 году 175-летия со дня рождения Д.И. Менделеева.
2. Правительству Российской Федерации:  
образовать организационный комитет по подготовке и проведению празднования 175-летия со дня рождения Д.И. Менделеева;  
обеспечить разработку и утверждение плана основных мероприятий по подготовке и проведению празднования 175-летия со дня рождения Д.И. Менделеева.
3. Министерству иностранных дел Российской Федерации и Российской академии наук проинформировать ЮНЕСКО и заинтересованные международные научные организации о праздновании в Российской Федерации в 2009 году 175-летия со дня рождения Д.И. Менделеева.
4. Рекомендовать органам государственной власти субъектов Российской Федерации принять участие в подготовке и проведении мероприятий, посвященных празднованию 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева.



Президент  
Российской Федерации В.Путин

Москва, Кремль  
30 октября 2007 года  
№ 1431

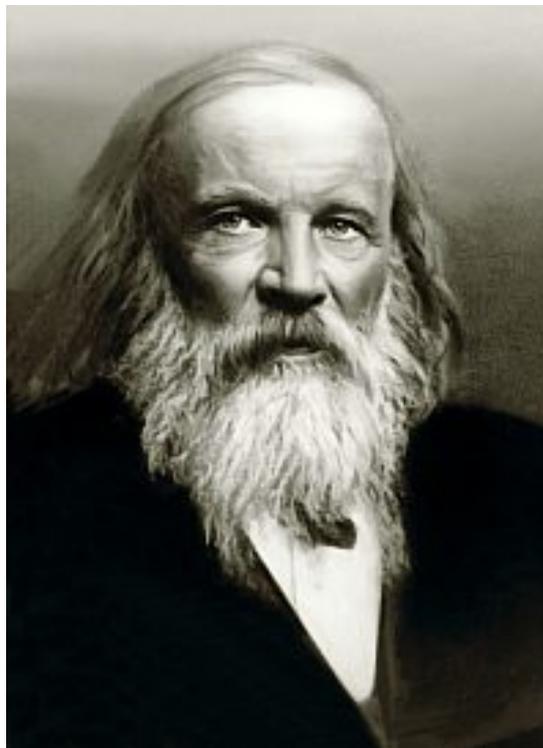
**К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Дмитрий Иванович Менделеев родился в феврале 1834 г. в городе Тобольске.

В 1856 г. он приехал в столицу и защитил магистерскую диссертацию на тему: «Об удельных объёмах», после чего в начале 1857 г. был принят на должность приват-доцента по кафедре химии в Петербургский университет.

В 1859-1861 г.г. он провёл в научной командировке в Германии, где ему посчастливилось работать под руководством выдающихся учёных Бунзена и Кирхгофа.

По возвращении в Петербург у Д.И. Менделеева началась кипучая научная деятельность. В 1861 г. он за несколько месяцев написал первый в России учебник по органической химии. А в 1865 г. защитил докторскую диссертацию на тему «О соединении спирта с водой».



Спустя два года Д.И. Менделеев занял в Петербургском университете должность профессора химии. Он обнаружил, что ни в России, ни за рубежом нет курса общей химии для студентов. И тогда он сам решил написать курс общей химии. Эта фундаментальная работа, получившая название «Основы химии», несколько раз выходила отдельными выпусками.

При написании учебников Д.И. Менделеев столкнулся с большими затруднениями, связанными с систематизацией и последовательностью изложения материала. Сначала он хотел сгруппировать все описываемые им элементы по валентностям, но потом выбрал другой метод и объединил их в отдельные группы, исходя из свойства и атомного веса.

Размышление над этим вопросом вплотную подвело Д.И. Менделеева к главному открытию его жизни – открытию периодического закона.

Были сделаны даже попытки составить таблицы элементов.

Установление периодической закономерности потребовало от Д.И. Менделеева огромного напряжения мысли. Написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, Д.И. Менделеев стал раскладывать их в разнообразных комбинациях, переставляя и меняя местами. Дело сильно осложнилось тем, что многие элементы в то время ещё не были открыты. Тем не менее, искомая закономерность вскоре была обнаружена. Менделеев заявил об открытии им периодического закона.

## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Л.Ю. Аликберова, профессор*

*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: alikberovalyu@mail.ru*

**К**лассификация химических элементов основана на их свойствах и свойствах их соединений. Химические свойства очень сложны и многообразны, поэтому все попытки классифицировать элементы, исходя только из химических свойств образуемых ими веществ, оказывались неудачными. Но привлечение характеристики, лежащей вне области химии – относительного атомного веса элементов – стало первым шагом в создании стройной системы химических элементов.

**Ключевые слова:** атом, атомный вес, химический элемент, периодическая система, периодическая таблица.

### *Доменделеевская систематизация элементов*

Понятие атомного веса ввел на рубеже XVIII и XIX веков Дж. Дальтон. К этому времени были известны десятки химических элементов. Однако химикам не удавалось продвинуться в их классификации дальше, чем разделение элементов на металлы и неметаллы, причем признаками этих классов элементов служили скорее физические свойства образованных ими простых веществ, чем химические.

И все же для некоторых элементов наблюдалось явное сходство химических свойств. Похожими друг на друга были соединения натрия и калия (тогда еще не полученные в чистом виде), хлора и фтора.

За первую половину XIX века химики открыли 25 новых химических элементов. В течение короткого времени были выделены платиновые металлы, получены в чистом виде щелочные и щелочноземельные металлы. К середине XIX века число известных элементов приблизилось к шестидесяти.

Многие химики пытались найти связь между химическими свойствами и атомным весом<sup>[1]</sup> давно известных и вновь открытых элементов; они пытались установить простые (целочисленные) соотношения между атомными весами элементов.

Первую успешную попытку систематизации элементов с учетом их атомной

массы предпринял немецкий химик И.-В. Дёберейнер<sup>[2]</sup>. Рассматривая свойства щелочноземельных элементов (кальция, стронция и бария), он обнаружил, что атомная масса среднего из трех химических элементов, близких по физическим и химическим свойствам, примерно равна полусумме атомных масс двух крайних элементов. В такой же зависимости находятся и некоторые физические свойства рассматриваемых элементов.

Затем Дёберейнер обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: литий – натрий – калий; сера – селен – теллур и хлор – бром – йод. В 1829 году Дёберейнер назвал такие группы элементов триадами, а открытую закономерность изменения свойств – правилом триад. Атомная масса брома, только что открытого элемента из последней триады, не была еще определена. Дёберейнер предсказал ее значение, используя правило триад: если у хлора и йода атомные массы равны, соответственно, 35.5 и 127, то у брома она должна быть равной  $(35.5 + 127)/2 = 81.2$ . Это значение оказалось близким к найденному позднее экспериментально (80). Однако желание во что бы то ни стало выявить триады химических элементов стало своего рода «ограничителем» в работах Дёберейнера. Ведь в то время уже были изучены свойства четырех сходных между собой элементов P, As, Sb и Bi...

<sup>[1]</sup> По современным понятиям – атомной массой.

<sup>[2]</sup> Иоганн-Вольфганг ДЁБЕРЕЙНЕР (1780–1849) – немецкий химик. Исследования посвящены химии платиновых металлов, классификации химических элементов («правило триад»), химии катализа («огниво Дёберейнера» для поджигания водорода в присутствии мелкораздробленной платины).

В 1849 году был опубликован учебник «Основания чистой химии», написанный российским химиком Г.И. Гессом<sup>[3]</sup>, где автор также уделил внимание классификации химических элементов. Он рассмотрел четыре группы известных тогда элементов-неметаллов, имевших большое сходство в химических свойствах: углерод – бор – кремний; азот – фосфор – мышьяк; сера – селен – теллур и хлор – бром – иод.

Гесс писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с распространением наших сведений она может усовершенствоваться». Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление термин «группа элементов». Он в основном предугадал состав большинства групп неметаллов, которые впоследствии были дополнены и вошли в периодическую систему Д.И. Менделеева.

Однако еще в 1843 году немецкий химик Л. Гмелин<sup>[4]</sup>, пытаясь систематизировать элементы, пришел к выводу, что характер их классификации по свойствам гораздо сложнее, чем предложенное Дёберейнером разделение на триады. Он опубликовал таблицу химически сходных элементов, расставленных по группам в порядке возрастания «соединительных масс» (эквивалентов) и разбитых на триады, тетрады и пентады (состоящие из трёх, четырех и пяти элементов, соответственно). Вне этих сообществ элементов, вверху таблицы, Гмелин поместил три «базисных» элемента – кислород, азот и водород. Под ними были расставлены триады, а также тетрады и пентады, причём под кислородом расположены элементы-«металлоиды»<sup>[5]</sup> (в современной терминологии – неметаллы); соответствующие свойства элементов плавно менялись сверху вниз.

Идеи Гмелина позднее получили развитие в работах английского химика Дж. Глэдстона и американского ученого Дж.П. Кука, которые дополнили триады за счет вновь открытых элементов.

Важным этапом систематизации элементов стали «дифференциальные системы»,

направленные на выявление общих закономерностей в изменении атомного веса элементов. В 1850 году немецкий врач М. фон Петтенкофер<sup>[6]</sup> попытался найти у элементов соотношения, подобные тем, что обнаруживаются в гомологических рядах, т.е. в рядах соединений, отличающихся друг от друга группой  $\text{CH}_2$ . Он указал, что атомные веса некоторых элементов отличаются друг от друга на величину, кратную восьми, в связи с чем Петтенкофер предположил, что элементы, возможно, являются сложными образованиями неких субэлементарных частиц.

Затем появились соображения о существовании у химических элементов соотношений, подобных тем, что обнаруживаются в гомологических рядах органических соединений; их высказали французский химик-органик Ж.Б. Дюма<sup>[7]</sup> и немецкий учёный Адольф Штреккер<sup>[8]</sup>.

В 1857 году английский химик Уильям Одлинг<sup>[9]</sup> предпринял первую из своих многочисленных попыток (1857, 1861, 1864, 1865, 1868 гг.) систематизировать химические элементы, основываясь на их атомном весе и атомности (валентности). В таблицу вошли 49 элементов, которые были разбиты на 13 групп по их химическому сходству. В 1864 году (статья «О пропорциональных числах элементов») он предложил один из наиболее удачных для своего времени вариантов таблицы химических элементов, не сопровождавшийся, однако, никакими комментариями.

Но, в отличие от Менделеева, Одлинг не решился усомниться в известных к тому времени (и определенных порой ошибочно) значениях атомных масс, а свою таблицу он вовсе не рассматривал как систему элементов, он только лишь распределил их по сериям по формальным признакам.

В 1865 году американский химик Дж. Ньюлендс<sup>[10]</sup> предложил «закон октав». На основе этого закона он составил таблицу, в которой близкие по свойствам элементы (каждый из которых впервые получил порядковый номер), как и близкие по звуку ноты в музыкальной октаве, повторялись через семь номеров.

<sup>[3]</sup>Герман Иванович ГЕСС (1802–1850) – российский химик и технолог, основоположник термохимии. Открыл (1840 г.) основной закон термохимии – закон постоянства количества тепла, по которому тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, а не от количества стадий процесса (закон Гесса).

<sup>[4]</sup>Леопольд ГМЕЛИН (1788–853) – немецкий химик, известен, прежде всего, как автор многократно переизданного справочника по химии.

<sup>[5]</sup>По терминологии Берцелиуса.

<sup>[6]</sup>Макс фон ПЕТТЕНКОФЕР (1818–1901) – немецкий врач и естествоиспытатель.

<sup>[7]</sup>Жан Батист Андре ДЮМА (1800–1884) – выдающийся французский химик-органик.

<sup>[8]</sup>Адольф Фридрих Людвиг ШТРЕККЕР (1822–1871) – немецкий химик-органик.

<sup>[9]</sup>Уильям ОДЛИНГ (1829–1921) – английский химик-теоретик, занимался классификацией химических элементов.

<sup>[10]</sup>Джон Александер Рейна НЬЮЛЕНДС (1837–1898) – американский химик. Один из предшественников Д. И. Менделеева в попытках создания классификации элементов, предложил «закон октав». Впервые предложил термин «порядковый номер» элемента.

Таблица Одлинга (1864 г.)

Триплетные группы				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196.5
			Pd 106.5	Pt 197
Li 7	Na 23	-	Ag 108	
G* 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5	-	-	Tl 203
C 12	Si 28	-	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	J 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89.5	-	Th 231
	Cr 52.5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)			

\*G (глициний) – символ и старое название элемента бериллия

В таблице Ньюлендса сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; однако, в одном и том же ряду часто оказывались и элементы, совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест.

Вследствие присущих системе Ньюлендса недостатков современники отнеслись к закону октав чрезвычайно скептически. Доклад Ньюлендса на заседании Лондонского химического общества был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил докладчика, не пробовал ли он расположить элементы в

таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей. Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада. Тем не менее, в 1887 году руководители Лондонского химического общества присудили Ньюлендсу медаль имени Дэви «за открытие периодического закона» – спустя пять лет после того, как этой же медалью с аналогичной формулировкой был награжден Д.И. Менделеев.

За два года до этого был сделан еще один важный шаг к созданию Периодической системы химических элементов – спираль Шанкуртуа<sup>[1]</sup>.

Таблица Ньюлендса (1864 г.)

H	№ 1	F	№ 8	Cl	№ 15	Co	№ 22	Br	№ 29	Pd	№ 36	I	№ 43	Pt Ir	№ 50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Pb	52
Bo*	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce	32	U	39	Ta	46	Th	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di**	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh	35	Te	42	Au	49	Os	56

\*Bo (бор) – первоначальный символ элемента бора

\*\*Di (дидим) – символ и название «элемента» дидима (смесь неодима и празеодима)

[1] Александр-Эмиль БЕГИЕ ДЕ ШАНКУРТУА (1819–1886) – французский геохимик, профессор Парижской высшей горной школы.

Она стала первой попыткой упорядочить в виде таблицы все известное к тому времени множество химических элементов. Пытаясь, как и другие химики, найти основу для их классификации, французский ученый А. Бегие де Шанкуртуа высказал предположение, что «свойства элементов являются функцией чисел». В 1862 году он предложил для систематизации химических элементов оригинальную пространственную схему спирального расположения элементов в зависимости от их атомных масс. Шанкуртуа расположил значения атомных масс элементов (в определенном масштабе) вдоль линии на поверхности цилиндра, наклоненной под углом 45° к основанию. Сама же поверхность цилиндра

была разделена на 16 частей, поскольку 16 – атомная масса кислорода.

В спирали Шанкуртуа элементы-аналоги находятся на одной вертикальной линии – образующей цилиндра, на который наворачивается эта спираль. При развертке поверхность цилиндра превращается в плоскость, а винтовая линия преобразуется в параллельные отрезки прямых, причем первый отрезок включает элементы от водорода до кислорода (с атомными массами 1-16), второй – элементы с атомными массами 16-32, третий – 32-48 и т.д. Следовательно, через 16 единиц атомной массы появляются близкие по химическим свойствам элементы, а это уже своего рода «предчувствие» периодического закона.

**Природа элементов как функция их атомного веса (Л. Мейер, 1870 г.)**

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B = 11.0	Al = 27.3				?In = 113.4		Tl = 202.7
	C = 11.97	Si = 28	Ti = 48		Zr = 89.7	Sn = 117.8		Pb = 202.7
	N = 14.01	P = 30.9	V = 51.2	As = 74.9	Nb = 93.7	Sb = 122.1	Ta = 182.2	Bi = 207.5
	O = 15.96	S = 31.98	Cr = 52.4	Se = 78	Mo = 95.6	Te = 128?	W = 183.5	
	F = 19.1	Cl = 35.8	Mn = 54.8 Fe = 55.9 Co = Ni = 58.6	Br = 79.75	Ru = 103.5 Rh = 104.1 Pd = 106.2	I = 126.5	Os = 198.6 Ir = 196.7 Pt = 196.7	
Li = 7.01	Na = 22.99	K = 39.04	Cu = 63.3	Rb = 85.2	Ag = 107.86	Cs = 132.7	Au = 196.2	
?Be = 9.3	Mg = 23.9	Ca = 39.9	Zn = 64.9	Sr = 87.0	Cd = 111.6	Ba = 136.7	Hg = 199.8	

Однако это не более чем «предчувствие», поскольку в «теллурическом винте» Шанкуртуа оказалась немалая доля произвола. Так, между селеном и теллуром французский геохимик поместил титан, марганец оказался аналогом лития, натрия и калия, а железо – кальция. Разумеется, здесь и речи не могло быть о предсказании новых элементов или коррекции атомных масс. Спираль Шанкуртуа не могла претендовать на статус универсальной классификации химических элементов и не привлекла внимания

современников.

В 1864 году немецкий химик Ю.Л. Мейер<sup>[12]</sup> опубликовал таблицу, в которой 42 химических элемента (из 63 известных к тому времени) были расположены в порядке увеличения их атомных весов (атомных масс), в шесть столбцов согласно их валентностям. Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.

[12] Лотар-Юлиус МЕЙЕР (1830–1895) – немецкий химик. Работы относятся к неорганической, органической и физической химии. Автор книги «Современные теории химии и их значение для химической статики», в которой предпринял попытку систематизации химических элементов.

В 1870 году, после публикации ряда статей Д.И. Менделеева (в частности, «Соотношение свойств с атомным весом элементов», 1869 г.) появился усовершенствованный вариант таблицы элементов Мейера. Именно эта таблица послужила в дальнейшем основанием для попыток оспорить приоритет Менделеева в открытии Периодического закона.

Предложенная Мейером таблица «Природа элементов как функция их атомного веса» состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах. Очень важным обстоятельством было то, что расположение элементов определяло их валентность.

### *Неслучайное открытие Менделеева*

К открытию Периодического закона Д.И. Менделеев<sup>[13]</sup> шел в течение нескольких лет. В 1867 году Менделеев стал заведовать кафедрой общей и неорганической химии физико-математического факультета Петербургского университета. Преподавательская деятельность потребовала создания нового учебника для студентов, поскольку существующие пособия устарели и не отражали всего объема сведений, накопленных в химической науке за последние десятилетия.

Работая над учебником «Основы химии», Менделеев столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. К середине февраля 1869 года, обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что между свойствами и атомным весом (атомной массой) элементов существует определенная взаимосвязь, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Менделеев многого не знал о попытках его предшественников расположить химические элементы по возрастанию их атомных масс и о возникающих при этом казусах. Например, одна из таблиц Одлинга стала известна Менделееву только после его собственного сообщения об открытии системы элементов. Однако работы ученых, которые занимались сравнением атомных масс элементов, в частности Дюма, подтолкнули Менделеева к выводу о существовании некоторого общего

простого соотношения между атомными массами сходных элементов.

Решающий этап его раздумий наступил 1 марта 1869 года (14 февраля по старому стилю). Днем раньше Менделеев написал прошение об отпуске на десять дней для обследования артельных сыроварен в Тверской губернии: он получил письмо с рекомендациями по изучению производства сыра от одного из руководителей Вольного экономического общества.

За завтраком Менделееву пришла идея, которая оказалась исключительно плодотворной: сопоставить близкие атомные массы различных химических элементов и их химические свойства. Недолго думая, на обратной стороне письма он записал символы *хлора* Cl и *калия* K с довольно близкими атомными массами, равными соответственно 35.5 и 39 (разница всего в 3.5 единицы). На том же письме Менделеев набросал символы других элементов, отыскивая среди них подобные «парадоксальные» пары: фтор F и натрий Na, бром Br и рубидий Rb, иод I и цезий Cs, для которых различие масс возрастает с 4.0 до 5.0, а потом и до 6.0. Менделеев тогда не мог знать, что «неопределенная зона» между явными неметаллами и металлами содержит элементы – благородные газы, открытие которых в дальнейшем существенно видоизменит Периодическую систему.

После завтрака Менделеев закрылся в своем кабинете, достал из конторки пачку визитных карточек и стал на их обратной стороне писать символы элементов и их главные химические свойства. Менделеев перекалывал карточки из одного горизонтального ряда в другой, руководствуясь значениями атомной массы и свойствами простых веществ, образованных атомами одного и того же элемента. В который раз на помощь ему пришло доскональное знание неорганической химии.

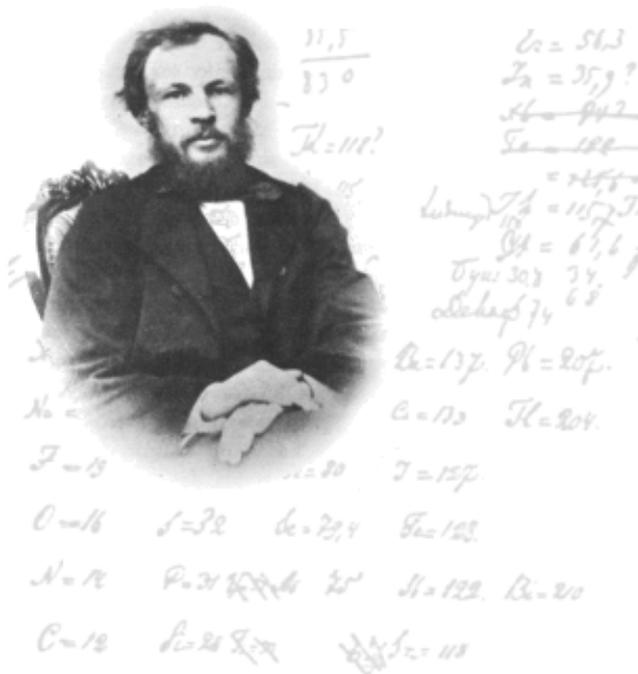
Постепенно начал вырисовываться облик будущей системы химических элементов. Так, вначале он положил карточку с элементом бериллием Be (атомная масса 14) рядом с карточкой элемента алюминия Al (атомная масса 27.4), по тогдашней традиции приняв бериллий за аналог алюминия. Однако затем, сопоставив химические свойства, он поместил бериллий над магнием Mg.

<sup>[13]</sup> Дмитрий Иванович МЕНДЕЛЕЕВ (1834–1907) – великий русский ученый-энциклопедист, химик, физик, технолог, геолог и метеоролог. Менделеев создал современную гидратную теорию растворов, уравнение состояния идеального газа, разработал технологию получения бездымного пороха, открыл Периодический закон и предложил Периодическую систему химических элементов, написал лучший для своего времени учебник химии.

Усомнившись в общепринятом тогда значении атомной массы бериллия, он изменил ее на 9.4, а формулу оксида бериллия переделал из  $\text{Be}_2\text{O}_3$  в  $\text{BeO}$  (как у оксида магния  $\text{MgO}$ ). Кстати, «исправленное» значение атомной массы бериллия подтвердилось только через десять лет. Так же смело действовал он и в других случаях.

Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу, что элементы, расположенные по возрастанию их атомных

масс, выказывают явную периодичность физических и химических свойств. В течение всего дня Менделеев работал над системой элементов, а вечером 1 марта 1869 года он набело переписал составленную им таблицу и под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» послал ее в типографию, сделав пометки для наборщиков и поставив дату «17 февраля<sup>[14]</sup> 1869 года». Менделееву тогда было всего 35 лет.



Отпечатанные листки с таблицей элементов Менделеев разослал многим отечественным и зарубежным химикам и только после этого выехал из Петербурга для обследования сыроварен. До отъезда он еще успел передать Н.А. Меншуткину, химику-органику и будущему историку химии, рукопись статьи «Соотношение свойств с атомным весом элементов» – для публикации в Журнале русского химического общества и для сообщения на предстоящем заседании общества.

18 марта 1869 года Меншуткин, который был в то время делопроизводителем общества, сделал от имени Менделеева небольшой доклад о Периодическом законе.

Доклад сначала не привлек особого внимания химиков, и Президент русского химического общества, академик Н. Н. Зинин заявил, что Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю. Правда, через два года, прочтя статью Дмитрия Ивановича «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых

элементов», Зинин изменил свое мнение и написал Менделееву: «Очень, очень хорошо, премного отличных сближений, даже весело читать, дай Бог Вам удачи в опытном подтверждении Ваших выводов. Искренне Вам преданный и глубоко Вас уважающий Н. Зинин».

Периодический закон химических элементов, представленный Д.И. Менделеевым Русскому химическому обществу, был изложен в нескольких основных положениях:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств;

2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs);

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их так называемой валентности;

4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами;

<sup>[14]</sup> по старому стилю.

5. Величина атомного веса элемента может быть иногда исправлена, если знать аналоги данного элемента;

6. Следует ожидать открытия ещё многих неизвестных элементов, например, сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65–75.

### ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.	
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = 58,7	Pd = 106,6	Os = 199.	
<b>H = 1</b>		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
<b>Li = 7</b>	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

В том же 1869 году вышло и первое издание учебника «Основы химии», в котором была приведена периодическая таблица Менделеева.

### Формулировка Периодического закона

Итак, первым шагом к появлению Периодического закона стала статья «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», которая вышла в свет на русском и французском языках в 1869 году. В том же году была переведена на немецкий язык и статья Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов». В течение 1869–1870 гг. Дмитрий Иванович совершенствовал систему элементов, он ввел понятия «группа», «ряд», «период»; в конце концов, графический облик системы приобрел привычные для нас очертания. В результате появились две работы Менделеева, ставшие химической классикой: «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» (1870 г.) и «Периодическая законность химических элементов» (1871 г.). Последняя была опубликована в немецком журнале «Liebig's Annalen» и содержала формулировку Периодического закона<sup>[15]</sup>.

«Свойства простых тел, а также формы и

свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов».

В конце 1870 г. Менделеев доложил Русскому химическому обществу статью «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неоткрытых ещё элементов – аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно, экабор, экаалюминий и экасилиций).

Положив в основу своего закона сходство элементов и их соединений, Менделеев не стал слепо следовать принципу возрастания атомных масс. Он учитывал, что для некоторых элементов атомные массы могли быть определены недостаточно точно. Но даже в современной Периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания масс атомов, что связано с особенностями изотопного состава элементов:

Cl(35.5)	Ar(39.9)	K(39.1)
Fe(55.8)	Co(58.9)	Ni(58.7)
Sb(121.8)	Te(127.6)	I(126.9)
Th(232.04)	Pa(231.04)	U(238.03)

Каждому элементу в Периодической системе Д.И. Менделеевым был присвоен **порядковый номер**, исходя из увеличения атомной массы.

С развитием теории строения атома был выявлен физический смысл порядкового номера. Голландский ученый А. Ван ден Брук в 1913 г. выдвинул гипотезу, что «каждому элементу должен соответствовать внутренний заряд, соответствующий его порядковому номеру». Вскоре эта гипотеза была подтверждена английским физиком Дж. Мозли на основе рентгеноспектральных исследований. В 1920 г. заряды ядер атомов меди, серебра и других элементов были подтверждены экспериментально.

Менделеев открыл Периодический закон, когда теория строения атома еще не была разработана. После того, как было установлено равенство порядкового номера элемента заряду ядра его атома, Периодический закон получил новую формулировку:

«Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от порядкового номера (заряда ядра)».

<sup>[15]</sup>Цитируется по изданию: Д.И. Менделеев, «Основы химии». – М. – Л., Гос. изд-во, 1928, т. 2, с. 56 (9 издание).

Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причем строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Во всех работах Д.И. Менделеева, посвященных Периодическому закону, рассматриваются три взаимосвязанных понятия – периодический закон, периодическая система и периодическая таблица химических элементов. Периодическая таблица – один из способов графического представления периодической системы элементов. В принципе периодическая система может изображаться и как таблица, и в виде совокупности графиков, и в виде пространственных моделей, и даже в аналитической форме (в виде математических уравнений). Но даже табличная форма представления периодической системы насчитывает множество вариантов.

В связи с периодической таблицей химических элементов иногда поднимается вопрос о приоритете. В самом деле, в таблицах Одлинга 1864 г., Менделеева 1869 г. и Мейера 1870 г. нельзя не заметить некоторого сходства, и все они не лишены недостатков. Работа Мейера была сдана в печать в 1869 г.; после опубликования доклада Менделеева Мейер добавил в свою статью ссылку на Менделеева, где, в частности, особо указал, что предлагаемый им график «Кривая атомных объемов» прекрасно иллюстрирует предложенный русским химиком термин «периодичность». Поскольку Менделеев и Мейер независимо друг от друга предложили сходные варианты таблицы, можно считать, что бытующий в некоторых странах термин «таблица Менделеева–Мейера» не лишён оснований. Вместе с тем приоритет Менделеева в открытии Периодического закона не подлежит сомнению (да сам Мейер на него никогда и не претендовал).

Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг только систематизировали элементы, указывая на наличие закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определённом порядке, но и рискнул корректировать принятые атомные веса некоторых элементов, а также подробно описать свойства неоткрытых ещё элементов – прежде всего экабора, экаалюминия и экасилиция.

Сам Менделеев по этому поводу выска-

зался так: «Ни де Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять принятые веса атомов и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать ещё доселе необобщённые факты, как это сделано мною с самого начала».

### *Триумф Периодического закона*

Формулировка Менделеевым Периодического закона и построение Периодической таблицы означали лишь начало развития учения о периодичности свойств элементов. Предсказания Менделеева вначале были встречены с известным скепсисом; лишь после того, как были открыты предсказанные элементы и обнаружено совпадение их реальных свойств с предсказанными, Периодический закон был признан в качестве одного из фундаментальных законов химии. Химический этап развития Периодического закона начался с открытия предсказанных элементов.

В 1875 г. французский химик П.Э. Лекок де Буабодран открыл в минерале вюртците – сульфиде цинка  $ZnS$  новый элемент, который был назван галлием (латинское название Франции – «Галлия»). Менделеев сразу же указал, что галлий представляет собой экаалюминий. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это, причём оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экспериментально определил её. Лекок Буабодран писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов господина Менделеева».

В 1879 г. шведский химик Л.Ф. Нильсон опубликовал сообщение об открытии скандия. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского экабора. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства». Скандий получил название в честь родины Нильсона Скандинавии, а открыл он его в минерале гадолините, имеющем сложный состав  $Be_2(Y,Sc)_2FeO_2(SiO_4)_2$ .

В 1886 г. немецкий химик К.А. Винклер, профессор Горной академии во Фрайбурге, при анализе редкого минерала аргиродита

состава  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  обнаружил еще один элемент, предсказанный Менделеевым – германий. Исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен с экасилицием Менделеева.

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество Периодического закона. С середины 1880-х годов учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии. Тем не менее, в учении о периодичности оставались и проблемы. В частности, надо было определить место в периодической таблице для двух семейств элементов – инертных газов и тринадцати редкоземельных элементов. Стоит напомнить, что открытие большого числа элементов во второй половине XIX века было в значительной мере обусловлено появлением спектрального анализа – метода исследования, который разработали немецкие учёные Г.Р. Кирхгоф и Р.В. Бунзен.

Предугадать существование группы благородных газов Менделеев не мог, и им поначалу не нашлось места в периодической системе. Неудивительно, что открытие аргона английскими учеными У. Рамзаем и Дж. Релеем в 1894 году сразу же вызвало бурные дискуссии и сомнения в Периодическом законе и Периодической системе элементов. Сам Менделеев вначале посчитал аргон аллотропной модификацией азота и только в 1900 году под давлением непреложных фактов согласился с присутствием в Периодической системе «нулевой» группы химических элементов, которую заняли и другие инертные (благородные) газы, открытые вслед за аргоном. Нулевая группа прекрасно вписалась в периодическую таблицу; инертные газы оказались элементами, переходными между галогенами и щелочными металлами. Теперь эта группа известна под номером VIIIА.

В 1900-1902 гг. Б. Браунер, известный своими работами по уточнению атомных масс химических элементов, предложил решение проблемы размещения в таблице редкоземельных элементов. По его мнению, РЗЭ должны составлять особую группу периодической системы: «Подобно тому, как в Солнечной системе целая группа астероидов занимает полосу на месте пути, по которому должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один элемент... Таким

образом, все эти элементы, очень подобные один другому, стали бы на том месте в IV группе восьмого ряда, которое до сих пор занимал церий... Элементы редких земель создали бы особую интерпериодическую группу, аналогичную, до некоторой степени, восьмой группе, поместившись в середине остальных групп периодической системы...»

Шестой период таблицы, таким образом, должен быть длиннее, чем четвёртый и пятый, которые, в свою очередь, длиннее, чем второй и третий периоды. В коротком варианте периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку. Впоследствии эти элементы были сгруппированы в семейство лантаноидов...

### **Структура Периодической системы элементов**

Периодическая система химических элементов – естественная классификация химических элементов, являющаяся табличным выражением Периодического закона Д.И. Менделеева. Прообразом современной Периодической системы химических элементов послужила таблица, составленная Д.И. Менделеевым.

Число элементов в современной Периодической системе почти вдвое больше, чем было известно в 60-х годах XIX в. (на сегодняшний день – 113), однако ее структура со времен Менделеева почти не изменилась. Хотя за всю историю Периодической системы было опубликовано более 50 различных вариантов ее изображения, наиболее популярными являются предложенная Менделеевым короткопериодная и современная длиннопериодная формы. Иногда используют также лестничную форму периодической системы.

Главный принцип построения Периодической системы – выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная Периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом). Короткопериодный вариант Периодической системы содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу А (главную) и группу Б (побочную). В длиннопериодном варианте Периодической системы – 18 групп, имеющих те же обозначения, что и в короткопериодном<sup>[16]</sup>. Элементы одной группы имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и проявляют определенное химическое сходство.

<sup>[16]</sup>Наряду с традиционной менделеевской нумерацией групп (от I до VIII, А- и Б-группы), химики многих стран пользуются другой нумерацией групп элементов – от 1 до 18.

Номер группы в Периодической системе определяет число валентных электронов в атомах элементов. При этом в группах, обозначенных буквой А, содержатся элементы, в которых идет заселение *s*- и *p*-подуровней – *s*-элементы (IA- и IIA-группы) и *p*-элементы (IIIА–VIIIА-группы), а в группах, обозначенных буквой В, находятся элементы, в которых заселяются *d*-подуровни (*d*-элементы). Поскольку в каждом большом периоде должно находиться по 10 *d*-элементов (у которых заполняются пять *d*-орбиталей), то Периодическая система должна содержать 10 соответствующих групп. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп *d*-элементов расширяется за счет введения дополнительных цифр – это IB–VIIВ, VIIIВ0, VIIIВ1 и VIIIВ2-группы. Для *f*-элементов номеров групп не предусмотрено. Обычно их условно помещают в ячейки Периодической системы, отвечающие лантану (лантаноиды) и актинию (актиноиды). Символы лантаноидов и актиноидов выносятся за пределы Периодической системы в виде отдельных рядов.

Номер периода в Периодической системе соответствует числу энергетических уровней атома данного элемента, заселяемых электронами.

Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением энергетических подуровней электронами. Последовательность заселения, как известно, определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда. Периодическое изменение свойств элементов в периоде

объясняется последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней в атомах при увеличении порядкового номера элемента и заряда ядра атома.

Каждому элементу в Периодической системе соответствуют вполне определенные координаты: номер периода и номер группы. По этим координатам можно не только найти элемент в таблице Д.И. Менделеева, но и построить его электронную конфигурацию, учитывая физический смысл значения чисел, соответствующих номерам периода и группы, а также наличие буквы в номере группы, определяющей принадлежность элемента к секциям *s*- и *p*-элементов или *d*-элементов.

Открытие Периодического закона ускорило развитие химии, поиск и открытие новых химических элементов. В XX веке получил развитие искусственный синтез новых химических элементов, в том числе сверхтяжелых. В настоящее время периодическая система включает 113 элементов, в том числе полученные искусственно элементы с атомными номерами 43, 61, 85, 87, 93–114. Несмотря на все усилия физиков, до сих пор открытым остается вопрос о верхней границе Периодической системы: существуют ли «острова стабильности» в море сверхтяжелых ядер. Между тем исследования в этой области могут дать ключ к пониманию фундаментальных законов строения вещества.

В 1905 году Д.И. Менделеев написал: «Повидимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...». Эти слова остаются справедливыми и в наше время.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. – Л. : Наука, 1984. – 531 с.
2. Менделеев, Д. И. Основы химии. Т. 2 / Д. И. Менделеев. – М. -Л. : Гос. изд-во. – 1928.
3. Фигуровский, Н. А. Систематизация химических элементов до открытия периодического закона Д.И. Менделеевым / Н. А. Фигуровский // Сто лет периодического закона химических элементов. – М., 1969. – С. 15–41.
4. Кедров, Б. М. Менделеевские формы системы элементов в годы открытия и разработки периодического закона (1869-1871) / Б. М. Кедров // Вопросы истории естествознания и техники. – 1969. – Вып. 4 (29). – С. 59–71.
5. Макареня, А. А. Вклад Лотара Мейера в разработку периодического закона Д.И. Менделеева / А. А. Макареня // Вопросы истории естествознания и техники. – 1969. – Вып. 4 (29). – С. 77–82.
6. Джуа, М. История химии / М. Джуа. – М. : Мир. – 1966. – 452 с.
7. Соловьев, Ю. И. История химии в России. Научные центры и основные направления исследований / Ю. И. Соловьев. – М. : Наука. – 1985. – 416 с.

## МЕНДЕЛЕЕВ И БОРОДИН

*А.Ю. Закгейм, профессор*

*кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: a.zakgeim@googlemail.ru*

---

**Р**ассказано о дружбе двух великих деятелей русской и мировой культуры, Д.И. Менделеева и А.П. Бородин.

**Ключевые слова:** Менделеев, Бородин, история химии, психология ученого, наука и искусство.

Исполнилось 175 лет со дней рождения двух гениев русской и мировой культуры. Александр Порфирьевич Бородин родился 31 октября (12 ноября) 1833 года, Дмитрий Иванович Менделеев – 27 января (8 февраля) 1834-го. Эпоха определила ряд общих черт и общих обстоятельств их биографий, хотя исходные условия существенно различались. Менделеев был по рождению дворянином, но весьма не знатным. Дворянство выслужил его отец Иван Павлович, директор гимназии в Тобольске. А дед был священником, мать, Мария Дмитриевна, происходила из сибирской купеческой семьи Корнильевых. Для аристократов юный Дмитрий не мог считаться ровней. Его и в Московский университет не приняли – сибиряк не мог поступить на университетское обучение в Москве или Санкт-Петербурге. Удалось поступить лишь в Главный педагогический институт в столице, в котором учился и Иван Павлович [1].

Еще сложнее было исходное положение Бородина. Он был незаконнорожденным. Его отец князь Лука Степанович Гедианов и помыслить не мог обвенчаться с солдатской дочерью Авдотьей Константиновной Антоновой. Он любил сына; Авдотья Константиновна жила безбедно. Однако почти до самой смерти отца (в 1840 году) Александр был крепостным, числясь сыном дворового человека Порфирия Ионовича Бородина; лишь под самый конец жизни Гедианов дал ему вольную, а в 1849 году мать, затратив немало денег, смогла приписать «вольноотпущенного князя Гедианова, дворового человека Саратовской губернии Балашовского уезда, сельца Новоселок, Александра Порфирьевича Бородина» в Новоторжское третьей гильдии купечество [6]. И у него не было надежды поступить в университет (в его случае – Санкт-Петербургский). Несмотря на хорошее образование, полученное дома, на блестящие способности, он смог претен-

довать только на место в Медико-хирургической академии.

Незаконнорожденные – вообще очень интересная группа людей в русской культуре XIX века. Из них в литературу вошли В.Е. Жуковский, А.И. Герцен, А.А. Григорьев, А.А. Фет, и под конец века – К.И. Чуковский; в живопись – О.А. Кипренский и В.Г. Перов; в музыку и химию – А.П. Бородин. Они принадлежали к относительно благополучной части многочисленных детей знатных отцов и бесправных матерей, к тем, кто вырос в достаточно приличных условиях, получил хорошее образование. Но все они не могли не чувствовать ущербности своего положения. Например, Бородин всю жизнь называл родную мать тетушкой.

Слабых духом контраст между любовью в семье и официальным бесправием сгибал или ломал. В сильных развивалось то, что впоследствии А. Адлер назвал комплексом неполноценности – стремление доказать себе и другим, что они способны на большее, чем «полноценные». Видимо, именно поэтому их было так много в русской культуре.

На протяжении 50-х годов биографии обоих ученых прекрасно укладывались в классическую схему Плутарха βίον παράλληλον, что можно, чуть погрешив против точности, перевести как «параллельные жизни». Оба обрели учителями выдающихся химиков и великих педагогов: в педагогическом институте преподавал А.А. Воскресенский, в медицинской академии – Н.Н. Зинин. При этом студенту-третьекурснику Бородину удалось убедить профессора, что его можно допустить к лабораторным работам; до него студенты-медики знакомились с проведением химических реакций только по лекционным демонстрациям.

И личные их особенности во многом совпадали. Обоих отличали редкостное трудолюбие и редкостная трудоспособность. О Менделееве пишет его сын Иван

Дмитриевич [3, с. 349]: «Больше всего меня теперь поражает необыкновенная трудо-способность отца». Вот описание одного обычного рабочего дня Менделеева в его дневнике 1861 года [3]: «8 января. Отлично занимался утром. Перегнал бром, определил его капиллярность. Получил уже цинк-этиль, отлично шло все, и славное настроение духа произошло от того. Поёшь себе чудно. После обеда были у Гофманов. Софья Карловна пела отлично «Соловья» и «Саго тío ven». Потом пошли ко мне. <...> Вечером после них еще поработал». Замечательно выражено здесь чувство наслаждения работой, побуждающее по ходу синтеза петь, а после трудового дня и общения с друзьями «еще поработать».

А вот описанный Екатериной Сергеевной Бородиной типичный день ее будущего мужа в начальную пору их любви [6, с. 56–57]: «Мы часто бывали вместе. День его устраивался так: с 5 часов утра до 5 часов вечера – химическая лаборатория. С 5 до 8 – наши с ним прогулки по горам. А с 8 или 9 часов вечера до 12 – музыка в зале Гофманского пансиона».

Сопоставляя описания дня Менделеева и дня Бородина, невольно обращаешь внимание еще на одну общую черту. Эти люди умели не только работать, но и отдыхать. И отдых для них в значительной степени был связан с искусством. Для Бородина это, несомненно, музыка. Менделеев тоже был неравнодушен к музыке. Друзья в шутку называли его «Леонорой» за то, что он постоянно напевал мелодии Бетховена. В письме родным в Тобольск из Германии от 24 сентября 1860 года [12, с. 163] он пишет об игре органа во Фрайбурге: «Такие минуты наслаждения, что помнишь всегда».

Оба они увлекались художественной литературой. Менделеев несколько раз встречался с И.С. Тургеневым, был знаком с Ф.М. Достоевским и Л.Н. Толстым, хотя взгляды Толстого на науку категорически не одобрял [1]. Бородин писал хорошие стихи; большинство его романсов и значительная часть «Князя Игоря» написаны на собственные слова. Когда Менделеев в конце жизни стал готовить для своих детей автобиографические альбомы, в первый из них были помещены лирические стихи Бородина [14].

Но все же для Менделеева главным стало искусство изобразительное, прежде всего, живопись [15]. Не имея возможности собирать подлинники (еще одна общая черта: оба они всю жизнь были стеснены в

средствах), Менделеев всю жизнь коллекционировал репродукции картин, а после того, как утвердился в статусе профессора Университета, стал активнейшим образом реализовать свою излюбленную мысль о том, что необходимо теснейшее взаимодействие художников и ученых. Менделеевские «среды» собирали на его квартире в университете цвет художников (прежде всего, передвижников) и университетских профессоров. Заслуги Менделеева перед российским искусством были высоко оценены. Он стал членом Академии художеств, членом ее Совета, получил высшее в Академии звание почетного члена.

Для Бородина главным в искусстве была музыка. Он всю жизнь разрывался между химией, которую считал основным своим делом, и музыкой, которую воспринимал как отдых и развлечение. Химики полагали, что музыка отвлекает его, выдающегося химика-синтетика, от еще больших профессиональных успехов, а музыканты мечтали о том, чтобы этот гениальный композитор поменьше занимался химией, освобождая силы и время для главного – музыки.

Объединяла обоих и любовь к природе и к тому, что ныне несколько пренебрежительно называют туризмом. В письмах родным в Сибирь [12] Менделеев восторженно описывает красоту альпийских пейзажей. В других письмах говорит о прелести итальянских городов. Из 22 месяцев заграничной командировки 1859–61 годов он провел в путешествиях 5 месяцев 20 дней [3], чаще всего умудряясь сочетать любование природой, архитектурой, местным бытом с посещением научных лабораторий, беседами с крупными учеными, приобретением научного оборудования. И в дальнейшем профессор Менделеев при первой возможности отправлялся то на научный конгресс, то консультировать промышленников в Баку, Ярославль, то в экспедицию на Урал, то отдыхать в Швейцарию или Францию. Вообще, Менделеев до старости оставался удивительно легким на подъем. Больше всего поражает хронология его путешествий в 1900 году [1]. Ему уже 66 лет. Слабеет зрение. Тем не менее... Февраль–март – посещает Берлин, Прагу, Вену, Варшаву. Апрель–июнь – Всемирная выставка в Париже. Июль – снова Париж, конгресс по чистой химии. Сентябрь – Париж, Международный комитет мер и весов. Ноябрь–январь 1901 – посещение Вены, отдых в Каннах.

Бородину путешествовать было труднее.

На него была навалена огромная работа по организации кафедры химии в Медико-хирургической академии, причем кафедра существовала в невероятно скудных условиях. Любимый ученик и в дальнейшем преемник Александра Порфирьевича А.П. Дианин приводит данные [6, с. 207], что на кафедре были два профессора и всего один лаборант. Другое тяжелое обстоятельство заключалось в том, что Е.С. Бородина обладала слабым здоровьем и требовала постоянной заботы. Но все равно Бородин использовал малейшие возможности, чтобы посетить Европу или хотя бы отдохнуть с женой во Владимирской губернии, среди милой русской природы. А как замечательно выражено его отношение к природе в романах «Песня темного леса» и «Море»!

Даже отдельные эпизоды биографий обоих друзей удивительным образом совпадали. Прежде, чем поступать в Педагогический институт, Менделеев хотел пойти в Медико-хирургическую академию. Но, присутствуя при вскрытии, почувствовал себя плохо, после чего отказался от мысли стать медиком [5, с. 14]. Похожее произошло с Бородиным, когда он уже получил степень доктора медицины и работал в военном госпитале [6, с. 33–34]. Пришлось вытаскивать занозы из спин шести крепостных, прогнанных сквозь строй. Ему стало дурно, а главный врач спросил: «Что же вы запоете, если по долгу службы вам придется накладывать клейма осужденным?» (Осужденных на каторжные работы клеймили раскаленным железом, это входило в обязанности врачей). После этого Бородин окончательно отказался от карьеры медика.

Оба они, завершив высшее образование, недолго проработали по полученной специальности, Менделеев – учителем гимназии в Симферополе и Одессе, Бородин – врачом в военном госпитале. Оба, продемонстрировав выдающиеся успехи, были командированы за границу для усовершенствования в науках. И в маленьком германском Гейдельберге их параллели сошлись.

Нам трудно прочувствовать особенности их психологии. По нынешним меркам они были очень молоды. Менделеев приехал в Германию в мае 1859 года, Бородин – в ноябре. Им по 25–26 лет. Но они удивительно самостоятельны в своих решениях, даже в тех, которые определяют характер их работы и расходование выделенных им средств. Менделеев, не удовлетворенный постановкой

работ в лаборатории Р.В. Бунзена, оборудовал у себя на квартире собственную лабораторию. «У него очень миленькая лаборатория», – пишет матери Бородин в первый же день знакомства [8, с. 34]. А позже, в 1861 году, Бородин самостоятельно меняет место работы, переезжая из Гейдельберга в Пизу, куда уехала на лечение его невеста Е.С. Протопопова. Столь же самостоятельно решает эта молодежь вопросы о покупке дорогостоящего оборудования. Например, Бородин с удовольствием пишет Менделееву [6, с. 58]: «Я уже заказал Шапюи две платиновые реторты <...> заказал Саллерону воздушный насос с стеклянным цилиндром и ручной насос <...> Как видите, раскупились». Самостоятельность молодых ученых выразилась и в той работе, которую они проделали на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860 г.), конгрессе, сыгравшем важнейшую роль в истории химии. Решения конгресса закрепили в химии определения таких понятий, как атом, молекула, эквивалент, закон Авогадро. Подготовкой этих решений занимался комитет из тридцати человек, пять из которых – Н.Н. Зинин, Л.Н. Шишков, Д.И. Менделеев, А.Н. Савич и А.П. Бородин – были из России.

После окончания конгресса Менделеев и Бородин вернулись в Гейдельберг. Здесь с самого начала их пребывания сложился кружок российских ученых, совершенствующихся в науках. Кроме них, в кружок входили будущий великий физиолог И.М. Сеченов, химики Н. Житинский и В. Олевинский. Бородин писал матери [8, с. 36]: «Русские разделяются на две группы: ничего не делающие, т. е. аристократы Голицыны, Олсуфьевы и пр., пр., и делающие что-нибудь, т. е. штудирующие, эти держатся все вместе и сходятся обедать по вечерам. Я короче всех сошелся, конечно, с Менделеевым и с Сеченовым». Общество «делающих» собиралось то друг у друга, то у Т.П. Пассек, двоюродной сестры А.И. Герцена, пропагандистки его взглядов, то у рано умершей А.П. Буггер, то в пансионе Гофмана, упомянутом в процитированных выше дневнике Менделеева и воспоминаниях Е.С. Бородиной.

И.М. Сеченов в автобиографических записках [13] писал: «Помню, например, что в квартире Менделеева читался громко вышедший в это время «Обрыв» Гончарова, что публика слушала его с жадностью, и что с голодухи он казался верхом совершенства.

Помню, что А.П. Бородин, имея в своей квартире пианино, угощал иногда публику музыкой, тщательно скрывая, что он серьезный музыкант».

Здесь необходимы два уточнения. Первое. Сеченов ошибся, в том году вышел не «Обрыв», а «Обломов». Второе. Бородин не столько скрывал свое серьезное музыкальное дарование, сколько сам сомневался в его серьезности. Он очень долго воспринимал свои занятия музыкой как отдых и развлечение и только химию считал настоящим делом своей жизни.

Задумаемся. Эти молодые ученые, проработав в лаборатории по 12 часов, отдыхают, обсуждая последний роман Гончарова или статью Герцена, музицируя, беседуя и споря. Таковы были сила и широта их интересов.

И они были веселы, и веселость сохранили на всю жизнь. Все, кто вспоминал «среды» Менделеева – регулярные собрания на его квартире художников и ученых в 70–90-е годы, отмечали непринужденность атмосферы этих встреч, «остроумные беседы и даже дурачества» [15, с. 12]. Бородин мог порадовать друзей шуточной фортепианной импровизацией, где некоторые ноты приходилось брать кончиком носа, а его «Серенада четырех кавалеров одной даме» – одно из самых озорных произведений в мировой музыкальной классике.

Гейдельбергский период дружбы двух химиков продолжался около года. Осенью 1860-го они путешествовали по Швейцарии и Италии. Потом Менделеев вернулся в Гейдельберг завершать работы и в феврале 61-го возвратился в Россию, а Бородин поехал в Париж. С удовольствием вспоминали они о путешествиях, о забавном эпизоде, когда в вагоне поезда Бородин приняли за революционера, борющегося против австрийского господства, и долго допрашивали прежде, чем отпустить. Это позволило настоящему революционеру, бежавшему из тюрьмы и ехавшему в том же вагоне, благополучно доехать до мест, уже не подвластных австрийцам, где русских путешественников встретили за это с триумфом [6].

После отъезда Менделеева расстояние между друзьями увеличилось, но дружба не остыла. В начале 1861 года Бородин пишет Менделееву из Парижа [11, с. 241–252] письмо с просьбой помочь – похлопотать о скорейшей присылке полагающихся командированному средств. Зная о редкостной

деликатности Бородина, понимаешь, что с такой просьбой он мог обратиться только к близкому человеку. О близости говорят и строки письма [11, с. 243]: «А я, брат, сильно вспоминаю Гейдельберг и наше товарищество. Дай бог впредь когда-нибудь такое время. Как другим, не знаю, но мне хорошо жилось с Вами, и в свою очередь Вам спасибо, глубокое спасибо за истинно товарищеское расположение, которое, я уверен, не изменится от широты и долготы той местности, где нас снова сведет судьба».

Менделеев поспособствовал устройству дел друга. Он вообще достаточно часто помогал устраивать дела близких – так, он вел дела по переизданиям «Конька-горбунка» своего учителя и тестя П.П. Ершова [15, с. 5]. И впоследствии, уже в Петербурге, Бородин обращался к нему с просьбами помочь с подработкой. Например, в письме от 10 июня 1863 г. [6, с. 211] он просит Дмитрия Ивановича поставить работу по переводу книги Gerhard и Chancel, так как нуждается в заработке. Причем, если в письмах из Парижа он называл Менделеева на «Вы», то здесь уже обращение – на «ты», и заканчивается оно поклонами жене Менделеева Феозве Никитичне и Маше – новорожденной их дочери (к несчастью, прожившей меньше полугода). Ясно, что дружеская близость продолжилась.

Правда, условия жизни и работы не позволяли им общаться столь же тесно и постоянно, как в Гейдельберге. Оба обзавелись семьями. У обоих появилось много административных обязанностей – особенно у Бородина, который принял кафедру и был вынужден заниматься ее делами, начиная со строительства здания и оборудования лаборатории. У обоих образовались круги общения. И тот, и другой лучше всего чувствовали себя среди людей искусства. Но у Менделеева это были в основном художники, из которых он теснее всего подружился с Н.А. Ярошенко и с А.И. Куинджи. А Бородин как равный и полноправный вошел в кружок музыкантов, прозванный «Могучей кучкой», где М.П. Мусоргский и Н.А. Римский-Корсаков стали его близкими друзьями.

Не способствовало постоянному общению и то, что они занялись разными областями химии. Бородин был замечательным органиком-синтетиком. Менделеев начинал тоже как органик, в 1861 году он написал и издал «Органическую химию». На этот учебник как на авторитетный источник сошлется Бородин в 1877 году в споре с

газетным писакой П.А. Гайдебуровым, напечатавшим клеветническую статью о работе студенток Высших женских курсов (о которых будет рассказано далее). Затем курс органической химии в Университете стал вести А.М. Бутлеров, а Менделеев переключился на общую химию – решение, через недолгий срок приведшее к величайшему свершению ученого, открытию Периодического закона.

Но, хотя сферы интересов обоих химиков несколько разошлись, взаимная симпатия не угасала. Много о жизни Бородин можно узнать по его письмам к жене, которая из-за болезни часто жила у своей матери в Москве. В этих письмах время от времени мелькает, что он собирается к Менделееву [8, с. 109], был на химическом обществе у Менделеева [8, с. 248], что его «затащил к себе Менделеев» [8, с. 52]. В августе 1873 года, приехав в Казань на IV Съезд российских естествоиспытателей, он не без удовольствия сообщает [9, с. 36], что их с Менделеевым поселили в одной комнате.

Разумеется, их объединяли не только воспоминания и встречи. Почвой, на которой продолжало расти их сотрудничество, были дела общественные. В конце 1867 – начале 1868 года состоялся первый Съезд российских естествоиспытателей и врачей. Химики, собравшиеся на съезде, объявили о намерении создать Российское химическое общество.

Необходимость такого объединения химиков назрела. Шестидесятые годы XIX века были блестящим периодом в истории отечественной химии [16], начавшимся с плодотворной работы русских химиков на конгрессе в Карлсруэ (1860 г.), продолжившимся теорией химического строения А.М. Бутлерова (1861 г.) и завершившимся Периодическим законом (1869 г.). И все десятилетие наполнено замечательными работами отечественных ученых. 1861 – Менделеев впервые установил существование «абсолютной температуры кипения» (современный термин – критическая температура). 1862 – Бородин впервые в истории химии синтезировал фторорганическое соединение – фтористый бензоил. 1865 – В.В. Марковников описал изомерию жирных кислот; Н.Н. Бекетов изобрел алюмотермию. 1868 – Д.К. Чернов открыл критические температуры фазовых переходов в стали – точки Чернова. 1869 – Бородин при изучении альдегидов открыл реакцию конденсации; сформулировано правило Марковникова.

В конце 1868 года было официально образовано Русское химическое общество. Оно существует уже 140 лет. В числе его основателей были и Менделеев, и Бородин.

И почти одновременно началась драматическая история борьбы передовых российских ученых за высшее женское образование [6, с. 100–106]. В 60-е годы в общественном мнении вызрел вопрос о предоставлении женщинам права получать высшее образование и опирающиеся на это образование профессии. Такие выдающиеся ученые, как Н.И. Пирогов, И.М. Сеченов, А.Н. Бекетов, А.С. Фаминицын, С.А. Усов, Д.И. Менделеев, А.М. Бутлеров, В.И. Герье, выдвигали и горячо поддерживали идею создания Высших женских курсов.

Правящие круги всячески препятствовали этому, опасаясь, что такие курсы будут подрывать традиционный семейный уклад и способствовать росту революционных настроений. Но давление общественности оказалось слишком сильным. В начале 1870 г. были открыты петербургские Публичные курсы для женщин. Лекции на курсах читали лучшие университетские профессора, в их числе и Менделеев. Большинство лекторов выполняло эту работу безвозмездно. По праздникам и воскресеньям для слушательниц организовали работу в лабораториях. В то же время некоторые из них нелегально ходили на лекции и занятия в анатомическом театре в Медико-хирургической академии. Нелегально потому, что в 1864 году военный министр приказом запретил женщинам посещать академию.

Наконец, осенью 1872 года было получено разрешение правительства и организованы курсы ученых акушерок при той же Медико-хирургической академии. И на плечи Бородина легло еще одно нелегкое дело. Он читал лекции, организовал для слушательниц химический практикум. Его ученицы выполняли полноценные научные работы; работа А. Лукашиной была опубликована в Бюллетене Академии наук – это была, по-видимому, первая научная публикация женщины в изданиях Академии [6, с. 104].

1880 год был очень тяжел и для Менделеева, и для Бородина. В начале года скончались их учителя А.А. Воскресенский и Н.Н. Зинин. В ноябре Менделеева забаллотировали на выборах в Академию наук. Началось наступление на Высшие женские курсы, любимое детище Бородина. После 1882 года их стали сворачивать.

Но могучие люди умели переносить удары судьбы. Во время лекции, которую Менделеев читал после своей неудачи в Академии, студенты выразили возмущение его неизбранием. В ответ он сказал [1, с. 209]: «Если подставляешь ухо хлопанью, то тогда нужно выслушивать и свистки». Вместе с тем скандальное забаллотирование великого ученого породило всемирную кампанию в его поддержку. Его выбрали членом, почетным членом, почетным доктором десятки научных обществ, начиная от обществ врачей и сельских хозяев ряда российских городов и кончая университетами Москвы, Эдинбурга, Геттингена, Оксфорда, Кембриджа, Принстона, британским Королевским обществом, академиями наук римской *Dei lincei* (членом которой был еще Галилей), датской, чешской, бельгийской, США; всего в списке почетных дипломов [5, с. 175–188] их более 100.

В 70–80-е годы оба друга стали все активнее отдавать силы своим любимым искусствам. У Менделеева это было отчасти связано с историей его второй женитьбы на художнице А.И. Поповой [15, с. 11]. Он стал собирать у себя на квартире по средам художников и ученых для совместного общения. Его заслуги перед обществом художников были высоко оценены. В начале 90-х он стал, как уже отмечалось, членом Академии художеств и членом ее Совета.

Бородин, несмотря на колоссальную служебную нагрузку, уже не мог сдерживать свое музыкальное творчество. Да, написал он немного. Да, слишком большая часть осталась незавершенной и доделывалась друзьями уже после его смерти. Но такие шедевры, как «Князь Игорь» (работа над ним – с 1869 года до последних дней жизни), Первая (1862–67) и Вторая (1867–76) симфонии, Первый (1874–79) и Второй (1881–82) квартеты, как и его романсы, стоят в первом ряду мировой музыкальной классики. Недаром о них восторженно отзывался Ф. Лист [7, с.401–404].

На протяжении 80-х годов музыкальное творчество Бородина было на подъеме. Работал над Третьей симфонией, «Князем Игорем», завершил Второй струнный квартет, написал Маленькую сюиту для фортепиано, романсы «Для берегов отчизны дальней», «Арабская мелодия», «У людей-то в дому...», «Спесь», «Чудный сад» [6, с. 179–181]. В научных исследованиях он занялся такими прикладными вопросами, как анализ чая, применение химии в медицине (дезинфекция, анализ в клинической практике).

«Утром 15 февраля 1887 года Бородин сочинил финал для Третьей симфонии, но не успел записать его. Вечером он пошел на костюмированный танцевальный вечер <...>. В 11 ч. 40 мин. среди самого непринужденного веселья Бородин вдруг подошел к стене, прислонился к ней и тут же, без стога, мертвый упал на пол» [6, с. 150]. Не выдержало сердце. Ему было 53 года.

После смерти Бородина В.В. Стасов обратился к его коллегам с вопросом: каким он был химиком? Вот два ответа [12, с. 25]. С.П. Боткин назвал его «первоклассным химиком». Менделеев признавал в Бородине «первоклассного химика, которому многим обязана химия».

В книге [6] дано прекрасное описание памятника Бородину на кладбище Александро-Невской лавры. На кованой решетке вокруг памятника – венки, один составлен из формул веществ, открытых им, другой – из тем его музыкальных произведений. Существует мнение (к сожалению, пока не документированное), что формулы для первого венка предложил Менделеев.

Менделеев пережил своего друга на 20 лет. В эти годы, в возрасте, когда люди обычно снижают свою активность, он успел удивительно много. На его долю выпало много бед – и личных, и служебных. В 1898 г. умер его горячо любимый сын Владимир, в 1900-м умер маленький внук Дмитрий. Он тяжело пережил эти трагедии, но, несмотря ни на что, продолжал работать. Владимир Дмитриевич умер 19 декабря 1898 г. Уже 23 декабря Дмитрий Иванович заканчивает предисловие к книге сына «Проект поднятия уровня Азовского моря запрудой Керченского пролива», а в декабре 98 – январе 99-го под его руководством проводятся работы по исследованию колебаний весов [1].

В 1890 году Менделеева вынудили уйти из Университета. Он осмелился, выступив перед студентами с призывом прекратить волнения, согласиться при этом передать их петицию министру, чтобы «сохранить покой университета». Ответ министра трудно охарактеризовать иначе, как хамство [1, с. 302 – 303]: «Министр и никто из состоящих на службе его Императорского Величества лиц не имеет права принимать подобные бумаги». Менделеев был вынужден уйти со службы.

Это еще одна общая черта обоих. И Менделеев, и Бородин остро чувствовали необходимость демократических преобразований и часто активно сочувствовали

студентам, протестующим против несправедливости властей. При этом оба не были революционерами. Менделеев с осуждением писал о социалистах, считая их взгляды непродуманными и опасными. Но нарушение законных прав студентов оба они считали вредным, а временами – и преступным. Очень показательна дневниковая запись Менделеева [5, с. 35], сделанная в 1905 году, когда он подводил итоги жизни: «Вышел из университета, защищая и его авторитет, и студенчество. Тут горького нет у меня, а есть только явная вражда к режиму, родившему... поверхностных радетелей, к каким прежде всех надо, по мне, причислить гр. Д.А. Толстого и Делянова». (Д.А. Толстой и И.Д. Делянов – министры народного просвещения, ревностно осуществлявшие политику контрреформации. Делянов «прославился» знаменитым указом «о кухаркиных детях». Толстой, будучи президентом Академии наук, воспрепятствовал избранию Менделеева).

Неизбрание в Академию наук и уход из Университета не сломили ученого. Трудно даже перечислить все его свершения в науке

и технологии за этот период. Полет на воздушном шаре для наблюдения полного затмения Солнца в 1887 г. Исследования по физике растворов. Разработка технологии пороха. Консультирование министров – морского, финансов, консультирование вице-президента Академии художеств, консультирование предпринимателей. Итоговые книги «Заветные мысли» и «К познанию России»... В 1893 году он стал управляющим Палатой мер и весов. И за десять с небольшим лет проделал еще одну гигантскую работу, выведя российскую метрологию на одно из первых мест в мире.

Уже больше 120 лет, как нет Бородина. Больше 100 лет Россия живет без Менделеева. Но, когда знакомишься с описаниями их жизнью, с их трудами, понимаешь: во все времена эти великие жизни могут быть теми светочами, к которым нужно тянуться, даже зная, что твоих сил хватит только на малую часть пути к ним. А потом – как знать! – когда-нибудь найдутся среди молодежи те, кто смогут пройти дальше?..

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сторонкин, А. В. Летопись жизни и деятельности Д. И. Менделеева / А. В. Сторонкин. – Л. : Наука, 1984. – 540 с.
2. Младенцев, М. Н. Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность / М. Н. Младенцев, В. Е. Тищенко. – М. – Л. : Изд. АН СССР, 1938. – 268 с.
3. Академия наук СССР. Научное наследство. Т. 2. – М. : Изд. АН СССР, 1951. – 1110 с.
4. Российская Академия наук. Научное наследство. Т. 21. – М. : Наука, 1993. – 426 с.
5. Щукарев, С. А. Архив Д. И. Менделеева / С. А. Щукарев, С. Н. Валк. – Л. : Изд. ЛГУ, 1951. – 207 с.
6. Фигуровский, Н. А. Александр Порфирьевич Бородин / Н. А. Фигуровский, Ю. И. Соловьев. – М. – Л. : Изд. АН СССР, 1950. – 212 с.
7. Ильин, М. Александр Порфирьевич Бородин / М. Ильин, Е. Сегал. – М. : Правда, 1989. – 478 с.
8. Письма А. П. Бородина. Вып. 1 / С. А. Дианин. – М. : ГИЗ, Музыкальный сектор, 1927–28. – 420 с.
9. Письма А. П. Бородина. Вып. 2 / С. А. Дианин. – М. : Гос. муз. издат., 1936. – 314 с.
10. Письма А. П. Бородина. Вып. 3 / С. А. Дианин. – М. – Л. : Гос. муз. издат., 1949. – 452 с.
11. Письма А. П. Бородина. Вып. 4 / С. А. Дианин. – М. – Л. : Гос. муз. издат., 1950. – 478 с.
12. А. П. Бородин в воспоминаниях современников. – М. : Музыка, 1985. – 288 с.
13. Сеченов, И. М. Автобиографические записки. / И. М. Сеченов. – М. : Изд. АМН СССР, 1952. – 291 с.
14. Музей-архив Д. И. Менделеева / НАМ СПбГУ. – 1 альб. – Д. 339, 340.
15. Закгейм, А. Ю. Д. И. Менделеев и российские художники. / А. Ю. Закгейм. – М. : Изд. МИТХТ, 2007. – 23 с.
16. Горохов, В. В. Феномен шестидесятых / В. В. Горохов, А. Ю. Закгейм // Химия и жизнь – XXI век. – 2007. – № 12. – С. 20–23.

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МИРОВОЗЗРЕНИЯ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

*А.А. Иванова, профессор*

*кафедра Философии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: volya4@mail.ru*

**С**татья посвящена анализу раздела работы Д.И. Менделеева «Заветные мысли» – «Мировоззрение». Показывается, в чем, по мнению Менделеева, состоит связь философии и естествознания, насколько важной для себя он считал эту проблему

**Ключевые слова:** мировоззрение, философия, познание, истина, скептицизм.

В теоретическом наследии большого ученого несомненный интерес представляет всё: и его непосредственный вклад в те разделы науки, которыми он занимался, и многообразие его взглядов в целом, и, конечно, его мировоззрение, то есть те взгляды на жизнь, которые определяли его отношение к современному ему ходу событий, и, разумеется, выражали истолкование процесса познания, назначения науки и другие связанные с этими вопросы.

В написанном Д.И. Менделеевым важно и во многом до сих пор актуально понимание им этих проблем. В основе написанного – его собственные взгляды на мировоззренческие проблемы, его философские позиции. Именно так он сам и рассматривал их. Закljučая свою работу «Заветные мысли», Д.И. Менделеев писал: «Не могу, даже просто смелости у меня такой не хватает, закончить изложение своих «Заветных мыслей», не попытавшись передать своих исходных положений, выработавшихся всею совокупностью испытанного и узнанного в жизни, так как этими положениями не прямо, а косвенно определяется все мое изложение» [1, с. 408]. В этой работе он разъяснял свои философские позиции, суть своего мировоззрения. (Возможно, судя по истории этого текста, он предполагал дальнейшее уточнение понимания поднятых им принципиальных проблем).

Менделеев был ученым с ярко выраженным, присущим лишь выдающимся исследователям, упорядоченным миропониманием, мыслителем, сознающим всю важность теоретической ответственности научных заключений и пределов их истинности. Обоснование им своего мировоззрения носило полемический характер, оно было направлено против всего чуждого его взглядам и, как он был убежден, в частности, чуждого науке миропонимания скептицизма, достаточно влиятельного в конце XIX – начале XX вв.

Для Менделеева было важно не просто отвергнуть философский скептицизм, но и, что особенно существенно, объяснить свое неприятие его, а для этого – объяснить свое понимание научного познания и, в противовес этому пониманию, показать скептицизм как опасную теоретико-познавательную позицию, опасную для науки и общества в целом. Объяснение, которое дает Менделеев, представляется исключительно интересным для философии науки в целом ряде аспектов.

Прежде чем перейти к анализу этого объяснения, важно, на мой взгляд, уточнить употребление понятия скептицизма Менделеевым в данном тексте. Речь не идет у Менделеева о возможности и правомерности критического, и в этом смысле скептического отношения к тем или иным теоретическим позициям вообще. Тем более, что вся работа Менделеева «Заветные мысли» содержит пересмотр целого ряда существовавших теоретических позиций по многим вопросам. Она полемическая и новаторская. Новаторскими были фундаментальные его идеи в целом, что, разумеется, означает прекрасное понимание им важности скептического, критического отношения к ряду утвердившихся в познании и жизни идей. В этой работе он высказывает и обосновывает свои собственные истолкования многих процессов истории, в частности, русской истории, он создает убедительную концепцию образования, которую считает важной для развития России. Труд «Заветные мысли» является глубоким экономическим исследованием, содержит актуальные и для нынешних дней мысли о назначении власти и политики. Анализ экономических, политических, исторических, образовательных процессов сопровождается в этой работе Менделеева интересными для науки социально-психологическими идеями. Позиции скептицизма в их декартовском понимании как сопровождающего исследования сомнения присущи любому

подлинному ученому. Это позиции неизбежного пересмотра всего того в науке, что оказывается препятствием на пути прогресса. Скептицизм как способность к критическому анализу, как противодействие догматизму и застою ничего общего не имеет с тем скептицизмом, который несет с собой идею сомнения в возможности достижения истинного знания как такового. Такой скептицизм связан с неадекватным истолкованием познавательного процесса, прогресса науки. Против подобного скептицизма как мировоззренческой позиции была направлена критика Менделеева.

Возникновение и особенно возрождение скептицизма Менделеев связывал с рядом гносеологических и социально-психологических процессов. Прежде всего, он высказывал мысль о том, что в основе скептицизма лежит смешение конкретно научного и философского знания, что может быть связано с путаницей в истолковании прогресса в познании. Период становления и популярности позитивистских идей не мог не породить скептицизма, связанного часто с абсолютизацией любой, претендующей на глобальность, идеи.

Менделеев, что особенно важно отметить, отчетливо видел различие между философским и конкретно-научным знанием. Непонимание этого неизбежно, как показал он, ведет к серьезным теоретико-познавательным заблуждениям.

Физика и философия – разные вещи, тогда как, писал он, «от физики до метафизики теперь стараются сделать расстояние до того обоюдно ничтожно малым, что в физике, особенно после открытия радиоактивности, прямо переходят в метафизику, а в этой последней стремятся достичь ясности и объективности физики. Старые боги отвергнуты, ищут новых, но ни к чему сколько-либо допустимому и цельному не доходят; и скептицизм узаконяется, довольствуясь афоризмами и отрицая возможность цельной общей системы» [1, с. 408].

Возникает вопрос о том, какую переоценку ценностей имел в виду Менделеев. В первую очередь, как видно из его рассуждений, пересмотр взглядов на идею первоосновы, первоначала, заключающуюся в попытке придать глобальной идее конкретный характер, отражающий последние естественно-научные открытия. В этом случае, наряду с этими попытками, на волне теоретического произвола, подкрепленного идеями реальных научных открытий, возникают самые разнообразные субъекти-

вистские толкования великой идеи первоначала. Менделеев писал, что в его время имеет место связанное с «переоценкой» сосредоточенное стремление «найти вновь как-то затерявшееся «начало всех начал», исходя из какого-то абстрактного единства, будь оно энергия вообще, или, в частности, электричество, или что-либо иное – только не древнее исходное начало, Богом наименованное» [1, с. 408].

Великая идея может породить самые различные последствия в ее истолковании. Идея единства мира, так или иначе, объединяет ученых разных времен, они всегда отдавали должное древнегреческим мыслителям, положившим начало этим поискам в науке и философии. Десятилетия спустя после Менделеева в связи с осмыслением складывающейся на основе новейших открытий в физике естественнонаучной картины мира выдающиеся физики XX столетия детально обсуждали философский и научный смысл идеи первоначала, уходящей своими корнями в древнегреческую философию. Так, В. Гейзенберг писал о том, что естествознание XX столетия во многих отношениях даже «примыкает» к древнегреческой натурфилософии, возвращаясь к тем проблемам, которые пыталась разрешить эта философия в своих первых попытках понять окружающий мир... Гейзенберг выяснял место древнегреческих образов атома в развитии представлений о субстанции как понятии, отражающем убеждения философов о существовании чего-то неизменного и сохраняющегося и представленного тогда в философском образе первовещества. Близкая позиция была и у Н. Бора, который писал о том, что на заре развития науки возникла атомная теория, выражающая стремление достигнуть «всеобъемлющего представления о великом разнообразии явлений природы».

Идея целостной картины мира как никому другому была близка автору Периодической системы элементов. Впоследствии Н. Бор, оценивая именно с этой точки зрения значение сделанного в науке Менделеевым, писал о том, что развитие физики в XX веке дало «полное объяснение замечательным зависимостям между физическими и химическими свойствами элементов, – зависимостям, выраженным в знаменитой таблице Менделеева». Он подчеркивал, что именно такое толкование свойств материи казалось не только осуществлением древнего идеала пифагорейцев свести всё к числам, но и превосходило эти мечты.

Менделеев стремился к адекватному с научной и философской точек зрения истолкованию этой идеи единства мира. Искажение смысла этой идеи, был убежден Менделеев, неизбежно ведет к скептицизму. Он писал: «Современный научно-философский скептицизм берет свое начало из вековечно существовавшего и долженствующего вечно существовать стремления людей признать единство всего внутреннего и внешнего мира, что и выражено в признании единого Бога и в стремлении это исходное понятие об «едином» по возможности реализовать или узнать ближе. Первое признавать правильным, по мне, совершенно необходимо, а второе во всех отношениях неправильно, недостижимо и к скептицизму-то и приводит» [1, с. 409]. Таким образом, Менделеев видел основания скептицизма в смешении абстрактного и конкретного, в попытке сведения абстрактного к конкретному (в конечном счете, по своему произволу), в примитивном толковании идеи всеобщего и бесконечного. «Стремление реализовать так или иначе «единое», или «единство», есть естественное следствие пытливости, и за последнее время оно приобрело особую напряженность, когда успехи в реальных науках стали не только явно возрастать, но и быть видными даже в ежедневной жизни» [1, с. 409]. Однако, по мнению Менделеева, это стремление «реальным требованиям разума очень мало отвечает, потому что вечное, общее и единое во всяком случае логически выше реального, которое познается лишь во временном, частном и многообразном лишь разумом и в отвлечении обобщаемом, что и составляет область наук, а в их числе и философии, если она не становится на ходули науки наук... Очень должна быть велика путаница мысли, когда с научными приемами хотят найти реализацию высшего единства, одним реальным выразить множество реальностей или отвлечений» [1, с. 409].

Исходя из тех существенных различий, которые существуют между философией и конкретными науками, Менделеев понимал, что научный прогресс и прогресс в философском знании не совпадают, хотя и связаны между собой. Он осознавал поэтому теоретическую опасность смешения абстрактного и конкретного, единого и многого как в плане онтологическом, так и в аспекте гносеологическом, неразрывно связанных между собой. Подобное смешение неизбежно, как видел Менделеев, ведет к теоретическим провалам, и скептицизм – одна из разновидностей подобных провалов. Результаты тако-

го смешения приводят их авторов к тупикам, и они «впадают в скептицизм по отношению ко всем и всяким обобщениям, конечно, кроме слов, которые сами по себе не что иное, как первичные обобщения. Реализация, какая бы там ни была, обобщения, – продолжал свои рассуждения Менделеев, – столь отвлеченного, как общее «единое», или «единство», просто-напросто противоречит самому духу наук и ни к чему, кроме сомнений скептицизма, приводить не может. Порок тут вовсе не в самой идее единства, а только в стремлении его реализовать в образы, формы и частные понятия» [1, с. 410].

Менделеев понял великую философскую истину о том, что общее не сводимо к единичному в любых случаях. Он писал: «Никогда этого не достичь по самой логике дела, а общее «единое» не следует и пытаться представить ни в таких материальностях, как вещество или энергия, ни в таких реальностях, каковы разум, воля, индивидуум или ж все человечество, потому что и то и другое должно охватываться этим общим «единым», и то и другое составляет лишь предметы обобщающих наук» [1, с. 410].

Стремление к отождествлению науки и философии, их методов исследования сопровождает все развитие научного и философского познания. Как показывает история познания, прогресс в знаниях сопровождался мировоззренческим освобождением от подобного отождествления. Однако в каждое время возникали и существовали свои собственные предпосылки для перенесения характеристик науки на философию и наоборот. Менделеев понял суть познавательных ошибок и опасность, которую они с собой несут. Он при этом осознавал важность научного и философского объяснения гносеологической ситуации, сложившейся в начале XX столетия и ведущей к проблемам, в своих последствиях выходящим за рамки теоретического познания.

Проблемы философии науки в анализе Менделеева приобретают принципиальный характер. Он писал: «Итак, я объясняю скептицизм тем, что неразумность заставляет науку, обобщающую реализм и выводы предсказаний его покоряющую на пользу людскую и тем к реальности возвращающую, – заставляет науку относиться с теми же приемами к своим крайним обобщениям. Да этого делать-то не следует, потому что научные обобщения не есть уже меняющаяся безграничность или реальность, а ограничены тем, что удалось изучить...» [1, с. 410]. Примечательно, что при этом Менделеев

вспоминает замечательный философский образ бесконечности познания, принадлежащий Ньютону, о науке, исследующей лишь песчинки на «берегу океана неизвестного», на который опять же не случайно в противовес позитивистским тенденциям в философии ссылался впоследствии в одной из своих работ В. Гейзенберг.

Менделеев прекрасно понимал значение глубокой образованности, на основе которой только и возможно существование традиции, без которой, в свою очередь, невозможно развитие культуры в противовес всякого рода псевдокультуре. У человека может возникнуть стремление к эйфорическому искажению подлинного значения того или иного открытия, недостаток общей культуры подкрепляет это искажение. При этом может возникать забвение традиции, в рамках которой культура существовала и будет существовать, идет ли речь о науке или философии, или о чем-либо ином в культуре. Идея новизны может захватывать сознание настолько, что при этом искажается подлинная оценка этой новизны. Менделеев писал о том, что выпадение из традиции неизбежно ведет к духовным провалам, а те, в свою очередь, к скептицизму. Он подчеркивал: «Это очень печально отражается в философии, пошедшей за Шопенгауэром и Ницше, в естествознании, пыгающемся «объять необъятное» по образцу Оствальда или хоть Циглера... в целой интеллигенции, привыкшей держаться «последнего слова науки», но ничего не могущей понять из того, что делается теперь в науках...» [1, с. 408].

Менделеев четко обозначил проблему, не только не утратившую своей актуальности, но, наоборот, приобретающую все большую актуальность по мере развития науки. Действительно, прогресс науки порождает не только легковесность суждений относительно результатов познания, но и различного рода спекуляции на этих результатах. Менделеев писал по этому поводу: «Но так как в республике науки «свобода» мнений обеспечена до такой степени, что нет и попыток спрашивать большинство ни тайно, ни явно, то говорить от имени науки волен не только каждый, чему-либо учившийся, любой писатель, писака и фельетонист, но и простой проходимец, а потому заблудиться в «последних словах науки» чрезвычайно или до крайности легко» [1, с. 411].

Естественно, важен критерий, по которому можно было бы отделить науку от псевдонауки, научные идеи от шарлатанства. Осознавая всю сложность проблемы, Мен-

делеев писал о том, что не существует врожденного чутья для такого различения, что можно, разумеется, констатировать, что «спокойная скромность утверждений обыкновенно сопутствует истинно научному, а там, где хлестко и с судейскими приемами стараются зажать рот всякому противоречию, истинной науки нет, хотя бывает иногда и художественная виртуозность, и много ссылок на «последнее слово науки» [1, с. 411].

Поднимая эту проблему, Менделеев подчеркивает две ее грани. Прежде всего, он пишет о соотношении категорий наука и истина: цель науки – только истина, конкретные естественные науки имеют своим позитивным результатом достижение конкретных, «частичных» истин. Это предполагает признание бесконечности познания, «громкости массы совершенно неизвестного», которая и обуславливает бесконечность ее познания, но вместе с тем невозможность выйти за пределы конкретных результатов на каждом отдельном этапе познания. «Новое искание истин – это только и есть наука, но из этого вовсе не следует, что она сводится к «последним словам» [1, с. 411]. Критерий истины, по Менделееву, – прежде всего, практика, в том числе и практика развития научного познания. В первую очередь, Менделеев ссылается на наблюдение, опыт, имея в виду опыт в его развитии. Он писал: «Почитайте, как Коперник или Ньютон проводили найденные ими истины, – убедитесь. Наука истинная как будто говорит или советует: «пожалуйста, не верьте на слово и постарайтесь только проверить», – оттого со своей стороны не могу не высказать совета: за науку настоящую считайте только то, что утвердилось после сомнений и всякого рода испытаний (наблюдений и опытов, чисел и логики), а «последнему слову науки» не очень-то доверяйтесь, не попытавшись, не дождавшись новых и новых проверок» [1, с. 411].

Только призывая бесконечное пространство научного познания, Менделеев обращается к проблеме начала, единого, общего, которая порождает самые разные толкования, в том числе отвергаемые им попытки сведения этого общего к конкретному. Этот вопрос представляется исключительно важным для Менделеева по своему философскому смыслу. Познание не может ограничиваться, убежден Менделеев, собиранием частных, накоплением конкретных знаний. Именно накопление знаний порождает необходимость в их осмыслении. Он пишет: «Ведь где-нибудь да кончатся же обобщения разума? Не сводится же вся его веками собираемая в

науке работа на одну разработку частных? Где же грань современных разумных обобщений, если не в «едином» общем? Вот тут вопрос мировоззрения, задача того разряда мыслей, по которому сыздавна отличают такие просто прикладные науки, как медицинские, инженерно-технические и юридические, от философских, куда относят не только саму философию, филологию и историю, но и все математические и естественные науки» [1, с. 410].

При всем подобном расширительном использовании здесь термина «философский», что, разумеется, требует уточнения, учитывая, что Менделеев обычно употребляет этот термин и в собственном, традиционном его истолковании, для нас важно именно то, как ученый рассматривает взаимоотношение между двумя категориями знания. Кроме того, нельзя не принимать во внимание и тот факт, что для Менделеева философия и философские науки совсем не одно и то же. Этот подход Менделеева к соотношению знания философского и прикладного сводится к следующему: «Первые со вторыми связаны так тесно, что в этой тесноте запуталось много умов, но простой здравый смысл ясно сознает, что прикладные науки движутся философскими и в то же время философские науки разрабатываются только потому, что их хотя бы и тусклый свет все же освещает пути жизни, т.е. служит на пользу и прямо и косвенно – через посредство прикладных наук» [1, с. 410–411].

Итак, Менделеев строго разграничивал науку и ее истолкование, результаты научного познания и интерпретации этих результатов. Мировоззренческие позиции, с его точки зрения, играют важнейшую роль не только исходного для познания фактора, они сопровождают весь поиск истины и обобщают результаты познания. Поэтому вопрос о том, каковы эти мировоззренческие позиции, неизменно важен. «Наука истинная» или ложные истолкования ее результатов, – выбор позиции неизменно приводит к мировоззренческим проблемам. Эта идея обосновывается Менделеевым с большой убедительностью.

Скептицизм, как подчеркивал Менделеев, – опасное для науки мировоззрение.

Он вызывал неприятие Менделеева как потому, что он основан на искажающем познание подходе к нему, так и потому, что вел к опасным для науки и общества

последствиям. Скептицизм становится основой для теоретического разброда и шатаний, для мыслительного произвола, который великий ученый противопоставлял подлинному многообразию мнений, возникающему в процессе искания истины. Мировоззренческая смута в умах может только уводить от дальнейшего искания истины в науке и в жизненных устоях. Ученый всегда смотрел вперед, его интересовала перспектива любого социального процесса, поэтому его волновал тот факт, что научная молодежь оказывается под непосредственным влиянием скептицизма порождающего массу мнений, которые независимо от их истинности, претендуют на полное равноправие в науке. Он писал: «...печальнее же всего господствующий скептицизм отражается на потерявшей молодежи, так как ей самой, как она знает, зачастую приходится разбираться в явных противоречиях между тем, что она читает и слышит в разных аудиториях одного и того же факультета, что и заставляет молодежь считать себя судьями, а своих учителей, либо одного, либо обоих, – отсталыми, у них опоры ищущими, и только ценить «свободу», понимаемую в виде свободного халата» [1, с. 408]. Философский смысл этого заключения Менделеева, как видно, выходит и за рамки гносеологической конкретной ситуации, и за рамки времени, приобретая характер плодотворного обобщения. Скептицизм губит устои, считал Менделеев. Будь то устои древнего мира, прошлого или устои современности. Менделеев, как и Декарт, считал, что основания, фундамент в социальных явлениях, традиционно оправдавших себя, разрушать опасно.

В «Заветных мыслях» Менделеев поставил еще одну проблему. Это проблема о научном и сверхнаучном, о возможной границе научной области. Менделеев обозначил эту проблему, отметив, что сознательно не обосновывает своей позиции. «Развивать здесь эту тему вовсе не думаю, даже предпочитаю остаться неясным, но высказать ее в «Заветных мыслях» считаю необходимым», далее поясняя, что некоторые ошибочно полагают, что «занимаясь веществом и силами, ему свойственными, естествоиспытатели не признают духа, все сводят на вещество и силы» [1, с. 412]. Как показывает история развития познания, эта проблема не лишена смысла.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Менделеев, Д. И. Заветные мысли : Полное издание / Д. И. Менделеев – М. : Мысль, 1995. – 413 с.

## Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ КАК ОСНОВОПОЛОЖНИК СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К РАЗВИТИЮ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИИ

*\*С.М. Сухорукова, профессор, \*\*А.К. Фролова, ректор,*

*\*К.К. Нечеухин, студент*

*\*кафедра Эколого-экономического анализа технологий*

*\*\*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: sukhorukova@inbox.ru*

**Д**

митрий Иванович Менделеев (1834–1907) – практически первый ученый-химик и экономист, который обозначил весь комплекс социо-эколого-экономических проблем промышленного производства, определив пути их технологического и социально-экономического решения. Актуальность его идей сохраняется до сих пор.

**Ключевые слова:** природа и экономика, нефтеперерабатывающая промышленность; малоотходная технология; альтернативные источники энергии; протекционизм, тарифная политика.

«Для развития промышленного строя жизни, кроме всего прочего, необходимы накопление знаний о природе и порядок в гражданских отношениях, особенно экономических и юридических». Д.И. Менделеев «Учение о промышленности».

Жить Д.И. Менделееву пришлось в особый период истории России. Страна, прощаясь с феодально-аграрной экономикой, вступала на путь промышленного развития и радикальной смены социально-экономических отношений. Рушилась патриархальность помещичьих усадеб и сельских общин. Из бывших крепостных формировалась наемная рабочая сила для заводов и фабрик, строились железные дороги, наступала эпоха ошеломляющих достижений в науке и технике. Специфика того переходного времени не могла не отразиться на характере интересов ученого.

Надо сказать, что в XIX веке с большим опасением относились к тому, что Россия намеревается идти по пути западной рыночной экономики и «машинизированной» цивилизации. Но многими отечественными учеными именно на развитие промышленности возлагались большие надежды. Среди этих ученых был Д.И. Менделеев. Конечно, он не мог не слышать высказываемых опасений по поводу деградации природы, сопровождающей индустриализацию страны. Но Менделеев доказывал, что эта проблема не только технологически разрешима, но и экономически возможна. Доказывать это приходилось в ходе бурных дискуссий и противостояний, поскольку по поводу экономических путей развития России существо-

вало большое разнообразие точек зрения. Высказывали свои позиции народники, западники и славянофилы, общинники и антиобщинники, государственники и антигосударственники, за капиталистический путь развития и против него, за социалистический путь развития и против него.

Что касается Д.И. Менделеева, то он придерживался либерально-буржуазных воззрений. Понимая опасность социального антагонизма, который следует за приходом капиталистических отношений, тем не менее, он ратовал за частное предпринимательство, считая это неизбежным этапом становления промышленного способа производства. При этом в своих статьях он писал о необходимости «парализовать вредные стороны крупного капитализма». Речь шла о государственной поддержке среднего и мелкого бизнеса с тем, чтобы избежать опасности монополизации в сфере добычи и переработки, например, нефти. «...монополизм капитала, – писал он, – составляет горшее зло» [1].

Серьезной опасностью ему представлялся и неограничиваемый приток иностранных промышленных товаров. В этом вопросе Д.И. Менделеев был ярким сторонником государственного протекционизма, постоянно говоря о сомнительности выгод от фритредерства (free trade – свободная торговля, то есть политика неконтроли-

руемого государством импорта товаров и экспорта сырья). В примечаниях к работе «Основы фабрично-заводской промышленности» он пишет: «Вообще фритредерство, если бы господствовало, остановило бы развитие человечества, потому что страны земледельческие не имели бы возможности установить своей переделывающей промышленности, а она создает как богатство народов, так и их образованность, вместе с развитием гражданственности и улучшениями самого сельского хозяйства... Протекционизм... ведет мир к возможно равномерному развитию всех производительных сил – в том его нравственная и разумная сила». Протекционизм – важнейший пункт экономической политики, защищаемой Менделеевым. В доказательство своей позиции он приводил примеры из истории США, где именно государственное регулирование таможенных тарифов способствовало становлению перерабатывающей промышленности в стране. «Так Америка, вызвав тарифом развитие своей металлургии, быстро дошла до того, что стала отправлять много своих металлических товаров за границу, и они покупаются в Европе, – по причине высокого качества и низкой стоимости» [2].

К теме протекционизма Д.И. Менделеев постоянно обращался в своих статьях. Так, в одной из них он писал: «Система свободной торговли тем рациональнее для данной страны, чем законченнее в ней развитие всех и всяких видов промышленности. Система эта менее всего отвечает странам естественно богатым, но не имеющим многих видов развитой промышленности, а потому ни сложившихся крупных капиталов, ни процветающей научной деятельности...». Протекционизм он разделял на три вида «общий протекционизм», «охранительный протекционизм» и протекционизм «возбудительный» (говоря сегодняшним языком – «стимулирующий») [3]. Д.И. Менделеев считал, что отказ от политики протекционизма в России может привести к тому, что «усилия начинателей в области новых промышленных производств могут быть подавлены сильным иностранным соперничеством». Важнейшим средством государственного «охранительного» и «возбудительного» протекционизма Менделеев считал таможенную политику. Он изучил историю тарифного дела в России (начиная с эпохи Алексея Михайловича, Петра I, Екатерины II и вплоть до начала XX века) и полагал, что с помощью тарифов в России следует сокращать вывоз природного

сырья и поощрять производство промышленных товаров. Но, чтобы стимулировать промышленное развитие и другими средствами, государство должно располагать правами владения на основные природные ресурсы – прежде всего на недра земли. Дмитрий Иванович писал: «Близко то время, когда узнают, что каменноугольные запасы, как и вообще ископаемые, должны быть не частною, а общегосударственною собственностью, только эксплуатируемою отдельными членами государственной семьи, потому что в угле спрятана такая же энергия страны, как в ее войске» [4]. Он подчеркивал, что любые, даже гигантские запасы минерального сырья в России конечны, и поэтому необходимо рационально отнестись к их использованию. В понятие рациональности, как химик, он вкладывал и технологическое содержание, а как экономист давал ему конкретное обоснование на примерах различных регионов и видов производства.

Дело в том, что Д.И. Менделеев не был кабинетным ученым. Он, по его собственному выражению, не мог оставаться в «убежище чистой науки» в то время как Россия нуждалась в людях, способствующих промышленным преобразованиям в народном хозяйстве. И ему удалось сыграть заметную роль на начальных этапах развития отечественной промышленности. Он участвовал в налаживании многих видов промышленного производства: производства керосина, парафина, стеарина и мыла, искусственных удобрений, алюминия и серноглиноземной соли, красильных веществ органического и минерального происхождения, соды, серной кислоты, азотнокислых препаратов, поташа, квасцов и других химических продуктов, а также металлургии, добычи угля, его подземной газификации и т.д. и т.д. Что касается нефтяной промышленности, то в 60-80-е годы XIX столетия не было ни одного значительного мероприятия, связанного с ее развитием в стране, к разработке которого не привлекался бы Менделеев.

Все предложения Д.И. Менделеева по организации и размещению производства сопровождались перечислением экономических преимуществ конкретных городов с налаженной транспортной сетью, наличием образовательных учреждений, расположенных вблизи месторождений. Но это не означало отказа от организации производства и в регионах, по каким-то причинам отставших в экономическом развитии. В этой связи представляет интерес полемика

Д.И. Менделеева с господином Л.Э. Нобелем по поводу использования Бакинской нефти (1880 г.). Нобель упрекает Менделеева в желании строить нефтеперерабатывающие заводы только в России, а на Апшероне оставить лишь добычу сырья. На это Менделеев, приводит 17 экономических доводов в пользу «скорейшего учреждения» нефтеперерабатывающих заводов именно в центральной России, но при этом пишет: «...считаю не излишним повторить, что самим Бакинским заводчикам ничто не мешает первым последовать этому совету, тем более, что им надо же ломать свои керосиновые заводы и заменять их новыми заводами, добывающими разнообразные масла» [5]. Д.И. Менделеев считал, что, чем больше будет малых и средних заводов по нефтепереработке, тем острее будет и конкуренция между ними, на чем потребитель только выиграет. Конкуренции он отводил большую роль в ценообразовании, понимая при этом, что она может существовать лишь при наличии антимонопольного регулирования со стороны государства.

Д.И. Менделеевым были написаны серьезные теоретические работы, которые свидетельствуют о том, что он хорошо знал концепции экономических школ последних трех столетий: меркантилистов, физиократов, исторической немецкой и классической английской школы, политэкономии марксизма. Особой его симпатией пользовались работы физиократов (*physis* – природа, *kratos* – власть), поскольку Д.И. Менделеев был уверен, что экономическая политика промышленного развития должна строиться с учетом законов природы. Поэтому среди отечественных работ, посвященных природопользованию, Менделеев выделял книгу С.А. Подолинского «Труд человека и его отношение к распределению энергии на планете». Эту работу Д.И. Менделеев цитировал в своих статьях: «Письма о заводах», «Основы фабрично-заводской промышленности», «Учение о промышленности», подчеркивая, что «позитивный» труд, в отличие от труда «негативного», направлен на сохранение природного потенциала планеты. Хозяйственная деятельность по использованию природного богатства должна способствовать сохранению солнечной энергии, накопленной в «живом веществе», а не ее рассеиванию. Только «позитивный» труд способен создавать прибыль, то есть реальный прибавочный продукт, так как труд человека в таком случае будет иметь КПД более единицы.

Надо сказать, что современникам казалось странным увлечение великого химика экономическими вопросами, но Менделеев писал: «Мне говорят: «ведь Вы химик, а не экономист, зачем же входить не в свое дело?» На это необходимо ответить, во-первых, тем, что быть химиком не значит еще вовсе чуждаться заводов и фабрик и их положения в государстве, а, следовательно, и сущности экономических вопросов, сюда относящихся, во-вторых, тем, что истинного, правильного решения экономических вопросов можно ждать впереди только от приложения опытных приемов естествознания, для которых химия составляет одну из важнейших дисциплин, и, в-третьих, тем, что в деле общей, народной и государственной пользы полезно и даже должно слышать голоса не только присяжных экономистов, но и всякие иные. Мой голос, я вижу и слышу, созвучит согласно с многими иными русскими» [6].

Что касается выражения «народной и государственной пользы», то оно не было пустой фразой. Д.И. Менделеев считал, что российское общество должно выказывать уважение лишь предпринимателям, «старавшимся не только о своих личных интересах, но и об общей народной пользе». Самого ученого интересовала судьба всего российского народа. Он размышлял об особенностях российской истории, в частности, в связи с ее природно-географическими условиями. Связывая будущее России с развитием промышленности и будучи сторонником европейских буржуазных экономических отношений, Д.И. Менделеев не мыслил слепого уподобления Европе. Тут Менделеев, предвосхищая учение евразийцев о факторе «месторазвития», писал, что в силу сложности природно-климатических условий, а также гигантских континентальных пространств, экономика России не может быть построена по английскому или германскому образцу. В своей предсмертной книге «К познанию России» (1906 г.) он писал: «В России народов разного происхождения, даже различных рас, скопилось немало количество. Оно так и должно быть вследствие того срединного положения, которое Россия занимает между Западной Европой и Азией, как раз на пути великого переселения народов». Россия, таким образом, оказалась «объединительницей» национальных культур и хозяйственных укладов.

Д.И. Менделеев следует отнести к тем отечественным мыслителям, которые осознавали особую цивилизационную миссию России,

призванной синтезировать противоположные миры Востока и Запада. Он писал: «Страна-то наша особенная, стоящая между молотом Европы и наковальной Азии, долженствующая так или иначе их помирить». Заботясь при этом о сохранении независимости России, Д.И. Менделеев серьезное внимание уделял использованию ресурсов именно в интересах страны. Особое внимание он уделял изучению «трех промышленных дел»: нефти, угля, железа, поскольку видел «в недрах земли главный источник благосостояния народов». С этой целью он совершает многочисленные поездки по России и за рубеж, иногда как частное лицо, но чаще как официальный промышленный эксперт. На основании собранных сведений Менделеев разрабатывал свои программы промышленного развития. И тут нам важно подчеркнуть особенность его программ, так как они представляли собой **систему** мероприятий, далеко выходящую за рамки отдельного завода или фабрики.

Например, если Д.И. Менделеев писал о добыче нефти, то он анализировал *комплекс отраслей*: «перерабатывающая промышленность и ее топливно-сырьевая база». И в этом комплексе ученый рассматривал нефть в качестве важнейшего вида сырья. Одновременно он учитывал и социальные задачи: необходимость профессионального образования местного населения, организации его занятости, жилья, поощрения рождаемости и т.д. Другой пример. В работах, посвященных каменному углю, им прослеживается такая цепочка: каменный уголь – подземная газификация угля – газовые двигатели внутреннего сгорания – электрификация России. И точно также, решая промышленные задачи, он говорил о социальных целях: повышении образовательного уровня и росте благосостояния населения, вовлеченного в этот проект и т.д. Важнейшей особенностью его программ было то, что в любой системе мероприятий в центре оставался человек, и поэтому он опирался на конкретную специфику демографической, этнической, религиозно-конфессиональной, даже языковой ситуации в регионе. И, конечно, при этом, чтобы в России – «разноплеменной и разноприродной» – повсеместно организовать разумное хозяйствование, Д.И. Менделеев считал необходимым учитывать всю совокупность конкретных природных условий, «имеющих значение для экономического быта».

Как уже было сказано, по роду своих служебных обязанностей Д.И. Менделеев

должен был знакомиться с состоянием промышленного производства во многих уголках России. Вот неполный перечень городов и территорий, для которых в своих отчетах о командировках, он давал свое «системное» обоснование путей промышленного развития. Это: Нижний Новгород, территория реки Донца, Донбасс, Кавказ, Закаспийский край, Арктика, Сибирь и Северный Урал, Нижняя Волга, Приамурье, Сахалин и т.д. Используя накопленный опыт по изучению природно-ресурсных и социально-экономических условий регионов для развития «заводского дела», Дмитрий Иванович выделяет экономические районы «различного хозяйственного характера», группируя губернии в 14 краев. Особенностью предложения было то, что если до него в прежних опытах районирования учитывалось исключительно интересы сельского хозяйства, то Менделеев, предлагая свой проект, исходил из интересов развития промышленности, причем с учетом природных и экономических условий в губерниях и городах [7]. Создание подобных проектов требовало многих знаний, и образованность Д.И. Менделеева позволяла ему привлечь сведения из целого ряда наук: химии, физики, биологии, агрохимии, метеорологии, аэро- и гидродинамики, а также истории, экономики, философии, географии, демографии.

Эта «многоаспектность» подхода к разработке проектов отвечала российской традиции того времени: изучать проблему в связи со множеством факторов развития. Он говорил о нарастающей связи между всеми сферами деятельности: «Религия, искусство и науки – с одной стороны, а с другой – государственность, промышленность и торговля находятся ныне в тесной взаимной связи или зависимости, потому что это суть сложившиеся формы развития человечества в том состоянии, в котором мы его застаем» [8]. Отсюда понятно, почему, если Д.И. Менделеев касался в своих работах проблем химической промышленности, то показывал зависимость ее развития от добывающей промышленности, а также транспорта, образования, науки и т.д. [9]. При этом Д.И. Менделеев показывал зависимость экономической эффективности химического производства от его технологии и характера воздействия на природную среду. Он рассматривал химическую технологию как учение о выгодных приемах переработки природных ресурсов. Так, в статье «Технология» (1901 г.) для Энциклопедического словаря Ф.А. Брокгауза и И.А. Эфрона

он писал: «...связи, существующие между экономическими учениями и фабрично-заводскими производствами, рассматриваемые технологией», позволяют утверждать, что технология – это учение о *выгодных* (т.е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных ресурсов в продукты, потребные (необходимые или полезные, или удобные) для применения в жизни людей. Хотя технология по своему предмету глубоко отличается от социально-экономических учений, но у нее с ними много прямых и косвенных связей, так как экономия (сбережение) труда и материала (сырья), а через них времени и сил, составляет первую задачу всякого производства, и существо учения о фабрично-заводских производствах совершенно теряет почву, если утрачивается из вида *выгодность* (экономичность) производства» [10]. При этом для Д.И. Менделеева было очевидным, что химическая технология призвана соединить интересы экономики, природы и здоровья человека. Это и есть то, что мы сегодня называем *социально-эколого-экономическим* подходом к анализу технологий.

Суммируя идеи, отраженные в отчетах и статьях Д.И. Менделеева, можно сказать, что он был первый, кто не только обозначил весь комплекс *социально-эколого-экономических* проблем промышленного природопользования, но и наметил способы их решения. Остановимся подробнее на двух проблемах, сохранивших свою актуальность для нашего времени.

***Использование отходов производства с целью ресурсосбережения, предотвращения истощения природных ресурсов, загрязнения среды, а также получения дополнительных доходов***

Этой проблемой Д.И. Менделеев начал заниматься уже в молодые годы. Еще в 1859 году Менделеев (ему тогда было 25 лет) в первом номере московского журнала «Вестник промышленности» опубликовал статью «О происхождении и уничтожении дыма». Его волновало отравляющее воздействие выбросов заводов в атмосферу. Статистика говорила о росте заболеваемости городского населения. Как химик-технолог, он показал причины происхождения дыма при недостаточной температуре в топке, недостатке окислителя и предложил расчет оптимального количества воздуха для полного сгорания одного фунта топлива. При этом он указывал на то, что избыток воздуха для полного сгорания также невыгоден, так

как в этом случае теплота горения в значительной части расходуется без пользы для нагревания воздуха. Д.И. Менделеев проанализировал и то, как сам состав топлива влияет на образование дыма и выход вредных примесей, рассматривая различные сорта каменного угля, подчеркивая вредное влияние содержащихся в угле серы и азота. Сегодня подобные анализы привычны и не вызывают удивления. Но на тот момент это было новаторством.

Д.И. Менделеев считал, что задача химической технологии избегать всякого рода вредных газообразных или растворенных «отбросных» веществ, образующихся в процессе производства. Он писал об экономической выгоде их использования: «В современном виде еще нередко фабрики и заводы составляют наказание окрестных жителей в отношении загрязнения, как воздуха, так и воды и окрестностей отбросами. Но эти «отбросы» при разумном хозяйствовании могут стать сырьем для новых промышленных предприятий: это не только возможно, но даже и выгодно». В своем труде «Письма о заводах» (1885 г.) Д.И. Менделеев также пишет об отходах: «...так называемые отбросы, совершенно пренебрегаемые в экономическом отношении, как результаты химических превращений, однако, сами по себе иногда становятся со временем исходною точкою нового производства, весьма большой важности» [11].

Принцип малоотходного производства Д.И. Менделеев предлагает в качестве важнейшего направления в совершенствовании промышленного производства: «Если непрерывность есть первый принцип заводского дела, то вторым должно считать, по моему мнению, отсутствие отбросов. Производство совершенствуется явно, когда оно, во-первых, становится непрерывно равномерным, во-вторых, когда оно не дает отбросов... По мере совершенствования всякой заводской отрасли она стремится более и более сократить и даже совершенно уничтожить отбросы». Д.И. Менделеев считал, что фабрики и заводы могут «служить источником порчи земной поверхности лишь в начальных формах промышленности». В работе «Основы фабрично-заводской промышленности» (1897 г.) им сформулированы требования, которым должен отвечать следующий этап развития промышленности, как малоотходного производства: «По возможности возвращать в производство свои

отбросы; чтобы качество отбросов отвечало их выгоднейшей утилизации, а количество было возможно мало; чтобы отбросы, неизбежно поступающие в воздух (например, с дымом), в воду (например, при промывке), не причиняли вреда окрестным жителям».

**Развитие энергетической базы промышленности: энергосбережение, поиски альтернативных источников энергии**

Д.И. Менделеев уделял большое внимание роли топливных ресурсов в развитии промышленности, поскольку в условиях холодной России проблема энергоресурсов имеет особое значение. Прогнозируя дальнейший рост промышленности, он не мог не предвидеть задач расширения ее энергетической базы. В этой связи он говорил о способах экономии традиционных видов топлива, а также и о возможности привлечения альтернативных источников энергии. Экономии углеводородного топлива он связывал с безопасностью производства. В той же статье «О происхождении и уничтожении дыма» он писал: «Экономия топлива требует полного горения: так как дым происходит только от неполного горения, то значит уничтожение дыма, при хороших условиях, должно согласовываться с экономией топлива» [12]. Но главный способ экономии такого вида топлива, как нефть, он видел в прекращении ее использования в данном качестве и в организации сопутствующих при нефтедобыче предприятий по ее переработке. Считая, что в нефти «...состоит источник будущего богатства России», Д.И. Менделеев отдавал много сил на то, чтобы направить ее использование по пути наиболее оптимальному для страны. В 1880-х годах он требовал от царского правительства ломать «узкие и своекорыстные интересы» заводчиков, противящихся глубокой переработке нефти. В то время, когда фирма Л.Э. Нобеля рекламировала успехи в «распространении нефтяного отопления», Д.И. Менделеев писал, что «топить можно и ассигнациями». В нефти он видел богатейшее по своим возможностям природное сырье для многих отраслей перерабатывающей промышленности.

Одну из возможностей экономии топлива в химической промышленности ученый видел в утилизации бросового тепла. В вышеупомянутой работе он писал: «Тепло, потраченное для нагревания до температуры реакции, в огромной массе случаев ныне еще вовсе не заботятся возвратить или применить, а потому оно составляет отброс, которым со временем, конечно, воспользуются, и если

никогда не достигнут полноты возврата, то сократят даровую потерю и через то станут достигать экономии топлива».

Что касается альтернативных источников энергии, то в работе «Письма о заводах» Д.И. Менделеев писал об использовании энергии ветра, рек и даже морских приливов: «В будущем предвидится время, когда получение механической силы будет обходиться без расхода топлива именно при помощи всюду рассеянных естественных, или даровых сил». При этом Менделеев отмечает определенные трудности их использования, поскольку их «рассеянный характер» обуславливает низкую концентрацию энергии, что создает экономические и технические трудности применения. Кроме того, подобные «даровые» источники энергии «неравномерно действующие». Как же согласовать их неравномерность с принципом непрерывности и равномерности промышленного производства? Выход из положения Д.И. Менделеев видел в сооружении плотин, производстве сжатого газа, электрохимических аккумуляторов.

Много интересных идей по поводу энергетики будущего содержится в его статье «Горючие материалы» (1893 г.). Здесь Менделеев писал: «Впереди предвидится возможность добычи, как силы, так и тепла, для производства которых сегодня идет топливо, от солнечных лучей, водопадов, ветров, морских приливов и тому подобного, так что нет повода считать истощение топлива окончательным условием сокращения условий дальнейшего развития жизни людей». Д.И. Менделеев постоянно высказывал идеи относительно того, что «рациональное и экономное пользование горючими материалами для человека не менее важно, чем рациональное пользование землей для производства хлеба».

Заканчивая разговор о роли Д.И. Менделеева в становлении безопасного для природы и экономически эффективного промышленного производства, хотелось бы сказать и следующее. Актуальность идей Д.И. Менделеева сохранилась до наших дней. Однако этот факт говорит не столько о прозорливости великого ученого, сколько о нашей пассивности в реализации его предложений. Полтора века – достаточный срок для внедрения программ оптимального промышленного природопользования. Конечно, попытка осуществления его идей была предпринята. Начиная с 1970-х гг. в условиях СССР создавались так называемые Территориально-Природные Комплексы отраслей, реализующие, по сути, идеи Д.И. Менделеева о системном

подходе к промышленному освоению природных ресурсов. В 1990-х годах по известным причинам эти комплексы распались, а НИИ, их разрабатывавшие, были ликвидированы. В постсоветский период страна встала на путь моноресурсного природопользования, бюджетобразующими стали отрасли добычи нефти и газа, продаваемых за рубеж. Мы превратились в экологическую колонию для развитых стран, экспортируя ценнейшее сырье и принимая на захоронение токсичные отходы чужого производства. Но надо ли нам сегодня прекращать экспорт ценнейшего сырья и восстанавливать комплекс отраслей по переработке нефти, газа до конечной наукоемкой продукции? Может быть, кончилось время «национальных» экономик и в условиях глобализации уже сложилось так называемое «технологическое разделение труда», которое при освоении природных ресурсов принимает международный характер? Ведь именно об этом нам говорят идеологи либеральной концепции глобализации. Но в таком случае экологически безопасное природопользование должно регулироваться законами планетарной – то

есть «биосферной» экономики, ориентированной на решение задач устойчивого развития для всего мирового сообщества. Во всяком случае, очевидно, что пока остаются государственные границы природных территорий, остается и государственная ответственность за использование своих ресурсов с целью эффективного развития экономики своего государства. Остается и государственная ответственность за экологическую безопасность территории, особенно такой, которая составляет шестую часть суши. К сожалению, о такой ответственности не часто приходится слышать.

Знакомясь с работами Д.И. Менделеева, понимаешь, как далеко отброшена наша наука о промышленном природопользовании, какими примитивными стали экономические мысли и убогими цели. Но, если мы стремимся к тому, что сейчас называется социо-эколого-экономически устойчивым развитием, нам придется реализовывать идеи великого химика и экономиста, восстанавливая регулирующие функции государства и сокращая экспорт нефти – важнейшего ресурса индустриальной цивилизации.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Менделеев, Д. И. Толковый тариф или исследование о развитии промышленности России в связи с ее общим таможенным тарифом 1891 г. / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XIX. «Экономические работы. II». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 685. См. также: Менделеев, Д. И. Докладная записка г-ну министру финансов. Нефть / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XVIII. «Экономические работы. I». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 601.
2. Менделеев, Д. И. Добавление к докладной записке, относящейся к связи частей таможенного тарифа / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XVIII. «Экономические работы. I». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 551. На эту тему см. также: Менделеев, Д. И. Оправдание протекционизма / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XXI. «Экономические работы. IV». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1952. – С. 283–293.
3. Менделеев, Д. И. Виды международной торгово-промышленной политики. Фритредерство и протекционизм // Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XIX. «Экономические работы. II». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 178–179.
4. См. Менделеев, Д. И. Толковый тариф или исследование о развитии промышленности России в связи с ее общим таможенным тарифом 1891 г. / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XIX. «Экономические работы. II». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 532–533.
5. Менделеев, Д. И. Где строить нефтяные заводы? / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. X. – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1949. – С. 477.
6. Менделеев, Д. И. С думою о благе российском: избранные экономические произведения / Д. И. Менделеев. – М. : Наука, 1978. – С. 89.
7. Менделеев, Д. И. Фабрично-заводская промышленность и торговля России / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XXI. «Экономические работы. IV». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1952. – С. 220–226.
8. Менделеев, Д. И. Введение. Основные положения / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XIX. «Экономические работы. II». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 137.
9. Менделеев, Д. И. Химическая промышленность / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XXI. «Экономические работы. IV». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1952. – С. 249–267.
10. Менделеев, Д. И. Технология / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XXI. «Экономические работы. IV». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1952. – С. 333.
11. Менделеев, Д. И. Письма о заводах / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XX. «Экономические работы. III». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1950. – С. 95–215.
12. Менделеев, Д. И. О происхождении и уничтожении дыма / Д. И. Менделеев. Сочинения. Т. XVII. «Технология». – Л.-М. : Изд. АН СССР, 1951. – С. 36.

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА В ИЗОБУТЕН НА Ni-V-Sb-АЛЮМООКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

\*В.П. Висловский, профессор, \*\*Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, \*\*\*В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, \*\*\*Н.А. Французова, ассистент, \*В.Е. Шейнин, профессор

\*Институт химических проблем Национальной Академии Наук Азербайджана

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

\*\*\*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башикирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: talyshinsky@list.ru

**В**ключение дополнительно оксида никеля в каталитическую систему V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемую в окислительном дегидрировании изобутана, значительно увеличивает конверсию (от 36 до 42-44%) при селективности по изобутену 70%. Разработанные катализаторы, включающие системы V-Sb-O и V-Sb-Ni-O, были охарактеризованы методами БЭТ, XRD, XPS и H<sub>2</sub>-TPR. Формирование обнаруженной фазы ванадата никеля NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> приводит за счет свободной фазы VO<sub>x</sub> к более эффективному катализатору вследствие увеличения количества мобильного кислорода решетки. Предполагается, что набор разновидностей поверхностных фаз ванадия улучшает активность и селективность новой каталитической системы.

**Ключевые слова:** изобутан, окислительное дегидрирование, изобутен, оксид никеля, ванадат аммония, оксидные катализаторы.

### 1. Введение

Потребность в легких олефинах и произведенных из них продуктов постоянно увеличивается, а существующий объем производства в будущем может стать недостаточным для удовлетворения спроса на них. В особенности это относится к изобутену, являющемуся наиболее универсальным продуктом из всех C<sub>4</sub>-олефинов.

В настоящее время изобутен как товарный продукт производится из изобутана в процессе его дегидрирования, который характеризуется высокой энергоемкостью [1].

Окислительное дегидрирование изобутана привлекает внимание, так как использование кислорода позволяет преодолеть термодинамические ограничения за счет экзотермического окислительного процесса. Аналогичный подход использовался в промышленном процессе каталитического дегидрирования этилбензола в стирол, однако до настоящего времени подобное направление не нашло воплощения в дегидрировании высших парафинов [1]. Хотя большинство исследований посвящено окислительному дегидрированию легких алканов на оксидах ванадия и катализаторы на их основе являются доступными [1–8], сообщения об исследованиях окислительного дегидрирования изобутана в изобутен опубликованы относительно недавно.

Целью настоящей работы является

исследование нового Ni-V-Sb-алюмооксидного катализатора в реакции окислительного дегидрирования изобутана в изобутилен – важный продукт нефтехимии.

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. Приготовление катализаторов

Исследования проводили с использованием нанесенных на оксид алюминия, а также массивных бинарных (V-Sb-O) и тройных (V-Sb-Ni-O) композиций катализаторов при атомном отношении V : Sb = 8.8 : 1. Во всех исследованных образцах фиксировали оптимальное, эквивалентное найденному в работе [9], отношение компонентов V/Sb в нанесенных V-Sb-O-композициях, которое в пересчете на оксиды составляло 15 масс.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2.7 масс.% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве носителя использовали оксид алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный Катализаторной фабрикой при Институте катализа СО РАН. Катализатор готовили пропиткой оксида алюминия растворами активных компонентов в заданных эквивалентных соотношениях. После сушки образцы подвергали прокаливанию при 900 °С в течение 2 ч. Удельная поверхность образцов катализаторов (S<sub>уд.</sub>) была равна 85 м<sup>2</sup>/г, объем пор V<sub>Σ</sub> 0.37 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор d 175 Å. В опытах использовали гранулы диаметром 0.3-0.8 мм. Аморфность полученных нанесенных образцов была установлена с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Массивные

катализаторы V-Sb-O и V-Sb-Ni-O готовили смешением водных растворов солей соответствующих активных компонентов – метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Merck), хлорида сурьмы  $\text{SbCl}_3$  (Aldrich) при добавлении соляной кислоты и нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), с последующим выпариванием, сушкой при 100-200 °С в течение 2 ч, прокаливанием при 400 °С в течение 2 ч и при 600 °С – 4 ч. Указанные растворы использовали при пропитке оксида алюминия для приготовления V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-нанесенных катализаторов. Условия сушки и прокаливания были такими же, как и при приготовлении массивных образцов.

### 2.2. Методика испытания

#### *каталитической активности образцов*

Испытания каталитической активности образцов (фракция 1-1.5 мм) проводили в трубчатом кварцевом реакторе (d 15 мм) при атмосферном давлении и непрерывном потоке реагентов через неподвижный слой катализатора. Выше и ниже слоя катализатора были помещены частицы кварца (фракция 1-1.5 мм), чтобы исключить наличие гомогенных реакций в свободном объеме.

В отсутствие катализатора, в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, конверсия изобутана составила ~1% при 550 °С и ~3% при 600 °С, что совпадает с результатами, полученными в работе [10].

Газовую смесь (20 об.% изобутана, 12 об.% кислорода, остальное азот) подавали в реактор непрерывным потоком (1 см<sup>3</sup>/с), обеспечивая время контакта ( $\tau$ ) 4 с. Эти условия были выбраны с целью достижения максимальной конверсии алканов, высокой селективности по олефину и высокой производительности катализатора. Показатели активности измеряли при достижении стационарных условий протекания процесса.

Газохроматографический анализ реакционной смеси был выполнен с использованием колонки с диатомитом, пропитанным гептадеканом, для разделения  $\text{CO}_2$ , углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , и второй колонки с молекулярными ситами NaX для разделения  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , с детекторами по теплопроводности.

Конверсия изобутана (X), выход изобутена (Y) и селективность олефина (S) выражались в процентах.

### 2.3. Методика изучения физико-химических свойств приготовленных образцов

Измерение удельной поверхности образцов было выполнено на проточном приборе Micrometrics Flow Sorb II 2300 по низко-

температурной адсорбции  $\text{N}_2$  (метод БЭТ). Методом спектроскопии диффузного отражения были исследованы фазовый состав и структура образцов на дифрактометре Kristalloflex 805 (Siemens), оборудованном датчиком Siemens D-5000, с использованием  $\text{K}\alpha$ -радиации меди и никелевого фильтра.

Анализ состояния массивных образцов был выполнен методом рентгеновской фотоспектроскопии (XPS) на фотоэлектронном спектрометре SSX-100 модель 206 с монохроматизированным алюминиевым анодом ( $\text{Al K}\alpha = 1487.6$  эВ). Значение связанной энергии было отнесено к случайному пику C 1 s в 284.8 эВ. Атомные концентрации простых элементов были вычислены с использованием стандартной процедуры, обеспеченной изготовителем [8].

Тестирование катализаторов методом термопрограммированного восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -TPR) осуществляли в проточной системе, в температурном интервале 100-900 °С, со скоростью нагрева 20 °С/мин, при 1 об.%  $\text{H}_2$  в токе Ar, с контролем содержания  $\text{H}_2$  в потоке. Образцы предварительно прокаливали в воздухе при 600 °С в течение 2 ч, с последующим охлаждением в токе Ar до 100 °С.

## 3. Результаты и обсуждение

Результаты испытания каталитических систем V-Sb-O и V-Sb-Ni-O приведены в табл. 1, где показаны результаты влияния добавок NiO на каталитическую активность нанесенных и массивных образцов.

Оба массивных образца проявляют невысокую активность в целевой реакции. На массивном V-Sb-O-катализаторе процесс дегидрирования изобутана протекает с низкой конверсией (X ~ 13%) и низкой селективностью (S ~ 11%), в то время как тройная система V-Sb-Ni-O демонстрирует существенно более высокую селективность олефина (S ~ 22%) с несколько более высокой конверсией изобутана (X ~ 15%). Это означает, что даже в области низких степеней превращения, характерных для массивных образцов, объединение никеля с двойной системой V-Sb-O вызывает существенное повышение выхода изобутена (3.2% против 1.4% на пропущенный изобутан). Указанный многообещающий результат стимулировал исследование влияния допирования никелем нанесенной системы V-Sb-O.

Нанесенные на  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  системы V-Sb-O с тем же самым составом, что и массивный катализатор, значительно увеличивают каталитическую активность и селективность

по изобутену: X 36.5% и S 68%. При использовании NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными продуктами были CO<sub>x</sub> и CH<sub>4</sub>, а изобутена не обнаружено. Введение оксида никеля в систему V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно улучшило каталитические показатели процесса.

Оптимальное содержание никеля (z) в нанесенных катализаторах с атомными отношениями (ат.) V/Sb/Ni = 8.8/1/z, когда z = 2.1 и 3.6. Эти образцы обеспечивают селективность по олефину S ~ 70%, увеличивая конверсию от 39 до 43.6%.

Таблица 1. Окислительная конверсия изобутана на массивной и нанесенной V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-системах, V/Sb/Ni = 8.8/1/z (ат.).

Катализатор	Активная фаза композиции металла (ат.%)			S <sub>уд.</sub> (м <sup>2</sup> /г)	X, %	Селективность (S), %				Y, %
	V	Sb	Ni			iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
V-Sb-O (массивный) (z = 0)	89.8	10.2	-	7.0	12.7	11.0	6.1	49.7	33.2	1.4
V-Sb-Ni-O (массивный) (z = 3.6)	65.8	7.5	26.7	5.7	15.0	21.5	3.2	46.0	29.3	3.2
V-Sb-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z = 0)	89.8	10.2	-	85	36.5	68.0	3.7	16.0	12.3	24.8
V-Sb-Ni- O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z = 0.7)	83.8	9.6	6.6	67	39.0	70.9	5.1	14.9	9.1	27.6
V-Sb-Ni- O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z = 2.1)	73.7	8.5	17.8	63	42.2	70.7	5.6	16.0	7.6	29.8
V-Sb-Ni- O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z = 3.6)	65.8	7.5	26.7	63	43.6	69.6	5.8	14.9	9.7	30.4
V-Sb-Ni- O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z = 7.0)	51.9	6.0	42.1	65	46.6	66.3	5.0	18.6	10.1	30.9

Условия реакции: 550 °C, P<sup>0</sup><sub>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub> = 20 кПа, P<sup>0</sup><sub>O<sub>2</sub></sub> = 12 кПа, τ = 4 с; X – конверсия; Y – выход.

При дальнейшем возрастании концентрации оксида никеля в нанесенных образцах конверсия изобутана в целевой продукт фактически остается на том же уровне, а достигаемый выход изобутена (Y) составил 30.9%. Следует отметить, что такой выход изобутена в рассматриваемой реакции наиболее высокий по сравнению с данными, ранее опубликованными в литературе [2, 7].

Удельные поверхности (S<sub>уд.</sub>) синтезированных V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-образцов приведены в табл. 1. Все никельсодержащие нанесенные катализаторы имели практически одинаковую удельную поверхность 63-67 м<sup>2</sup>/г, отличаясь от исходной в V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая составляет 85 м<sup>2</sup>/г. Однако несмотря на снижение удельной поверхности в нанесенных образцах, связанное с допированием оксидом никеля системы V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, все никельсодержащие композиции проявляли более высокую каталитическую активность в целевой реакции по сравнению с

двойными образцами V-Sb-O (см. выше).

В соответствии с данными XRD для типовой системы V-Sb-O, о которой ранее сообщали в работе [10], наряду с обнаруженной фазой V<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, присутствующей в незначительных количествах во всех изученных катализаторах, доминирующей фазой в исходном двойном оксиде оказался оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

В нанесенных образцах присутствие фазы, близкой к стехиометрии V<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, также не может играть ключевую роль в каталитической реакции, поскольку после реакции основная фаза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливалась до V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последняя была обнаружена методом XRD в массивной композиции V-Sb-Ni-O (рис. 1А), а также в исходной системе V-Sb-O [10] и в нанесенном катализаторе V-Sb-Ni-O с относительно низким содержанием NiO (z = 2.1) (рис. 1В). Другие VO<sub>x</sub>-фазы не были обнаружены ни в нанесенной тройной композиции V-Sb-Ni-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где z = 0.7, ни в системе с более высоким содержанием NiO

( $z = 3.6$ ) методами XRD (рис. 1С) и лазерной рамановской спектроскопии, несмотря на высокую чувствительность последнего метода к присутствию разновидностей оксидов типа  $\text{VO}_x$ . Установлено, что в массивных и нанесенных V-Sb-Ni-O-образцах не содержалась свободная фаза NiO, но появлялась новая

фаза ванадата никеля  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ . Следует отметить, что для нанесенных систем эта фаза была обнаружена в пределах чувствительности метода (рис. 1В и С). Это означает, что активный, содержащий ванадий компонент, является аморфным, несмотря на высокое заполнение им поверхности системы.

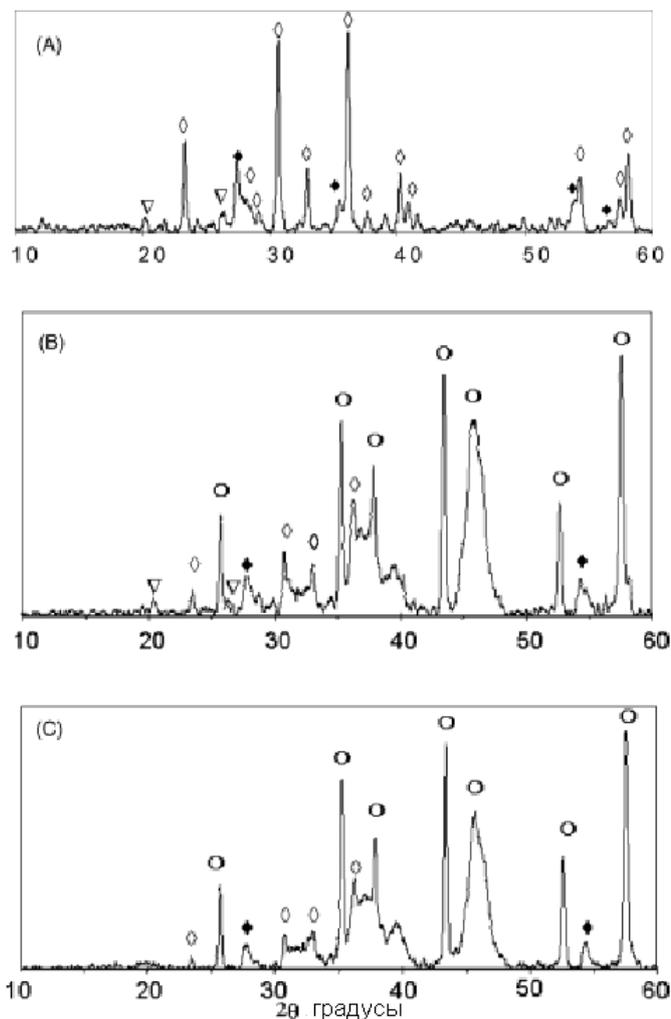


Рис. 1. Результаты XRD для свежего V-Sb-Ni-O-образца: (А) массивный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/3.6$  ат.); (В) нанесенный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/2.1$  ат.); (С) нанесенный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/3.6$  ат.).

◇ NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; ◆ V<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>; ▽ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ○ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Данные рентгеновской фотоспектроскопии XPS показывают (табл.2), что во всех свежих образцах характеристическое значение энергии связи (ЭС) для Sb соответствует  $3d_{3/2}$ , в то время как для никеля характерно заполнение электронных подуровней ЭС  $2p_{3/2}$ , что соответствует элементам в их самой высокой степени окисления [11]. Чтобы ЭС никеля в нанесенном V-Sb-Ni-O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце соответствовало  $2p_{3/2}$ , катализатор должен содержать существенно больше никеля, чем в массивном V-Sb-Ni-O, подобно тому, как при добавлении никеля в  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

[11]. Эти особенности, так же как и полная ширина пика в половине максимума (FWHM), остаются фактически неизменными после испытания в каталитической реакции. Отмечено различие в структурных элементах V  $2p_{3/2}$ : в массивной системе V-Sb-O (516.7 эВ) ЭС ниже, чем в массивной тройной V-Sb-Ni-O-композиции (517.0 эВ) и, особенно, в нанесенных V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-катализаторах (517.2-517.3 эВ). В условиях катализа ЭС ванадия в массивной системе V-Sb-O уменьшается значительно (от 516.7 до 516.1 эВ), в то время как FWHM V  $2p_{3/2}$  достигает

максимального значения.

В соответствии с [11], при сопоставлении свойств  $V^{+5}$ , отвечающих интервалу (517.2-517.6 эВ), можно полагать, что количество ванадия в массивном двойном оксиде V-Sb частично занижено относительно заданного

номинального значения в рецептуре в свежем образце, и далее оно еще более существенно уменьшается в ходе каталитического процесса. Для других изученных катализаторов различия в свойствах V 2p<sub>3/2</sub> до и после реакции оказались в пределах точности измерения (0.2 эВ).

Таблица 2. XPS-характеристики массивных и нанесенных на оксид алюминия V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-катализаторов.

Катализатор	Энергия связи, эВ						Атомные соотношения на поверхности контакта								
	V 2p <sub>3/2</sub>		Sb 3d <sub>3/2</sub>		Ni 2p <sub>3/2</sub>		V/Sb		V/Ni		V/Al		Sb/Al		
	f	u	f	u	f	u	n	f	u	n	f	u	n	f	u
VSbO массивный (z=0)	516.7	516.1	540.1	539.9	-	-	8.8	2.2	2.2	-	-	-	-	-	-
	517.0	517.0	540.1	540.2	855.8	-	8.8	4.1	4.8	2.5	3.8	2.8	-	-	-
VSbNiO массивный (z=3.6)	517.3	517.0	540.3	540.2	-	-	8.8	4.1	4.7	-	-	-	0.102	0.098	0.099
	517.2	517.4	540.3	540.5	856.5	856.5	8.8	4.5	4.4	2.5	4.2	4.2	0.109	0.086	0.074
VSbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=0)	517.3	517.0	540.3	540.2	-	-	8.8	4.1	4.7	-	-	-	0.102	0.098	0.099
	517.2	517.4	540.3	540.5	856.5	856.5	8.8	4.5	4.4	2.5	4.2	4.2	0.109	0.086	0.074
NiVSbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=3.6)	517.2	517.4	540.3	540.5	856.5	856.5	8.8	4.5	4.4	2.5	4.2	4.2	0.109	0.086	0.074
	517.2	517.4	540.3	540.5	856.5	856.5	8.8	4.5	4.4	2.5	4.2	4.2	0.109	0.086	0.074

n – нормальный; f – исходный; u – использованный.

Поверхность массивной двойной системы V-Sb-O значительно обогащена сурьмой. Хотя поверхность нанесенных катализаторов также обогащена сурьмой, степень этого обогащения ниже, чем в массивном образце V-Sb-O, при этом внешняя поверхность никельсодержащих катализаторов также обеднена никелем. Определенное методом XPS атомное отношение ванадия к никелю существенно выше номинального задаваемого значения, а для нанесенной на оксид алюминия системы V-Sb-Ni-O поверхностное атомное отношение Ni/Al (0.019) вдвое меньше номинального (0.044).

Результаты исследования образцов

катализаторов методом H<sub>2</sub>-TPR представлены на рис. 2. Для массивного образца V-Sb-O наблюдался один пик H<sub>2</sub> с максимумом при 678 °С (а). Для нанесенных систем V-Sb-O, в случае отсутствия никеля, пик наблюдается при 660 °С, а для V-Sb-Ni-O главный пик обнаружен при 539 °С. Небольшие пики имеют место для нанесенной никельсодержащей системы в высокотемпературной области при 716 и 808 °С. Поскольку для никельсодержащего нанесенного катализатора (кривая с) характерно смещение главного пика H<sub>2</sub> в сторону более низких температур, можно полагать, что восстановительная способность Ni<sup>2+</sup> существенно

ниже по сравнению с ионами ванадия. Этот вывод согласуется с предыдущим XPS-исследованием этого типа катализаторов [10]. Очевидно, что главный пик в нанесенном никельсодержащем катализаторе должен быть, в основном, приписан снижению  $Ni^{2+}$ -ионов за счет их восстановления до  $Ni^0$  без формирования промежуточных оксидов. Таким образом, пики, отмеченные в различных температурных областях, идентифицируют восстановление различных разновидностей никеля. Основываясь на предыдущих результатах исследования  $H_2$ -TPR системы  $NiO/Al_2O_3$ , мы полагаем, что высокодисперсная поверхностная фаза  $NiO$  формирует, наряду с  $V^{5+}$ , низкотемпературный пик  $H_2$ . Первый, более характерный, высокотемпературный пик ( $716^\circ C$ ) указывает на восстановление поверхностной фазы  $NiAl_2O_4$ , сформированной через изоморфную замену ионами никеля алюминии-

евых ионов в восьмигранном положении. Это является одной из причин, почему присутствующая в системе  $NiO/Al_2O_3$  рентгеноаморфная фаза  $NiO$  не была обнаружена методом XRD в нанесенных на оксид алюминия тройных образцах  $V-Sb-Ni-O$ . Второй высокотемпературный пик (кривая с), обнаруженный при  $808^\circ C$ , отвечает никельсодержащим фазам, сформированным в процессе прокаливания образцов. Показано, что существенная часть ионов никеля в нанесенной системе  $V-Sb-Ni-O$  расположена внутри гранулы немодифицированного оксида алюминия. Метод, обеспечивающий миграцию ионов никеля из внутренних слоев гранулы к ее периферии, разработанный нами [9], основан на предварительной обработке поверхности носителя раствором соляной кислоты или анолита, активированного из водного раствора, содержащего микропримесь хлорида аммония.

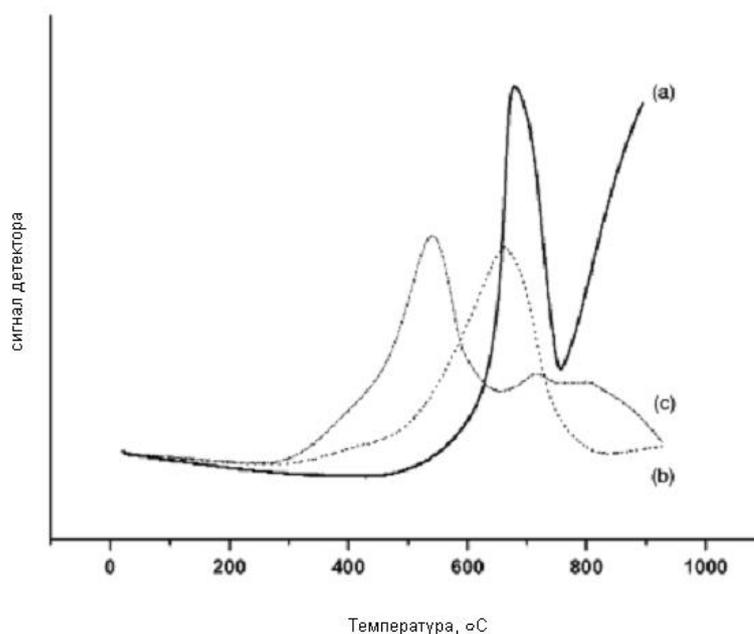


Рис. 2. Профили  $H_2$ -TPR (a) массивной  $V-Sb-O$ , (b) нанесенной  $V-Sb-O$  ( $V/Sb = 8.8/1$  ат.) и (c) нанесенной  $V-Sb-Ni-O$  ( $V/Sb/Ni = 8.6/1/3.6$  ат.) систем.

В соответствии с данными электронной сканирующей микроскопии [11], каждый из оксидов ( $Ni$ ,  $V$ ,  $Sb$ ) обладает индивидуальной способностью к макроскопическому распределению по радиусу зерна сферической гранулы оксида алюминия. В этой связи, в ходе синтеза катализатора методом пропитки носителя активными компонентами возникает специфическое распределение фаз в объеме гранулы, что позволяет управлять селективностью процесса. Регулируемое указанным

методом синтеза концентрирование ионов никеля в приповерхностном слое нанесенного катализатора позволяет сосредоточить включения оксида никеля в активные центры, содержащие фазы ванадата и антимоноата никеля, ответственные за катализ. При этом формируются фазы, содержащие ионы ванадия, ответственные за аккумуляцию на поверхности катализатора кислорода, а также фаза антимоноата никеля, которая, по нашему мнению, отвечает за селективное

парциальное окисление углеводорода.

Полученные нами данные  $H_2$ -TPR указывают, что природа носителя и разбавление системы V-Sb-O никелем увеличивают скорость восстановления катализатора водородом благодаря достаточному количеству мобильного кислорода решетки. Принимая за основу способность поглощения водорода оксидом  $V_2O_5$  в нанесенной тройной системе V-Sb-Ni-O и меньшую восстановительную способность NiO по сравнению с  $V_2O_5$ , равно как и особенность ионов  $Ni^{2+}$ , восстанавливаемых непосредственно до  $Ni^0$ , можно считать, что существенная часть ионов никеля остается в окисленной форме. Однако, сосуществование никеля и ванадия в смешанном окисном составе ( $NiV_2O_6$ ) не позволяет различать количественно вклад оксидов ванадия и никеля в восстановительные функции катализатора.

Резюмируя изложенное, отметим, что низкая активность и селективность массивного исходного V-Sb были значительно улучшены за счет следующих трех технических решений:

- нанесение V-Sb-бинарного оксида на соответствующий носитель;
- объединение бинарной V-Sb-композиции с оксидом никеля;
- модифицирование носителя водными растворами анолита.

Таким образом, природа носителя существенным образом влияет на физико-химические характеристики бинарного оксида V-Sb и его каталитическое поведение в окислительном дегидрировании изобутана. При этом модификация нанесенной системы V-Sb-O оксидом никеля повышает селективность каталитического процесса окислительного дегидрирования углеводородов. Так как сам оксид никеля неэффективен в окислительном дегидрировании изобутана, наблюдаемый эффект модификации определяется его влиянием на фазовый состав поверхностных композиций катализатора в активной зоне гранулы. Объединение соответствующих количеств NiO в активную массу нанесенной системы V-Sb-O действительно приводит к существенным изменениям в составе фазы катализатора, преобразовывая свободную фазу  $VO_x$  в ванадат никеля, главным образом в  $NiV_2O_6$ . В соответствии с окисленным состоянием ванадия, наблюдаемым нами с

помощью XPS, этот факт способствует стабилизации ванадия в его самой высокой и каталитически активной степени окисления  $V^{5+}$ . В целом, роль ванадия, наряду с его способностью к аккумулярованию кислорода, сводится также и к перераспределению кислорода на каталитической поверхности. Вполне очевидно, что именно благодаря миграции кислорода в сложной тройной композиции достигается окислительно-восстановительный механизм с ускорением медленной стадии процесса дегидрирования углеводородов.

В соответствии с механизмом Марса-ван-Кревелена, среди факторов, определяющих каталитические свойства оксидной ванадий-содержащей системы, окислительно-восстановительное поведение иона ванадия играет ключевую роль в окислительных превращениях углеводородов [6, 8, 10]. Подтверждение этому механизму было найдено с помощью калориметрии в реакциях окислительного дегидрирования этана и изобутана на  $VO_x/Al_2O_3$ . V-Sb-O/ $Al_2O_3$ -катализаторы также осуществляют окислительно-восстановительный механизм с участием кислорода решетки. Этот механизм, согласующийся с полученными нами результатами, сводится к активной роли оксида никеля в нанесенных тройных катализаторах V-Sb-Ni-O. Фактически, поверхность, наименее эффективная в массивном двойном оксиде V-Sb, до и особенно после ее использования в реакции, содержит ванадий в значительно восстановленном состоянии (данные XPS). Образец V-Sb также малоактивен в реакции окислительного дегидрирования изобутана в изобутен из-за малого содержания мобильного кислорода (данные  $H_2$ -TPR), тогда как в наиболее активном V-Sb-Ni-O/ $Al_2O_3$ -катализаторе ионы ванадия существуют в наивысшей степени окисления. Этот катализатор является более воспроизводимым в его синтезе, стабильным в эксплуатации, аккумуляруя самые высокие количества мобильного кислорода решетки в процессе его синтеза. Кроме того, модифицирующий эффект оксида никеля можно объяснить кооперативным взаимодействием между фазами ванадата и антимоноата никеля с образованием итоговой фазы, обладающей способностью ванадия к восстановлению в ходе реакции.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins / M.M. Bhasin [et al.] // *Appl. Catal. A: General.* – 2001. – Vol. 221, № 1-2. – P. 397–419.
2. On the influence of the acid-base character of catalysts on the oxidative dehydrogenation of alkanes / P. Concepción, [et al.] // *Topics in Catalysis.* – 1996. – Vol. 3, № 3-4. – P. 451–460.
3. Mamedov, E. A Oxidative dehydrogenation of lower vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks / E. A Mamedov, V. Cortés Corberán. // *Appl. Catal. A: General.* – 1995. – Vol. 127. – P. 1–8.
4. Influence of the reducing atmosphere on the structure and activity of Mo-V-Te-Nb-O catalysts for propane selective oxidation // D. Zhonghua [et al.] / *Chin. J. Catal.* – 2008. – Vol. 29, № 10. – P.1032–1036.
5. Oxidative conversion of isobutane to isobutene over V-Sb-Ni oxide catalysts / V. P. Vislovskiy, N. T. Shamilov, A.M. Sardarly, R.M. Talyshinskii, V.Yu. Bychkov, P. Ruiz, V. Cortés Corberán, Z. Schay, Zs. Koppany / *Appl. Catalysis A: General.* – 2003. – Vol. 250, № 1. – P.143-150.
6. Haber, J. Handbook of heterogeneous catalysis / J. Haber. – 1997. – Vol. 5. – P. 2253–2262.
7. Kung, H. H. Effect of additives on properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO catalysts / H.H. Kung, M.C. Kung // *Appl. Catal. A: General.* – 1997. – Vol. 157. – P. 105–111.
8. Безруков, И. Я. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства / И. Я. Безруков, С. Э. Кляйн. // *Химия твердого тела и новые материалы : Сб. докл. Всерос. конф.* – г. Екатеринбург, 14–18 октября 1996 : 1996. – Т. 2. – С. 225.
9. Пантелеева, Ю. А. Кинетический характер влияния природы активации носителя Ni-V-Sb- оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил / Ю. А. Пантелеева, А. М. Мусаев, Р. М. Тальшинский / *Кинетика и катализ.* – 1991. – Т. 32, № 3. – С. 642–646.
10. Mixed MVSb oxides as oxydehydrogenation catalysts / E. A. Mamedov, R. M. Talyshinskii, R.G. Rizayev, J.L.G. Fierro, V. Cortes Corberan // *Catal. Today.* – 1996. – Vol. 32, № 1-4. – P. 177–183.
11. Perkin-Elmer. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Eds. J. F. Moulder [et al.] – Eden Prairie, Minnesota : Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Div., 1992. – 228 p.

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МИНИМАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ HF К МОЛЕКУЛАМ АЦЕТИЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

Ю.Б. Кириллов, научный сотрудник, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник кафедры Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: fizhim@mitht.ru

**И**сследованы поверхности потенциальной энергии газофазных реакций синхронного присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена. Использованы неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, программа Gaussian-03, базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка). Рассчитаны теплоты и энергии активации реакций. Установлено, что как кинетически, так и термодинамически более выгодно присоединение молекулы HF к молекуле метилацетилена по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена.

**Ключевые слова:** газофазные реакции, электрофил, нуклеофил, ацетилен, метилацетилен, алкины, неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, Gaussian-03, электронная корреляция, правило Марковникова, переходное состояние, теплота реакции, энергия активации.

При изучении механизма реакции нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи одной из важных проблем является проблема региоселективности, так как в зависимости от условий протекания реакции, природы заместителя при кратной связи и типа нуклеофила возможно присоединение как по правилу, так и против правила Марковникова. Последнее имеет место в случае мягких нуклеофилов ( $RS^-$ ) и в реакциях ацетиленовых  $\pi$ -комплексов переходных металлов с нуклеофилами [1].

Попытка теоретического анализа проблемы региоселективности была сделана в работах [2–4]. В работах [5–7] были выполнены неэмпирические МО ЛКАО расчеты минимальных энергетических путей модельных газофазных реакций присоединения изолированных нуклеофильных реагентов  $H^-$  и  $F^-$  к молекуле ацетилена (А) и метилацетилена (МА). Установлено, что в реакциях с молекулой МА для  $F^-$  (жесткого нуклеофила) более выгодно присоединение по правилу Марковникова ( $CH_3CF=CH^-$ ), для  $H^-$  (мягкого нуклеофила) – против правила Марковникова ( $CH_3C=CH_2^-$ ). Было найдено, что при присоединении нуклеофильной частицы образующаяся молекула алкена приобретает *транс*-конфигурацию, а в переходном состоянии (ПС) электронная плотность на атакуемом атоме углерода алкина падает почти до нуля, независимо от ее исходного значения в изолированном алкине.

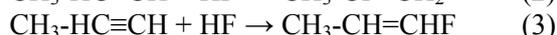
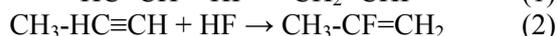
В работах [8–10] проведен расчет реакции

присоединения молекулы гидрида лития к молекуле ацетилена. Неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы LiH к молекуле метилацетилена приведены в работе [11].

Целью настоящей работы являются неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена.

### Расчетная процедура

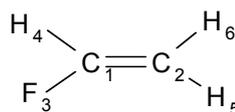
В приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка) с базисом 6-31++G\*\* (программа Gaussian-03) выполнены *ab initio* расчеты путей реакций синхронного присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена (А) с образованием фторэтена (реакция 1) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова ( $\underline{M}$ ) с образованием 2-фторпропена (реакция 2) и (б) против правила Марковникова ( $\underline{aM}$ ) с образованием 1-*транс*-фторпропена (реакция 3).



Проведена полная оптимизация структурных параметров.

Имеющиеся экспериментальные данные (метод газовой электронографии [12], табл. 1) для монофторэтена позволяют сопоставить их с результатами расчета структурных параметров этого соединения.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения структурных параметров монофторэтена.



Межъядерное расстояние, Å	Расчет	Эксперимент	Валентные углы, °	Расчет	Эксперимент
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.329	1.333±0.001	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>3</sub>	121.47	120.98±0.18
C <sub>1</sub> -F <sub>3</sub>	1.365	1.348±0.002	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	127.1	127.70±0.68
C <sub>1</sub> -H <sub>4</sub>	1.080	1.076	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119.65	123.92±3.5
C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	1.079	1.085	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	118.85	121.41±0.90
C <sub>2</sub> -H <sub>6</sub>	1.078	1.090			

Как видно из табл. 1, рассчитанное значение величины R<sub>C-C</sub> занижено на ~0.004 Å, а R<sub>C-F</sub> завышено на ~0.017 Å по сравнению с экспериментальным, точность расчета R<sub>C-H</sub> составляет ~0.004-0.012 Å, валентных углов ≈1°.

Экспериментальные значения длин связей C≡C и C-H для ацетилена 1.203 и 1.061 Å, рассчитанные – 1.221 и 1.064 Å соответственно.

Таким образом, использованный базис с учетом электронной корреляции свиде-

тельствует о достаточно высокой точности расчетов, близкой к экспериментальной (сопоставимой с экспериментальной).

Результаты расчетов – значения полных энергий (рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний) реагентов, π-комплексов и продуктов и значения относительных энергий приведены в табл. 2 и 3.

Структурные параметры и данные анализа заселенностей приведены на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π-комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения HF к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

Молекула	E <sub>полн.</sub>	Молекула	E <sub>полн.</sub>
HF	-100.2065	фторэтен	-177.3000
A	-77.0624	2-фторпропен	-216.4644
MA	-116.2249	1-транс-фторпропен	-216.4570
A·HF (π)	-177.2739	A + HF (ПС)	-177.1855
MA·HF (π)	-216.4383	MA + HF (ПС, <i>M</i> )	-216.3549
		MA + HF (ПС, <i>aM</i> )	-216.3462

Таблица 3. Относительные энергии (кДж/моль) π-комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения HF к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

Структура	A + HF	MA + HF ( <i>M</i> )	MA + HF ( <i>aM</i> )
Реагенты	0	0	0
π-Комплекс	-13.0	-18.0	-18.0
Переходное состояние	219.1	201.1	224.2
Продукты	-81.7	-86.7	-67.5

### Обсуждение результатов

Газофазные реакции присоединения (1), (2), (3) являются экзотермическими (ΔH<sub>1</sub> = -81.7, ΔH<sub>2</sub> = -86.7 и ΔH<sub>3</sub> = -67.5 кДж/моль соответственно). Продукт присоединения HF к МА по правилу Марковникова более устойчив, хотя разница в ΔH невелика (~4.6 ккал/моль). Активационные барьеры составляют соответственно ΔE<sub>1</sub> = 219.1, ΔE<sub>2</sub> = 201.5

и ΔE<sub>3</sub> = 223.3 кДж/моль. Теплоты образования π-комплексов -13.0 и -18.0 кДж/моль.

Прочных π-комплексов алкина с HF не образуется (ΔH<sub>π-компл.</sub> не превышает ~16.8 кДж/моль). Перенос электронной плотности с алкина на молекулу HF практически отсутствует, изменение геометрии и поляризация участвующих в комплексобразовании молекул незначительна. Структурные параметры

молекул в  $\pi$ -комплексе почти не отличаются от соответствующих значений для изолированных

молекул. Реакции протекают через безбарьерное образование  $\pi$ -комплекса с молекулой HF.

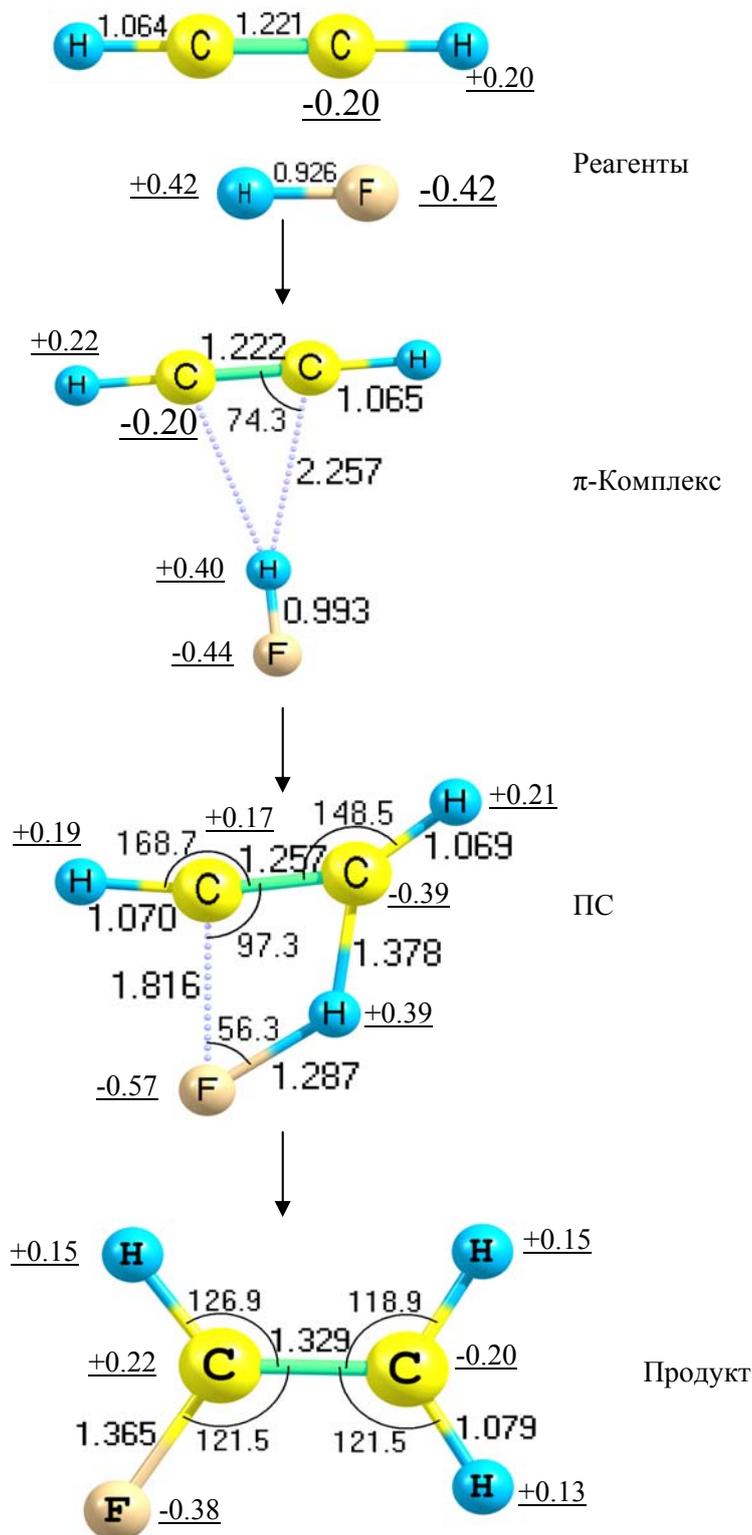


Рис. 1. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов,  $\pi$ -комплекса, переходного состояния (ПС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле ацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

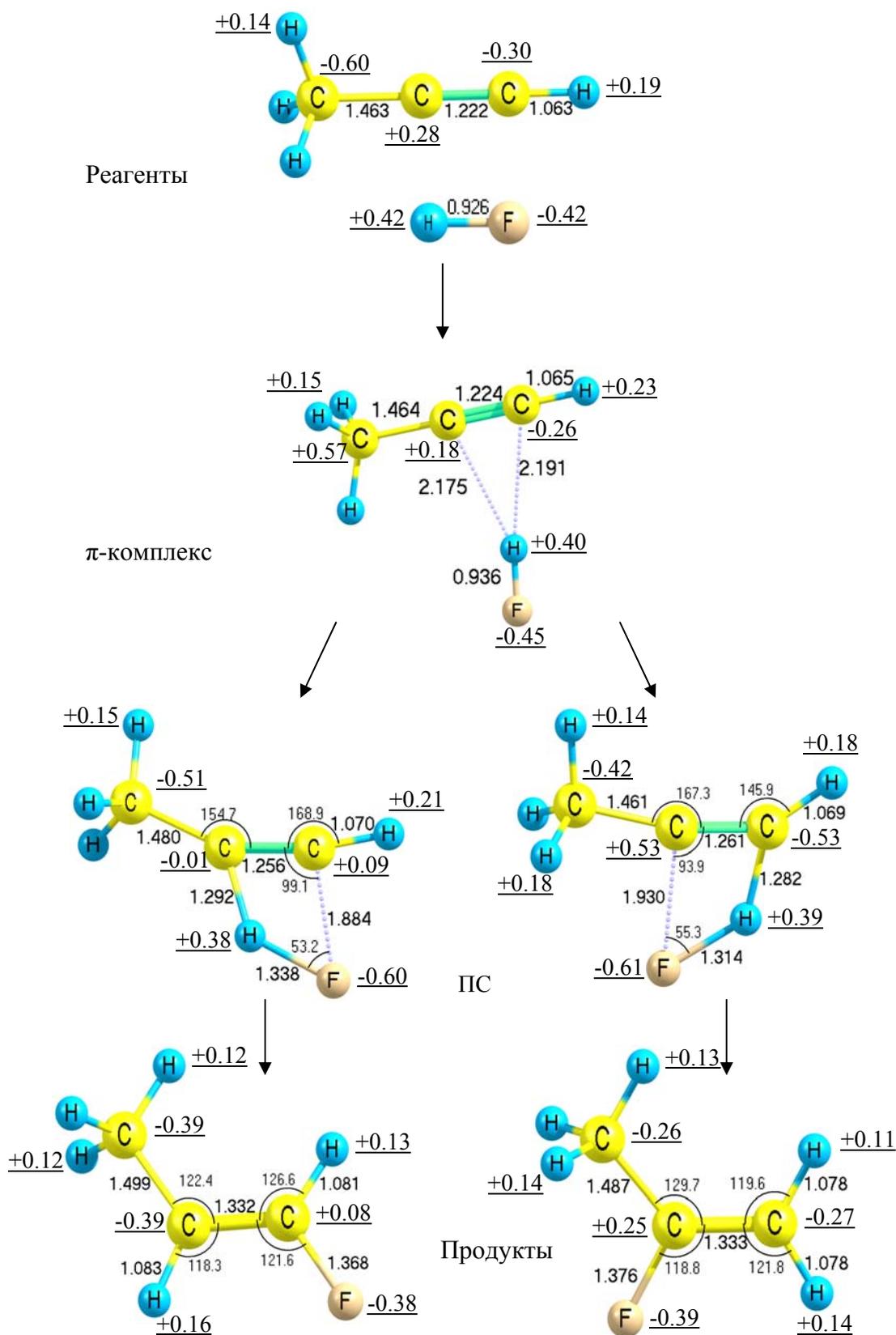


Рис. 2. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов,  $\pi$ -комплекса, переходных состояний (ТС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

ПС в реакциях с HF, как и в реакциях алкинов с молекулой LiH, имеет форму неправильного четырехугольника (рис. 1, 2) с длиной кратной связи C=C порядка 1.26 Å. Длины образующихся связей C–H и C–F близки к ~1.31 и 1.91 Å соответственно в отличие от нуклеофильной  $R_{C-F} \sim 1.75$  Å для нуклеофильной реакции присоединения  $F^-$ . Также в отличие от нуклеофильных реакций присоединения  $H^-$ ,  $F^-$  и LiH электронная плотность в переходном состоянии переносится с алкина на молекулу HF (0.12–0.17 e).

Таким образом, и геометрия, и распределение электронной плотности в ПС отвечает электрофильному характеру присоединения HF к алкинам.

Присоединение по правилу Марковникова в реакции  $MA + HF$  более выгодно как кинетически ( $\Delta E \sim 201.1$  и  $223.3$  кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически ( $\Delta H \sim -83.8$  и  $-67.5$  кДж/моль по и против правила Марковникова).

Реакции протекают с высоким барьером, поскольку верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) алкина и нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) молекулы HF имеют разную симметрию, что не соответствует правилу Вудворда-Гофмана.

Близость значений энергии активации в реакциях  $MA + HF$  по и против правила Марковникова означает возможность смещения реакции в тот или иной канал.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Темкин, О. Н. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер. – М.: Химия, 1991. – 415 с.
2. Dykstra, C. E. A study of the vinyl anion system. Rearrangements and formation from  $H^-$  and acetylene / C. E. Dykstra, A. J. Arduengo, T. A. Fukunaga // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 19. – P. 6007–6012.
3. Eisenstein, O. Nucleophilic addition to a triple bond; Preliminary *ab initio* study / O. Eisenstein, G. Procter, J. D. Dunitz // Helv. Chim. Acta. – 1978. – Vol. 6, № 7. – P. 2538–2541.
4. Strozier, R. W. Influence of molecular distortions upon reactivity and stereochemistry in nucleophilic additions to acetylenes / R. W. Strozier, P. Caramella, K. N. Honk // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101, № 5. – P. 1340–1343.
5. Неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии реакции нуклеофильного присоединения иона  $H^-$  к метилацетилену / В. В. Якобсон, В. М. Гескин, Н. М. Клименко, К. В. Боженко, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 303–309.
6. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения  $H^-$  и  $F^-$  к молекуле ацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Якобсон, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 149–155.
7. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения  $H^-$  и  $F^-$  к молекулам ацетилена и метилацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Якобсон, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 5–12.
8. Zhao, C.-D. Reaction ergodography for the additions of HLi and its dimers to acetylene / C.-D. Zhao, B. Chen, J.-A. Huang // Int. J. Quant. Chem. – 1989. – Vol. 36, № 1. – P. 5–9.
9. Transition structures for addition of LiH and MoLi to ethylene and acetylene / K. N. Nonk [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107. – P. 2821–2823.
10. Geometries, energies of dichloroethylene isomers and of vinyl lithium. An *ab initio* study / Y. Apeloig [et al.] // Israel J. Chem. – 1980. – Vol. 20. – P. 43–50.
11. *Ab initio* calculations of minimal energy pathways for nucleophilic addition reactions of  $H^-$  anion, LiH molecule and  $Li^+/H^-$  ionic pair to acetylene and methylacetylene / N. M. Klimentko, K. V. Bozhenko, E. V. Strunina, E. A. Rykova, O. N. Temkin // Abstracts of WATOC '93. – Toyohashi, Japan, 1993. – P. 217.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений // Под ред. К. С. Краснова. – Л.: Химия, 1979. – 446 с.

УДК 544.143:537.17.084

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ НА СВОЙСТВА 2D ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР

\*С.А. Макарова, аспирант, \*И.С. Левачева аспирант,

\*И.А. Грицкова профессор, \*\*М.А. Сакварелидзе, профессор,

\*\*А.Е. Харлов, ассистент, \*\*С.М. Левачев, доцент

\*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева МИТХТ  
им. М.В. Ломоносова

\*\* Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: htvms@mitht.ru

**В** работе исследовано влияние изменения концентрации сульфата аммония в водной фазе на параметры изотерм двумерного давления 2D пленок. Обнаружено, что введение в систему электролита приводит к росту значений параметров изотерм двумерного давления 2D пленок, что связано с гидрофобизацией поверхности микросфер при поджатии двойного электрического слоя.

**Ключевые слова:** поверхностное натяжение, 2D пленки, изотермы Ленгмюра, полистирольные микросферы.

В отличие от традиционных (низко-, высокомолекулярных) ПАВ меньшее внимание уделяется твердым частицам (нано- или микро размеров) в качестве объектов, снижающих свободную межфазную энергию, повышающих устойчивость дисперсных систем. Однако еще в пятидесятых годах прошлого века П.А. Ребиндер уделял особое внимание твердым стабилизаторам (эмульгаторам) в аспекте рассмотрения теории структурно-механического барьера как фактора устойчивости коллоидных систем [1, 2].

В случае сферических частиц, которые адсорбируются на поверхности раздела вода/воздух или вода/масло, для характеристики их поверхностных свойств удобным параметром является угол смачивания (избирательного смачивания)  $Q$  [3–12]. Для гидрофильных частиц, а именно, оксидов металлов,  $Q$ , измеренный в водной фазе, обычно  $< 90^\circ$ , и большая часть поверхности частицы находится в водной фазе, нежели чем в неполярной. Для гидрофобных частиц, например, для полистирольных микросфер,  $Q$  в основном больше, чем  $90^\circ$ , и частицы находятся больше в воздухе или органической фазе, чем в водной. По аналогии с молекулами ПАВ монослои, сформированные из твердых частиц, будут изгибаться так, что большая площадь поверхности частицы остается на внешней стороне, увеличиваясь в сторону образования прямой эмульсии и обратной эмульсии, когда  $Q > 90^\circ$ . Существует много методов синтеза маленьких монодисперсных частиц с различной формой, диаметром и поверхностным покрытием [13, 14].

В работе использованы четыре образца полистирольных микросфер, синтезированных методом затравочной полимеризации стирола, отличающихся строением поверхностного слоя. Образец 1 представляет собой полистирольные микросферы, содержащие на поверхности сульфогруппы – фрагменты молекул инициатора, персульфата натрия, входящих в состав полимерной цепи. В образце 2 на поверхности полистирольных микросфер, кроме сульфогрупп, представляющих собой фрагменты молекул инициатора в полимерной цепи, содержатся сульфогруппы ионогенного сомономера, стиролсульфоната натрия. Образец 3 был получен сополимеризацией стирола с метакриловой кислотой, иницированной персульфатом калия, и на поверхности полимерных микросфер содержались и сульфо-, и карбоксильные группы – фрагменты молекул инициатора и сомономера в сополимерной цепи. Содержание карбоксильных групп на поверхности частиц согласно [14] составляло  $8 \cdot 10^3$  гр./см<sup>2</sup>. Образец 4 представляет собой полимерные микросферы типа ядро-оболочка. Ядро – полистирол, оболочка –  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)-полидиметилсилоксан (ПДМС), кремний-органическое ПАВ, использованное в качестве стабилизатора частиц.

Для формирования и исследования монослоев в работе использовали ванну Ленгмюра кругового типа [15]. Прибор позволяет регистрировать поверхностное натяжение в процессе изменения площади пленки вещества, нанесенного на поверхность раздела фаз жидкость/воздух.

В ходе экспериментов изменение площа-

ди поверхностного слоя составляет  $0.028552 \text{ м}^2$ . Площадь поверхности ванны (исходная площадь монослоя) составляет  $0.0298 \text{ м}^2$ . Минимальная площадь монослоя  $0.001248 \text{ м}^2$ . Скорость сжатия монослоя во всех опытах составляла  $3.17 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , опыты проводили при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Чувствительность прибора при данной температуре составляла  $0.1 \text{ мН/м}$ .

В работе [15] был предложен метод формирования 2D пленок полистирольных микросфер на поверхности раздела фаз вода/воздух. Основным принципом, положенным в основу этого метода, является общеизвестный прием «замены растворителя». Наносимый раствор полимерной суспензии содержит до 50 об.% этилового спирта. Благодаря присутствию спирта частицы полимерной дисперсии латерально распространяются на всю доступную площадь ванны Ленгмюра с образованием тонкого поверхностного слоя. При этом этанол, растворяясь, не оказывает заметного

(экспериментально определяемого) влияния на поверхностное натяжение раствора в пределах чувствительности измерительной системы.

Известно, что при гидрофобизации поверхности частиц твердого стабилизатора, диспергированного в водной фазе, устойчивость прямых эмульсий, полученных в их присутствии, возрастает [5]. В настоящей работе исследовано влияние концентрации сульфата аммония в водной фазе на параметры изотерм двумерного давления 2D пленок полистирольных микросфер, отличающихся строением поверхностного слоя, для выяснения закономерностей влияния на поверхностно-активные свойства полимерных частиц.

На рис. 1 представлены изотермы двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 1 на границе водный раствор/воздух при различных концентрациях сульфата аммония в субфазе.

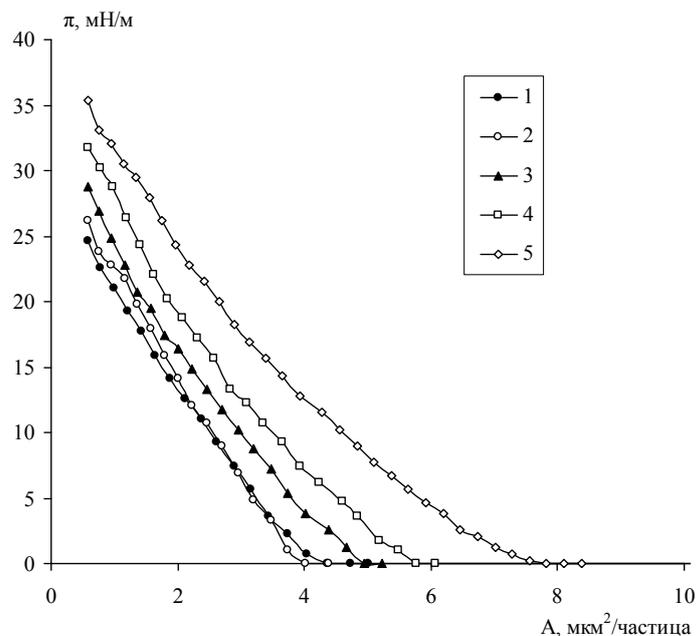


Рис. 1. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 1 (содержащие на поверхности сульфогруппы – фрагменты молекул инициатора, персульфата натрия) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4.  $T = 293\text{K}$ .

При увеличении концентрации электролита наблюдается рост значения площади на частицу, который сопровождается изменением двумерного давления. В случае образца 1 происходит монотонное возрастание данного параметра при увеличении концентрации сульфата аммония.

Следует отметить, что изменение концентрации электролита способствует росту двумерного давления коллапса (примерно на 40%). Наименьшее значение двумерного

давления коллапса ( $24.6 \text{ мН/м}$ ) обнаружено в отсутствие сульфата аммония, а максимальное ( $35.4 \text{ мН/м}$ ) – при концентрации сульфата аммония, равной  $0.4 \text{ M}$ .

Значения площади начала подъема изотермы  $A_0$ , двумерного давления коллапса  $\pi_{\text{кол}}$  и эффективной двумерной поверхностной активности  $\gamma$  характеризуют поверхностно-активные свойства объектов, нанесенных на границу раздела фаз. Изменение содержания сульфата аммония в субфазе также приводит

к росту значений эффективной поверхностной активности  $\gamma_1$ . Значение  $\gamma$  рассчитывалось как:  $\gamma = d\pi/\ln A$

Увеличение  $\gamma_1$  показывает рост поверхностной активности. Аналогично, зависимости  $A_0$  и  $\pi_{\text{кол}}$  от концентрации сульфата аммония свидетельствуют о повышении способности полимерных микросфер компенсировать нескомпенсированные межмолекулярные взаимодействия на границе вода/воздух. Согласно литературным данным [9], обнаруженные закономерности определяются изменением краевого угла смачивания полимерной частицы водной фазой. Чем гидрофобнее материал, тем выше значения  $A_0$ ,  $\pi_{\text{кол}}$  и  $\gamma$ .

Введение электролита не может привести к изменению числа полярных групп на поверхности полимерной микросферы. Увеличение концентрации электролита может влиять на строение двойного электрического

слоя и гидратацию ионогенных групп на поверхности полимерных частиц. В сумме влияние этих факторов приводит к гидрофобизации полимерных микросфер, что отражается на значениях параметров изотерм двумерного давления.

Для образца 2 (рис. 2) при увеличении концентрации электролита наблюдается экстремальный рост значения площади на частицу в начальной точке изотермы. В результате изменения концентрации сульфата аммония наблюдается рост двумерного давления коллапса, примерно на 15%. Наименьшее значение  $\pi_{\text{кол}}$ , равное 21.3 мН/м, обнаружено при максимальной концентрации электролита (0.4 М). В отсутствие сульфата аммония и при его минимальной концентрации, равной 0.1 М, обнаружено максимальное значение двумерного давления коллапса. Таким образом, можно говорить об экстремальной зависимости  $A_0$  и  $\pi_{\text{кол}}$  от концентрации электролита.

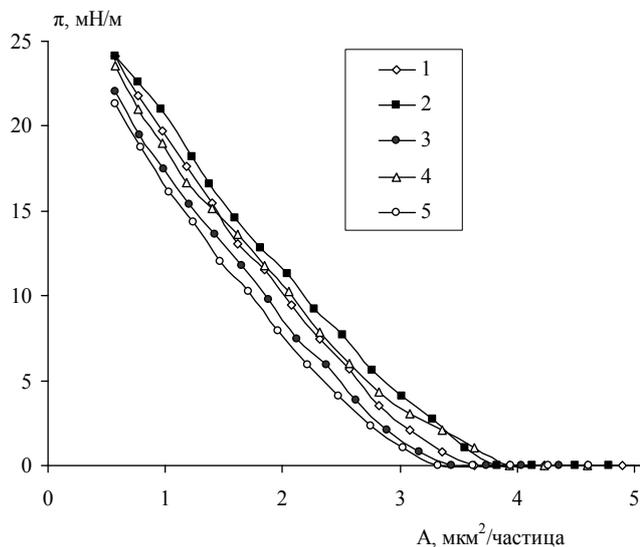


Рис. 2. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 2 (содержание на поверхности кроме сульфогрупп – фрагментов молекул инициатора, персульфата натрия, сульфогруппы ионогенного сомономера, стиролсульфоната натрия) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. T = 293K.

Увеличение содержания сульфата аммония приводит к уменьшению значений эффективной двумерной поверхностной активности. Минимальное значение  $\gamma$  наблюдается при концентрации электролита, равной 0.2 М.

Такое поведение параметров изотерм двумерного давления 2D пленок связано, вероятно, с процессом агрегации частиц в пленке. Увеличение концентрации электролита приводит к гидрофобизации поверхности полистирольных микросфер в результате поджатия двойного электрического слоя. При этом возрастает вероятность коагуляции частиц в пленке, что приводит к

снижению эффективного количества поверхностно-активных компонентов на границе раздела фаз.

Различия в поведении рассматриваемых систем связаны с количеством сульфатных групп на поверхности микросфер образцов 1 и 2. Для получения прогнозируемого изменения гидрофильно-гидрофобных свойств необходимо наличие большого числа сульфатных групп на поверхности, как в образце 1.

На рис. 3 представлены изотермы двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 3. При увеличении концентрации сульфата аммония наблюдается монотонный

рост значений площади на частицу. Для данного образца изотермы двумерного давления 2D пленок имеют один или более перегибов. Такое поведение системы может быть связано со структурными переходами в поверхностном слое. Данный вид кривых наблюдается только для образца 3. Такое поведение системы связано с дополнительным количеством карбоксильных групп на поверхности микросфер. Двумерное давление коллапса изменяется приблизительно на 20%. Максимальное значение  $\pi_{\text{кол}}$  (40.0 мН/м)

соответствует концентрации сульфата аммония, равной 0.4 М. Минимальное значение  $\pi_{\text{кол}}$ , равное 34.1 мН/м, обнаружено при отсутствии электролита.

На начальном участке изотермы изменение содержания сульфата аммония в субфазе приводит к росту эффективной двумерной поверхностной активности, на конечном участке изотермы  $\gamma$  мало зависит от концентрации. Высокие значения  $A_0$ ,  $\pi_{\text{кол}}$  и  $\gamma$  свидетельствуют о гидрофобизации системы.

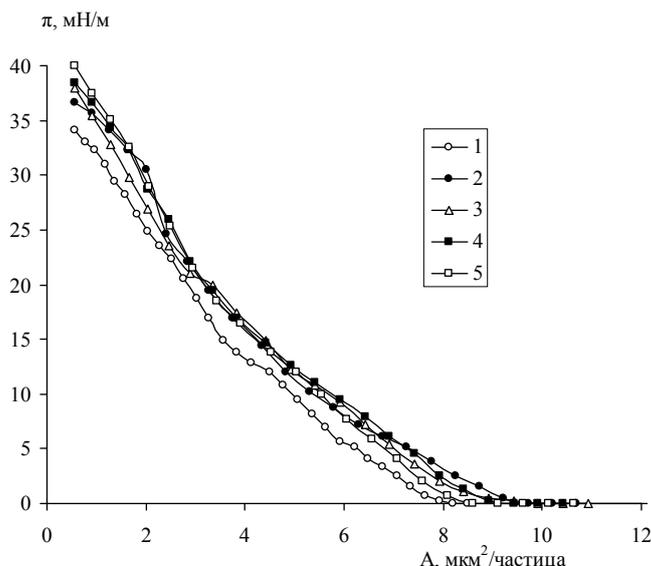


Рис. 3. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 3 (содержащие на поверхности сульфо- и карбоксильные группы – фрагменты молекул инициатора и сомономера в сополимерной цепи) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. T = 293K.

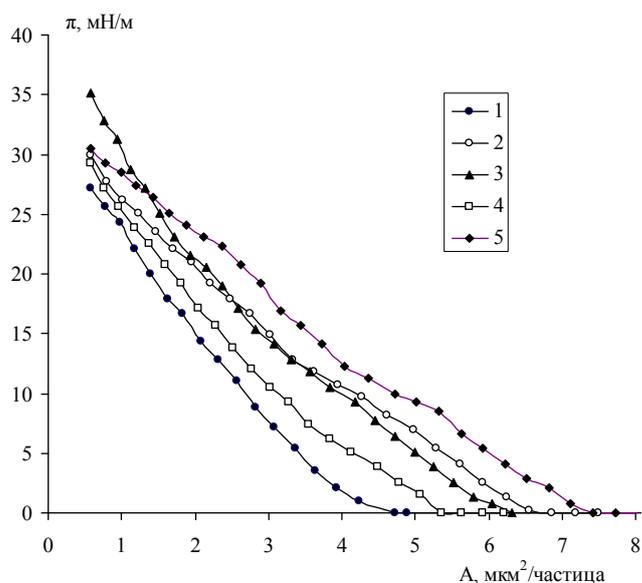


Рис. 4. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 4 (поверхность полимерных частиц покрыта слоем ПДМС) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. T = 293K.

На изотермах двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 4 (рис. 4), наблюдается

рост значений площади на частицу в начальной точке изотермы, при увеличении концентрации электролита. Двумерное давле-

ние коллапса также увеличивается. Наибольший рост составляет приблизительно 25%. При этом, максимальное значение  $\pi_{\text{кол}}$  (35.1 мН/м) соответствует концентрации сульфата аммония, равной 0.2 М. На наш взгляд, это связано с изменением конформационного состояния молекул ПДМС при изменении ионной силы водной фазы. Максимальное значение  $\pi_{\text{кол}}$  соответствует максимальной поляризации гидрофильных гидрофобных сегментов образующейся структуры 2D пленки. Это наблюдается при монотонном росте поверхностной активности отдельных полистирольных частиц (зависимость при малых  $\pi$ ).

При изменении концентрации электролита на начальном участке изотермы происходит монотонный рост значений двумерной поверхностной активности. Максимальное значение  $\gamma_1$  соответствует кон-

центрации сульфата аммония, равной 0.4 М. Таким образом, введение ПДМС в систему приводит к возможности гидрофобизации отдельных полистирольных частиц и достижению больших значений  $\pi_{\text{кол}}$  при увеличении концентрации сульфата аммония в водной субфазе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность регулирования поверхностно-активных свойств полистирольных микросфер при изменении концентрации электролита в водной субфазе. Увеличение концентрации сульфата аммония в водной субфазе приводит к гидрофобизации поверхности полимерных частиц. Степень влияния электролита на изменения свойств поверхности полимерных частиц зависит от химического состава полярных групп, содержащихся на поверхности микросфер.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 365 с.
2. Таубман, А. Б. Структурно-механические свойства поверхностных слоев эмульгатора и механизм стабилизации концентрированных эмульсий / А. Б. Таубман, С. А. Никитина // Колл. журн. – 1962. – Т. 24, № 5. – С. 633–639.
3. Aveyard, R. Compression and structure of monolayers of charged latex particles at air/water and octane interfaces / R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees // Colloid Polym. Sci. – 2003. – Vol. 278. – P. 155–161.
4. Visschers, M. Forces operative film formation from latex dispersions / M. Visschers, J. Laven, R. van der Linde // Progress in Organic Coating. – 1997. – Vol. 31. – P. 311–321.
5. Investigation of latex particle morphology and surface structure of the corresponding coatings by atomic force microscopy / B. Gtrharz [et al.] // Progress in Organic Coating. – 1997. – Vol. 32. – P. 75–82.
6. Velikov, K. P. Direct observation of dynamics of latex particles confined inside thinning water-air films / K. P. Velikov, F. Durst, O. D. Velev // Langmuir. – 1998. – Vol. 14. – P. 1148–1153.
7. Effect of growth conditions on structure of two-dimensional latex crystals: Modeling / S. Maennosomo [et al.] // Colloid Polym. Sci. – 1991. – Vol. 227. – P. 1152–1161.
8. Binks, B. P. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 8622.
9. Binks, B. P. Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions / B. P. Binks, J. H. Clint // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 1270–1285.
10. Binks, B. P. Particles as surfactants – similarities and differences / B. P. Binks // Curr. Opinion in Colloid & Interface Sci. – 2002. – Vol. 7. – P. 21–63.
11. Binks, B. P. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particles mixtures / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 6116–6123.
12. Aveyard, R. Horozov aspects of the stabilisation of emulsion by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy / R. Aveyard, J. H. Clint, T. S. Horozov // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 70. – P. 2398–2405.
13. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
14. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мирадян, Б. М. Синикаев, А. М. Павлов, А. Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 243, № 2. – С. 403–424.
15. Самоорганизованные структуры в межфазных слоях на жидких границах вода/масло в системах, содержащих желатину и  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)поли-диметилсилоксан / В. Н. Измайлова, С. М. Левачев, И. А. Грицкова, А. Е. Харлов // Журн. научн. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 23–37.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

*Д.С. Сидоренко, аспирант, А.В. Вовк, студент, С.А. Кутылев, студент,  
Г.М. Кузьмичева, профессор, А.Б. Дубовский, доцент  
кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail:galkuz@mitht.ru*

**И**сследованы параметры синтеза многослойных углеродных нанотрубок при каталитическом пиролизе толуола и изопропанола в изохорических условиях с участием оксалата никеля. Полученные продукты исследовались с использованием методов электронной микроскопии и рентгеновского анализа.

**Ключевые слова:** каталитический пиролиз, толуол, изопропанол, оксалат никеля, углеродные нанотрубки, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенография.

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют широкие области применения (нанoeлектроника, молекулярная электроника, медицина и др.) и в скором времени войдут в число важнейших промышленных продуктов.

Для синтеза УНТ в настоящее время используют несколько методов, основными из которых являются электродуговой [1], лазерной абляции [2], каталитического пиролиза углеводородов [3]. Самый распространенный метод получения углеродных нанотрубок – синтез в плазме дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Главным недостатком этого метода является сложность создания непрерывного процесса. Кроме того, процесс сопровождается образованием большого количества примесей аморфного углерода, фуллеренов, графитизированных частиц, что приводит к низкому выходу целевых УНТ (в случае однослойных углеродных нанотрубок выход не превышает 20-40%) и требует их многостадийной очистки.

Метод лазерной абляции заключается в обстреле помещенной в вакуумную камеру графитовой мишени импульсным лазером. Выбитый лазерным импульсом углерод оседает на близко расположенную холодную подложку в виде нанотрубок. Добавляя в мишень разные катализаторы, применяя одновременно несколько лазеров с разной длиной волны излучения, можно добиться получения нанотрубок разных видов. Катализатор должен удовлетворять трем условиям: быть хорошим графитизатором, иметь низкую растворимость в графите и сохранять свою кристаллографическую ориентацию при контакте с графитом. На выход и форму УНТ здесь влияет меньшее число параметров, чем при электродуговой возгонке графита.

Существенные достижения в технологии получения нанотрубок связаны с использованием процесса каталитического пиролиза жидких углеводородов. Этот метод обладает значительными преимуществами по сравнению с другими методами из-за более низких температур процесса. Важным достоинством этого метода является возможность организации непрерывного процесса получения УНТ, а также и то, что этот метод обладает большими возможностями по выбору вида углеводорода и материала катализаторов.

Преимущества применяемого нами метода каталитического пиролиза жидких углеводородов заключаются в возможности варьирования температуры и времени синтеза в соответствии с требуемыми условиями, проведение синтеза без внешних источников давления и в замкнутом объеме с использованием герметично закрытых автоклавов, что препятствует проникновению загрязняющих газов (и других продуктов) из окружающей среды, и дешевизна процесса (дешевое оборудование, пригодное для многократного использования).

Цель работы – изучить свойства УНТ в зависимости от условий протекания процесса каталитического пиролиза толуола и изопропанола с участием никелевого катализатора.

### **Методика эксперимента**

На рис. 1 и 2 приведены схемы установки и получения УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов. В качестве источника углерода использовались толуол ( $C_6H_5CH_3$ ) и изопропанол ( $(CH_3)_2CHOH$ ), в качестве катализатора – оксалат никеля ( $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ): 0.5 ÷ 1.5 г на 5 ÷ 6 мл толуола, 1.5 ÷ 6 г на 25 мл изопропанола. Синтез осуществлялся в металлических сосудах (автоклав марки Б-23: внутренний диаметр –

45 мм, высота – 200 мм, рабочий объем 250 мл) при давлениях 100 атм. и  $t = 450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ . Для синтеза нанотрубок при  $t = 600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  использовался автоклав, рабочий объем которого составляет 16 мл. Соотношение температуры и давления в данном методе позволило обойтись без внешних источников давления и вести процесс в изохорических условиях. Автоклав марки Б-23 (рис. 1), выдерживающий высокие давления и температуру, позволяет осуществлять процесс синтеза УНТ в герметично замкнутом рабочем объеме.

Рентгенографическая съемка образцов с вращением выполнена на дифрактометрах ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ , графитовый монохроматор) и HZG-4 ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр) в непрерывном (скорость 1 град./мин) и пошаговом (время набора импульсов 10 с, величина шага  $0.02^\circ$ ) режимах в интервале углов  $2\Theta$   $2\text{--}100^\circ$  без стандарта, с внешним стандартом (порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и с внутренним (порошок Si) стандартом. Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием баз данных PCPDFWIN.

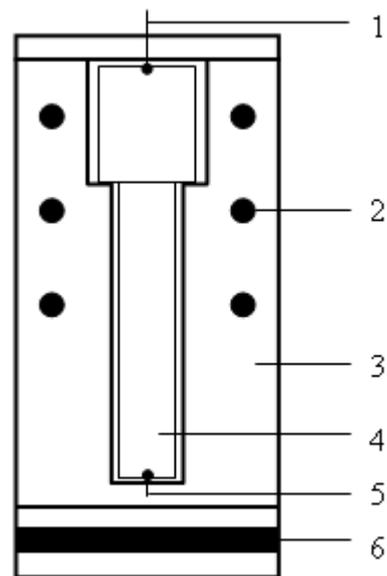


Рис. 1. Схема установки для синтеза УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов: 1 – верхняя термопара; 2 – верхний нагреватель; 3 – печь нагрева; 4 – автоклав; 5 – нижняя термопара; 6 – нижний нагреватель.

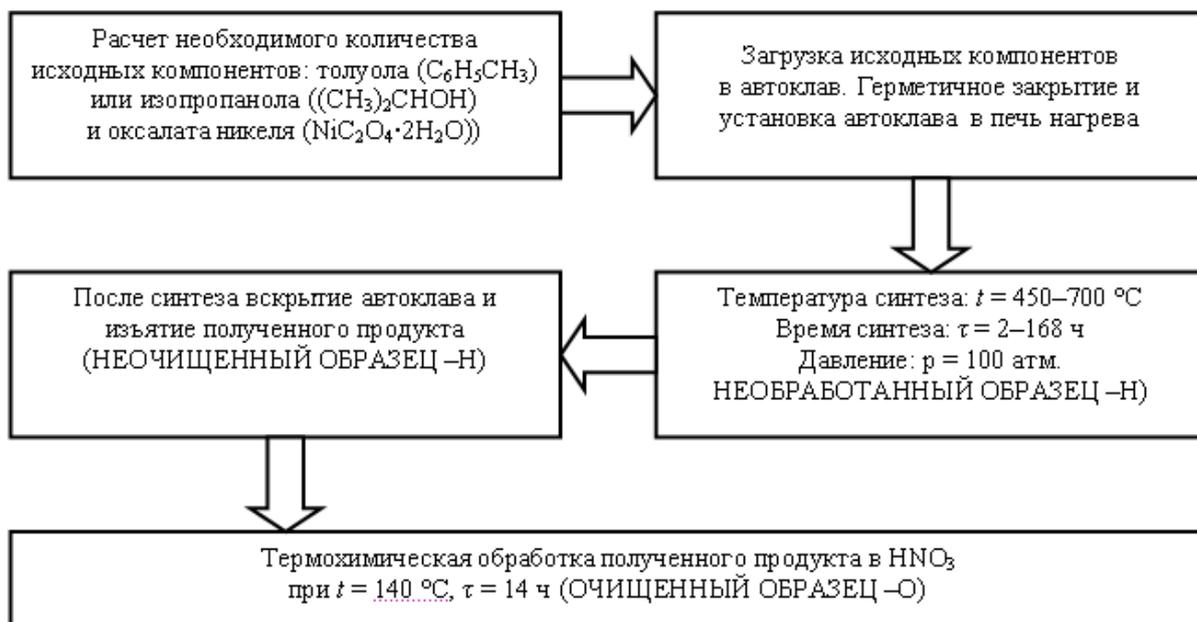


Рис. 2. Схема получения УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов.

Микроструктура УНТ изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEM-200CX» фирмы «JEOL LTD» (разрешение по точкам 0.3 нм, ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ).

Спектры комбинационного рассеяния, полученные в диапазоне  $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , регистрировались на спектрометре U-1000

производства фирмы Jobin-Yvon (Франция). Основу прибора составляет двойной монохроматор с плоскими дифракционными решетками ( $1800\text{ штр./мм}$ ). Разрешающая способность прибора примерно  $0.15\text{ см}^{-1}$  (при  $5791\text{Å}$ ); уровень рассеянного света  $10^{-14}$  при  $20\text{ см}^{-1}$ . Прибор обеспечивает воспроизводимость лучше чем 0.1А и имеет широкий

диапазон 400–800 нм. В качестве источника лазерного излучения используется аргон-криптоновый лазер ИЛМ 120. В измерениях, как правило, использовались линии генерации: 4416А и 4880А. Мощность выходного излучения в каждой из этих лазерных линий составляет не менее 50 мВт.

**Результаты и их обсуждение**

Рентгенографическое изучение процесса разложения  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$  при разных температурах ( $t$ , °C) и с разной продолжи-

тельностью ( $\tau$ , ч) представлено на рис. 3, из которых видно, что продуктами разложения являются Ni (кубическая модификация) и NiO, содержание которых зависит от  $t$  (рис. 3 а, б) и  $\tau$  (рис. 3 в). Из рисунков видно, что с увеличением температуры и времени процесса обработки снижается содержание NiO в образце, и после 48 часов обработки он полностью исчезает (рис. 3 в), при этом содержание Ni остаётся примерно одинаковым.

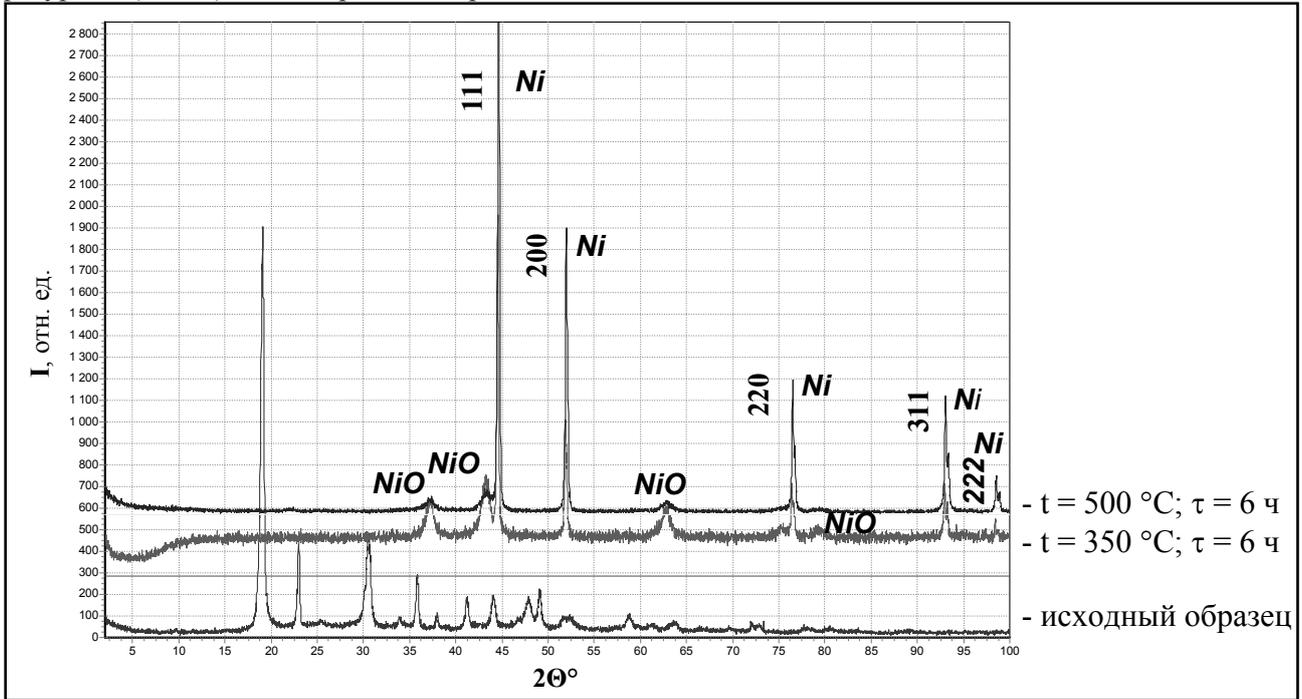


Рис. 3 а. Дифрактограммы исходного оксалата никеля и обработанного при разных температурах в течение  $\tau = 6$  ч.

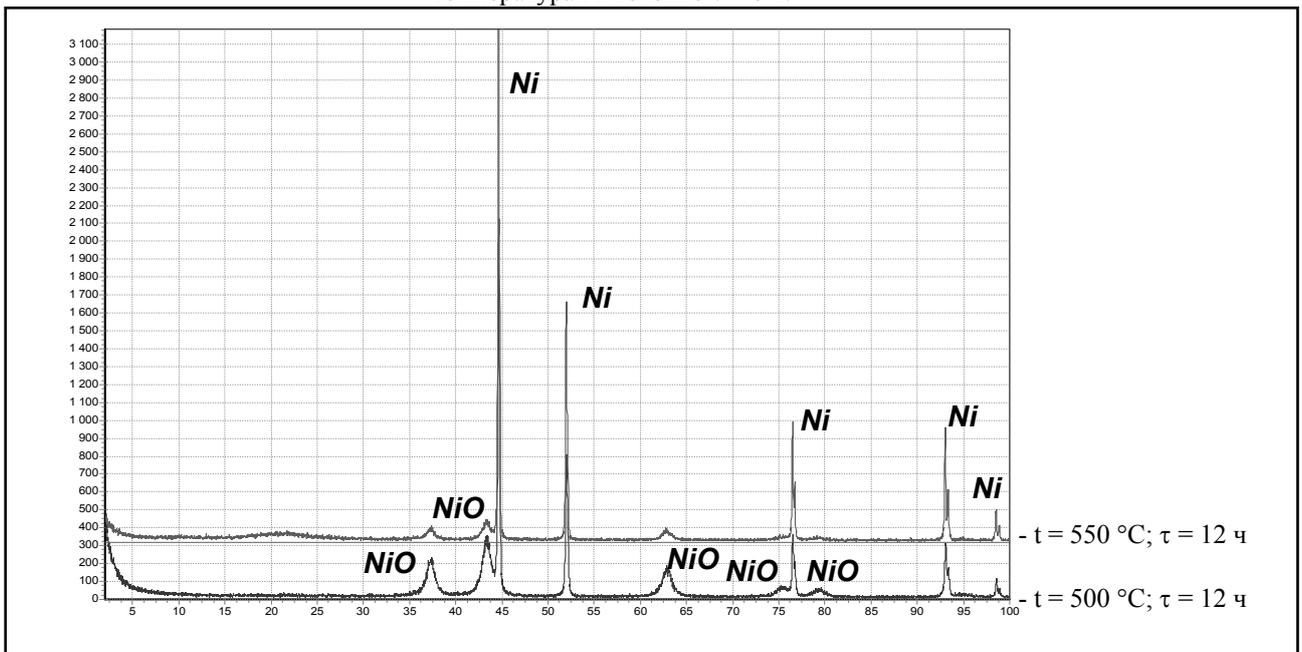


Рис. 3 б. Дифрактограммы обработанного оксалата никеля при разных температурах в течение  $\tau = 12$  ч.

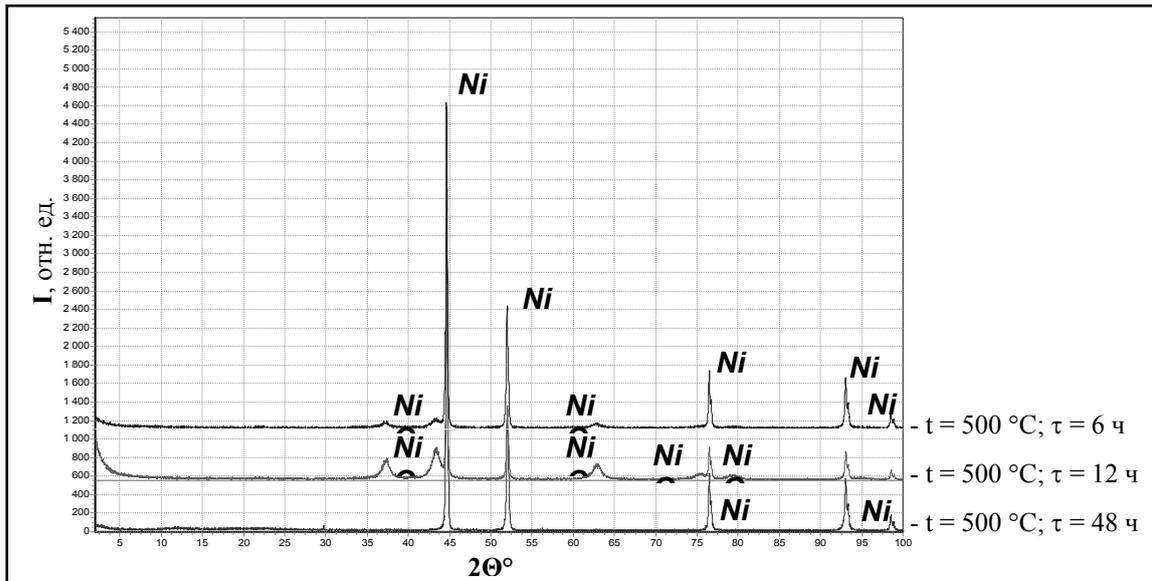


Рис. 3 в. Дифрактограммы обработанного оксалата никеля при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$ , при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 12\text{ ч}$ , при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 48\text{ ч}$ .

Образцы, полученные пиролизом толуола с оксалатом никеля, содержали углеродные фазы: аморфный –  $C_{\text{аморф}}$  (указан стрелкой на

рис. 4) и модифицированный –  $C_{\text{мод}}$  (приведены символы отражения на рис. 4) углерод.

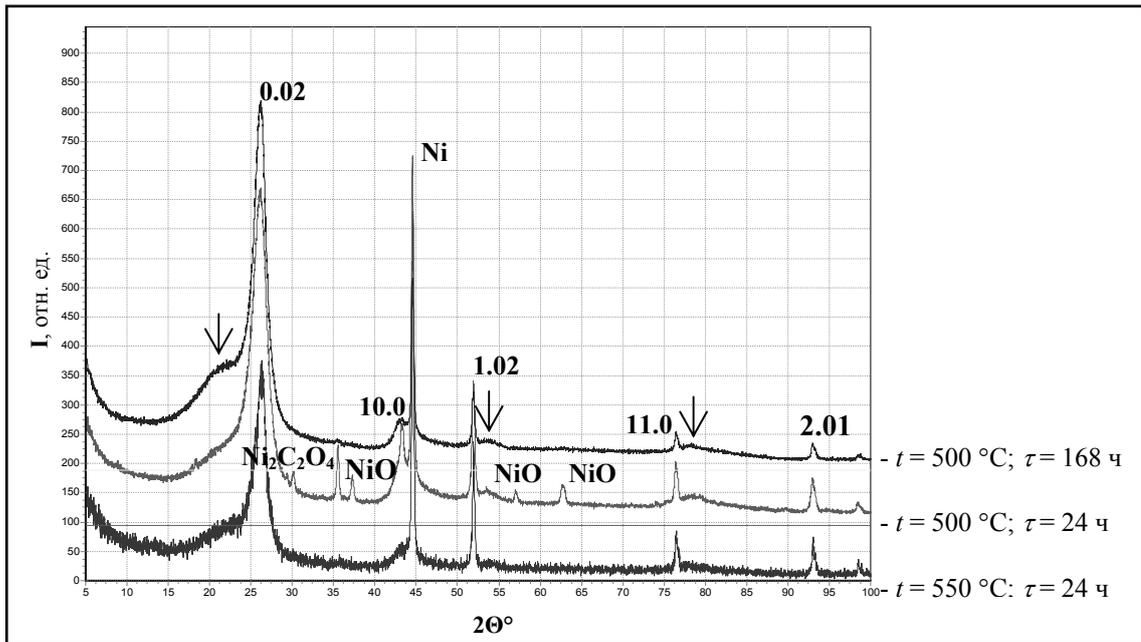


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных пиролизом толуола при различных параметрах процесса.

Содержание модифицированного углерода ( $C_{\text{мод}}$ ), которое было рассчитано по формуле:  $\eta(\%) = \frac{I_{C_{\text{мод}}}}{I_{C_{\text{мод}}} + I_{Ni}}$  ( $I_{C_{\text{мод}}}$  и  $I_{Ni}$  – соответственно интенсивность максималь-

ного отражения  $C_{\text{мод}}$  и Ni) [4], в зависимости от продолжительности процесса пиролиза толуола увеличивается в образцах, полученных при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и уменьшается в образцах, синтезированных при  $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 5).

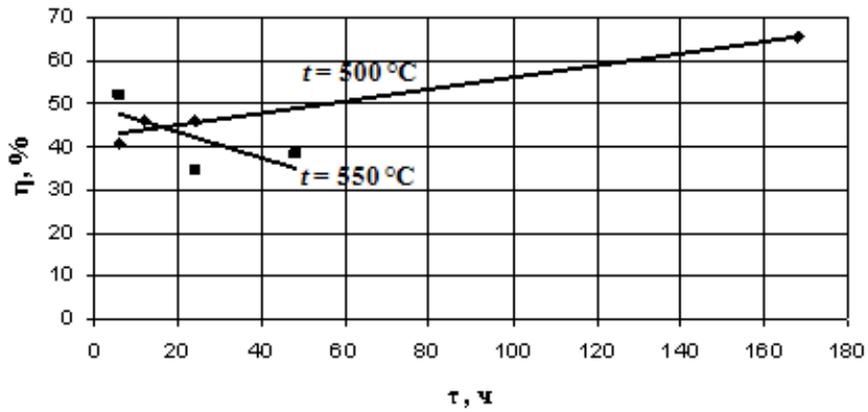


Рис. 5. Зависимости содержания модифицированного углерода ( $\eta$ , %) в образцах, полученных пиролизом толуола при разных температурах, от времени синтеза.

Содержание модифицированного углерода ( $C_{\text{мод}}$ ) в образцах, полученных при пиролизе толуола, значительно больше, чем в образцах, полученных пиролизом изопропанола, при сопоставимых концентрациях катализатора (рис. 6).

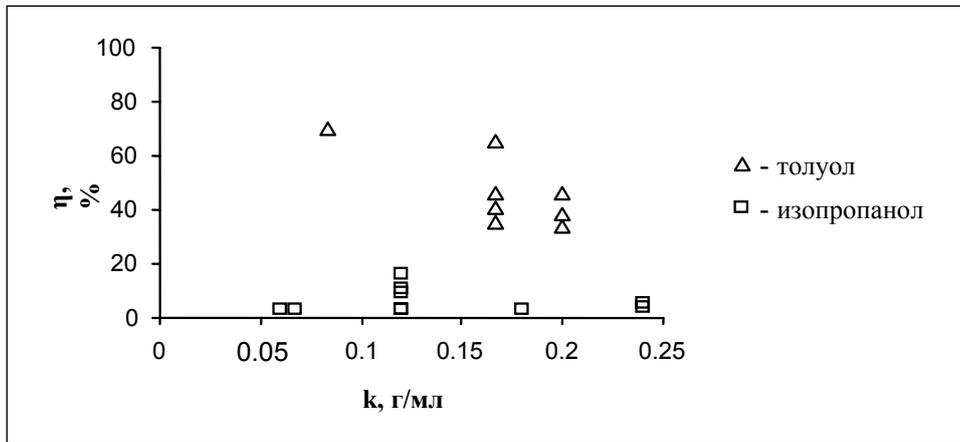


Рис. 6. Содержание ( $\eta$ , %) модифицированного углерода ( $C_{\text{мод}}$ ) в зависимости от концентрации катализатора ( $k$ , г/мл) в образцах, полученных пиролизом толуола и изопропанола.

Присутствие на рамановских спектрах D-пика при  $1300-1350 \text{ см}^{-1}$  подтверждает присутствие в образце аморфного углерода, а

G-пика при  $1580-1610 \text{ см}^{-1}$  – об образовании организованной углеродной структуры (УНТ) (рис. 7).

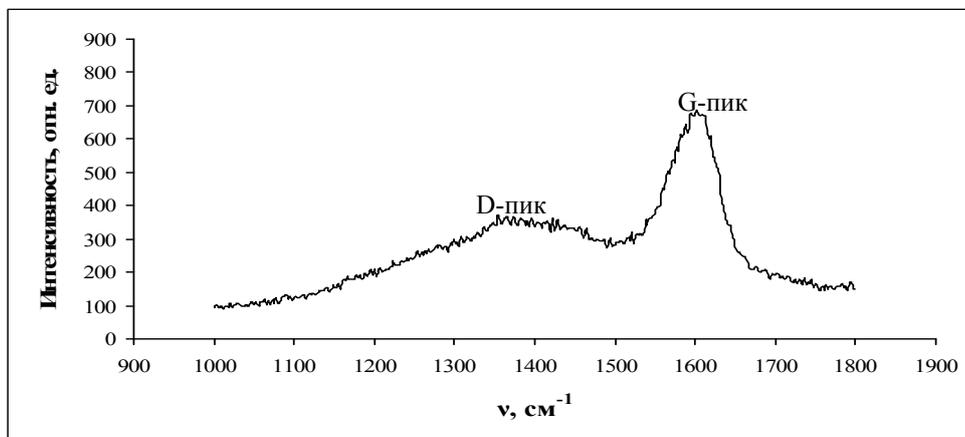
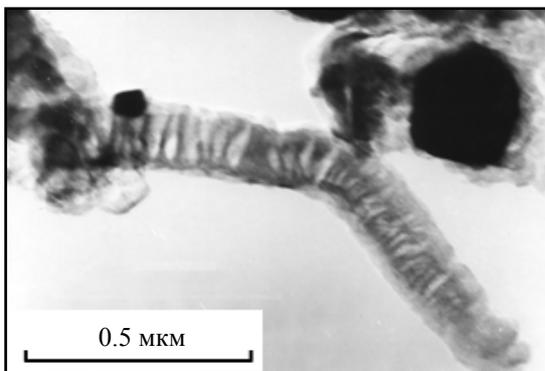


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния образца УНТ, полученного при разложении изопропанола.

Образцы, полученные с использованием изопропанола при  $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 120\text{ ч}$  (рис. 8 *a*) и толуола при  $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 24\text{ ч}$  (рис. 8 *б*), отличаются как микроструктурой, так и поведением при очистке в  $\text{HNO}_3$  в течение  $\tau = 14\text{ ч}$ : первые полностью растворяются, что, возможно, может свидетельствовать об образовании однослойных УНТ, а вторые – нет,

что характерно для многослойных УНТ. Это подтверждается сравнением дифрактограмм наших образцов и дифрактограмм эталонных однослойных и многослойных УНТ. Необходимо обратить внимание, что нанотрубки, синтезированные из изопропанола (рис. 8 *a*), имеют редкую морфологическую разновидность «стопка чашек» [5].



*a*



*б*

Рис. 8. Микроструктуры нанотрубок, полученных с использованием изопропанола (*a*) и толуола (*б*).

Знание диаметра зерна катализатора ( $D_{\text{кат}}$  ~60-100 нм), который мы определили из снимков микроструктуры (рис. 9), позволяет оценить диаметры УНТ ( $D_{\text{УНТ}}$ ) по формуле:  $D_{\text{УНТ}} = 0.8D_{\text{кат}}$  [6] (рис. 10).

Расчет размеров областей когерентного рассеяния, выполненного по формуле Шеррера:

$$L = \frac{51.57K\lambda}{\beta \cos \Theta_{00.2}} \quad (\lambda = 1.54051 \text{ \AA}, K -$$

расстояние на дифрактограмме, соответствующее одному угловому градусу в мм,  $\beta$  – ширина дифракционного отражения на половине его высоты в мм,  $\Theta$  – угол отражения 00.2, приводит к значениям  $L = 8 \div 10\text{ нм}$ .

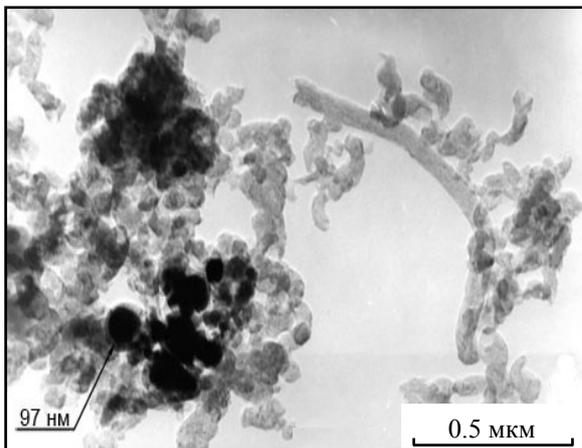


Рис. 9. Микроструктура образца, содержащего катализатор и УНТ (толуол;  $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 24\text{ ч}$ ).

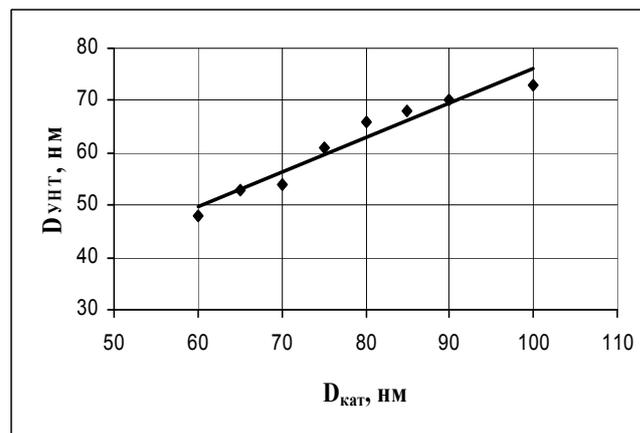


Рис. 10. Зависимость диаметра нанотрубок ( $D_{\text{УНТ}}$ ) от диаметра зерна катализатора ( $D_{\text{кат}}$ ).

На рис. 11 представлены типичные дифрактограммы очищенных образцов УНТ, полученных с использованием толуола при  $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 24\text{ ч}$  (образец 1), при  $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 168\text{ ч}$  (образец 2) и при  $t = 450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10\text{ ч}$  (образец 3).

Пик на дифрактограмме образца 3 при  $2\theta \sim 12^\circ$  свидетельствует о присутствии в нем фуллерена, а симметрия дифракционного отражения 10.1 для образца 1 указывает на его однородность [7], в отличие от образцов 2 и 3, для которых характерна асимметрия этого отражения.

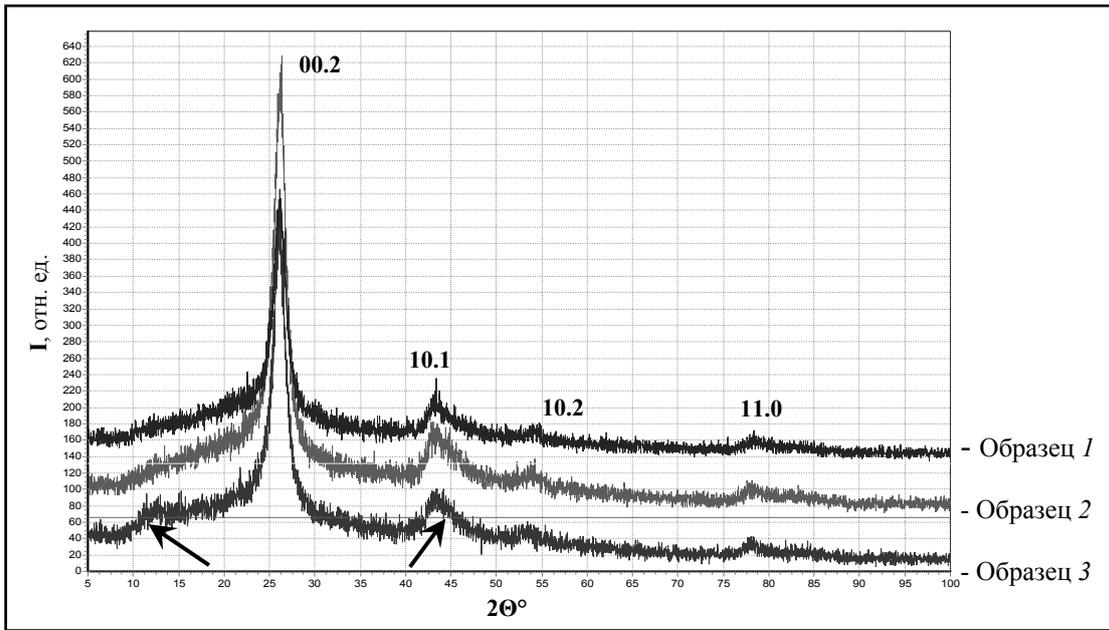


Рис. 11. Дифрактограммы очищенных образцов УНТ 1–3.

По формуле  $g(\%) = \frac{3.4406 - d_{00.2}}{0.0866} (d_{00.2} (\text{Å}))$  и  $d = 3.4406 \text{ Å}$  – соответственно межплоскостное расстояние для отражения 00.2 и «нормального» графита) [8] была рассчитана степень графитизации образцов (рис. 12), которая больше у образца 1 ( $g \sim 60\%$ ), а меньше у образца 3 ( $g \sim 8\%$ ).

Оценка количества слоев в УНТ по формуле:

$$N = \frac{1.66(\pi)^{1/2}}{\beta d_{00.2}} [9]$$

показывает, что их максимальное число в образце 3 ( $N=21$ ), а минимальное – в образце 1 ( $N=8$ ) (рис. 13).

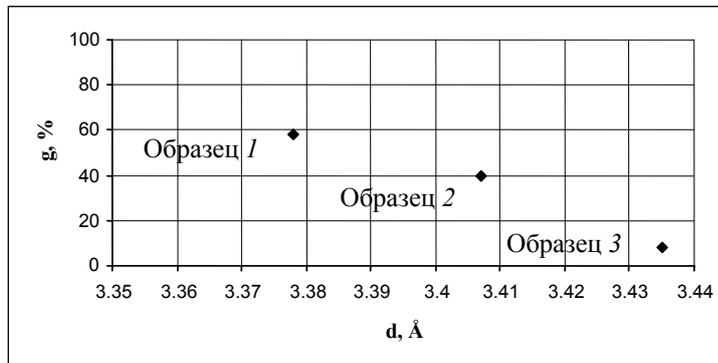


Рис. 12. Степень графитизации очищенных образцов УНТ.

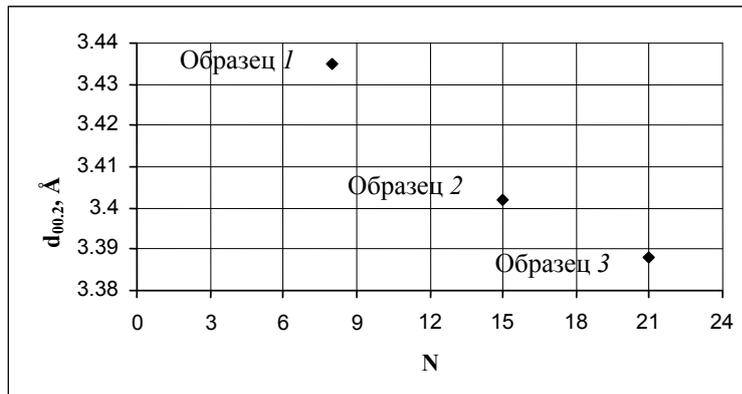


Рис. 13. Количество слоев в полученных многослойных УНТ.

Таким образом, каталитическим пиролизом толуола в автоклаве с участием Ni-катализатора получены многослойные углеродные нанотрубки, для которых определены важные для практического применения параметры, зависящие от условий получения:

диаметр УНТ, степень графитизации и количество слоёв. Каталитическим пиролизом изопропанола получены углеродные нанотрубки, обладающие высокой эффективной поверхностью и редко встречающейся морфологией.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Gamaly, E. G. Mechanism of carbon NT formation in the arc discharge / E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 2083–2089.
2. Catalytic growth of SWNT by laser vaporization / T. Guo [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 243. – P. 49–54.
3. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J. H. Hafner [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 296. – P. 195–202.
4. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst / B. Louis [et al.] // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 102-103. – P. 23–28.
5. Бучаченко, А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / Л. Бучаченко // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.
6. Zhang, X. X. Microstructure and growth of bamboo-shaped carbon nanotubes / X. X. Zhang, Z. Q. Li, G. H. Wen // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 333, № 6. – P. 509–514.
7. Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An X-ray diffraction study / Y. Maniwa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 073105-1–073105-4.
8. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments / M. A. Ermakova [et al.] // *J. Catalysis.* – 2001. – Vol. 201. – P. 183–197.
9. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles / D. Reznik [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 116–124.

## ЭНЕРГОЗАТРАТЫ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ПЕРЕГОНКИ

*М.К. Захаров, профессор*

*кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: mkzakharov@mtu-net.ru*

**П**редложен новый метод расчета затрат теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки. Изучено влияние трудности разделения бинарных смесей на необходимые затраты теплоты при их разделении методами перегонки. Показано, что энергосбережение в процессах ректификации увеличивается при увеличении флегмового числа.

**Ключевые слова:** затраты теплоты, энергосбережение, дистилляция, ректификация, флегма.

Среди существующих методов разделения жидких бинарных смесей (кристаллизация, дистилляция, ректификация, мембранное разделение и др.) процессы перегонки являются одними из самых **энергоемких**. На этот метод разделения идут в тех случаях, когда другие методы оказываются неприемлемыми. Энергоемкость процессов перегонки связана, прежде всего, с большой теплотой парообразования (по сравнению, например, с теплотой плавления) компонентов разделяемой смеси. При этом энергозатраты на разделение смеси зависят от качества получаемых продуктов. Поэтому при разработке энергосберегающих процессов разделения необходимо уметь количественно характеризовать качество разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Оценить качество разделения смеси на индивидуальные компоненты можно различными способами: по выходам каждого компонента и чистоте каждого продукта разделения, на базе энтропийного критерия разделения и т.п. Для бинарных смесей наиболее удобен, по нашему мнению, технологический критерий разделения  $E$ , характеризующий одновременно чистоту и выход. Он представляет собой разность выходов в данный продукт целевого компонента и примеси [1].

При разделении  $L_1$  бинарной смеси низкокипящего компонента (НКК) и высококипящего (ВКК) (с мольной концентрацией НКК в ней  $x_1$ ) на верхний продукт в количестве  $П$  с преимущественным содержанием в нем НКК -  $x_2$ , и нижний продукт в количестве  $L_0$  с незначительным содержанием НКК -  $x_0$  технологический критерий

разделения  $E$  по верхнему продукту может быть рассчитан по формуле [2]:

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (1)$$

Критерий разделения  $E$ , соответственно выражению (1), зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда  $x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$  получено

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_2 - x_0}{4 \cdot x_1(1 - x_1)} \quad (2)$$

и при значении  $x_1 = 0.5$  величина  $E = x_2 - x_0$ , т.е. в этом случае критерий разделения  $E$  численно совпадает с разностью конечных концентраций.

В работах [2, 3] получена формула для расчета минимальных (при работе с минимальным флегмовым числом) затрат теплоты на разделение 1 кмоль исходной бинарной смеси, подчиняющейся закону Рауля:

$$q = Er \left( x_1 + \frac{1 - P}{2P} \right), \quad (3)$$

где  $r$  – удельная теплота парообразования, кДж/кмоль;  $P = (\alpha - 1)/(\alpha + 1)$  – разделяемость смеси, в отличие от относительной летучести компонентов  $\alpha$  ( $1 \leq \alpha < \infty$ ), разделяемость смеси характеризуется величинами от 0 до 1.

Сначала найдем затраты теплоты на процесс выпаривания растворов солей, когда разделяемость смеси  $P = 1$  (что соответствует коэффициенту относительной летучести

растворителя к соли  $\alpha = \infty$ ). В случае выпаривания нелетучих солей ( $x_2 = 1$ ) и полном удалении растворителя ( $x_0 = 0$ ) Критерий разделения  $E = x_2 - x_0 = 1$  (при симметричном разделении, т.е. при  $x_1 = 0.5$ ). В соответствии с формулой (3) получим удельные затраты теплоты при выпаривании:

$$q_B = \frac{r}{2} \quad (4)$$

Дальнейший анализ энергозатрат на разделение бинарных смесей методами перегонки проведен при начальной концентрации НКК в исходной смеси  $x_1 = 0.5$ . В этом случае формула (3) упрощается:

$$q = \frac{Er}{2P} \quad (5)$$

Видно, что удельные минимальные затраты теплоты на процесс ректификации

прямо пропорциональны критерию разделения  $E$  и обратно пропорциональны разделяемости смеси  $P$ . В расчете на единицу разделения удельные минимальные затраты теплоты на ректификацию

$$q_P = \frac{q}{E} = \frac{r}{2P} \quad (6)$$

Из (6) следует, что, чем меньше разделяемость смеси  $P$ , тем больше удельные затраты теплоты на единицу разделения при ректификации. На рис. 1 представлена зависимость относительных (по сравнению с выпариванием) затрат теплоты на ректификацию от разделяемости смеси  $P$  (кривая 1).

Увеличение затрат теплоты на ректификацию при уменьшении разделяемости смеси связано, естественно, с увеличением минимального (и рабочего) флегмового числа и соответствующим ростом потока флегмы, которую необходимо испарять в кубе колонны.

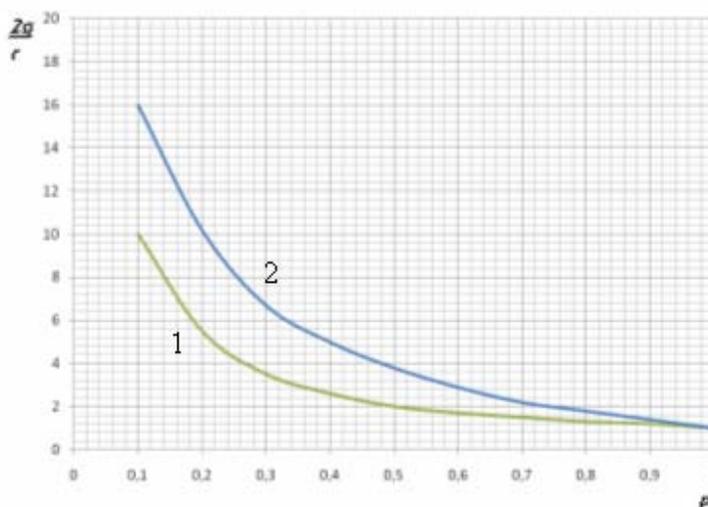


Рис. 1. Затраты теплоты на разделение методами ректификации (кривая 1) и непрерывной дистилляции (кривая 2).

Зависимость минимального флегмового числа от разделяемости смеси  $P$  можно установить для идеальных бинарных смесей с помощью уравнения равновесия [1]:

$$y^p = \frac{\alpha x}{\alpha x + 1 - x} \quad \text{или} \quad (7)$$

$$y^p = \frac{(1+P)x}{1-P+2Px}$$

и выражения для минимального флегмового числа [1]:

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}$$

При  $x_1 = 0.5$  уравнение (7) упрощается:

$$y_1^p = \frac{(1+P) \cdot 0.5}{1-P+P} = \frac{1+P}{2}$$

Тогда

$$R_{\min} = \frac{x_2 - (1+P)/2}{(1+P)/2 - 0.5} = \frac{2x_2 - 1 - P}{P} \quad (8)$$

Величина  $R_{\min}$  зависит и от концентрации  $x_2$ . Кроме того, область работы формулы (8) ограничена, естественно, положительными значениями минимального флегмового числа. При этом должно соблюдаться неравенство  $x_2 > (P+1)/2$ . Зависимость  $R_{\min}$  от разделяемости смеси при  $x_2 = 0.98$  представлена на рис. 2.

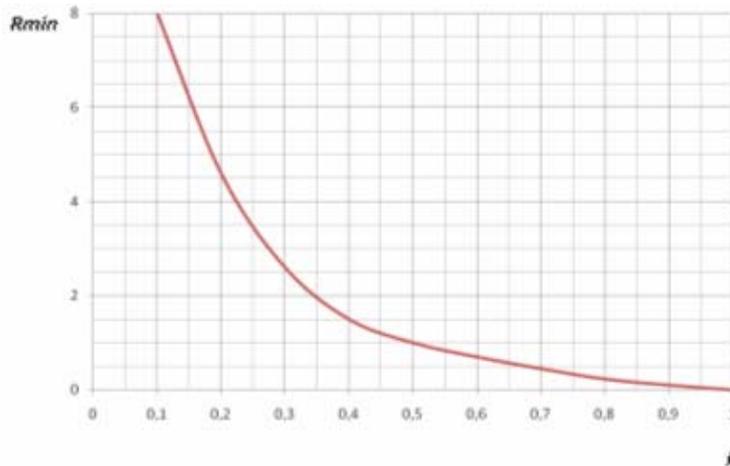


Рис. 2. Зависимость минимального флегмового числа от разделяемости смеси.

При непрерывной **дистилляции** бинарной смеси состав получаемого пара ( $y_0$ ) равен составу отделяемой жидкости ( $x_0$ ). В случае идеальной смеси справедливы выражения (7):

$$y_0 = \frac{\alpha x_0}{\alpha x_0 + 1 - x_0} \text{ или} \quad (9)$$

$$y_0 = \frac{(1+P)x_0}{1-P+2Px_0}$$

Наибольший критерий разделения достигается при симметричном разделении ( $x_1 - x_0 = y_0 - x_1$ ) исходной смеси с концентрацией  $x_1 = 0.5$  кмоль НКК/кмоль смеси (рис. 3).

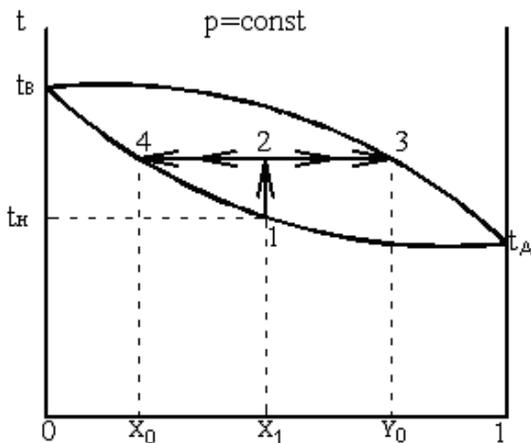


Рис. 3. Изображение процесса непрерывной дистилляции в диаграмме  $t - x, y$ .

1-2 – испарение исходной смеси; 2-3,4 – сепарация пара от жидкости.

Тогда из условия симметричного разделения  $2x_1 = y_0 + x_0$  и при  $x_1 = 0.5$  имеем  $x_0 = 1 - y_0$ . С учетом этого равенства уравнение (9) приобретает вид:

$$y_0 = \frac{(1+P)(1-y_0)}{1-P+2P(1-y_0)} \quad (10)$$

Решение уравнения (10) имеет вид:

$$y_0 = \frac{P+1-\sqrt{1-P^2}}{2P} \quad (11)$$

Критерий разделения  $E$  в этом случае:

$$E = y_0 - x_0 = y_x - (1 - y_0) = 2y_0 - 1.$$

С учетом полученного выражения (11) для  $y_0$ :

$$E = \frac{P+1-\sqrt{1-P^2}}{P} - 1 = \frac{1-\sqrt{1-P^2}}{P} \quad (12)$$

При симметричном разделении условию  $x_1 - x_0 = y_0 - x_1$  в соответствии с материальным балансом следует равенство количеств получаемого пара и оставшейся жидкости. То есть необходимо испарить 0.5 кмоль исходной смеси и, соответственно, затратить теплоту, равную половине скрытой теплоты парообразования.

При этом значение критерия разделения определяется по формуле (12), причем при дистилляции величина  $E$  существенно меньше единицы. Затраты теплоты на полное разделение (на единицу разделения) методом непрерывной дистилляции составят:

$$q_d = \frac{r}{2E} = \frac{r}{2} \frac{P}{1-\sqrt{1-P^2}} \quad (13)$$

Зависимость относительных (по сравнению с выпариванием) затрат теплоты на дистилляцию от разделяемости  $P$  представлена кривой 2 на рис. 1. Видно, что затраты на разделение методом ректификации всегда меньше, нежели при дистилляции.

Следует отметить, что определяемые по (13) затраты теплоты на разделение методом

дистилляции являются минимальными, так как в выбранном варианте (при  $x_1=0.5$ ) критерий разделения близок к максимальному.

Энергосбережение при ректификации по сравнению с дистилляцией найдено как разность в затратах, определяемых выражениями (13) и (6):

$$\Delta q_{\text{Э}} = q_{\text{д}} - q_{\text{р}} = \frac{r}{2} \frac{P}{1 - \sqrt{1 - P^2}} - \frac{r}{2P} = \frac{r}{2} \left( \frac{P}{1 - \sqrt{1 - P^2}} - \frac{1}{P} \right) = \frac{r}{2} \frac{P^2 - 1 + \sqrt{1 - P^2}}{P(1 - \sqrt{1 - P^2})}$$

Окончательно:

$$\Delta q_{\text{Э}} = \frac{r \sqrt{1 - P^2} - (1 - P^2)}{2 P(1 - \sqrt{1 - P^2})} \quad (14)$$

Относительное энергосбережение при ректификации ( $2\Delta q_{\text{Э}}/r$ ) увеличивается с уменьшением разделяемости смеси  $P$  (рис. 4).

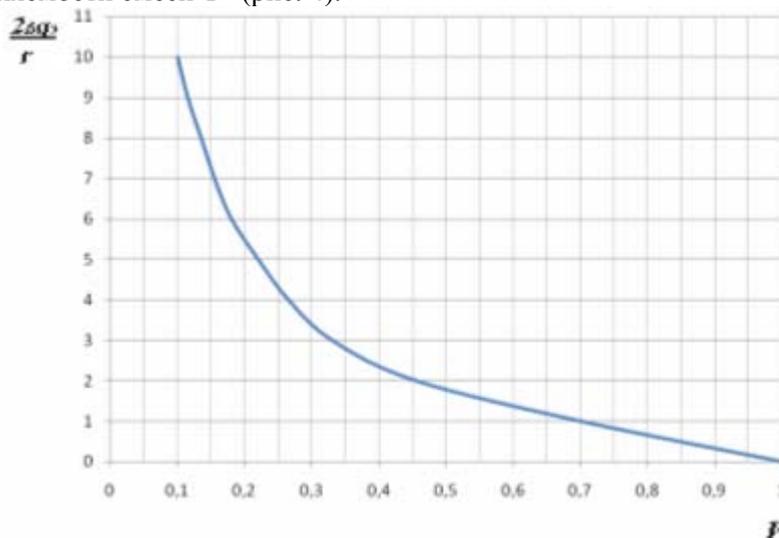


Рис. 4. Зависимость энергосбережения при ректификации от разделяемости смеси.

Сопоставление кривых на рис. 2 и 4 показывает, что большее энергосбережение имеет место при больших флегмовых числах (минимальном и рабочем – тоже).

В заключение еще раз подчеркнем, что затраты теплоты на разделение методом ректификации пропорциональны флегмовому числу. Последнее при заданном критерии разделения  $E$  зависит от трудности разделения смеси, обусловленной природой взаимодействия ее компонентов. Вместе с тем при повышении флегмового числа

увеличивается энергосбережение, связанное с многократной «работой» пара на тарелках (он конденсируется и производит пар нового состава). Большому флегмовому числу соответствует больший поток жидкости по колонне. Поднимающийся пар испаряет больше жидкости - этим и объясняется большее энергосбережение. Этот вывод согласуется с теоретическим анализом энергосбережения при рассмотрении тепло - массообмена на тарелках с различным соотношением потоков жидкости и пара [3].

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: В 2 кн. Кн. 2 / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов и др.; Под ред. В. Г. Айнштейна. – М. : Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. – 872 с. ISBN 5-98704-090-6.
2. Захаров, М. К. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки / М. К. Захаров, Н. В. Ряднинская // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. I, № 2. – С. 62–66.
3. Захаров, М. К. Энергосбережение при ректификации идеальных бинарных смесей / М. К. Захаров, А. С. Козлова // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. II, № 6. – С. 56– 62.

## ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛООВОГО НАСОСА

Г.А Носов, профессор, М.Е. Уваров, ассистент,

В.М. Мясоеденков, доцент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: uvamikhail@yandex.ru

**В**ыполнен анализ эффективности использования теплового насоса с замкнутым циклом по рабочему телу в процессе перекристаллизации веществ из растворов. Показано, что применение теплового насоса позволяет снизить энергетические затраты на проведение данного процесса.

**Ключевые слова:** очистка веществ, перекристаллизация, тепловые насосы, энергетические затраты.

Процесс перекристаллизации веществ из растворов широко применяют в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности для разделения и очистки веществ от примесей. При этом используется целый ряд технологических схем проведения данного процесса, выбор которых зависит от состава исходного вещества, физико-химических свойств растворителя, требований к конечным продуктам разделения и других факторов [1–3]. Техничко-экономические показатели данного процесса существенно зависят от энергетических затрат на его проведение.

В данной работе нами рассмотрен процесс однократной перекристаллизации с использованием низкоплавких растворителей. Такой процесс состоит из двух последовательных стадий: растворения и кристаллизации.

Как известно [1, 3], при растворении большинства веществ имеет место по-

лошение теплоты, связанное с разрушением кристаллической решётки, а при кристаллизации обычно наблюдается выделение скрытой теплоты фазового превращения. Поэтому на стадии растворения обычно производится нагрев получаемого исходного раствора, а на стадии кристаллизации – его охлаждение. При этом температура раствора на стадии растворения выше температуры фракционирования на стадии кристаллизации. Для снижения энергетических затрат при проведении рассматриваемого процесса нами предлагается использовать тепловой насос, который позволяет утилизировать теплоту, выделяющуюся на стадии кристаллизации, для нагрева исходного раствора на стадии растворения.

Принципиальная схема установки для проведения однократной перекристаллизации веществ из растворов с использованием теплового насоса представлена на рис. 1.

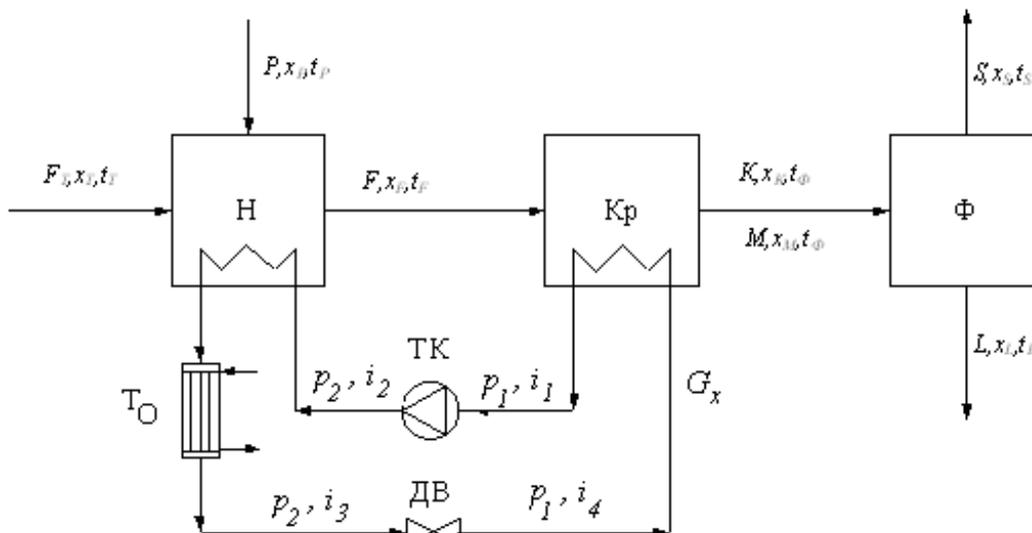


Рис. 1. Принципиальная схема однократной перекристаллизации с использованием теплового насоса.

Процесс осуществляется следующим образом. Исходное вещество  $F_T$  в твёрдом состоянии с концентрацией основного компонента  $x_T$  при температуре  $t_T$ , поступает на стадию растворения Н, куда подаётся растворитель  $P$  с концентрацией  $x_P$  при температуре  $t_P$ . В результате растворения получается раствор  $F$  с концентрацией  $x_F$ , который при температуре  $t_F$  передаётся на стадию кристаллизации Кр. При охлаждении раствора на стадии Кр до температуры  $t_\phi$  ниже точки его насыщения происходит процесс кристаллизации. При этом образуется суспензия, состоящая из кристаллической фазы  $K$  и маточника  $M$  состава  $x_M$ . Полученная суспензия далее направляется на стадию сепарации Ф, где производится отделение кристаллической фазы  $S$  от маточника  $L$ . Сепарация Ф может осуществляться с помощью фильтров или фильтрующих центрифуг.

Заметим, что полностью отделить кристаллы от маточной жидкости на стадии сепарации обычно не удаётся из-за действия адсорбционных и капиллярных сил [3]. Поэтому потоки  $K$  и  $S$ , а также потоки  $M$  и  $L$  могут

несколько отличаться друг от друга.

Количество тепла  $Q_H$ , подводимого на стадии растворения Н, и количество тепла  $Q_O$ , отводимого на стадии кристаллизации Кр, зависят от производительности установки по исходному продукту  $F_T$ , расходу растворителя  $P$ , температур  $t_F$ ,  $t_P$ ,  $t_T$ ,  $t_\phi$ , теплоты фазовых превращений, теплоёмкости очищаемого вещества и растворителя.

Для того, чтобы выделяющуюся на стадии кристаллизации теплоту  $Q_O$  можно было использовать при проведении стадии растворения, необходимо преобразование тепловой энергии потоков  $Q_H$ ,  $Q_O$ . Это, как известно [4], возможно при использовании тепловых насосов.

В схеме, показанной на рис. 1, для преобразования тепловой энергии (изменения температурных потенциалов) потоков  $Q_H$ ,  $Q_O$  используется тепловой насос закрытого типа, в контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель (рабочее тело)  $G_X$ . Изображение цикла работы такого теплового насоса на диаграмме состояния теплоносителя  $i-p$  показано на рис. 2.

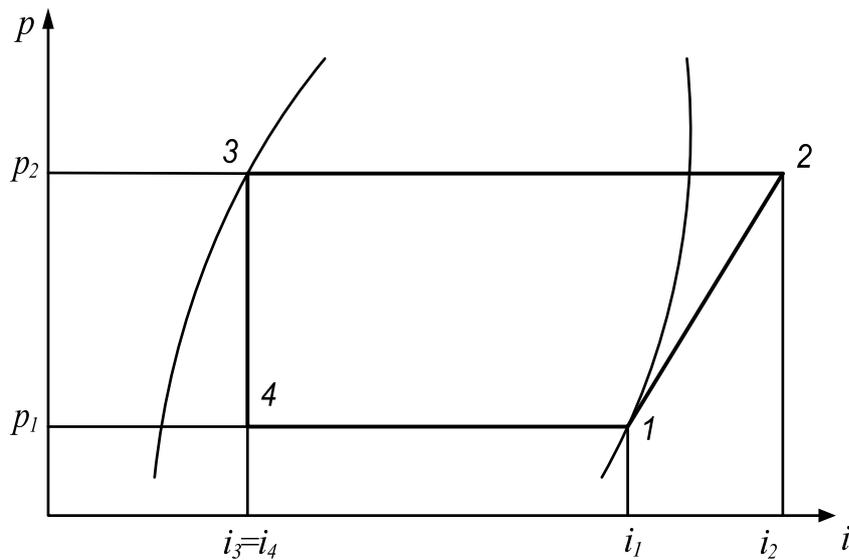


Рис. 2. Изображение цикла работы теплового насоса на диаграмме состояния промежуточного теплоносителя.

Теплоноситель  $G_X$  с энтальпией  $i_4$  при температуре  $t_{X1}$  и давлении  $p_1$  в парожидкостном состоянии поступает на стадию кристаллизации, где в результате теплообмена с кристаллизующимся раствором происходит испарение теплоносителя, и его энтальпия достигает значения  $i_1$ . При этом раствор  $F$  охлаждается до заданной температуры  $t_\phi$ .

На выходе из кристаллизатора насыщенные пары теплоносителя  $G_X$  подаются в

компрессор ТК, где сжимаются от давления  $p_1$  до давления  $p_2$ . При этом температура пара теплоносителя повышается от  $t_1$  до  $t_2$ , а его теплосодержание изменяется от  $i_1$  до  $i_2$ . После сжатия теплоноситель  $G_X$  поступает на стадию растворения Н, где в результате его охлаждения и полной конденсации выделяется теплота  $Q_H$ , необходимая для проведения процесса растворения вещества  $F_T$  в растворителе  $P$ . Сконденсированный теплоноситель с параметрами точки 3

проходит дроссельный клапан ДВ. При этом его давление изменяется от  $p_2$  до  $p_1$ . Полученная парогазовая смесь теплоносителя снова направляется на стадию кристаллизации.

Следует отметить, что тепловые потоки  $Q_H$  и  $Q_O$  по своей величине могут численно не совпадать. Это зависит от технологических параметров исходных потоков  $F_T$  и  $P$ , их теплофизических свойств и режимов стадий растворения и кристаллизации. Поэтому для компенсации разности потоков  $Q_H$  и  $Q_O$  в контуре циркуляции теплоносителя  $G_X$  после стадии растворения следует установить теплообменник Т. Если  $Q_O > Q_H$ , то теплоноситель  $G_X$  после стадии растворения следует дополнительно охладить, как это показано на рис. 1. Если же  $Q_O < Q_H$ , то теплоноситель перед его подачей на стадию растворения следует подогреть.

Для расчёта рассматриваемого процесса разделения необходимо располагать значениями всех материальных и тепловых потоков. Эти потоки могут быть установлены с использованием уравнений материального и теплового балансов основных стадий разделения [3].

Материальный баланс стадии растворения описывается уравнениями:

$$F = P + F_T, \quad (1)$$

$$Fx_F = Px_P + F_Tx_T, \quad (2)$$

где  $x_F$ ,  $x_P$ ,  $x_T$  – содержание (массовая концентрация) растворённого вещества в получаемом растворе  $F$ , в используемом растворителе  $P$  и в исходном твёрдом веществе  $F_T$ .

При этом концентрация полученного раствора  $x_F$  будет равна

$$x_F = \frac{F_T x_T + P x_P}{F_P + P} \quad (3)$$

Тепловой баланс стадии растворения, соответственно, описывается уравнением

$$F_T c_T t_T + P c_P t_P + Q_H = F c_F t_F + F_T r_P, \quad (4)$$

где  $r_P$  – скрытая теплота растворения исходного вещества  $F_T$ ;  $c_T$ ,  $c_P$ ,  $c_F$  – теплоёмкость твёрдого вещества  $F_T$ , растворителя  $P$  и получаемого раствора  $F$ .

Из уравнения (4) можно определить количество тепла, подводимого рабочим телом на стадии растворения  $H$ ,

$$Q_H = F_T(r_P - c_T t_T) + F c_F t_F - P c_P t_P \quad (5)$$

Зная тепловой поток  $Q_H$ , можно определить расход теплоносителя, циркулирующего в контуре теплового насоса,

$$G_X = \frac{Q_H}{i_2 - i_3} \quad (6)$$

При этом теоретическая мощность турбокомпрессора, необходимая для проведения рассматриваемого процесса, равна

$$N_T = G_X(i_2 - i_1) \quad (7)$$

Действительная же мощность компрессора составляет

$$N_D = \frac{G_X(i_2 - i_1)}{\eta_{ad} \eta_m}, \quad (8)$$

где  $\eta_{ad}$  и  $\eta_m$  – адиабатический и механический коэффициенты полезного действия компрессора.

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации. Уравнения материального баланса для этой стадии имеют вид:

$$F = K + M; \quad (9)$$

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M, \quad (10)$$

где  $x_K$ ,  $x_M$  – массовая концентрация растворённого вещества в кристаллической фазе и маточнике.

При совместном решении уравнений (9) и (10) получается следующее выражение для расчёта выхода кристаллической фазы:

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{K}{K + M} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M} \quad (11)$$

При теоретическом анализе рассматриваемого процесса разделения нами с целью упрощения было принято, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз, а на стадии сепарации суспензии происходит полное отделение кристаллической фазы от маточника. При таком допущении в случае перекристаллизации веществ, не образующих твёрдые растворы с растворителем и не образующих кристаллогидраты, концентрация получаемой кристаллической фазы  $x_K = 1$ . Величина же равновесной концентрации жидкой фазы (маточника)  $x_M$  является однозначной функцией температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_\phi$ , то есть:

$$x_M = f(t_\phi) \quad (12)$$

Если величина  $t_\phi$  известна, то по диаграмме равновесия фаз можно определить значение концентрации  $x_M$ . Соотношение между потоком исходного раствора  $F$  и потоками  $K$  и  $M$ , отводимыми из кристаллизатора, является важным технологическим параметром любого процесса кристаллизации. Заметим, что при промышленной кристаллизации массовая доля кристаллов в получаемой суспензии (выход кристаллической фазы)  $\varphi_K$  обычно находится в диапазоне от 0.2 до 0.5 [1].

Тепловой баланс стадии кристаллизации описывается уравнением

$Fc_F t_F + Kr_{KP} = Kc_K t_\phi + Mc_M t_\phi + Q_O$ , (13)  
 где  $r_{KP}$  – скрытая теплота кристаллизации очищенного вещества;  $c_M, c_K$  – теплоёмкость маточника и образующейся кристаллической фазы.

Используя уравнение (13), можно определить количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации

$$Q_O = K(r_{KP} - c_K t_\phi) - Mc_M t_\phi + Fc_F t_F$$
 (14)

Для оценки эффективности процесса перекристаллизации веществ из раствора с применением теплового насоса, кроме выходов продуктов разделения и удельных затрат энергии на осуществление процесса, нами были использованы ещё два параметра: коэффициент извлечения растворённого вещества с кристаллической фазой  $\eta_{из}$  и коэффициент преобразования энергии в рассматриваемом процессе  $\varepsilon_H$ .

Величину коэффициента извлечения определяем, используя выражение

$$\eta_{из} = \frac{Kx_K}{Fx_F} = \varphi_K \frac{x_K}{x_F}$$
 (15)

Коэффициент преобразования энергии  $\varepsilon_H$  представляет собой отношение количества подводимой энергии, необходимой для проведения процесса нагрева раствора  $Q_H$ , к затратам энергии в компрессоре  $N_D$  установки с тепловым насосом [4]

$$\varepsilon_H = \frac{Q_H}{N_D}$$
 (16)

Используя полученные теоретические зависимости, нами был произведён анализ влияния различных факторов на процесс перекристаллизации неорганических солей (нитрата калия и карбамида) из водных растворов с использованием теплового насоса закрытого типа. В качестве рабочего тела теплового насоса был выбран фреон-12 [5]. Температура конденсации фреона в конденсаторе теплового насоса принималась равной на  $5^\circ\text{C}$  выше температуры раствора  $t_F$  на выходе из аппарата растворения, а температура фреона в испарителе теплового насоса принимали на  $5^\circ\text{C}$  ниже температуры охлаждения суспензии  $t_\phi$  в кристаллизаторе.

Первоначально было исследовано влияние на процесс перекристаллизации основных параметров стадий растворения и кристаллизации. При увеличении расхода растворителя  $P$  на стадии Н происходит закономерное понижение концентрации раствора  $x_F$ , подаваемого на стадию кристаллизации Кр, что при постоянной температуре фракционирования  $t_\phi$  приводит к снижению выхода кристаллической фазы  $\varphi_K$  и коэффициента извлечения целевых компонентов из растворов  $\eta_{из}$ . Понижение температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_\phi$  при постоянных значениях  $x_F$ , наоборот, приводит к увеличению  $\varphi_K$  и росту коэффициента извлечения  $\eta_{из}$ .

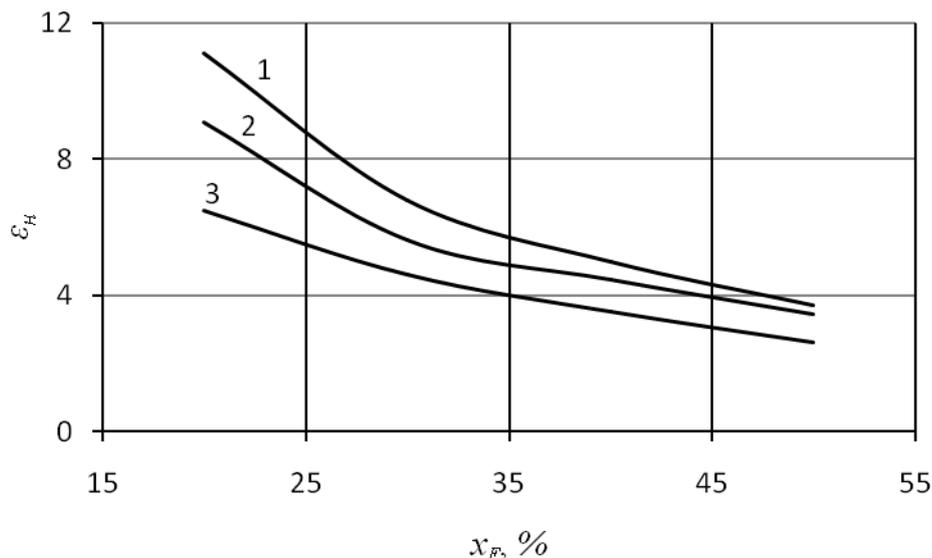


Рис. 3. Зависимость коэффициента преобразования энергии от концентрации исходного раствора (система  $\text{KNO}_3$ -вода,  $t_\phi = 0^\circ\text{C}$ ): 1-  $\Delta t_F = 0^\circ\text{C}$ , 2-  $\Delta t_F = 5^\circ\text{C}$ , 3-  $\Delta t_F = 15^\circ\text{C}$ .

Проведённые расчёты показали, что изменение концентрации раствора  $x_F$ , его перегрев  $\Delta t_F$  и температура охлаждения  $t_\phi$  оказывают существенное влияние на энер-

гетические показатели рассматриваемого процесса перекристаллизации. При увеличении концентрации  $x_F$  возрастают удельные затраты тепла  $Q_H$  на стадии растворения, что

приводит к росту мощности компрессора теплового насоса  $N_D$  и расхода теплоносителя  $G_X$ . При этом с повышением  $x_F$  наблюдается снижение коэффициента преобразования энергии  $\varepsilon_H$  (рис. 3).

Определённое влияние на ход процесса разделения и его энергетические показатели оказывает перегрев раствора  $F$ , подаваемого на стадию кристаллизации, относительно его точки насыщения

$$\Delta t_F = t_F - t_H, \quad (17)$$

где  $t_H$  – температура насыщения (ликвидуса) раствора состава  $x_F$ .

Повышение  $\Delta t_F$  при прочих равных условиях приводит к росту затрат тепловой энергии на стадии растворения, а также к увеличению количества отводимого тепла на стадии кристаллизации. При этом, соответственно, возрастает мощность компрессора  $N_D$  и снижается коэффициент преобразования энергии (рис. 3). Поэтому процесс перекристаллизации следует проводить при

минимально возможных значениях  $\Delta t_F$ .

Довольно сильное влияние на энергетические показатели процесса перекристаллизации с использованием теплового насоса оказывает температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_\phi$ . С её повышением снижается количество отводимого тепла на стадии кристаллизации  $Q_O$  и возрастает коэффициент трансформации тепла  $\varepsilon_H$  (рис. 4). Однако при этом не следует забывать, что с ростом  $t_\phi$  снижается выход очищенного кристаллического продукта.

Проведённые исследования показали, что при использовании теплового насоса для осуществления процесса перекристаллизации можно существенно снизить энергетические затраты на его проведение. При этом оптимальные технологические параметры, очевидно, могут быть установлены на основании технико-экономического анализа данного процесса.

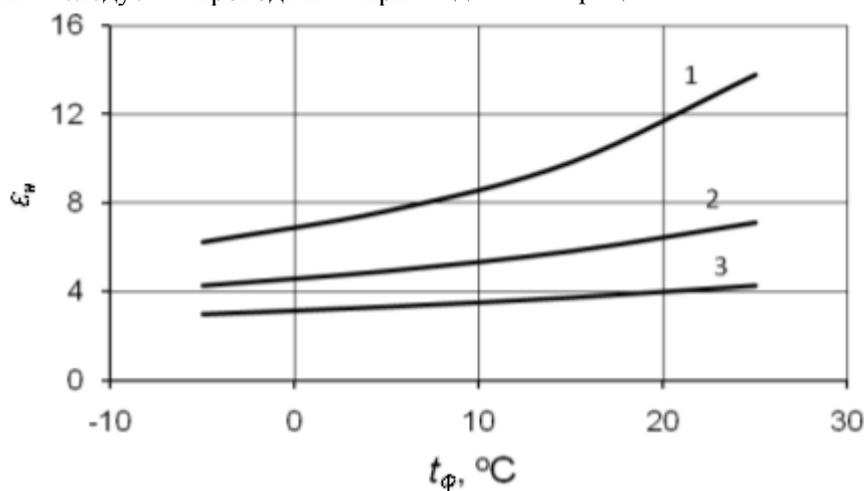


Рис. 4. Зависимость коэффициента преобразования энергии от температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации (система карбамид-вода,  $\Delta t_F = 5^\circ\text{C}$ ): 1-  $x_F = 50\%$ ; 2-  $x_F = 60\%$ ; 3-  $x_F = 70\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М. : Химия, 1968. – 304 с.
2. Циклы однократной кристаллизации / Г.И. Горштейн // Труды ИРЕА. – 1951. – Вып. 20. – С. 64-77.
3. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
4. Янтовский, Е.И. Промышленные тепловые насосы / Е.И. Янтовский, Л.А. Левин. – М. : Энергоавтомиздат, 1989. – 128 с.
5. Томановская, В.Ф. Фреоны. Свойства и применение / В.Ф. Томановская, Б.Е. Коллотова. – Л. : Химия, 1970. – 200 с.

## ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ РОТАЦИОННОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ МАТЕРИАЛА

А.А. Смирных, доцент

кафедра Процессов и аппаратов химических и пищевых производств  
ГОУ ВПО Воронежская государственная технологическая академия  
e-mail: aas\_07@mail.ru

**С** целью исследования явлений, протекающих на начальном этапе процесса предложена оригинальная конструктивная доработка измерительной ячейки ротационного вискозиметра. Расширена область возможного применения модернизированного вискозиметрического устройства.

**Ключевые слова:** ротационный вискозиметр, измерительная ячейка, начальный период процесса.

Работа ротационного вискозиметрического оборудования иногда требует некоторых особенностей при проведении исследований. Например, это связано с тем, что совмещение различных компонентов в системе или добавление в нее веществ может сопровождаться явлениями (реакциями), которые именно важны для начального периода процесса [1, 2].

Нами была поставлена техническая задача при работе на приборе – повышение точности измерения величины вязкости материала и экспрессность получения результатов технологического воздействия на его реологические свойства, возможность измерения величины вязкости материала в потоке, расширение возможностей применения устройства.

С целью решения поставленной технической задачи было предложено в ротационном устройстве для измерения вязкости материала в наружном измерительном цилиндре выполнить отверстия в стенках и днище, объединить их между собой концентрическими металлическими трубочками посредством дугообразного двухпозиционного металлического капилляра, гибкого соединительного шланга и штуцера с объемным насосом (рис. 1, 2, 3), при этом наружный измерительный цилиндр снабжен термостатирующей ячейкой. На рис. 1 представлен общий вид ротационного устройства для измерения вязкости материала, на рис. 2 – разрез А-А ротационного устройства для измерения вязкости материала, а на рис. 3 – вид снизу ротационного устройства для измерения вязкости материала.

Представленное ротационное устройство для измерения вязкости материала работает

следующим образом: на приводной вал 7 ротационного вискозиметра устанавливают последовательно внутренний измерительный цилиндр 6, на основании 4 закрепляют наружный измерительный цилиндр 5, подсоединяют гибкий соединительный шланг 12, идущий от штуцера 13 на корпусе термостатирующей ячейки 14 к дугообразному двухпозиционному металлическому капилляру 11 и фиксируют термостатирующую ячейку 14 на наружном измерительном цилиндре 5.

При установленной и термостатированной измерительной системе в зазор коаксиальной цилиндрической системы через отверстия во внешнем цилиндре подают исследуемое вещество, включают электродвигатель 8, в процессе проведения измерения можно вводить дополнительный компонент в объем исследуемого вещества через отверстия в стенках и днище внешнего цилиндра измерительной системы. Вследствие тормозящего эффекта исследуемого вещества, внутренний цилиндр поворачивается на определенный угол относительно своей оси вращения, величина угла поворота фиксируется датчиком угла поворота измерительного цилиндра 9, сигнал от которого передается на блок индикации (не показан). После окончания измерений вязкости материала, его удаляют из измерительной системы через отверстия в стенках и днище внешнего измерительного цилиндра 5, через которые затем в зазор между коаксиальными цилиндрами подается промывная жидкость для удаления остатков исследуемого вещества и воздух для удаления остатков промывочной жидкости.

Предлагаемая конструкция устройства для измерения вязкости материала позволяет

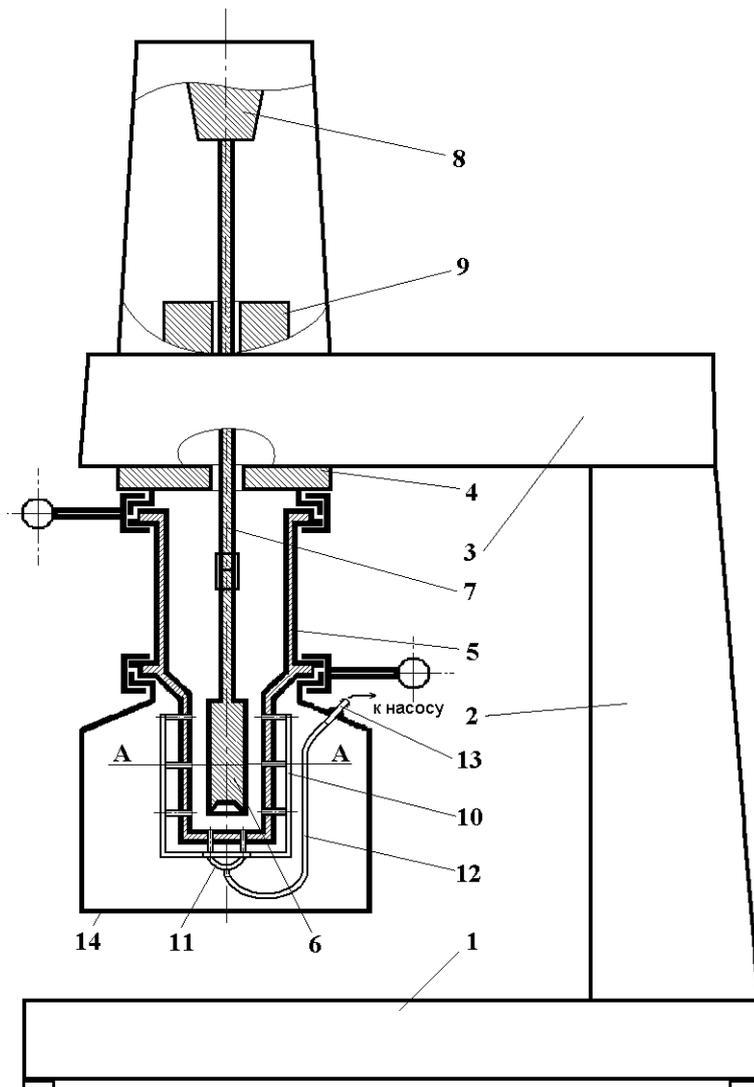


Рис. 1. Общий вид устройства для измерения вязкости материала.

1 – плита, 2 – стойка с установленной на ней панелью 3, 4 – основание, 5 – наружный измерительный цилиндр, 6 – внутренний измерительный цилиндр, 7 – приводной вал, 8 – электродвигатель, 9 – датчик угла поворота, 10 – концентрические металлические трубочки, 11 – дугообразный двухпозиционный металлический капилляр, 12 – гибкий соединительный шланг, 13 – штуцер, 14 – термостатирующая ячейка

подавать испытуемый материал в процессе исследования многопозиционно непосредственно в зазор коаксиальных цилиндров измерительной системы через концентрические металлические трубочки, установленные на наружном измерительном цилиндре и/или изменять состав материала. Удаление, промывка и другие подготовительные операции могут осуществляться без демонтажа коаксиальной цилиндрической измерительной системы ротационного вискозиметра.

Устройство для измерения вязкости материала работает без механического демонтажа измерительной коаксиальной цилиндрической системы ротационного вискозиметра при проведении подготовительных операций, т.е. подготовительные операции промывки, просушки измерительной коаксиальной ци-

линдрической системы возможно проводить через концентрические металлические трубочки установленные в стенках и днище наружного измерительного цилиндра 5. Исследуемый образец вещества подается объемным насосом внутрь системы, термостатируется, через распределитель и систему капилляров можно вводить дополнительные вещества непосредственно в объем исследуемого материала с помощью дискретной объемной подачи, чем достигается изменение рецептурно-технологического состава исследуемого вещества при данных технико-технологических условиях. В предлагаемом устройстве для измерения вязкости материала исключаются погрешности, обусловленные наличием возможных остаточных напряжений и неоднородностью структуры исследуемого

материала, находящегося в измерительной системе, которые могут иметь место из-за ввода внутреннего измерительного цилиндра в исследуемое вещество при монтаже наружного измерительного цилиндра на основание.

Предложенное устройство для измерения вязкости материала позволяет повысить точность измерения величины вязкости материала и экспрессность получения результатов технологического воздействия на его реологические свойства, возможность осуществ-

ления измерения величины вязкости материала в потоке, при постоянном термостатировании измерительной системы и осуществлять подачу исследуемого вещества, дополнительных ингредиентов без ее демонтажа, причем подготовительные операции, включающие в себя загрузку и выгрузку исследуемого вещества, промывку и просушку измерительной системы, могут осуществляться также без демонтажа и разбора измерительной системы ротационного вискозиметра.

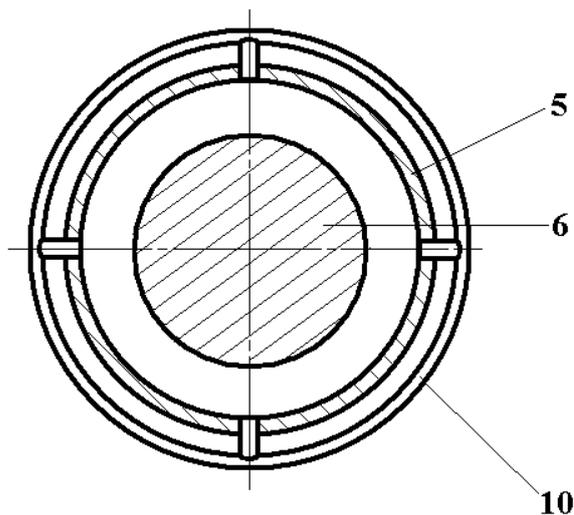


Рис. 2. разрез А-А ротационного устройства для измерения вязкости материала  
5 – наружный измерительный цилиндр, 6 – внутренний измерительный цилиндр, 10 – концентрические металлические трубочки, 11 – дугообразный двухпозиционный металлический капилляр.

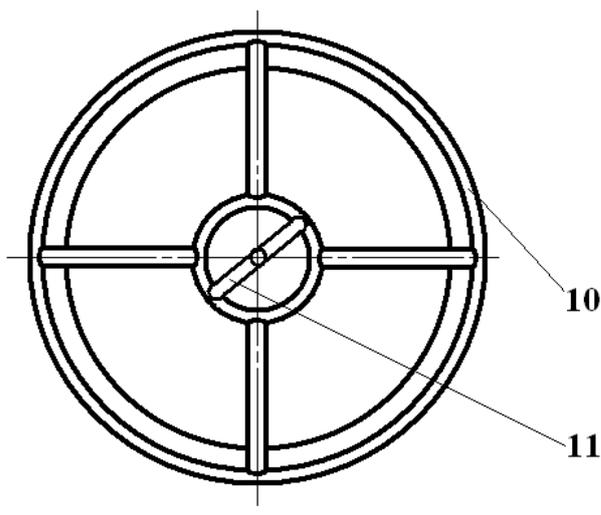


Рис. 3. вид снизу ротационного устройства для измерения вязкости материала

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Реометрия пищевого сырья и продуктов : справочник / под. ред. Ю. А. Мачихина. – М. : Агропромиздат, 1990. – 271 с.
2. Пат. 2324919 Российская Федерация, С1 Устройство для измерения вязкости материала / Смирных А.А., Серегин Д.Н., Шутилин Ю.Ф. и др.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Воронежская государственная технологическая академия. – №2006142198/28, заявл. 29.11.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. №14.

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ВИСКОЗИМЕТРА ГЕППЛЕРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ

А.А. Смирных, доцент

кафедра Процессов и аппаратов химических и пищевых производств  
ГОУ ВПО Воронежская государственная технологическая академия  
e-mail: aas\_07@mail.ru

**П**осредством дополнения оригинальными конструктивными элементами расширен интервал возможного применения вискозиметра Гепплера (тип ВН-2) для исследования сред, обладающих с относительно малой светопрозрачностью или высокой вязкостью. Усовершенствованная конструкция прибора позволяет повысить точность получаемых результатов измерений.

**Ключевые слова:** вискозиметр Гепплера (тип ВН-2), среды, обладающие относительно малой светопрозрачностью, высоковязкие среды.

Применение вискозиметра Гепплера (тип ВН-2) в случаях, когда исследуемая среда обладает относительно малой светопрозрачностью, затруднительно по причине плохой визуальной видимости перемещения измерительного шарика (рис. 1), а также если изучаемое вещество обладает относительно высокой вязкостью, могут возникать затруднения, обусловленные личностным фактором, на которые влияет продолжительность концентрации внимания человека в процессе измерений [1, 2]. В целом, эти особенности использования вискозиметра Гепплера (тип ВН-2) приводят к снижению качества получаемых экспериментальных результатов.

С целью улучшения конструкции и оптимизации работы вискозиметра Гепплера (тип ВН-2), а именно, для повышения точности измерений интервала времени прохождения шариком в исследуемом материале заданного расстояния и автоматизации процесса измерения времени была предложена, спроектирована и установлена на прибор электромагнитная измерительно-контролирующая схема, состоящая из двух индуктивных датчиков и измерительного блока (рис. 2). Дополненная конструкция прибора позволяет использовать его как при исследовании жидкостей с относительно хорошей светопрозрачностью, так и жидкостей, обладающих относительно высокой оптической плотностью, а также изучать среды с достаточно большой величиной вязкости, т.е. когда время прохождения шариком заданного контрольного расстояния относительно велико.

Прибор проводит измерения интервалов времени с точностью до 0.1 с, результат отображается на табло в цифровом виде и

сохраняется в течение длительного времени (до принудительного сброса).

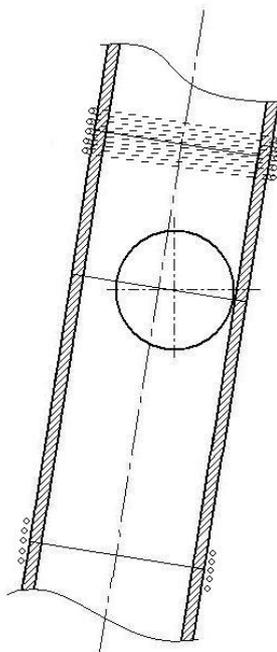


Рис. 1. Схема прибора.

Прибор состоит из двух блоков: датчика (две электромагнитных катушки – датчик индуктивного типа) и блока измерения (рис. 2). Датчик индуктивного типа выдает электрический сигнал на блок измерения при прохождении измерительным стальным шариком катушек датчика на сосуде – трубке с исследуемой жидкостью. В блоке измерения на основании этого сигнала производится расчёт интервала времени с выдачей результата на цифровое табло прибора. Прибор измеряет интервалы времени с требуемой точностью при величине интервала более  $\tau > 0.9$  с.

Электромагнитная измерительно-контролирующая схема позволяет осуществлять измерения с любым из металлических шариков, входящих в комплект прибора и имеет рабочие параметры  $U \sim 500$  мВ и  $\omega = 5.0$  кГц [3, 4]. В схеме блока измерения нами дополнительно предложено использовать запоминающее устройство, что позволяет фиксировать направление движения измерительного металлического шарика [5] с целью проведения измерений в рабочем положении прибора.

Анализ полученных результатов измерений с помощью вискозиметра Гепплера (тип ВН-2), имеющего дополнительно электромагнитную измерительно-контролирующую схему позволил сделать вывод, что повы-

шается точность измерения интервала времени прохождения шариком в исследуемом материале заданного расстояния посредством автоматизации процесса измерения времени вне зависимости от величины оптической плотности исследуемой жидкой среды.

К сожалению, следует констатировать, что разработанная электромагнитная измерительно-контролирующая схема не является работоспособной с жидкостями, имеющими в своем составе повышенное содержание частиц с относительно высоким магнитным моментом и измерительными неметаллическими (стеклянными) шариками, обладающими относительно низким магнитным моментом, которые входят в комплект прибора.

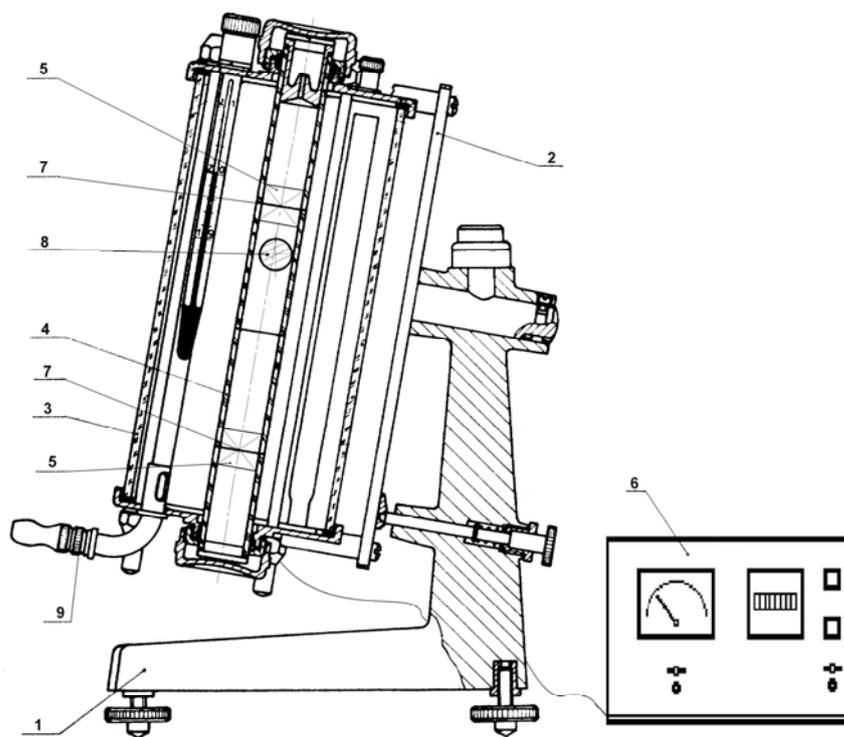


Рис. 2. Общий вид вискозиметра Гепплера (тип ВН-2).

1 – основание; 2 – поворотный кронштейн; 3 – внешняя стеклянная трубка (кожух); 4 – внутренняя стеклянная измерительная трубка; 5 – катушка электромагнитная – датчик индуктивного типа; 6 – блок измерений; 7 – риски контрольного расстояния; 8 – измерительный шарик; 9 – штуцер.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лойцянский, Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – М. : Наука, 1978. – 736 с.
2. Вискозиметр по методу Геплера. Тип ВН-2 : Инструкция о пользовании. – VEB Kombinat Madizinund Labortechnik, Sitz Freital – DDR 821 Sitz Freital Leßkestraße 10, 1988. – 36с.
3. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1959. – 584 с.
4. Дорфман, Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества / Я.Г. Дорфман. – М. :Химия, 1955 – 316 с.
5. Пат. 66050 Российская Федерация, U1 Устройство для измерения вязкости материала / Смирных А. А., Шахов С. В., Воротынцев А. Д. и др.; заявитель Смирных Александр Александрович. – №2007107255/22, заявл. 27.02.2007; опубл. 27.08.2007 Бюл. № 24.

УДК 541.64+66.074.35

## ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН С ДИФфуЗИОННЫМИ СЛОЯМИ ИЗ N-АЛКИЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

*М.А. Полунина, младший научный сотрудник, В.А. Тверской, профессор,*

*Н.В. Дорофеева, студент*

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: tverskoy@mitht.ru*

**И**

зучены проницаемость  $O_2$  и  $N_2$  мембран с диффузионными слоями из кватернизованного поливинилпиридина и его комплексов с додецилсульфатом натрия. Показано влияние химической структуры слоя на селективность разделения этих газов.

**Ключевые слова:** комплекс полиэлектролит – поверхностно-активное вещество, газоразделительные мембраны, кислород проницаемость, азот проницаемость, поливинилпиридины.

Несмотря на большое количество исследований в области газопереноса в полимерах [1], до настоящего времени практически отсутствуют высокоселективные для кислорода, по сравнению с азотом, мембраны, формируемые из раствора. Достаточно высокой селективностью разделения кислорода с азотом обладают мембраны из полимеров, содержащих в своей структуре комплексы порфиринов с переходными металлами [2]. Однако невысокая химическая устойчивость и сложность синтеза такого типа полимеров ограничивает возможности их применения в качестве мембран лишь в модельных системах. В то же время в ряде работ [3–6] отмечается увеличение проницаемости кислорода и селективности разделения смеси кислорода с азотом мембранами из полимеров, содержащих в своей структуре аминогруппы. Считают, что это связано с избирательным обратимым взаимодействием молекулы кислорода с аминогруппой с образованием комплексов [7].

К числу таких полимеров относятся и поливинилпиридины, пиридиновая группа которых обладает электронодонорными свойствами и может образовывать комплекс с кислородом, обладающим электроноакцепторными свойствами. Сами по себе поливинилпиридины являются стеклообразными полимерами с температурой стеклования выше 100 С, образующими хрупкие пленки. Вследствие низких физико-механических свойств из поливинилпиридинов не могут быть изготовлены гомогенные либо анизотропные

мембраны, однако это не препятствует их применению в качестве диффузионных слоев многослойных мембран [8]. В настоящей работе исследуются газоразделительные свойства двухслойных мембран, состоящих из анизотропной мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), на которой формируется диффузионный слой из N-алкилированных производных поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) и комплексов этих полимеров с анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался ПМВП со средней молекулярной массой  $7.9 \cdot 10^4$ , полученный радикальной полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина в метаноле с инициатором азоизобутиронитрилом. Додецилсульфат натрия (ДСН), марки «хч», использовался без дополнительной очистки. Алкилирующие агенты – этилбромид, n-бутилбромид и n-октилбромид, все марки «хч», очищались перегонкой при атмосферном давлении или вакуумной перегонкой. Алкилирование ПМВП алкилбромидом проводили в диметилформамиде при 80 °С. Степень кватернизации регулировали временем проведения процесса. Полученные продукты осаждали из раствора диэтиловым эфиром, затем переосаждали из раствора в изопропанол также диэтиловым эфиром и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при температуре 40-50 °С. Степень кватернизации ПМВП,  $\phi$ , рассчитывали из данных анализов полимеров на

содержание брома. Синтез комплексов кватернизованных ПМВП с ДСН проводили по однотипной методике, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании к водному раствору ДСН водный раствор полимера. ДСН брали в реакцию с 5% избытком по отношению к количеству кватернизованных групп ПМВП. Во время смешивания компонентов выделялся белый твердый осадок, который промывали водой и после высушивания на воздухе переосаждали водой из раствора в изопропанол. Окончательно полученный комплекс сушили под вакуумом при температуре 40-50 С до постоянной массы. Диффузионные слои формировали из растворов кватернизованных ПМВП и их комплексов с ДСН в изопропанол на анизотропной мембране ПВТМС марки ПА-160-С-3.1 известной площади, далее мембраны сушили на воздухе при комнатной температуре. Толщины сформированных слоев регулировали концентрацией раствора полимера. Опытным путем было установлено, что наиболее оптимальная толщина формируемого диффузионного слоя составляет ~0.35 мкм. При малой (0.1 мкм) и большой (0.5 мкм) толщине возможно образование дефектов вследствие нарушения сплошности сформированного слоя. Измерения газопроницаемости мембран проводили на сухих индивидуальных газах волюмометрическим методом с регистрацией пенным расходомером потока газа, прошедшего через мембрану рабочей площадью 10 см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, кватернизованные ПМВП, содержащие длинноцепные N-алкильные заместители, и их комплексы с анионными ПАВ из-за своей амфифильной природы [9] имеют высокую адгезию к подложкам различной природы, в частности, к гидрофобной поверхности анизотропной мембраны из ПВТМС. Благодаря этому, из них могут быть сформированы диффузионные слои газоразделительных мембран с регулируемой проницаемостью и селективностью. Действительно, ПМВП, кватернизованный этилбромидом, образует лишь хрупкие пленки. Замена N-этильного на N-октильный радикал приводит к уменьшению хрупкости полимера и возможности формирования пленок с весьма удовлетворительным комплексом физико-механических свойств, имеющих высокую адгезию к гидрофобной поверхности. Тот же результат достигается и при формировании диффузионных слоев из комплексов кватернизованных ПМВП с ДСН. Как видно из табл. 1, селективность O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> анизотропной мембраны из ПВТМС (образец 1) увеличивается во всех случаях при формировании на ее поверхности диффузионного слоя. Из сравнения свойств мембран (образцы 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7) видно, что слои, сформированные из ПМВП с низкой степенью кватернизации, обеспечивают более высокую селективность разделения смесей O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, чем слои из ПМВП с высокой степенью кватернизации.

Таблица 1. Газоразделительные свойства мембран со слоями, сформированными из N-алкилированных производных ПМВП и их комплексов с ДСН.

Образец №	Сформированный слой				Производительность, л/м <sup>2</sup> ·час·ата		Селективность O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
	N-алкил	φ, моль%	Комплекс	Толщина, мкм	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	-	-	-	-	800	350	2.3
2	n-октил	8	-	0.24	7.2	0.8	9.0
3	n-октил	99	-	0.31	13.8	2.0	6.9
4	этил	22	+	0.33	12.0	1.5	8.0
5	этил	98	+	0.35	20.6	4.7	4.4
6	n-октил	14	+	0.34	9.5	1.6	5.9
7	n-октил	99	+	0.35	109.1	45.5	2.4
8	полиэтилен низкой плотности [10]	-	-	-	-	-	2.48

Такое снижение селективности O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с увеличением степени кватернизации, безусловно, связано с уменьшением концентрации свободных пиридиновых групп, избирательно взаимодействующих с кисло-

родом, как обсуждалось выше. Кроме того, при увеличении степени кватернизации, и тем более, при комплексообразовании с ДСН увеличивается относительное содержание в слое гидрофобных алкиленовых цепей,

которые в присутствии полярных пиридиновых групп и ионных (пиридиниевые группы и анионы противоиона) групп склонны к агрегации за счет гидрофобного взаимодействия. При высокой степени кватернизации такие ассоциированные длинноцепные алкильные группы могут образовывать сплошные пути трансмембранного переноса с относительно высокой проницаемостью как кислорода, так и азота и низкой селективностью  $O_2/N_2$ , как это наблюдается у полиэтилена (образец 8). Следует отметить, что такие двухслойные мембраны не изменяют своих характеристик при длительной эксплуатации.

Из вышеизложенного следует, что N-алкилированные производные ПМВП с высо-

ким содержанием свободных пиридиновых групп имеют высокую селективность разделения кислорода с азотом. Увеличение степени кватернизации приводит к уменьшению селективности разделения кислорода с азотом не только из-за уменьшения концентрации свободных пиридиновых групп, но и из-за увеличения относительной доли в полимере алкиленовых групп. Таким образом, оптимальной структурой селективного диффузионного слоя для разделения смесей кислорода с азотом являются ПМВП с низкой степенью кватернизации длинноцепным алкилгалогенидом или комплексы ПМВП с низкой степенью кватернизации короткоцепным алкилгалогенидом с анионным ПАВ, в частности, ДСН.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ямпольский, Ю. П. Химическая структура, свободный объем и предсказание мембранных свойств полимеров / Ю. П. Ямпольский, В. П. Шантарович // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2329-2349.
2. Nishide, H. Polymer complex membranes for gas separation / H. Nishide, E. Tsuchida // в кн. «Polymers for gas separation», под ред. Toshima N. – New York : VCH Publishers inc., 1992. – P. 183-219.
3. Zhang, W. -Z. Permeability to  $O_2$  and  $N_2$  of poly (vinyl alcohol) membranes swollen with aqueous solutions of nonvolatile substances / W. -Z. Zhang, M. Satoh, I. Komiyama // J. Membr. Sci. – 1987. – Vol. 31, № 2/3. – P. 147-156.
4. Zhang, W. -Z. Effects of nonvolatile additives on permeabilities of  $O_2$  and  $N_2$  through water-swollen poly (vinyl alcohol) membranes / W. -Z. Zhang, A. Nodera, M. Satoh, I. Komiyama // J. Membr. Sci. – 1988. – Vol. 35, № 3. – P. 311-324.
5. Taniguchi, Y. PVA Derivative Membrane Selective to Oxygen from Nitrogen Gases / Y. Taniguchi, S. Horigome // Polym. J. – 1975. – Vol. 7, № 4. – P. 519-520.
6. Lai, J. Y. Preparation of vinylpyridine irradiation-grafted poly(4-methyl-pentene-1) membrane for oxygen enrichment / J. Y. Lai, S. L. Wei // J. Appl. Polym. Sci. – 1986. – Vol. 32, № 7. – P. 5763-5775.
7. Бучаченко, А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами / А.Л. Бучаченко. - М. : Наука, 1984. – 157 с.
8. Пат. 2146169 РФ, МКИ<sup>7</sup> В 01 Д 67/00. Способ изготовления композиционной полимерной мембраны для выделения диоксида углерода из газовых смесей / М. Г. Дьякова, Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской. – № 98110234/12 ; заявлено 26.05.98 ; опубл. 10.03.2000, Бюл. № 7. – 6 с.
9. Полунина, М.А. Конформационные переходы в растворах амфифильных частично N-алкилированных поли-2-метил-5-винилпиридинов и их комплексов с алкилсульфонатом натрия / М. А. Полунина, С. В. Рылеев, Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской // «Полимеры-2004»: Тезисы устных и стендовых докладов III Всероссийской Каргинской Конф., Москва, 27 янв.-1 февр. 2004. – М. : МГУ, 2004. – Т. 1. – С. 346.
10. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В. А. Каргин (глав. ред.) [и др.] Т. 1: М. : Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА АДсорбЦИЮ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ НА БЕНТОНИТЕ

*Б.В. Покидько, доцент, Е.Ф. Буканова, старший преподаватель,  
И.А. Туторский, заведующий кафедрой, М.Б. Ильина, студент*

*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: pokidko2000@mail.ru*

**И**зучена адсорбция ПАВ различной природы на отрицательно заряженной поверхности бентонита из водных растворов и исследовано влияние ионов кальция на величину максимальной адсорбции и параметры адсорбционного слоя. Результаты адсорбционных измерений сопоставлены с данными рентгенофазового анализа и показано, что максимальная адсорбция происходит в случае катионного АБДМАХ. При этом углеводородные радикалы молекул ПАВ в адсорбционном слое имеют наклонную вертикальную ориентацию. Молекулы НПАВ также способны проникать в межслоевое пространство с образованием горизонтально расположенных бимолекулярных слоев. При повышении концентрации НПАВ в исследованном диапазоне концентраций, увеличения межплоскостного расстояния не происходит. Наименьшей способностью к адсорбции обладает анионное ПАВ – алкилбензолсульфонат натрия, который адсорбируется только на внешней поверхности частиц. Присутствие ионов кальция приводит к увеличению максимальной адсорбции и более вертикальному расположению молекул ПАВ.

**Ключевые слова:** бентонит, монтмориллонит, адсорбционные слои, адсорбция ПАВ.

Бентонитовые глины, основным породообразующим минералом в которых является слоистый силикат – монтмориллонит, проявляют значительную способность к адсорбции и ионному обмену. Это обуславливает их применение в качестве адсорбентов для очистки воды от тяжелых катионов, для очистки вин и масел, для приготовления фармацевтических препаратов, косметических средств, использование для захоронения радиоактивных отходов [1–3]. Кроме того, известны попытки их применения в качестве комплексонов в синтетических моющих средствах (СМС) [4]. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ представляет важную экологическую задачу, поэтому исследование адсорбции различных типов ПАВ из дистиллированной и жесткой воды на слоистых силикатах является актуальной задачей как с точки зрения использования бентонитов в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от органических загрязнителей, так и в качестве поглотителей солей жесткости в моющих средствах.

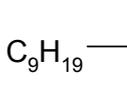
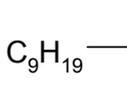
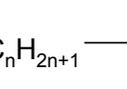
Целью данной работы было изучение адсорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и ПАВ различной природы на бентоните.

В качестве объектов исследования были выбраны алкилбензолсульфонат натрия

(сульфонол), относящийся к анионному типу ПАВ, алкилбензилдиметиламмоний хлорид (Катамин АБ, АБДМАХ), являющийся катионным ПАВ, и неонолы с различной степенью оксипропилирования, являющиеся неионогенными ПАВ. Химические формулы ПАВ приведены в табл. 1. В исследованиях применялся бентонит Даш-Салахлинского месторождения (ООО «НПК Бентонит») – природный натриевый бентонит с катионной обменной емкостью по метиленовому голубому 75 мг-экв/100 г, внешней удельной поверхностью (поверхность по БЭТ) 50 м<sup>2</sup>/г, и общей удельной поверхностью 530 м<sup>2</sup>/г [5].

Концентрацию ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе после адсорбции определяли комплексометрическим титрованием [6]; поверхностное натяжение водных растворов исследуемых веществ на границе с воздухом и адсорбцию ПАВ на бентоните измеряли тензометрическим методом [7] и методом УФ-спектроскопии (спектрофотометр Helios-a Thermo Spectronic (Chembrige)) по интенсивности поглощения бензолного кольца 263 нм для АБДМАХ и 276 нм для неонолов [8]; для изучения строения адсорбционных комплексов использовали метод рентгенофазового анализа (дифрактометр D/Max-2500 (Rigaku) с  $\text{Cu}$ -монохроматическим  $K_{\alpha}$ -излучением).

Таблица 1. Химические формулы ПАВ.

№	Название	Общая формула	Мол. масса, г/моль
1	Неонол 9-10 (оксиэтилированный фенол со степенью оксиэтилирования 10)	$C_9H_{19}$ —  — $O-(CH_2CH_2O)_{10}H$	680
2	Неонол 9-12 (оксиэтилированный фенол со степенью оксиэтилирования 12)	$C_9H_{19}$ —  — $O-(CH_2CH_2O)_{12}H$	748
3	Сульфонол (алкилбензосульфонат натрия)	$C_nH_{2n+1}$ —  — $S(=O)_2O^- Na^+$ , n=12-18	390
4	АБДМАХ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид)	 — $CH_2-N^+(CH_3)_2-C_nH_{2n+1}$ , n=12-16 $Cl^-$	257.7

Было обнаружено, что максимальная адсорбция ионов кальция на поверхности бентонита из водного раствора стандартной жесткости (стандартная жесткая вода, 5.35 мг-экв/л ионов кальция) близка к теоретической, рассчитанной исходя из величины катионной обменной емкости, и составляет 19.24 мг/г бентонита. Присутствие поверхностно-активных веществ не приводит к снижению максимальной адсорбции ионов кальция во всех случаях за исключением катионного АБДМАХ, который полностью подавляет адсорбцию неорганических катионов (см. ниже).

Изотермы адсорбции различных ПАВ из водных растворов на поверхности бентонита в дистиллированной и жесткой воде представлены на рис 1-3. По изотермам поверхностного натяжения были рассчитаны максимальные значения адсорбции, площадь, занимаемая молекулой в адсорбционно-насыщенном слое, и значение толщины

адсорбционного слоя (табл. 2).

В случае сульфонола при расчетах адсорбционных параметров использовали значения внешней удельной поверхности, поскольку молекулы адсорбировались только на внешней поверхности бентонита (см. ниже).

Из графиков, представленных на рис. 1-3, следует, что полученные изотермы принадлежат к изотермам L2 типа [9]. Как видно из табл. 2, наибольшее значение адсорбции наблюдается в случае катионного АБДМАХ, который, как известно [10], при высоких концентрациях в растворе адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности бентонита не только по ионообменному механизму, но также по механизму физической адсорбции. Повышение ионной силы раствора приводит к снижению растворимости КПАВ и существенному увеличению адсорбции АБДМАХ на поверхности бентонита.

Таблица 2. Максимальная адсорбция и параметры адсорбционных слоев ПАВ на границе раствор – бентонит.

№	Образец	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$A_{\max}$ , ммоль/100 г	$S_{\text{мол}}$ , нм <sup>2</sup>	$\delta$ , нм
1	Сульфонол	0.20	9.8	0.85	0.85
2	АБДМАХ	1.90	142.5	0.73	0.65
3	Неонол 9-10	0.94	70.5	1.49	0.84
4	Неонол 9-12	0.54	40.5	2.59	0.53
5	АБДМАХ + Ca <sup>2+</sup>	3.3	247.5	0.42	1.12
6	Неонол 9-10 + Ca <sup>2+</sup>	0.98	73.5	1.43	0.88
7	Неонол 9-12 + Ca <sup>2+</sup>	0.56	42.0	2.49	0.55

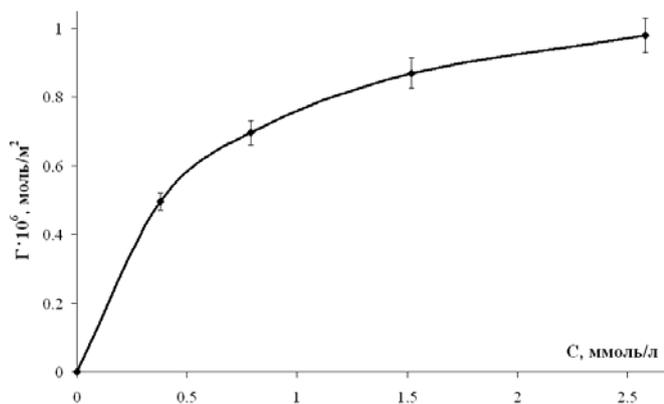


Рис. 1. Изотерма адсорбции сульфонола на бентоните в дистиллированной воде. Содержание твердой фазы 5 г/л.

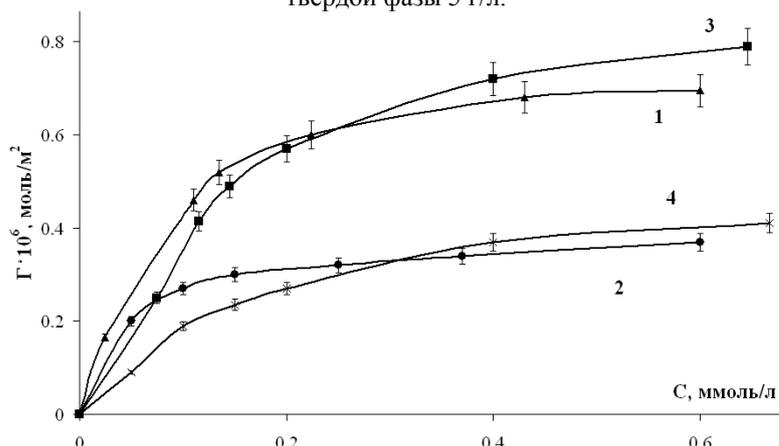


Рис. 2. Изотермы адсорбции НПАВ на бентоните в дистиллированной воде и в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . 1, 3 – неонол 9-10 2,4 – неонол 9-12; 1,2 дистиллированная вода, 3,4 – жёсткая вода. Содержание твердой фазы 5 г/л.

Из всех исследуемых нами ПАВ менее всего адсорбируется сульфонол, являющийся анионным ПАВ, который при диссоциации в водной среде образует отрицательно заряженный ион. Протекание адсорбции сульфонола все же возможно благодаря образованию водородных связей и комплексных соединений с боковыми гранями бентонита [11, 12]. Адсорбция сульфонола в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  не происходит, т.к. сульфонол с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  образует нерастворимую соль, которая выпадает в осадок.

Величина адсорбция неионных ПАВ

класса оксиэтилированных алкилфенолов имеет промежуточные значения между адсорбцией АПАВ и КПАВ. С увеличением степени оксиэтилирования величина адсорбции заметно снижается, что хорошо согласуется с литературными данными [13]. В жесткой воде адсорбция НПАВ увеличивается незначительно.

Рассчитанные по изотермам адсорбции геометрические параметры адсорбционного слоя сравнивались с полученными характеристиками адсорбционного слоя на границе раствор – воздух в присутствии и в отсутствие ионов кальция (табл. 3).

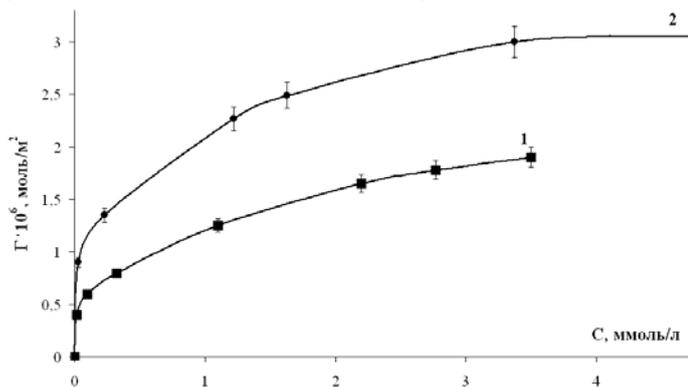


Рис. 3. Изотерма адсорбции АБДМАХ на бентоните из дистиллированной воды (кривая 1) и из жесткой воды (кривая 2). Содержание твердой фазы 5 г/л.

Площадь, занимаемая одной оксиэтилированной группой, составляет  $0.16 \text{ нм}^2$  [7]; при этом прирост площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, с увеличением оксиэтиленовой цепи на одну оксиэтиленовую группу в среднем составляет  $4.0\text{-}4.5 \text{ \AA}$ . Следовательно, теоретическая площадь, занимаемая одной молекулой неонола 9-10 должна составлять

$0.15 + 0.36 \sim 0,51 \text{ нм}^2$ , а для неонола 9-12  $\sim 0.7 \text{ нм}^2$ . Полученные нами значения площади, занимаемой молекулами, близки к теоретическим значениям, что свидетельствует об образовании на поверхности раствор-воздух монослоя, в котором гидрофобные группы находятся над поверхностью раздела, а оксиэтилированные цепи образуют клубки в водной фазе.

Таблица 3. Параметры адсорбционных слоев ПАВ на границе раствор-воздух.

№	Образец	$\Gamma_{\text{МАХ}} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_{\text{МОЛ}}$ , нм <sup>2</sup>	$\delta$ , нм
1	Сульфонол	3.17	0.52	1.4
2	АБДМАХ	3.92	0.42	1.6
4	Неонол 9-10	3.30	0.50	2.2
5	Неонол 9-12	2.59	0.64	2.0
6	АБДМАХ + Ca <sup>2+</sup>	3.97	0.40	1.7
7	Неонол 9-10 + Ca <sup>2+</sup>	3.49	0.48	2.4
8	Неонол 9-12 + Ca <sup>2+</sup>	2.72	0.61	2.2

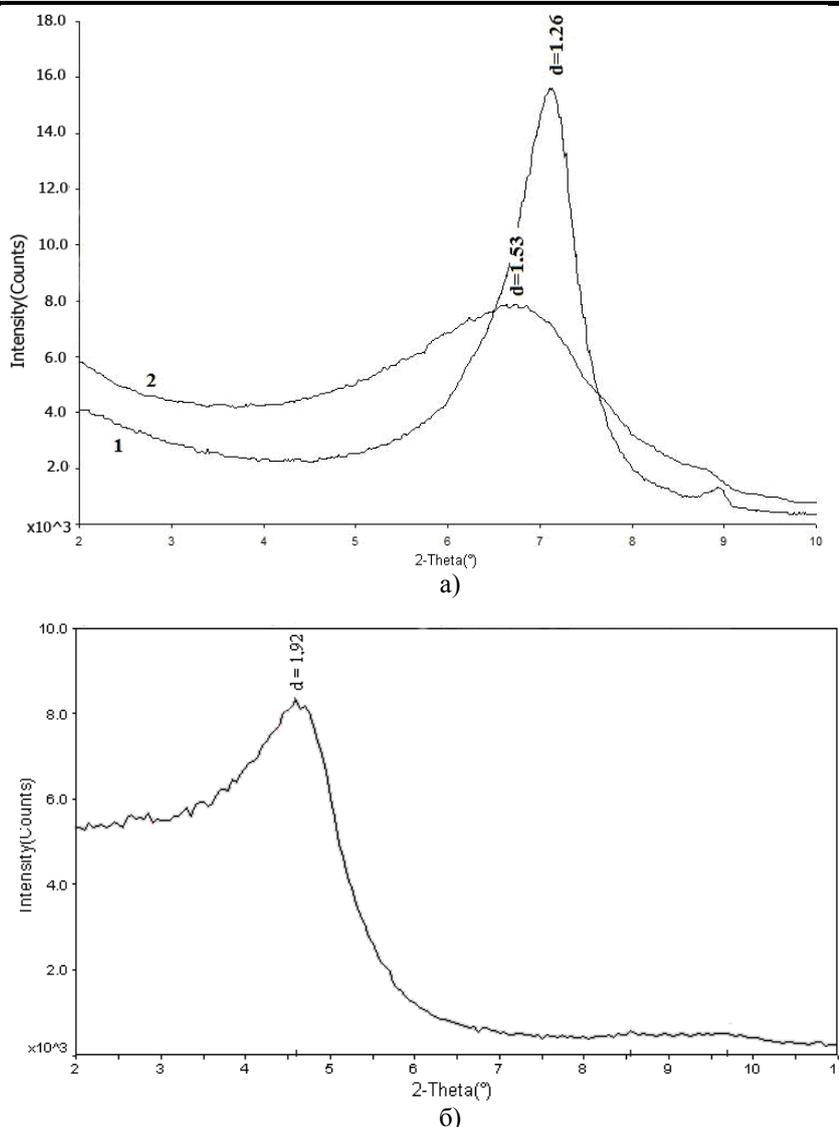


Рис. 4. Рентгенограммы бетонита.

а) – натриевый (1) и кальциевый (2) бентониты Даш-Салахлинского месторождения в области малых углов, б) монтмориллонит, обработанный АБДМАХ. Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание АБДМАХ – 120 ммоль/ 100 г бентонита.

\* Здесь и ниже, на рисунках приведены значения межплоскостных расстояний (в нм).

Увеличение площади, занимаемой одной молекулой на границе раздела раствор-бентонит, по сравнению с границей раздела раствор-воздух, свидетельствует об изменении расположения оксиэтилированных групп и углеводородного радикала. Как видно из представленных данных, молекулы ПАВ во всех случаях располагаются с меньшим наклоном по отношению к поверхности, что, по всей видимости, обусловлено межмолекулярным взаимодействием неполярных радикалов и оксиэтилированных частей молекул ПАВ с активными центрами на поверхности монтмориллонита [13]. При переходе от неолола 9-10 к неолу 9-12 максимальная адсорбция значительно снижается, так же как толщина адсорбционного слоя, а площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на границе твердое тело – раствор, закономерно растет. Кроме того, в жесткой воде адсорбция НПАВ протекает более полно, и изменяется строение адсорбционного слоя, что может быть связано со снижением растворимости ПАВ и высаливающим действием электролита.

Для подтверждения указанных предположений о строении адсорбционных слоев, адсорбционные комплексы бентонит – ПАВ были исследованы методом РФА. На рис. 4 представлены рентгенограммы натриевого Даш-Салахлинского бентонита, переведенного в кальциевую форму путем обработки в жесткой воде (рис 4, а), а также рентгенограмма бентонита, модифицированного АБДМАХ (рис 4, б), полученные в мало-угловой области.

В результате адсорбции ионов кальция в стандартной жесткой воде происходит ионный обмен однозарядных натриевых катионов на двухзарядные ионы кальция. При этом межплоскостное расстояние по данным РФА увеличивается с 1.2 до 1.5 нм.

При модификации натриевого бентонита АБДМАХ путем обработки 1% водной суспензии бентонита при соотношении АБДМАХ – бентонит 120 мг-экв/ 100 г с последующей трехкратной отмывкой органо-бентонита от избытка ПАВ межплоскостное расстояние увеличивается с 1.2 до 1.9 нм, что соответствует плоской бислойной ориентации органических катионов в межслоевом пространстве. Кроме того, максимум дифракции в малоугловой области указывает на наличие в органо-бентоните слоев с псевдотрехслойной либо вертикальной наклонной структурой [14]. Наличие в межслоевом пространстве

бентонита слоев органических катионов с различной конформацией может быть связано с неравномерным распределением заряда на базальной поверхности частиц бентонита. В местах большей плотности заряда органические катионы вынуждены принимать более вертикальную конформацию, для полной нейтрализации отрицательно заряженных центров.

При обработке натриевого бентонита сульфенолом (рис. 5, а), максимум дифракции смещается в сторону больших углов, т.е. меньших межплоскостных расстояний. По всей видимости, при адсорбции молекулы сульфенола снижают степень гидратации катионов натрия в межслоевом пространстве, а таким образом адсорбция анионного ПАВ протекает только на внешней поверхности слоистого силиката, что хорошо согласуется с литературными данными [12, 13].

Было показано, что в случае неионогенных оксиэтилированных алкилфенолов при адсорбции молекулы проникают в межслоевое пространство частиц бентонита, образуя адсорбционные слои с плоскопараллельной структурой (рис. 5, б).

По справочным значениям длины связи С-С в предельных углеводородах 1.545 Å, С-О в простых эфирах – 1.426 Å, и угла ССО – 111° [15], были рассчитаны площади, занимаемые молекулой ПАВ в плоской конформации, и теоретические значения адсорбции, рассчитанные для случая, когда вся поверхность адсорбента заполнена молекулами неололов в плоской конформации. При площадях молекул  $S_{0\text{ теор.}}$ , равных 3.6 и 4.03 нм<sup>2</sup> для неолола 9-10 и 9-12, величина теоретической адсорбции  $A_{\text{теор.}}$  составляет 34.6 и 30.9 ммоль/100 г, соответственно. Таким образом, можно предположить, что существует некоторая пороговая концентрация, при которой молекулы поверхностно-активных веществ находятся в плоской конформации, а при дальнейшем увеличении концентрации происходит либо переориентация молекул в пространстве и они принимают более вертикальное положение и приводят к деляминации (разупорядочиванию) кристаллической структуры бентонита в направлении OZ, либо наблюдается адсорбция молекул ПАВ или их агрегатов на внешней поверхности бентонита. В пользу первого предположения говорит тот факт, что при увеличении содержания обоих неололов

наблюдается снижение интенсивности базального рефлекса и увеличение диффракции в малоугловой области (рентгенограммы не приведены). Кроме того, эксперименты по десорбции показали, что даже после трех-

кратной промывки бентонита, модифицированного НПАВ, дистиллированной водой в адсорбционном комплексе остается не менее 80% (мольных) адсорбтива, закрепленного на поверхности бентонита.

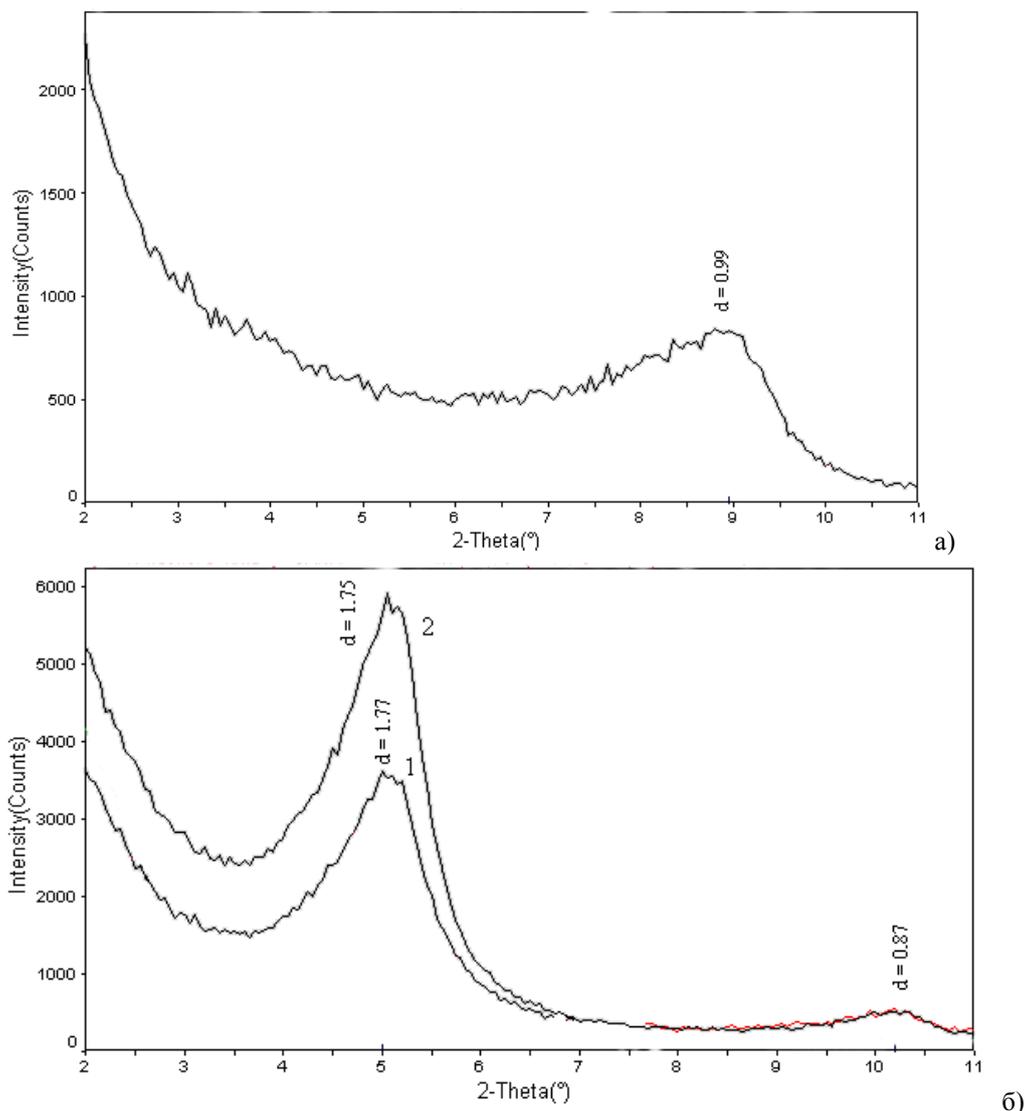


Рис. 5. Рентгенограммы бентонита.

а) – Даш-Салахлинский бентонит, обработанный сульфолом. Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание сульфолола 50 ммоль/ 100 г бентонита, б – обработанный неоналами 9-10 (1) и неоналами 12 (2). Содержание твердой фазы 5 г/л, содержание неонов 50 ммоль/ 100 г.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что бентонит обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к катионным и неионогенным ПАВ, которая возрастает в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Адсорбция анион-

ных ПАВ происходит в меньшей степени, однако также имеет достаточно большую величину, что позволяет рекомендовать бентонитовые глины в качестве адсорбентов для очистки от загрязнений поверхностно-активных веществ в сточных водах.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhu, L. Li. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water / Li Zhu L., Zhang, J // Sci. Technol. – 1997. – Vol. 31, № 5. – P. 1407-1410.
2. Michot, L.J. Absorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays / L.J. Michot, T.J. Pinnavaia // Clays Clay Miner. – 1991. – Vol. 39. – P. 634-641.
3. Jaynes, W.F. BTEX sorption by organoclays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes / W.F. Jaynes, G.F. Vance // Soil Sci. Soc. – 1997. Vol. 60. – P. 1742-1749.

4. Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки / В.А. Волков. – М. : Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
5. Pokidko, B. V. An influence of different Fe-species on the rheological properties of bentonite suspensions / B. Pokidko, V. Krupskaya, L. Voevodin // Abstracts of Mineralogia Special Papers. 4<sup>th</sup> Mid-European Clay Conference. – Zakopane, Poland, 2008. – Vol.33. – P.133.2008.
6. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексолаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.
7. Поверхностные явления и адсорбция: Практикум под ред. И.А. Туторского. – М. : ИПЦ МГАТХТ, 1999. – 66 с.
8. Janek, M. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study / Janek M., G. Lagaly // Colloid Polym Sci. – 2003. – Vol. 281. – P. 293.
9. Giles, C.H. Studies on adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa and D. Smith // J. Chem. Soc. acidity. – 1960. Vol. 3. P. 3973–3993.
10. Theng, B.K.G. Chemistry of clay-organic reactions / B.K.G. Theng. – Adam Hilger Ltd. : London, 1974. – 343 p.
11. Yalcin, T. A. Ece et al. By particle interactions and rheological properties of bentonites + ALS suspensions / T. Yalcin, T. A. Alemdar // Materials Letters. – 2002. – Vol.53. - P. 211–215.
12. Yalcin, T. A. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants / T. A. Yalcin [et al] // Materials Letters. – 2002. – Vol.57. – P. 420–424.
13. Shen, Y.-H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants / Y.-H. Shen // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44. – P.989-995.
14. Lee, S.Y. Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants / S.Y. Lee, S.J. Kim // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 248. – P.231–238.
15. Краткий справочник физико-химических величин./Под. Ред. А.А. Радвеля и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

## АДСОРБЦИЯ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-20 И СТРОЕНИЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА СТЕКЛЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*А.Н. Трофимов, аспирант, О.Ю. Брыксина, студент, \*В.М. Комаров, профессор, \*В.С. Копытин, старший преподаватель, \*\*Г.А. Симакова, профессор,*

*И.Д. Симонов-Емельянов, профессор*

*кафедра Химии и технологии переработки пластических масс и полимерных композитов*

*\*кафедра Информационных технологий*

*\*\*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: komarov@mitht.ru*

**И**зучена адсорбция эпоксидно-дианового олигомера ЭД-20 на поверхности стекла. Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с рассчитанными на основе теоретической модели характеристиками адсорбционного слоя. Анализ полученных результатов о заполнении поверхности адсорбента свидетельствует о том, что адсорбция в исследованной системе является полимолекулярной.

**Ключевые слова:** адсорбция, олигомер, поверхность, макромолекула, модель.

Одним из важнейших разделов физической и коллоидной химии полимеров в настоящее время является физико-химия поверхностных явлений в полимерах. Это обусловлено тем, что создание новых полимерных материалов непосредственно связано с использованием гетерогенных полимерных систем. Действительно, большая часть современных полимерных материалов (армированные и наполненные пластики, усиленные резины, лакокрасочные покрытия, клеи и др.) является гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Термодинамические свойства поверхностей раздела фаз определяют начальный этап адгезионного взаимодействия в наполненных гетерогенных системах – адсорбцию, смачивание и растекание полимерного связующего по поверхности наполнителя, формирование границы раздела фаз, пропитку полимерами наполненных и армированных систем [1–4].

Вследствие этого поверхностные явления в полимерах и материалах на их основе играют существенную роль во всем комплексе их свойств, и, прежде всего, в структурно-механических свойствах, а исследование особенностей поведения макромолекул на границе раздела фаз является одной из важнейших задач с точки зрения химической технологии.

Изучение поверхностных явлений вклю-

чает такие важные для техники вопросы, как адгезию полимеров к твердым поверхностям, структуру и свойства монослоев, структурно-механические свойства граничных слоев полимеров, находящихся в контакте с твердыми телами, и многие другие. Однако все эти вопросы тесно связаны с одним, центральным, вопросом всей проблемы – адсорбцией полимеров на твердых поверхностях и формированием границы раздела фаз.

Действительно, адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер – твердое тело есть, прежде всего, адсорбционное взаимодействие между двумя телами. Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а отсюда – молекулярную подвижность цепей и их релаксационные и другие свойства. Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, но и в ходе формирования полимерного материала, при его переработке или синтезе в тех случаях, когда эти процессы протекают в присутствии твердых тел иной природы – наполнителей, катализаторов, пигментов, на поверхности металлов, стекла и др. Отсюда вытекает важная роль исследования процессов адсорбции полимеров на твердых поверх-

ностях в большинстве технологических процессов.

Несмотря на то, что процессам адгезии в мировой научной литературе посвящено очень большое число работ, истинный механизм адгезии с молекулярной точки зрения изучен еще недостаточно. Существующие и развивающиеся теории адгезии имеют ряд существенных ограничений. Электрическая теория адгезии [1] рассматривает электрические явления, возникающие при отслаивании адгезива от подложки, но не объясняет и не может объяснить самой адгезии, ибо электрические явления возникают в процессе расслоения, а адгезия нас интересует в условиях, когда адгезионная связь не нарушена. Диффузионная теория адгезии [1] применима практически только для случая адгезии полимеров друг к другу. Адсорбционная теория адгезии [2], связывающая адгезию с действием межмолекулярных сил на границе раздела, т. е. с адсорбцией, является наиболее прогрессивной в настоящее время. Обладая рядом ограничений, присущих любой теории, с физической точки зрения адсорбционная теория является наиболее обоснованной. В частности, представления о возникновении двойного электрического слоя при контакте разнородных поверхностей также есть результат адсорбции и ориентации полярных групп макромолекул на поверхности, т. е. эти представления укладываются в рамки адсорбционной теории [1]. Однако развитие этой теории тормозится вследствие недостаточной разработанности теории адсорбции макромолекул на твердых поверхностях.

В настоящей работе исследовали адсорбцию на границе раздела олигомер – твердое тело.

В качестве объектов исследования использовались эпоксициановая смола ЭД-20 на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана [5]; в качестве адсорбента – пылые отожженные при 600 °С для полного удаления замазливателя стеклянные микросферы из бесщелочного немодифицированного стекла (средний диаметр 126 мкм, плотность насыпная – 0.1741 г/см<sup>3</sup>, плотность истинная – 0.3165 г/см<sup>3</sup>).

Гранулометрический состав и удельную поверхность стеклянных микросфер определяли стандартным методом ситового анализа.

Для определения количества адсорбированного олигомера использовали связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, – адсорбцией  $\Gamma$  моль/см<sup>2</sup> – и способностью вещества снижать поверхностное натяжение у

разбавленных растворов, описываемое уравнением Гиббса [7]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

где  $c$  – концентрация, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $d\sigma/dc$  – поверхностная активность.

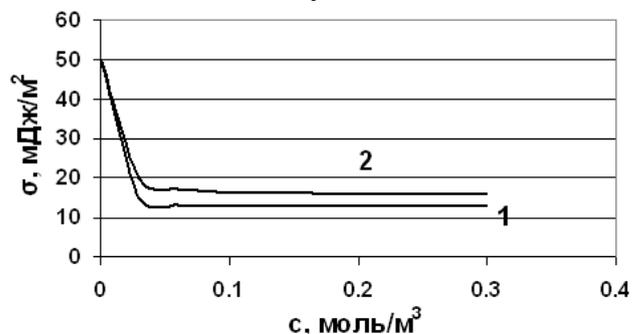


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – до адсорбции; 2 – после адсорбции.

Из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации (рис. 1) до и после адсорбции рассчитаны значения адсорбции из растворов ЭД-20 в гептане на стеклянных микросферах при различных концентрациях и определены характеристики поверхностного слоя:

- максимальное значение адсорбции,  $\Gamma_{\text{макс}}$ ;
- площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном слое,  $S_{\text{мол}}$ ;
- толщина адсорбционного слоя,  $\delta$ .

Для измерения поверхностного натяжения использовался сталагмометрический метод.

Изотерма адсорбции представлена на рис. 2. Видно, что она имеет S – образный характер с точками перегиба при концентрациях  $c_1 \sim 0.1$  и  $c_2 \sim 0.5$  моль/м<sup>3</sup>. На участке до  $c_1$  происходит образование мономолекулярного слоя, на следующем участке изотермы до концентрации  $c_2$  – образуется полимолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации свыше  $c_2$  количество адсорбированных макромолекул остается постоянным равным  $A_{\text{макс}}$ . Полученные из экспериментальных данных площадь молекулы ЭС ( $S_{\text{мол}}$ ), занимаемая ею в адсорбционно-насыщенном слое, и толщина поверхностного слоя ( $\delta$ ) равны, соответственно:

$$S_{\text{мол}} = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2;$$

$$\delta = 3.18 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Рассчитана теоретическая величина адсорбции для наиболее плотной гексагональной упаковки макромолекул ЭД-20 на поверхности стекла. Для макромолекул эпок-

сидной смолы полагали, что они имеют форму сфероцилиндра [8]. При расчетах были использованы экспериментальные значения размеров молекулы ЭС, полученные турбидиметрическим методом – 85.3 Å.

Для оценки плотности упаковки адсорбированных макромолекул на поверхности было проведено теоретическое моделирование адсорбции.

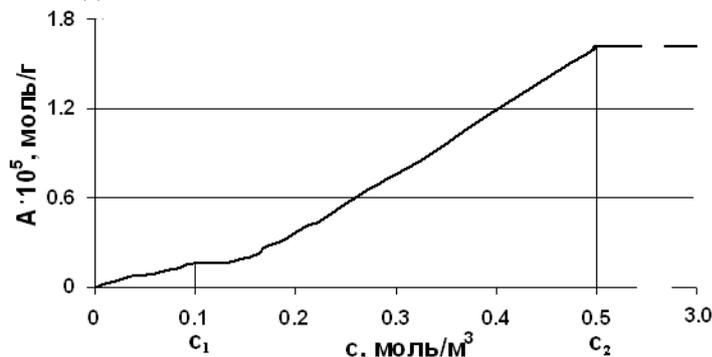


Рис. 2. Изотерма адсорбции для системы гептан + ЭД-20 + стеклянные микросферы.

Априорные оценки адсорбции эпоксидных олигомеров проводили при следующих предположениях:

1. Макромолекула по форме представляет собой сфероцилиндр.
2. Расчёты проведены для олигомера ЭД-20, содержащего 3 повторяющиеся единицы ( $r = 85.3 \text{ \AA}$ ).
3. Учитывали, что при максимальной возможной плотности упаковки наиболее

вероятным является расположение низкомолекулярных олигомеров на поверхности в виде «щётки» (ориентация макромолекул перпендикулярно поверхности).

При моделировании использовали основные положения моделей, описывающие расположение цепей на поверхности раздела фаз. Основой этой модели является модель ЦМ Ландау и Лифшица [9] и модель олигомерной молекулы в растворителе [10].

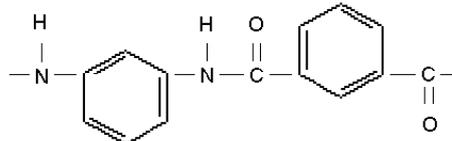


Рис. 3 Поли-(мета)-фениленизофталамид.

Макромолекулу рассматривали как непрерывную однородную флуктуирующую гибкую нить с контурной длиной  $L$ , помещённую на поверхность раздела твердое тело-раствор полимера. Предполагали, что поверхность раздела представляет собой математическую поверхность нулевой толщины, о характере взаимодействия которой с цепной молекулой (ЦМ) не делалось никаких предположений.

Химическое строение цепи определили, как и в модели Ландау и Лифшица, параметром жёсткости ( $a$ ), характеризующим сопротивление макромолекулы изгибу и равным изменению удельной энергии Гиббса изгиба на квадрат кривизны нити, в виде которой рассматривается ЦМ. Так как цепь однородна (состоит из одного вида конформеров), параметр  $a$  постоянен вдоль длины цепи. Влияние растворителя на конформационные характеристики макромолекулы моделировали локальными силами взаимодействия её с окружающей средой, непрерывно распределёнными с плотностью  $\rho$  вдоль молекулярной нити.

Согласно литературным данным для ЭД-20 наиболее вероятная степень полимеризации  $n = 3$ .

Максимальный диаметр макромолекулы эпоксиановой смолы ЭД-20 ( $D_{\max}$ , рис. 4) рассчитали для степени полимеризации  $n = 3$ . В основе расчёта лежат представления о жёсткости цепи макромолекул и об их наиболее вероятном состоянии в разбавленном растворе. Вследствие того, что экспериментально адсорбцию изучали в плохом растворителе (гептан), параметр взаимодействия макромолекулы с растворителем можно считать малой величиной, и для априорной оценки параметров сфероцилиндра использовали модель изолированной цепи Ландау и Лифшица. Из-за отсутствия литературных данных о характеристических размерах, например, величины сегмента Куна ( $A_{св}$ ) для эпоксидных олигомеров, использовали значение параметра жесткости наиболее близкого по строению аналога – поли-(мета)-фениленизофталамида, структурная формула которого представлена

на рис. 3, для которого  $a = 21$  кДж/моль повторяющихся мономерных единиц.

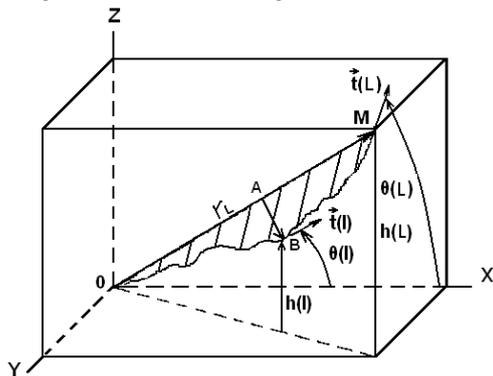


Рис. 4. Модель макромолекулы.

Для расчёта максимального диаметра макромолекулы,  $D_{\text{макс}}$ , представим её на поверхности раздела двух фаз (рис. 4).

Ниже приведены основные формулы, используемые для расчёта  $D_{\text{макс}}$

$$h(l) = \int_0^l \sin \theta(l) dl$$

$$h(L) = \int_0^L \sin \theta(l) dl$$

$$AB = \frac{\left( \int_0^L \sin \theta(l) dl - \int_0^l \sin \theta(l) dl \right) \cdot \int_0^l \sin \theta(l) dl}{\int_0^L \sin \theta(l) dl} = G(\theta, l)$$

Здесь  $\theta(l)$  – угол между касательными к нити, в виде которых представляется цепь в точках 0 ( $t(0)$ ) и B ( $t(l)$ ),  $h(l)$  и  $h(L)$  – расстояние от точек касания B и M до плоскости  $X_0Y$ ,  $l$  и  $L$  – длина участка цепи от начала координат до точек B и M.

Максимальное значение AB определяется поиском экстремума функционала  $G(\theta, l)$ . Решение этой вариационной задачи позволяет

определить максимальное значение AB и, следовательно, максимальный диаметр макромолекулы,  $D_{\text{макс}} = 2AB$ .

Решение этой вариационной задачи дает значение максимального диаметра макромолекулы смолы ЭД-20  $D_{\text{макс}} = 8.7 \text{ \AA}$ .

Для полностью вытянутой цепи макромолекулы ее длина  $L$ , исходя из расчёта длин связей, составляет  $\approx 100 \text{ \AA}$ . Экспериментальные данные дают значение  $85.3 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о том, что форма достаточно короткой цепи олигомера ЭД-20 несколько отличается от формы жёсткого стержня.

Таким образом, сфероцилиндр для эпоксидианового олигомера ЭД-20 имеет размер диаметра  $8.7 \text{ \AA}$  и длину  $85.3 \text{ \AA}$ . Это позволяет рассчитать максимально возможную адсорбцию макромолекул при гексагональной ( $\phi_m = 0.906$ ) или кубической ( $\phi_m = 0.785$ ) упаковке цилиндров.

Рассчитанная адсорбция  $\Gamma_{\text{расч}}$  равна  $9.36 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> и при кубической  $8.12 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>. Экспериментальное значение максимальной адсорбции составляло  $4.2 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>, что в 4-5 раз более расчетного значения.

Это свидетельствует о том, что адсорбция в данной системе полимолекулярная и адсорбционный слой состоит, по крайней мере, из 4 монослоёв, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

Таким образом, использование теоретических моделей при изучении поверхностных явлений в макромолекулярных системах позволяет давать априорные оценки поведения цепных молекул в поверхностном слое и возможных способах управления процессами, происходящими на границах раздела в полимерных композитах.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 392 с.
2. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в полимерах / П. А. Ребиндер // Поверхностные явления в полимерах. – Киев, 1971. – С. 3–4.
3. Липатов, Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев : Наук. думка, 1972. – 214 с.
4. Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев : Наук. думка, 1980. – 260 с.
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. / Отв. ред. А. П. Греков, Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. Пактер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
6. Рабинович, А. Л. Механика армированных полимеров / А. Л. Рабинович. – М. : Наука, 1966. – 252 с.
7. Пугачевич, П. П. Поверхностные явления в полимерах / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. – М. : Химия, 1982. – 200 с.
8. Цветков, В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / В. Н. Цветков. – Л. : Наука, 1986. – 380 с.
9. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 576 с.
10. Комаров, В. М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя : дис... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 : защищена 15.12.04 : утв. 08.04.05 / Комаров Владимир Михайлович. – М., 2004. – 210 с.

УДК: 544.623

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ, РЕЛАКСАЦИОННАЯ И ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ $\text{Li}^+$ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{LiNbGeO}_5$

\*С.Ю. Стефанович, ведущий научный сотрудник, В.В. Фомичев, профессор, В.В. Коновалова, аспирант, \*\*А.В. Мосунов, старший научный сотрудник,

\*\*\*Б.В. Милль, старший научный сотрудник

Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

\*\* РИЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова

\*\*\*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: valeryfom@rambler.ru

**И**сследованы диэлектрические свойства монокристаллов  $\text{LiNbGeO}_5$  со структурой минерала андалузита ( $\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ ). Диэлектрические и проводящие свойства изучены вдоль главных кристаллографических осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  при частоте измерительного поля 1–1000 кГц в интервале температур 100–600 К. Найденные значения потенциальных барьеров между положениями равновесия ионов  $\text{Li}^+$  подразделяются на низкоэнергетические (0.23–0.79 эВ,  $a$ -ось) и высокоэнергетические (0.9–1.80 эВ,  $a$ ,  $b$  и  $c$ -оси). В направлении оси  $a$  обнаружены дополнительные междуузельные позиции с расстояниями между ними 0.3–0.4 Å, в то время как для осей  $b$  и  $c$  такие позиции отсутствуют. В направлении  $a$  энергия активации  $E_a = 0.47$  эВ и значение  $\sigma_a(570 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5}$  См/см, что соответствует суперионной проводимости.

**Ключевые слова:** литий германий ниобат, монокристалл, ионная проводимость, диэлектрические свойства.

Изоформульное известным ионным проводникам  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) и его аналогам соединение  $\text{LiNbGeO}_5$  отличается значительно более высокой плотностью упаковки тех же основных структурных элементов – октаэдров  $\text{NbO}_6$  и тетраэдров  $\text{GeO}_4$ , что делает возможным проводимость лишь по мелким катионам лития. Ромбическая, как и у КТР, элементарная ячейка  $\text{LiNbGeO}_5$  имеет параметры  $a = 7.522$ ,  $b = 7.750$  и  $c = 6.713$  Å,  $Z = 4$ , пр.гр  $\text{Pbnm}$  [1]. Показательно соотношение объемов, приходящихся на формульную единицу в элементарной ячейке  $\text{LiNbGeO}_5$  ( $97.8 \text{ Å}^3$ ) и наиболее близкого ему соединения со структурой КТР  $\text{NaSbOGeO}_4$  ( $106.8 \text{ Å}^3$ ). Достигающее 8% различие объемов может рассматриваться как дополнительное пространство внутри кристаллов типа КТР, обеспечивающее эффективный ионный транспорт для крупных одновалентных катионов натрия, серебра, калия, рубидия и таллия.

В соответствии с меньшим размером катиона лития, в структуре  $\text{LiNbGeO}_5$  этот катион располагается в компактном кислородном октаэдре, заметно вытянутом в аксиальном направлении. Соединенные по коротким ребрам октаэдры образуют колонки вдоль оси  $c$ , которые вместе с прилегающими к ним по граням октаэдрами  $\text{NbO}_6$  формируют оливиноподобные изло-

маные ленты. Ленты контактируют между собой через общие вершины ниобиевых октаэдров, образуя при этом цепи ниобиевых октаэдров вдоль оси  $b$ . Окончательно кристаллический каркас  $\text{LiNbGeO}_5$  замыкают в жесткую конструкцию тетраэдры  $\text{GeO}_4$ , соединяя вершины литиевых и ниобиевых октаэдров из разных лент. Исключительно высокая жесткость описанного каркаса делает маловероятным осуществление для него искажений в результате каких-либо фазовых переходов. Действительно, сведений о фазовых переходах в  $\text{LiNbGeO}_5$  в литературе обнаружить не удалось, несмотря на то, что кристаллы  $\text{LiNbGeO}_5$  около двух десятков лет интенсивно исследуются в связи с их ценными лазерно-люминесцентными свойствами [2].

### Электрофизические измерения монокристаллов $\text{LiNbGeO}_5$

Для исследования диэлектрических свойств были использованы крупные прозрачные монокристаллы  $\text{LiNbGeO}_5$ , полученные по методу Чохральского на Физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова из стехиометрического расплава. Из них были вырезаны плоскопараллельные пластины с нормальными вдоль кристаллографических осей. Площади пластин  $c$ ,  $b$  и  $a$ -срезов составляли 39.0, 32.6 и 23.4 мм<sup>2</sup>, толщины – 0.7, 0.8 и 0.5

мм, соответственно. Выбор столь крупных образцов был обусловлен низким значением диэлектрической постоянной кристалла и попыткой увеличить ее вклад в суммарную емкость низкотемпературной измерительной ячейки и образца. Для измерений при высоких температурах с целью уменьшения температурного градиента образцы были расколоты. Размеры использованных фрагментов монокристалла составили

$10.7 \text{ мм}^2 \times 0.54 \text{ мм}$  и  $9.3 \text{ мм}^2 \times 0.5 \text{ мм}$

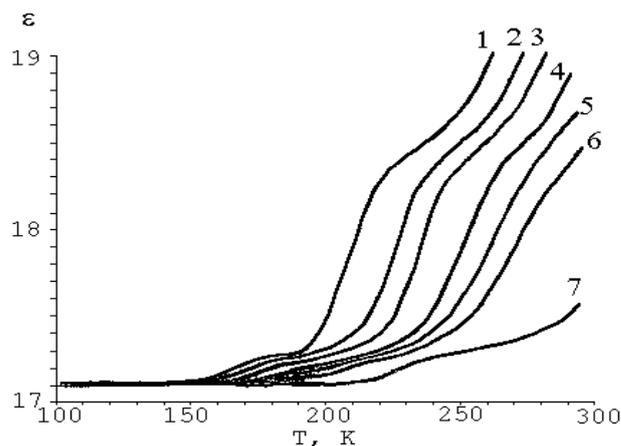


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость в направлении [100] кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  ( $a$ -срез) в низкотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 100 (6) и 1000 (7) кГц.

При низких температурах на температурной зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллов в направлении [100] –  $a$ -срез отчетливо видны проявления двух релаксационных процессов (рис. 1). Закономерный характер этих аномалий подтверждается двумя сериями максимумов на температурных зависимостях тангенса диэлектрических потерь (рис. 2). Обратные температуры максимумов находятся в обычной для релаксационных процессов логарифмической зависимости от частоты измерительного поля. Энергия активации релаксации в направлении [100] составила 0.23 эВ для низкотемпературного максимума и 0.37 эВ для более высокотемпературного (рис. 3).

В области температур от 300 до 900 К дополнительно просматриваются более слабые релаксационные процессы (рис. 4 и 5). Для самого высокотемпературного из них высота потенциального барьера  $U$ , определенная с высокой точностью по уточненной аппроксимацией для различных температур данным (рис. 6), составляет 1.37 эВ.

для  $c$  и  $a$ -срезов, соответственно. В качестве материала электродов применяли золото-содержащую пасту.

Электрофизические характеристики изучали на автоматизированном комплексе, который позволяет регистрировать активную и реактивную составляющие проводимости в интервале температур 293–1380 К и частот 1–1000 кГц. Скорость изменения температуры не превышала 2 К/мин как при нагревании, так и при охлаждении образцов.

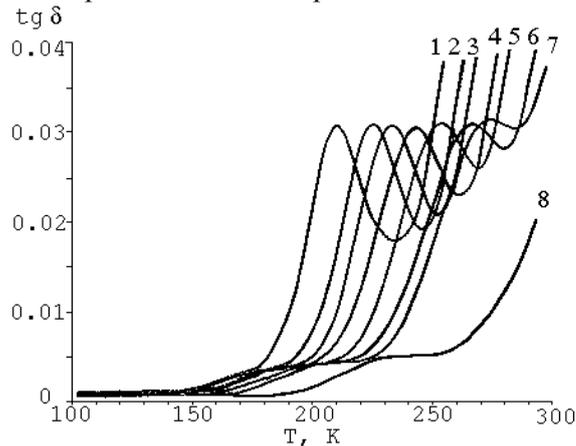


Рис. 2. Диэлектрические потери для кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении [100] в низкотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

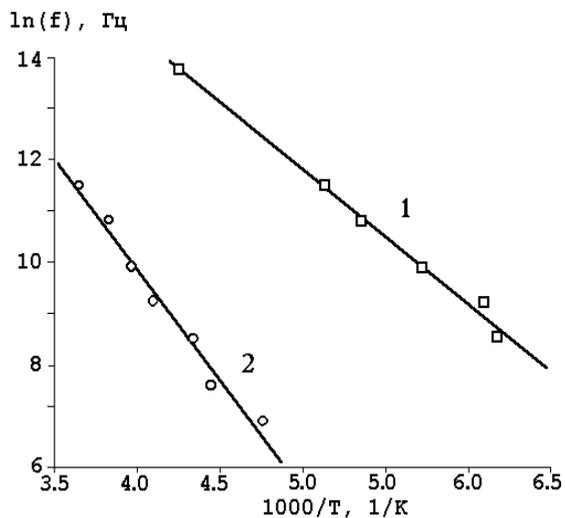


Рис. 3. Положение температурных максимумов  $\text{tg} \delta$  в зависимости от частоты измерительного поля  $f$  для двух релаксационных процессов в низкотемпературной области с энергиями активации 0.23 (1) и 0.37 (2) эВ в направлении [100] кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ .

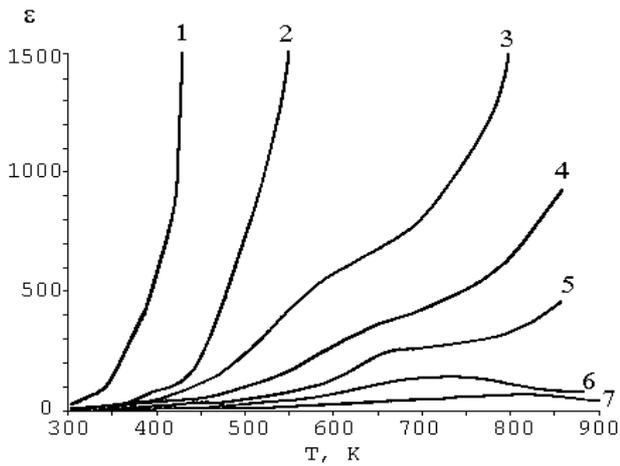


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость для направления [100] кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в высокотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 100 (6) и 1000 (7) кГц.

Большое количество дополнительных слабых релаксационных максимумов, наблюдающихся в кристалле  $\text{LiNbGeO}_5$  при измерениях вдоль оси  $a$ , можно объяснить небольшим количеством наиболее подвижных элементов структуры – катионов  $\text{Li}^+$  – в междуузельных положениях. С учетом данных по кристаллической структуре [1] наиболее интенсивному релаксационному процессу с энергией 1.37 эВ можно с уверенностью сопоставить переход катиона  $\text{Li}^+$  из его основной позиции в центре октаэдра  $\text{LiO}_6$  в междуузле. Наличие более слабых высокотемпературных релаксационных максимумов показывает, что по мере повышения температуры становятся возможными и другие перемещения катионов лития, пока, наконец, цепочка перемещений не замкнется в непрерывный канал проводимости.

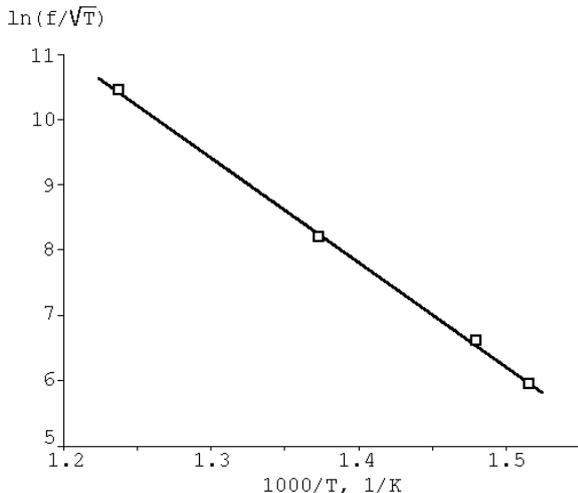


Рис. 6. Положение температурных максимумов  $\epsilon$  в зависимости от частоты измерительного поля  $f$  для  $a$ -среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  (высокотемпературная релаксация,  $U = 1.37$  эВ).

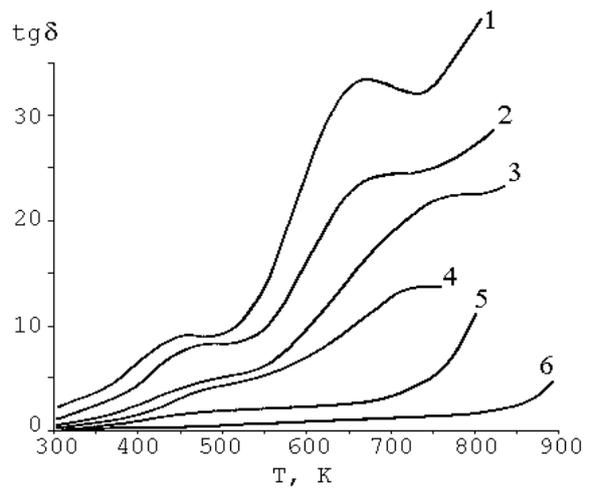


Рис. 5. Диэлектрические потери в направлении [100] –  $a$ -среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в высокотемпературной области на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 100 (5) и 1000 (6) кГц.

Высказанное выше положение подтверждается данными рис. 7, указывающими на выполнение закона Аррениуса для электропроводности  $\text{LiNbGeO}_5$  при температуре выше комнатной.

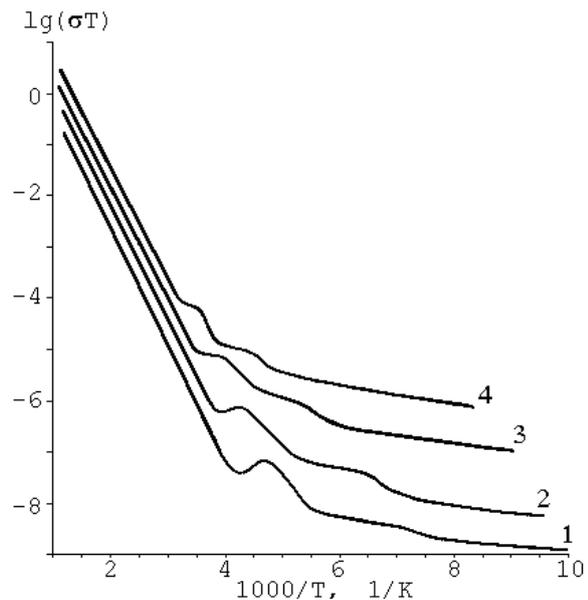


Рис. 7. Проводимость кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении [001] на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

Сравнительно низкая для ионного проводника по литию энергия активации  $E_c = 0.47$  эВ вместе с относительно высоким значением проводимости, составляющим при 570 К величину порядка  $2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , свидетельствуют о суперионном характере проводимости  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении кристаллографической оси  $c$ . О соответствующем суперионному состоянию кооперативном механизме перемещения носителей заряда говорит и то обстоятельство, что

$E_c \ll U$ , где  $U = 1.37$  эВ – максимальная величина энергетического барьера для перемещения носителя заряда. Согласно теоретическим представлениям, более низкая, чем  $U$ ,

энергия активации сквозной проводимости может реализоваться только при скоординированном движении катионов, что как раз и отвечает основному признаку суперионника.

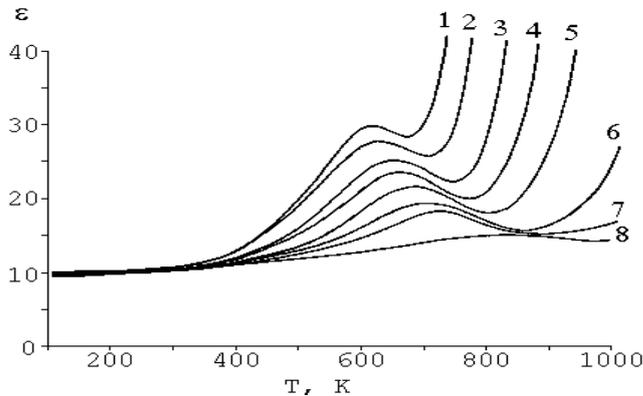


Рис. 8. Диэлектрическая проницаемость для *b*-среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении  $[010]$  на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

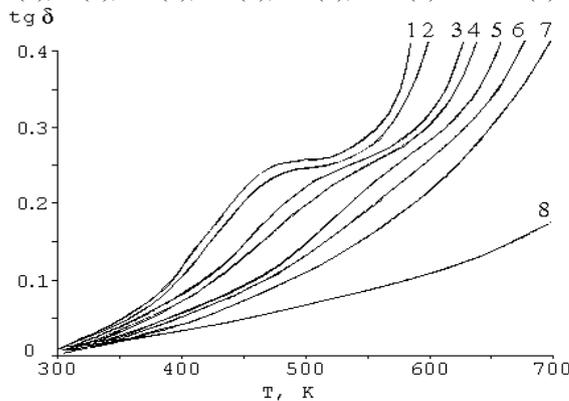


Рис. 10. Диэлектрические потери для *b*-среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  на частотах 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7) и 1000 (8) кГц.

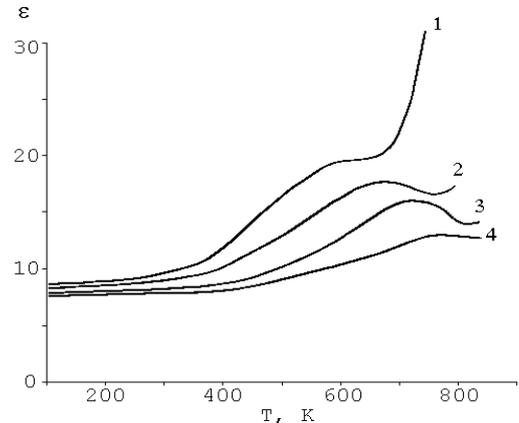


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость для *c*-среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении  $[001]$  на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

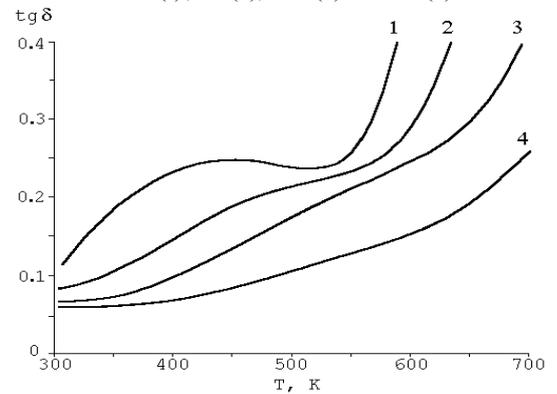


Рис. 11. Диэлектрические потери для *c*-среза кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 (4) кГц.

В направлении кристаллографических осей  $[010]$  и  $[001]$  значения диэлектрической проницаемости оказались существенно меньше, чем в направлении  $[100]$ , что соответствует меньшему вкладу релаксации подвижных ионов лития. И релаксация, и высокая электропроводность здесь были отмечены лишь при высоких температурах (см. данные рис. 8–11 и табл. 1).

По частотной зависимости температуры максимумов на зависимостях  $\epsilon(T)$  рассчитаны величины потенциального барьера для релаксационных процессов, происходящих в кристаллах  $\text{LiNbGeO}_5$  при наложении поля вдоль кристаллографических направлений осей *b* (рис. 12) и *c* (рис. 13). Соответствующие значения составили 1.46 и 1.80 эВ, что близко к аналогичной величине  $U = 1.37$  эВ для направления оси *a* (табл. 1). Можно полагать, что отвечающее этим значениям

потенциального барьера между положениями носителя заряда в структуре  $\text{LiNbGeO}_5$  является общим для ионного транспорта вдоль всех трех главных кристаллографических направлений.

Несмотря на наличие общей позиции, перемещение катионов  $\text{Li}^+$  вдоль этих трех осей в остальном происходит совершенно различно. Так, энергия активации проводимости для кристаллов *b*- и *c*-срезов составила 1.49 и 1.70 эВ, в то время как на *a*-срезе – только 0.47 эВ. Значения проводимости при этом при характерной для ионного транспорта температуре 570 К вдоль осей *b* и *c* оказывается на четыре порядка ниже, чем в направлении оси *a* (табл. 1).

#### Обсуждение диэлектрической релаксации

Использованные для объяснения частотной зависимости ионной проводимости

представления о прыжковом механизме перемещения ионов лития из основных позиций в междуузельные тождественные основным идеям теории диэлектрической релаксации Дебая-Сканави [3–5]. Низкая при комнатной температуре сквозная ионная проводимость монокристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  позволяет наблюдать отчетливые аномалии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с характерным для релаксации дебаевского типа температурно-частотным поведением (рис. 1 и 2; 4 и 5; 7–11). Именно из представленных на этих рисунках результатов следует, что зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  демонстрируют максимумы, температуры которых закономерно повышаются с повышением частоты измерительного поля, причем сами максимумы возрастают по амплитуде.

Для количественной интерпретации диэлектрических свойств мы использовали модель диэлектрической релаксации Дебая, которая сначала была сформулирована для описания диэлектрического отклика полярных молекул в жидкости [3]:

$$\epsilon^* = \left( \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) - i \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \omega \tau,$$

где  $\tau = \frac{U}{2\nu} \exp \frac{U}{kT}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\epsilon_s$

и  $\epsilon_\infty$  – диэлектрическая проницаемость среды при бесконечно малой и бесконечно большой частотах,  $\omega$  – частота приложенного электрического поля,  $\nu$  – частота скачков частиц через потенциальный барьер,  $\tau$  – время релаксации. Применительно к поведению носителей заряда в мелких потенциальных ямах в твёрдом теле параметры модели, согласно Сканави, приобретают иной смысл. В частности,  $\nu$  трактуется как пробная частота перескакивания заряженной частицы через потенциальный барьер  $U$  между двумя позициями иона вдоль канала проводимости;  $\epsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Для статической диэлектрической проницаемости диэлектриков с «жесткими» диполями Сканави [4] предложил выражение:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty \propto 4\pi n_0 \mu^2 / kT,$$

где  $\mu = ql$  – величина диполя, образованного смещением заряда  $q$  на единичное расстояние  $-l$ ,  $n_0$  – объёмная плотность мобильных зарядов. В диэлектрике с ионной проводимостью плечо диполя равно длине одного скачка иона вдоль канала проводимости, а сама гипотеза Сканави исходит из представления о

диэлектрической проницаемости параэлектрика, образованного системой взаимодействующих через среднее поле диполей. При помощи такой модели Дебая-Сканави можно особенно успешно описать температурно-частотное поведение комплексной диэлектрической проницаемости ионного проводника на начальном участке температурного диапазона проводимости, когда число сильно возбуждённых и слабо взаимодействующих с кристаллической решёткой мобильных ионов относительно невелико.

В этих условиях температуры максимумов  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  определяются, исходя из уравнений, определяющих положение температурного экстремума:

$$\frac{d\epsilon}{dT} = 0, \quad \frac{d\text{tg } \delta}{dT} = 0.$$

Как показано в [5], при невысоких температурах ( $kT \ll U$ ) из уравнения

$$-\frac{E_{(\epsilon)}}{kT_{\max}^{(\epsilon)}} = \text{const} + \ln \left( \frac{f_{\max}^{(\epsilon)}}{\sqrt{T_{\max}^{(\epsilon)}}} \right)$$

можно найти высоту энергетического барьера  $U = E_\epsilon$  между двумя положениями равновесия иона ( $T_{\max}^{(\epsilon)}$  и  $f_{\max}^{(\epsilon)}$  – температура и частота максимумов  $\epsilon$ ), а также длину скачка иона  $l$ :

$$l \approx \frac{0.03 A}{q} \sqrt{\left( E_{(\epsilon)} - E_{(\text{tg } \delta)} \right) \epsilon_\infty \left( \frac{V}{N} \right)},$$

где  $q$  и  $N$  – заряд и число ионов мобильной катионной подрешётки в пределах элементарной ячейки объёмом  $V(\text{Å}^3)$ ;

$E_{\text{tg } \delta}$  определяется из соотношения:

$$-\frac{E_{(\text{tg } \delta)}}{kT_{\max}^{(\text{tg } \delta)}} = \text{const} + \ln \left( f_{\max}^{(\text{tg } \delta)} \right),$$

( $T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$  и  $f_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$  – температура и частота максимумов  $\text{tg } \delta$ ) [5].

При помощи математической обработки зависимостей  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  для монокристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  по положению максимумов или точек перегиба определены температуры  $T_{\max}^{(\epsilon)}$  и  $T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}$ , исходя из которых построены представленные на

рис. 12 и 13 зависимости  $\ln \left( f_{\max}^{(\text{tg } \delta)} \right) = F \left( \frac{1000}{T_{\max}^{(\text{tg } \delta)}} \right)$

и  $\ln \left( \frac{f_{\max}^{(\epsilon)}}{\sqrt{T_{\max}^{(\epsilon)}}} \right) = F \left( \frac{1000}{T_{\max}^{(\epsilon)}} \right)$ . Полученные

температурно-частотные зависимости хорошо экстраполируются прямыми линиями. По наклонам прямых на рис. 12 и 13 можно рассчитать величину потенциального барьера между двумя положениями релаксатора

$U = E_\epsilon$ , а также величину  $U' = E_{tg\delta}$ , которая соответствует энергии активации диполя. Параметры  $E_\epsilon$  и  $E_{tg\delta}$ , определённые по тангенсу угла наклона этих прямых, указаны в табл. 1.

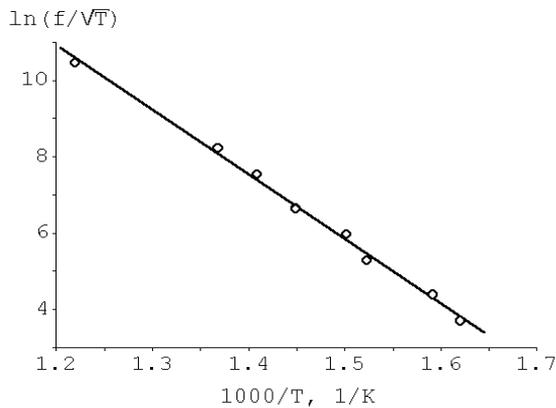


Рис. 12. Взаимозависимость температурного положения максимумов  $\epsilon$  и частот измерительного поля  $f$  для релаксации в направлении [010] кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  с высотой потенциального барьера 1.46 эВ.

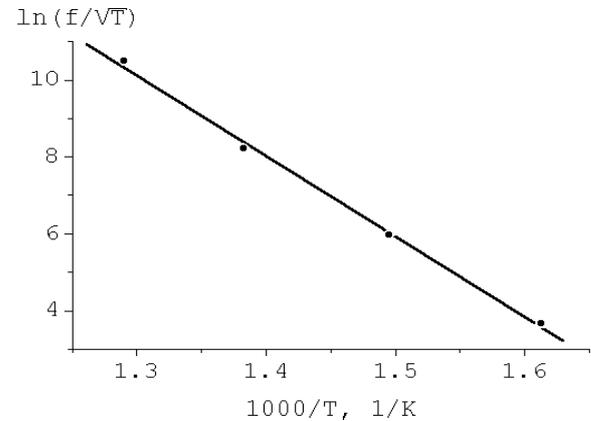


Рис. 13. Взаимозависимость положений температурных максимумов  $\epsilon$  и частот измерительного поля  $f$  для релаксации в направлении [001] кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  с высотой потенциального барьера 1.80 эВ.

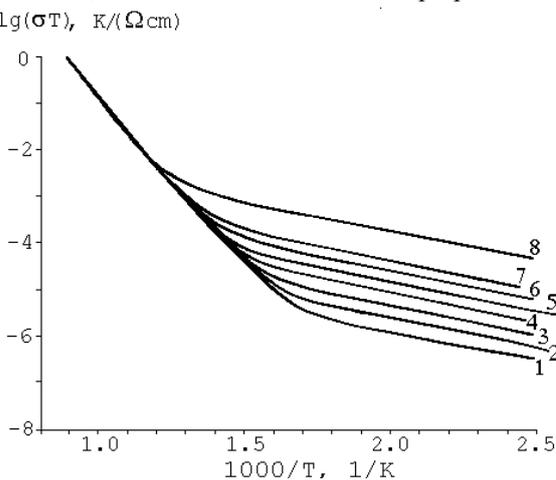


Рис. 14. Проводимость кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении [100] на частотах 1(1), 2(2), 5(3), 10(4), 20(5), 50(6), 100(7) и 1000(8) кГц.

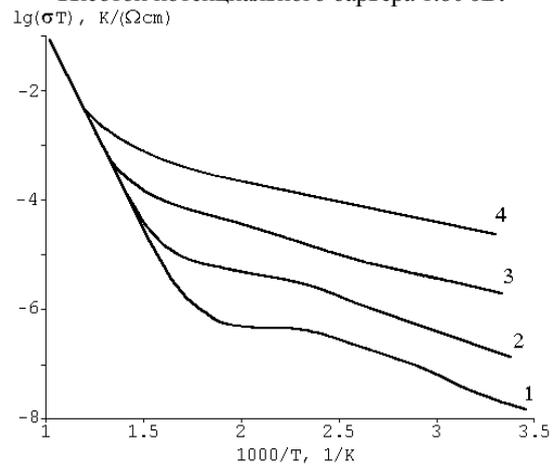


Рис. 15. Проводимость кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  в направлении [010] на частотах 1(1), 10(2), 100(3) и 1000(4) кГц.

Таблица 1. Диэлектрические и проводящие параметры кристаллов  $\text{LiNbGeO}_5$ .

Срез	$a$	$b$	$c$				
$\epsilon_{100\text{ К, } 1\text{ МГц}}$	17	10	8				
$\sigma_{570\text{ К, } 1\text{ МГц, мкСм/см}}$	20	$10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$				
$E, \text{ эВ}$	0.47	1.49	1.70				
$U, \text{ эВ}$	0.37	0.40	0.45	1.37	-	1.46	1.80
$U', \text{ эВ}$	0.23	-	0.37	0.79	1.32	0.9	1.1
$l, \text{ \AA}$	0.25	-	0.38	0.71	-	0.73	0.64

Вопрос о структурных предпосылках эффективного транспорта катионов лития вдоль оси  $a$  должен быть подвергнут более подробному анализу. Изложенные в [1]

сведения о строении кристаллического каркаса  $\text{LiNbGeO}_5$  позволяют высказать предположение, что лимитирующим, «узким местом» для перемещения катиона  $\text{Li}^+$  в канал

проводимости выступает треугольная грань октаэдра  $\text{LiO}_6$ . В правильном октаэдре размеры этой грани недостаточны для прохождения через нее катиона лития. В  $\text{LiNbGeO}_5$ , однако, было обнаружено в [1] аксиальное удлинение октаэдра  $\text{LiO}_6$  на  $0.2 \text{ \AA}$ . Соответствующее увеличение грани с учетом дополнительного динамического ее расширения в результате тепловых колебаний атомов обеспечивает условия для такого прохождения, особенно при повышенной температуре. Указанные в табл. 1 значения длины  $l$  перескока подвижного катиона в направлении всех трех осей имеют значения вблизи  $l \approx 0.7 \text{ \AA}$ , что как раз соответствует расстоянию между центром кислородного октаэдра и его гранью. По-видимому, именно посередине расширенной треугольной грани октаэдра и находится промежуточная позиция подвижного катиона лития. Более короткие перескоки ( $l = 0.25$  и  $0.38 \text{ \AA}$ ) наблюдаются

лишь для направления  $[100]$  и соответствуют более эффективному ионному переносу только по этому направлению.

С физической точки зрения выделение направления  $[100]$  в качестве наилучшим образом приспособленного для ионного транспорта представляется логичным, так как обосновывается существованием для этого направления целого ряда слабозаселенных промежуточных позиций катионов лития. Соответствующие этим позициям релаксационные процессы слабы и не просматриваются в направлениях  $[010]$  и  $[001]$ . Тем не менее, их наличие принципиально важно для реализации ионной проводимости вдоль оси  $a$ . Недостающие позиции лития могут быть выявлены методом рассеивания нейтронов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-01054а.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

- 1.Белоконева, Е. Л. Кристаллическая структура  $\text{LiNbGeO}_5$  и ее сопоставление со структурами марицита  $\text{Na}(\text{Fe},\text{Zn})\text{PO}_4$  и силлиманита  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  / Е. Л. Белоконева, Б. В. Милль, А. В. Буташии // Кристаллография. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 290–296.
- 2.Уточнение структуры и лазерные свойства ромбических хромосодержащих кристаллов  $\text{LiNbGeO}_5$  / А. Каминский, Б. В. Милль, Е. Л. Белоконева, А. В. Буташии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 9. – С. 1899–1904.
- 3.Дебай, П. Полярные молекулы / П. Дебай. – М. : ГНТИ, 1931. – 218 с.
- 4.Сканави, Г. И. Физика диэлектриков / Г. И. Сканави. – М-Л. : Техтеориздат, 1949. – 500 с.
- 5.Стефанович, С. Ю. Сегнетоэлектричество и ионная проводимость: семейство титанил-фосфата калия / С. Ю. Стефанович, А. В. Мосунов // Известия РАН, серия физическая– 2000. – Т. 64, № 6. – С. 1163–1172.

УДК: 546.61:546.881.5

## **ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ N-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)- $\beta,\beta$ -ДИГИДРОКСИЭТИЛАМИНОМ**

*М.В. Цыганкова, аспирант, В.И. Букин, профессор, Е.И. Лысакова, доцент,*

*А.Г. Смирнова, научный сотрудник*

*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов К.А. Большакова*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: tender-mitht@mail.ru*

**П**

оказано, что N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА) является эффективным экстрагентом для извлечения ванадия из слабокислых растворов. Выявлены основные закономерности экстракции ванадия указанным реагентом. Установлено, что из органической фазы ванадий реэкстрагируется растворами щелочи и аммиака.

**Ключевые слова:** ванадий, жидкостная экстракция, экстрагент, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин, емкость экстрагента, реэкстракция, метаванадат-ион, декаванадат-ион.

Основная область применения ванадия (90%) – черная металлургия, производство сталей. Ванадий используют в цветной металлургии для производства сплавов; ванадиевые катализаторы – при контактном способе производства серной кислоты и в органическом синтезе [1].

В последние годы наблюдается устойчивый рост потребления ванадия, что, в свою очередь, требует расширения его сырьевой базы. В настоящее время главным источником ванадия являются руды других металлов, из которых ванадий извлекают попутно. Ванадий в мире производят из ванадийсодержащего конверторного шлака черной металлургии, титановых шлаков, ванадиевых шламов глиноземного производства, из ванадиевых руд, нефтяных отходов и других вторичных материалов. По нашему мнению, одним из источников ванадия могут стать золы от сжигания мазута. В России к настоящему времени накоплено более 100 тыс. тонн продуктов сжигания мазута, которые содержат от 1 до 20%  $V_2O_5$  [2]. При переработке таких зол образуются кислые растворы, содержащие от 5 до 25 г/л ванадия(V), которые необходимо перерабатывать как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Для извлечения ванадия из подобных растворов может быть применен высокопроизводительный процесс жидкостной экстракции. В растворах в зависимости от концентрации ванадий может находиться в виде  $VO^{2+}$ ,  $VO_3^-$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ . Поэтому для экстракционного извлечения указанных

химических форм ванадия можно использовать все типы экстрагентов. Например, наиболее распространенный нейтральный экстрагент трибутилфосфат (ТБФ) [3, 4] или катионообменный экстрагент ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Однако ТБФ и Д2ЭГФК загрязняют ванадий фосфором, что недопустимо. Кроме того, Д2ЭГФК извлекает из раствора ванадий(IV), следовательно, в случае экстракции ванадия(V) указанным экстрагентом необходимо вводить в водную фазу восстановитель.

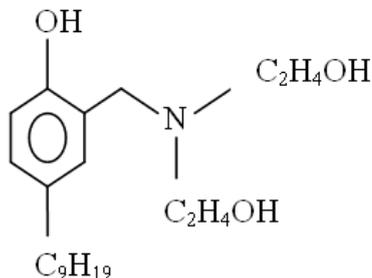
Широко известными эффективными экстрагентами для извлечения ванадия из кислых растворов являются первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания: примин 81R [5, 6]; диизододецил-амин (ДИДА) [7], амберлит LA-2 [6]; три-н-октиламин, аламин 304 [6], аламин 336 [5, 6]; аликват 336 [6]. Однако амины довольно дороги.

Весьма эффективными экстрагентами для извлечения ванадия из кислых растворов также служат хелатообразующие реагенты – фенолформальдегидные олигомеры, такие, как Яррезин Б (ЯРБ) [8]. ЯРБ – относительно дешевый отечественный экстрагент, однако он обладает небольшой емкостью по  $V_2O_5$ . Поэтому нами для экстракции ванадия предложен новый азотсодержащий экстрагент фенольного типа, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА).

В настоящей работе исследованы основные закономерности экстракции ванадия НБЭА из сернокислых растворов.

### Исходные вещества и методика проведения эксперимента

В качестве экстрагента использовали N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтил-амин (НБЭА, M=337.51 г/моль):



В качестве растворителя использовали раствор октана и *n*-октанола (25 об. %) квалификации «Ч» и «ХЧ», соответственно.

Для очистки НБЭА от примеси триэтанол-амина раствор экстрагента в октане с октанолом (25 об. %) трехкратно промывали 1М раствором NaCl при соотношении О:В=1:1 [7]. Полноту отмывки контролировали потенциометрическим титрованием водной фазы раствором HCl на рН-метре/иономере «Анион 4100» с комбинированными стеклянными электродами ЭСК-10601/7 [8].

Остальные реагенты, использовавшиеся в работе, соответствовали квалификации «ХЧ» и «ЧДА». Рабочий раствор ванадия(V) готовили растворением мета-ванадата натрия в дистиллированной воде при нагревании. Экстракцию проводили в стаканах, перемешивание осуществляли с помощью

магнитной мешалки, при соотношении фаз О:В=1:1, время контакта 10 минут и температуре 20±2 °С, если это не оговаривалось особо. Резэкстракцию проводили в делительных воронках при соотношении фаз О:В=1:1, время контакта 5 минут и температуре 20±2 °С.

Концентрацию ванадия определяли фотометрическим методом по образованию окрашенного соединения с пероксидом водорода [9]. Так как объемы фаз при экстракции и резэкстракции практически не изменялись, концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разнице между исходным и конечным содержанием в водной фазе. Концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH и NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O определяли методом кислотно-основного титрования.

ИК-спектры раствора НБЭА в толуоле и экстрактов ванадия записывали на спектрометре Specord M-80 в области 400-4000 см<sup>-1</sup>, использовали пластинки из КРС-5 (42.3% TlBr, 57.6% TlI).

**Результаты и обсуждение.** Проведенные предварительные эксперименты по экстракции ванадия показали, что НБЭА извлекает ванадий из слабокислых сред более чем на 90%. Кроме этого было отмечено, что в процессе экстракции ванадия происходит значительное повышение рН равновесной водной фазы. Поэтому была изучена изотерма экстракции серной кислоты (рис. 1).

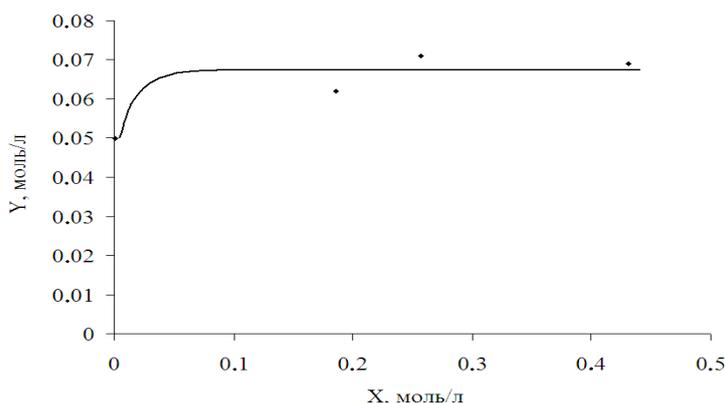


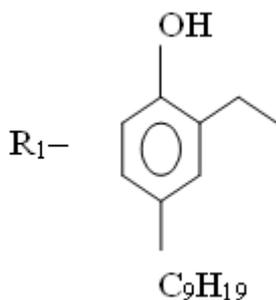
Рис. 1. Изотерма экстракции серной кислоты. Экстрагент 0.1М НБЭА в октане с добавкой октанола 25% об.

Экстракцию проводили 0.1М НБЭА в октане с 25% октанола из растворов содержащих 0.05 – 0.5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в органической фазе составила 0.065 моль/л, т.е. молярное отношение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в органической фазе равно 0.65. Исходя из

экспериментальных и литературных данных [10], можно предположить, что экстракция серной кислоты протекает по ур. 1. НБЭА экстрагирует H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что и приводит к повышению рН равновесной водной фазы.

$$R_1N(R_2)_2 + H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow (R_1N(R_2)_2H)HSO_4 \quad (1)$$

где



Значительное влияние на экстракцию ванадия оказывает рН водной фазы, так как в зависимости от рН происходит изменение форм нахождения ванадия в растворе. Поэтому нами исследовано влияние рН на извлечение ванадия 0.1 М раствором НБЭА в октане с октанолом (25% об.). Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

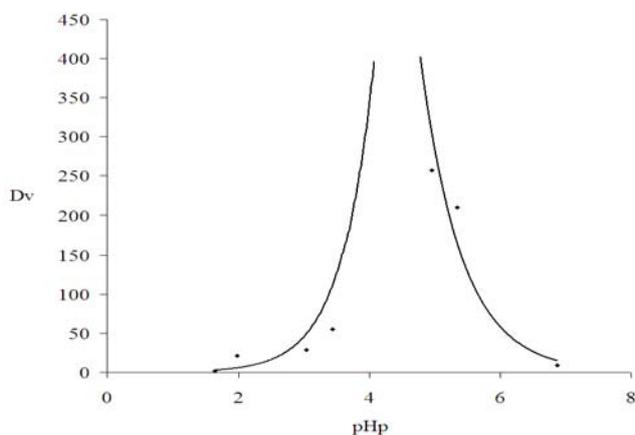


Рис. 2. Зависимость D от рН равновесной водной фазы. Экстрагент – 0.1 М раствор НБЭА в октане с добавкой 25% об. октанола. C<sub>v</sub>=0.0196 моль/л, O:B=1:1.

Как видно из полученных данных, НБЭА эффективно извлекает ванадий в области рН 3.4-5.8, при этом коэффициент распределения

ванадия составляет >220, что соответствует степени извлечения 99%.

Для установления состава экстрагируемого соединения ванадия с НБЭА методом сдвига равновесия [4] определено соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении. В основе метода лежит билогарифмическая зависимость D<sub>v</sub> от концентрации экстрагента при постоянстве прочих параметров:  $\lg D = \lg K' + \lg [C_{\text{экстр}}]$ , где K' – концентрационная константа равновесия, C<sub>экстр</sub> – равновесная концентрация экстрагента.

Поскольку ионное состояние ванадия в растворе зависит не только от рН раствора, но и от его собственной концентрации, состав экстрагируемого соединения ванадия, а соответственно, и уравнение экстракции могут изменяться в зависимости от концентрации ванадия в исходном водном растворе. Методом сдвига равновесия найдено, что при низкой концентрации ванадия (0.50 г/л) в исходном водном растворе и рН<sub>p</sub>~2.1 тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_v$  от  $\lg [C(\text{НБЭА})]$  (рис. 3), равен 1. Таким образом, соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении равно 1:1. Отсюда можно предположить, что ванадий экстрагируется в виде ванадат- иона.

При высокой концентрации ванадия (5.01 г/л) в исходном водном растворе и рН<sub>p</sub>~1.8 тангенс угла наклона зависимости  $\lg D_v$  от  $\lg [C(\text{НБЭА})]$  составляет 0.4, следовательно, соотношение металл : экстрагент в экстрагируемом соединении, равно 2.5:1, т.е. в данном случае ванадий, вероятнее всего, экстрагируется в виде декаванадат- иона.

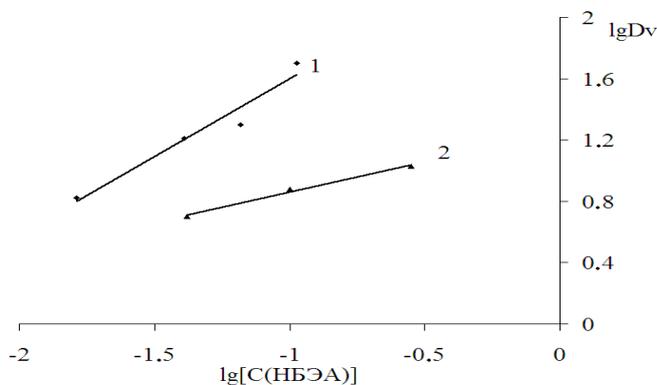


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения ванадия от концентрации НБЭА: 1 – C<sub>vисх</sub> = 0.5 г/л; 2 – C<sub>vисх</sub> = 5.0 г/л. Экстрагент 0.025 – 0.15 М НБЭА в октане с октанолом 25% об.

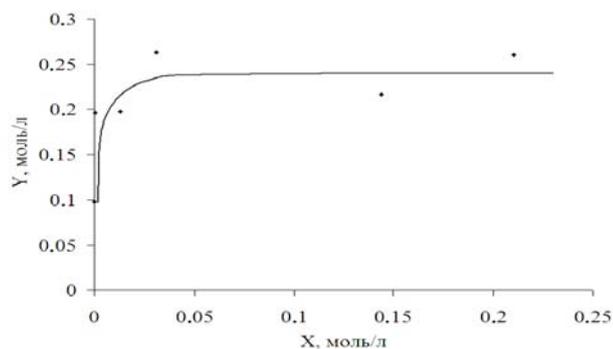
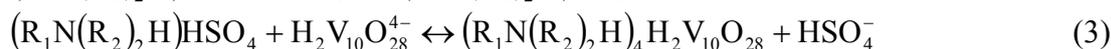
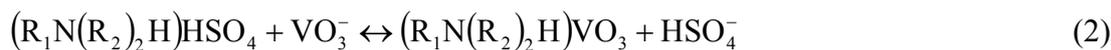


Рис. 4. Изотерма экстракции. Экстрагент 0.1 М НБЭА в октане с добавкой октанола 25% об., O:B=1:1, pH  $2.37 \pm 0.04$ .

Полученное соотношение было подтверждено изотермой экстракции ванадия (рис. 4). Насыщение проводили контактированием 0.1 М НБЭА в октане с октанола (25% об.) с растворами, содержащими от 0.098 моль/л до 0.470 моль/л ванадия. Концентрация ванадия в насыщенной органической



Для подтверждения наших предположений о химии экстракции ванадия НБЭА раствор НБЭА в толуоле и экстракты ванадия, полученные при насыщении экстрактов, были исследованы методом ИК спектроскопии (рис. 5, 6). Полоса при  $960 \text{ см}^{-1}$  в спектре экстракта с соотношением V:НБЭА, равном 1:1, соответствует валентному колебанию Н–N соли четвертичного аммониевого основания. В спектре экстракта с соотношением V:НБЭА, равном 2.5:1, можно наблюдать полосы при  $970 \text{ см}^{-1}$ ,  $1404 \text{ см}^{-1}$ ,  $1500 \text{ см}^{-1}$  и  $1540 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям Н–N, и полосе в области  $2730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую валентному колебанию Н–N аммониевой соли  $R_3NH^+$  [13].

Наличие подобных полос в спектрах экстрактов, содержащих оба экстрагируемых соединения, подтверждает предположение о анионообменном механизме экстракции ванадия НБЭА. Полоса в области  $740 \text{ см}^{-1}$  в спектре экстракта для экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА, равным 1:1, обусловлена антисимметричными колебаниями мостиковых V–O–V групп

фазе составила 0.268 моль/л, т.е. мольное отношение концентрации ванадия в насыщенной органической фазе к исходной концентрации НБЭА равно 2.68, таким образом, соотношение V:НБЭА в экстрагируемом соединении, определенное методом насыщения, практически совпадает с найденным методом сдвига равновесия.

Сопоставление изотерм экстракции ванадия НБЭА с известным экстрагентом ЯРБ показывает, что емкость 0.1 М НБЭА составляет 22.74 г/л по  $V_2O_5$ , а ЯРБ всего 8.4 г/л по  $V_2O_5$ . Таким образом, емкость НБЭА по  $V_2O_5$  выше, что свидетельствует о более высокой эффективности экстрагента НБЭА.

Учитывая, что ванадий в кислых растворах присутствует в виде анионов  $VO_3^-$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  [1, 12], можно предположить, что извлечение ванадия НБЭА протекает с образованием в органической фазе соединений по следующим уравнениям:

метаванадат- иона, образованного цепями тетраэдров  $VO_4$ , связанных через кислород. Декаванадат-ион образован десятью связанными по ребрам октаэдрами  $VO_6$ , каждый из которых значительно искажен. Поэтому наблюдаемая в спектре экстракта плохо разрешенная система полос в области  $1080 - 1000 \text{ см}^{-1}$ , для экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА, равным 2.5:1, может быть отнесена к валентным колебаниям по кратным изолированным связям V=O [14, 15]. Появление новой широкой полосы в области  $600 - 500 \text{ см}^{-1}$  в спектре этого же экстракта, по нашему мнению, отвечает антисимметричному колебанию протонированной мостиковой группировки V–O<sup>H</sup>–V, а дополнительная полоса при  $420 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах обоих экстрактов – деформационным колебаниям V–O<sup>-</sup> [12, 15].

Чтобы оценить возможность использования НБЭА для извлечения ванадия из сернокислых растворов, мы изучили реэкстракцию ванадия. Ее проводили растворами NaOH из экстрактов, содержащих 0.9 г/л ванадия, полученных при pH~3. Ванадий практически полностью реэкстрагируется из

экстракта при концентрации NaOH 0.25 М, степень реэкстракции ванадия составляет 98%. Кроме раствора NaOH, для реэкстрак-

ции ванадия был опробован 0.96 М раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Степень реэкстракции ванадия при этом составила 97.7%.

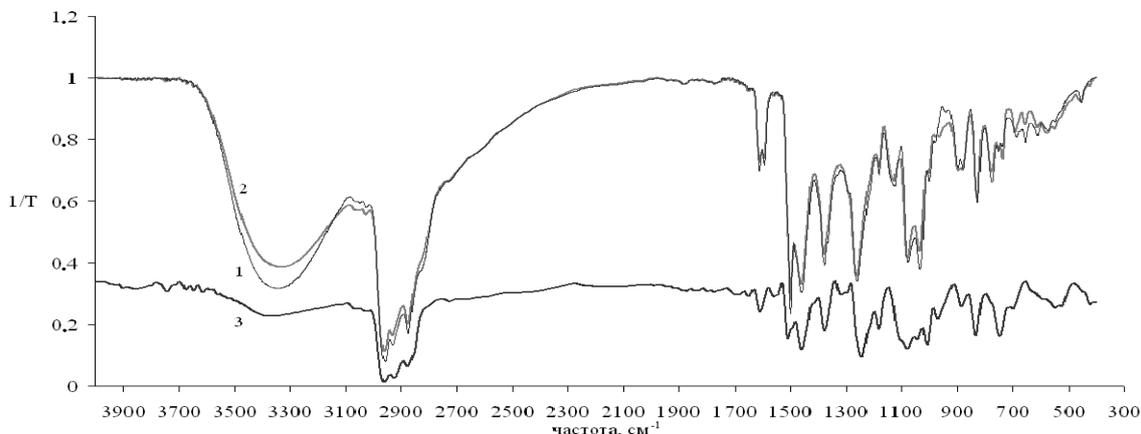


Рис. 5. ИК спектры растворов НБЭА (1) и экстрактов: экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 1:1 (2) и экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 2.5:1 (3).

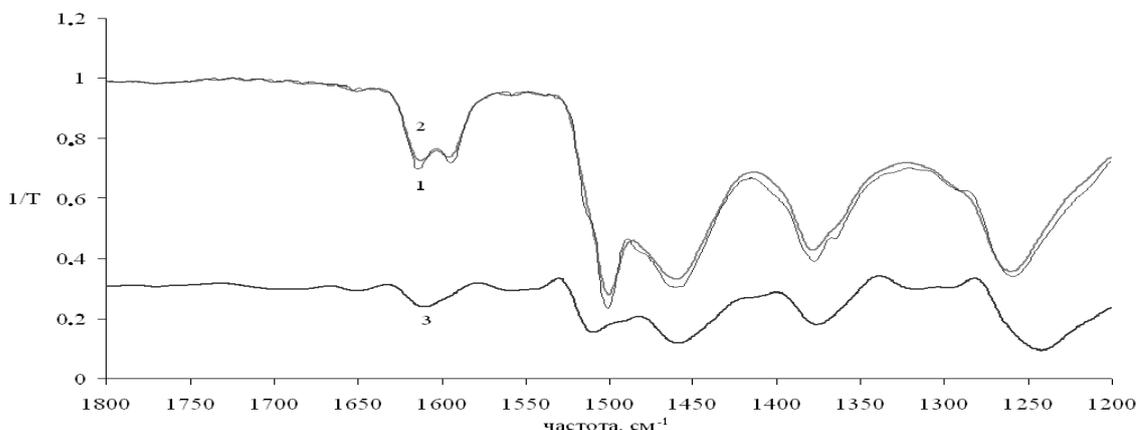


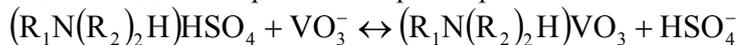
Рис. 6. ИК спектры растворов НБЭА (1) и экстрактов: экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 1:1 (2) и экстрагируемого соединения с соотношением V:НБЭА = 2.5:1 (3).

### Выводы.

1. Исследована зависимость экстракции ванадия из сернокислых растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламинам (НБЭА) от pH раствора. Показано, что в области pH 3.4 – 5.8 коэффициент распределения ванадия составляет >220, что соответствует степени извлечения ванадия 99%.

2. Построена зависимость  $\lg D - \lg C_{\text{экстр}}$  и установлено, что при низких концентрациях (0.5 г/л) ванадий экстрагируется в виде метаванадат-иона, а при высокой (5.0 г/л – в виде декаванадат-иона. Полученные по составу экстрагируемых соединений данные подтверждены характером изотермы экстракции и ИК спектрами.

3. На основании проведенных исследований предложены следующие уравнения экстракции ванадия из сернокислых растворов НБЭА



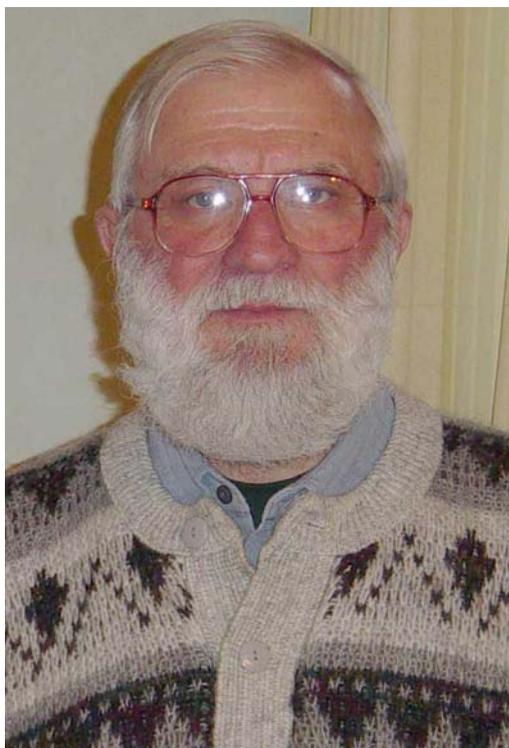
4. Показано, что емкость 0.1 М НБЭА составляет 22.74 г/л по  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а известного экстрагента ЯРБ – всего 8.4 г/л по  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что подтверждает эффективность предложенного нами экстрагента.

5. Найдено, что ванадий из экстрактов реэкстрагируется растворами щелочей и аммиака: степень реэкстракции составляет 98% при использовании 0.25 М раствора NaOH и 97.7% – 0.96 М раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Коровин, С. С. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Фёдоров. Под ред. С.С. Коровина – М. : МИСиС, 1999. – 460 с.
2. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович [и др.] // Национальная металлургия. – 2003. – №1. – С. 71 - 75.
3. Lozano, L. J. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solution by primene 81R and alamine 336 / L. J. Lozano, C. Godiner // Minerals Engineering. – 2003. – V. 16. – P. 291 - 294.
4. Vanadium recovery from oil fly by leaching precipitation and solvent extraction processes / R. Navarro [et. al.] // Waste Management. - 2007. – V. 27. — P. 425 - 438.
5. Палант, А. А. Экстракционное получение чистого пентаоксида ванадия с использованием диизододециламина / А. А. Палант, В. А. Брюквин, В. А. Петрова // Металлы. – 2006. – №4. – С. 30 - 32.
6. Букин, В. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья / В. Букин, Е. Лысакова, А. Резник // Национальная металлургия. – 2003. – №1. — С. 61 - 65.
7. Хатин, Г. Д. Экстракция галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-ββ-дигидроксиэтиламино / Г.Д. Хатин, В. И. Букин, Ю. С. Ситдикова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – №6. С. – 29 – 36.
8. Шанти, Р. Неводное титрование / Шанти Р. Палит, Мерх Натх Дас, Г.Р. Сомаяджулу. – М. : Госхимиздат, 1958. – 192 с.
9. Музгин, В. Н. Аналитическая химия элементов. Ванадий. / В. Н. Музгин, [и др.] – М. : Наука, 1981. – 215 с.
10. Межов, Э. А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Справочник / Э. А. Межов. – М. : Энергоатомиздат, 1999 – 372 с.
11. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1968. – 295 с.
12. Ивакин, А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Ивакин, А. А., Фотиев А. А. // Труды института химии УНЦ АН ССР – Свердловск, 1971. – Вып. 24. – 191 с.
13. Сильверстейн, Р. Спектроскопическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т – М. : Мир, 1977. – 586 с.
14. Накомото, К. Инфракрасные спектры неорганических соединений / Накомото К. – М. : Мир. 1966. – 411 с.
15. Заболотских, А. В. ИК спектроскопическое изучение дипротонированного декаванадата цезия  $\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / Заболотских А. В., Татьяна И. В., Торченкова Е. А. // Координационная химия. – 1987. – Т.13, вып. 10. – С. 1362-1368.

## Профессору кафедры Философии Ледникову Евгению Евгеньевичу – 70 лет



В этом году профессор кафедры философии Ледников Е.Е. отметил два юбилея. В июле ему исполнилось семьдесят лет, а в ноябре – тридцать лет работы в МИТХТ. 13 ноября 1978 года проф. Ледников Е.Е. приступил к работе в должности зав. кафедрой философии, в которой проработал девятнадцать лет. В настоящее время он продолжает работать профессором той же кафедры.

Под его руководством произошли значительные качественные изменения в работе кафедры. Была проведена необходимая реформа преподавания философии в связи с переходом МИТХТ в начале 90-х годов прошлого столетия на двухуровневую систему подготовки специалистов (бакалавров и магистров). В связи с изменившимися в стране условиями преподавание философии было перестроено таким образом, что акцент был сделан на изучение первоисточников величайших представителей философской мысли в истории философии. Под его руководством кафедра ввела в учебный процесс преподавание элективных спецкурсов, посвященных актуальным проблемам философского знания.

Проф. Ледников Е.Е. является ученым высокой квалификации, в сферу его научных интересов входят логика, методология и философия науки. Он один из тех, кто в 60-70 гг. прошлого столетия стоял у истоков зарождения философии науки в нашей стране. Является автором более 150 научных и научно-методических публикаций, в том числе 3 монографий. За последние 7 лет научная деятельность проф. Ледникова Е.Е. трижды поддерживалась грантами Российского гуманитарного научного фонда.

Проф. Ледников Е.Е. своей научно-педагогической деятельностью способствовал тому, что чтение лекций по философии студентам и аспирантам, а также проведение семинарских занятий ведется в МИТХТ на высоком научном и учебно-методическом уровне. Большой интерес вызывает у студентов его элективный спецкурс «Философия XX века о культуре мышления и искусстве полемики». Он всегда готов прийти на помощь молодым преподавателям, скромно и доброжелателен в общении с коллегами. В коллективе кафедры и у студентов пользуется заслуженным авторитетом.

Коллектив Академии поздравляет проф. Ледникова Е.Е. с юбилейными датами его жизни и желает ему здоровья и долгих лет успешной работы на благо МИТХТ.

**ABSTRACT**

- L.Yu. Alikberova. Periodic Law and Periodic system of chemical elements.  
*The earlier attempts chemical of elements' classifications were usually based on their properties. Since chemical properties are very complex and diverse, so that classifications were unsuccessful. The first step to creation Mendeleev's periodic system for chemical elements became using of related atomic weights.* 5
- A. Yu. Zakgeym. Mendeleev and Borodin.  
*It is told about friendship of two great Russian and worldwide cultural workers Dmitry I. Mendeleev and Alexander P. Borodin.* 15
- A.A. Ivanova. About some aspects of D.I. Mendeleev's world-outlook.  
*In this paper, the section "World outlook" of D.I. Mendeleev's book "Cherished Thoughts" is analyzed. It is shown, what, in Mendeleev's opinion, is the connection between philosophy and science, how important the problem was for him.* 22
- S.M. Sukhorukova, A.K. Frolkova, K.K. Necheuhin. D.I. Mendeleev as the founder of socio-ecological-economic approach to development of industry in Russia.  
*Dmitri Mendeleev (1834-1907) - is the first scientist-chemist and an economist who identified the entire range of socio-ecological-economic problems of industrial production, identifying ways of their technological and socio-economic solutions. The relevance of his ideas persisted.* 27
- V.P. Vislovsky, R.M. Talyshinsky, V.F. Tretyakov, N.A. Frantsuzova, V.E. Shejnin. Isobutane dehydrogenation by oxidizing in isobutene on Ni-V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system.  
*Addition of nickel oxide in the V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system, used in oxidative dehydrogenation of isobutane, significantly increases conversion (from 36 to 42-44%) at isobutene selectivity of 70 %. The developed catalysts consisting of systems V-Sb-O and V-Sb-Ni-O were characterized using XRD, XPS, and H<sub>2</sub>-TPR. Formation of the discovered nickel vanadate phase NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> is as a result of free phase VO<sub>x</sub> is a more effective catalyst due to increase in the quantity of mobile oxygen lattice. It is suggested that the set of various vanadium surface phases improves activity and selectivity of the new catalytic systems.* 34
- Yu.B. Kirillov, N.M. Klimenko. Non-empirical calculations for minimal energetic reaction pathways of hf molecule addition to acetylene and methylacetylene.  
*Potential energy surfaces of gas-phased synchronous addition of HF to acetylene and methylacetylene. A non-empirical Hartree-Fock-Roothaan method (Gaussian-03, G-31++G\*\* basis) with electronic correlation consideration in MP2 approximation (Moeller-Plesseth 2<sup>nd</sup> grade) was used. Reaction heats and activation energies were calculated. Reaction heat of HF addition to acetylene molecule is -19.5 kcal/mol, activation energy is 52.3 kcal/mol. Reaction heats of HF addition to methylacetylene according to Markovnikov's rule and against it comprise -20.7 and -16.1 kcal/mol; activation energies are 48.0 and 53.5 kcal/mol accordingly. It was established that HF addition to methylacetylene molecule with formation of 2-fluoropropene is more energetically advantageous according to Markovnikov's rule kinetically as well as thermodynamically.* 42
- S.A. Makarova, I.S. Levacheva, I.A. Grickova, M.A. Sakvarelydze, A.E. Harlov, S.M. Levachev. Influence of ammonium sulfate on the properties of 2D films, made from polysterol microspheres.  
*The influence of ammonium sulfate concentration in aqueous sybfase on the parameters of 2D films was investigated. It was observe that, adding of electrolyte is causing the growth of parameters of isotherm due to gidrophobisacia of microspheres because of changes in double electrical layer.* 47
- D.S. Sidorenko, A.V. Vovk, S.A. Kutylev, G.M. Kuzmicheva, A.B. Dubovski. Producing and studying of carbon nanotubes.  
*Synthesis parameters of multiwall carbon nanotubes were prepared by catalytic pyrolysis of toluene and isopropyl alcohol under isochoime conditions in the presence of nickel oxalate as catalyst were investigated. The synthesis products were analyzed by electron microscopy and x-ray diffraction spectroscopy.* 52
- M.K. Zakharov. Energy consumption and energy saving while separation liquid mixtures by distillation methods.  
*Presented the new method of calculation of heat consumption while separation binary mixtures by distillation methods. Studied the effect of complexity of separation of binary mixtures on necessary heat consumption while separating them by distillation. It is shown that energy-saving in rectification is increased when increasing the reflux ratio.* 60
- G.A. Nosov, professor, M.E. Uvarov, assistant, V.M. Miasoedenkov, associate. Crystallization of substances from admixtures with employment of calorific pumps.  
*Feasibility study of the crystallization of substances from admixtures process by the means of a calorific pump with a closed cycle on the working substance is provided in this article. It is shown that the usage of the calorific pump allows decreasing significantly power inputs for realization of this process.* 64

- A.A. Smirnykh. Features of construction of a measuring rotation devices cell for measurement viscosity. 69  
*With the purpose of research of the phenomena taking place of the initial stage of process proposed the new original construction of measuring system rotational viscosimetr. The area of possible application modernized viscosimetr devices is expanded.*
- A.A. Smirnykh. Improvement Gepler viscosimetr for research of the liquids with high optical density and viscosity. 72  
*Addition of Gepler viscosimetr (VN-II) the new original constructive elements allow enlarge the interval of possible application for research of the liquids with high optical density and viscosity. The advanced construction of the device allows to increase accuracy of received results of measurements.*
- M.A. Polunina, V.A. Tverskoy, N.V. Dorofeeva. Gas separated properties of membranes with diffusive layers from N-alkylated poly(vinyl pyridine) and its complexes with sodium dodecyl sulfate. 74  
*O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeability of membranes with diffusive layers from quaternary poly(vinyl pyridine) and its complexes with sodium dodecyl sulfate was studied. The influence of a layer's chemical structure on these gases selectivity separation was shown.*
- B.V. Pokidko, E.F. Bukanova, I.A. Tutorsky, M.B. Il'ina. Influence of Ca<sup>2+</sup> on the adsorption of different surfactants in the bentonite-water interface. 77  
*Adsorption of surfactants of different nature on the bentonites/water interface and an influence of Ca<sup>2+</sup> ions on the adsorption characteristics were investigated. The data obtained from adsorption isotherms were compared with RFA data. It was shown that cationic ABDMAC have a maximal adsorption and vertical orientation to the basal space of montmorillonite. In the case of nonionic oxyethylated alkylphenols molecules intercalate in to the interlayer and form bylaeyer structure parallel to the surface even at high concentrations. Anionic surfactant did not penetrate into interlayer and situated only on the external surface of bentonites. In the presence of calcium ions adsorption increase witch lead to more compact vertical orientation of molecules.*
- A.N. Trofimov, O.Y. Bryksina, V.M. Komarov, V.S. Kopytin, G.A. Simakova, I.D. Simonov-Emeljanov. Adsorption of epoxy oligomer ED-20 and structure interfacial layer on the glass surface. 84  
*Adsorption of epoxy oligomer ED-20 on the glass surface have investigated. Comparison experimental and calculated on basis Landau-Lifshits theoretical model results indicated that adsorption in studied system was polymolecular.*
- S.Y. Stefanovich, V.V. Fomitchyov, V.V. Konovalova, A.V. Mosunov, B.V. Mill. Oscillating, relaxating, and translating mobility of Li<sup>+</sup> ions in the LiNbGeO<sub>5</sub> monocystal. 88  
*Dielectric properties of single crystals of LiNbGeO<sub>5</sub>, crystallizing in the andalusite ( $\beta$ -Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) structure, have been studied. Dielectric and conducting properties along the major crystallographic axes were investigated at frequencies from 1 to 1000 kHz and in the range of temperatures between 100 and 600 K. Determined potential barriers between the equilibrium positions of Li<sup>+</sup> ions are classified as low energy (0.23–0.79 eV, along the a axis) and high energy (0.9–1.90 eV, along the a, b, and c axes). Additional interstitial sites with the distances between them 0.3–0.4 Å have been found along the a axis, while no such sites observed along the b and c axes. Activation energy (E<sub>a</sub>) in the direction a is 0.47 eV and  $\sigma_a(570\text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5}$  S/cm, which correspond to the super-ionic conductivity.*
- M.V. Tsygankova, V.I. Bukin, E.I. Lisakova, A.G. Smirnova. The extraction of vanadium from sulfuric solutions by N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- $\beta\beta$ -dihydroxyethylamin. 95  
*N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- $\beta\beta$ -dihydroxyethylamin is shown to appear the efficient extractant for the extraction of vanadium from the weak acidic solutions. Basic regularities the extraction of vanadium has been investigated. The re-extraction of vanadium from the organic phase by alkali and ammonia solutions has been carried out.*

## Вестник МИТХТ

---

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

---

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

● С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

- Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
  - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
  - Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
- 

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.