

ды на фильтре или центрифуге ПАЦ, в отличие от МКЦ с идентичной предысторией и промышленных МКЦ, без какого-либо дополнительного диспергирования представляет собой однородный, устойчивый гель. В таком виде ПАЦ может быть непосредственно использована в качестве загустителя. Количество йода, сорбированного ПАЦ, более чем в 14—30 раз превышает соответствующие показатели для МКЦ и примерно в 3 раза — для ПЦ Arbosel и Solka-Flok. ПАЦ отличается и повышенной степенью белизны, являющейся важным показателем при использовании ПЦ как сорбента в медицине, биохимии, аналитической химии и как полупродукта для синтеза тонкодисперсных производных целлюлозы.

Таким образом, разработан нетрадиционный способ получения ПАЦ, заключающийся в проведении процессов гидролитического расщепления и аморфизации одним и тем же реагентом — раствором HNO_3 . По гидрофильной, гелеобразующей, сорбционной способностям ПАЦ значительно превосходит отечественные и зарубежные аналоги.

Список литературы

1. Микрористаллическая и порошковая целлюлоза, получение и области использования: Тез. докл. Всесоюз. науч. семинара. Черкассы, 1986. С. 1.
2. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкзла и Л. Сегала. М., 1974. Т. 2. С. 412.
3. Muško M., Boldowicz D. // *Włókna Chemiczne*. 1983. Т. 9. № 4. С. 429.
4. Steege H. H. // *Wissenschaft und Fortschritte*. 1975. В. 25. № 3. С. 126.
5. Illukowicz W., Winczakiewicz A. // *Przegląd papierniczy*. 1975. Т. 31. № 1. С. 1.
6. Герт Е. В., Шишенок М. В., Капуцкий Ф. Н., Зубец О. В. Способ получения порошковой целлюлозы: Положительное решение по заявке № 4184301/23 от 19.10.87.
7. Шишенок М. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н., Сташенок З. В. // *Химия древесины*. 1982. № 1. С. 38.
8. Aziz K., Amine Abou-State M. // *Cellul. Chem. and Technol.* 1974. V. 8. № 5. P. 443.
9. Шишенок М. В., Герт Е. В., Филанчук Т. И., Капуцкий Ф. Н. // *Журн. прикладн. химии*. 1987. Т. 60. № 5. С. 1153.

УДК 541.11

А. А. ВЕЧЕР

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА

Для решения ряда проблем физической химии катализаторов, представляющих собой частицы металла, нанесенные на некоторый носитель, требуется знание величины избыточной энергии этих частиц. По нашему мнению, полезной могла бы оказаться следующая модель для оценки этой величины.

Предположим, что микрористаллы металла представляют собой кубы с длиной ребра, равной na , где a — постоянная элементарной ячейки, n — натуральное число. Тогда легко показать, что для металлов с гранецентрированной кубической ячейкой число атомов в таком кубе:

$$N_{\text{гцк}}^{(V)} = (n + 1)(4n^2 + 2n + 1), \quad (1)$$

а число атомов на гранях куба:

$$N_{\text{гцк}}^{(S)} = 2(6n^2 + 1). \quad (2)$$

Для металлов с объемцентрированной кубической ячейкой аналогично:

$$N_{\text{оцк}}^{(V)} = n^3 + (n + 1)^3, \quad N_{\text{оцк}}^{(S)} = 6n^2 + 2. \quad (3) - (4)$$

Доля поверхностных атомов тогда:

$$K_{\text{гцк}} = \frac{2(6n^2 + 1)}{(n + 1)(4n^2 + 2n + 1)}, \quad K_{\text{оцк}} = \frac{6n^2 + 2}{n^3 + (n + 1)^3}. \quad (5) - (6)$$

Большая часть поверхностных атомов расположена на гранях кристалла, поэтому каждый из них имеет четыре свободные связи, а энергия, приходящаяся на связь, может быть представлена следующим образом:

$$W = E/0,5zN_A, \quad (7)$$

где z — координационное число (12 для гцк металлов, 8 для оцк металлов); N_A — число Авогадро; E — энергия атомизации (в зависимости от решаемой задачи эта величина равна либо энтальпии, либо свободной энергии Гиббса атомизации). Тогда на 1 моль металла (N_A атомов) в виде порошка кубов с размером ребра na из (5) или (6) и (7) имеем следующую величину запасенной энергии $E^{(ex)}$:

$$E_{гцк}^{(ex)} = \frac{4}{3} E \frac{6n^2 + 1}{(n+1)(4n^2 + 2n + 1)}, \quad E_{оцк}^{(ex)} = E \frac{6n^2 + 2}{n^3 + (n+1)^3}. \quad (8) - (9)$$

В справедливости предложенной модели можно убедиться следующим образом. Поскольку грань элементарной ячейки гцк металла содержит 2, а оцк — 1 атом, в единице площади поверхности гцк металла будет $2/a^2$, а в оцк — $1/a^2$ атомов; следовательно, единица площади поверхности содержит $8/a^2$ и $4/a^2$ свободных связей для гцк и оцк металлов соответственно, энергия которых определяется соотношением (7). Отсюда поверхностная энергия:

$$\gamma_{гцк} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{N_A a^2}, \quad \gamma_{оцк} = \frac{E}{N_A a^2}. \quad (10) - (11)$$

В качестве E в (10) и (11) должна входить энергия Гиббса атомизации, которую легко рассчитать для соответствующей температуры по справочным данным [1, 2]. Результаты расчета поверхностных энергий металлов, для которых она известна экспериментально [3], представлены в таблице. Несмотря на простоту предлагаемой модели имеется вполне

Сопоставление расчетной и экспериментальной
поверхностных энергий некоторых металлов

Металл	Структура a , нм [4]	T , К	E , кДж/моль	γ , эрг/см ²	
				расчет по (10)–(11)	эксперимент [3]
Co	гцк	1627	185	3253	1970
	0,3552				
Ni	гцк	1523	197	3514	1850
	0,3524	1723	167	2970	1725
Cu	гцк	1323	162	2737	1700
	0,3615				
Fe	оцк	1700	157	3050	2150
	0,294				
Nb	оцк	2523	366	5256	2100
	0,3300	1400	513	7824	1400
Mo	оцк	2623	209	3510	2100
	0,3147				
W	оцк	2000	575	9540	2900
	0,3164				
Cr	оцк	1823	123	2456	2400
	0,2885				
Ti	оцк	1873	201	3059	1700
	0,3306				

удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной величинами поверхностной энергии.

Недавно появилось сообщение [5], что теплота сгорания порошка ультрадисперсного графита, не имевшего контакта с воздухом, на 70—140 кДж/моль превосходит теплоту сгорания компактного графита. В [5] к тому же показано, что ультрадисперсный графит состоит из пластинок толщиной около 1 и диаметром около 3 нм, содержащих примерно 800 атомов углерода. Если эти пластинки представить в виде гексагональных призм высотой в 5 графитовых слоев и диаметром 11 графитовых гексагонов, такая призма будет содержать всего 790 атомов, из них 420 поверхностных. Энтальпия атомизации углерода составляет 717 кДж/моль [5], и в предположении, что поверхностный атом графита имеет одну свободную связь, получим запасенную энергию такого порошка графита, равную 190 кДж/моль в согласии с экспериментальной величиной, приведенной выше.

Очевидно, что предлагаемый подход может быть распространен и на химические соединения, если имеются термодинамические данные, с помощью которых можно рассчитать энергию атомизации соединения.

Список литературы

1. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1972. Вып. 6.
2. Там же. 1974. Вып. 7.
3. Скоров Д. М., Дашковский А. И., Маскалец В. Н., Хижный В. К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1962.
5. M a m t a n o N. J. // Journ. Solid. State Chem. 1986. V. 65. P. 89.

УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ЭПР КОБАЛЬТЭТИОПОРФИРИНА II

Параметры спектров ЭПР плоскоквадратных комплексов Со (II) с основным электронным состоянием A_1 проявляют особую чувствительность к природе растворителя [1]. Относящиеся к этому типу порфирины кобальта очень удобны как модельные объекты при изучении влияния среды на состояние биологически важных тетрапиррольных молекул (хлорофилл, гемоглобин). Подобные исследования проведены в основном для комплексов кобальта с тетрафенилпорфинами [2—5]. Следует отметить, что в работах не выяснены окончательно характер взаимодействия комплексов со стерически затрудненными аксиальными лигандами, состояние пигмента в формально некоординирующихся растворителях, зависимость константы СТС донорного атома аксиального лиганда от природы аксиального возмущения. Расширение круга используемых растворителей и кобальтпорфиринов представляется важным для дальнейших исследований.

В настоящей работе представлены результаты изучения спектров ЭПР ранее не изученного кобальтэтиопорфирина II (СоЭП) в тетрагидрофуране (ТГФ), хлороформе, хлористом метиле, бензоле, а также в смесях ТГФ с пиридином (Py), пиперидином (Pip) и трифенилфосфином (ТФФ). Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре Е-12 для вакуумированных образцов при 77 К. Значения параметров спектров измерялись по линиям СТС Mn^{2+}/MgO с использованием методики [3].

Спектры ЭПР СоЭП в некоторых матрицах (рис. 1, 2) описываются аксиально-симметричным спин-гамильтоннианом (СГ) общего вида:

$$\hat{H} = \beta \tilde{H} g \tilde{S} + \tilde{S} \tilde{A}^{Co} \tilde{I}^{Co} + \sum_{i=1, 2} \tilde{S} \tilde{A}^N \tilde{N}_i$$