

УДК 54:62(09)

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ НА КАФЕДРЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Г.Г. Савельев, Н.Ф. Стась

Томский политехнический университет

E-mail: stasandr@tspu.edu.ru

Рассмотрены основные результаты научных исследований на кафедре общей и неорганической химии Томского политехнического университета, полученные за 100 лет её существования. Дана краткая информация о работах, проведенных в 1900–1970 гг. первыми заведующими кафедрой (Д.П. Турбаба, Я.И. Михайленко, Н.В. Танцов). Представлены результаты, полученные в 1970–2000 гг., когда на кафедре сформировалось научное направление, проводились исследования химических реакций твёрдых веществ, разработка новых технологий, синтез и исследование материалов с заданными свойствами.

Научную работу на кафедре общей и неорганической химии можно разделить на три периода: 1) 1900–1950 гг., когда собственного научного направления на кафедре не было, 2) 1950–1970 гг., когда всё внимание коллектива было уделено учебному процессу, а научная работа проводилась в форме выполнения отдельных заказов и 3) 1970–2000 гг., когда сформировалось своё научное направление и появились условия для участия в научной работе всех преподавателей и сотрудников.

14 октября 1990 г. в Большой химической аудитории студенты Томского технологического института слушали первую лекцию по неорганической химии. С этого дня началась история кафедры общей и неорганической химии. Первую лекцию и все последующие читал профессор Д.П. Турбаба, который возглавлял кафедру и лабораторию неорганической химии 17 лет, посвятив себя, в основном, учебному процессу. Он внедрил в курс неорганической химии физико-химический подход и стал читать студентам отдельный цикл лекций по физической химии. Были изданы его учебные пособия «Термодинамика» и «Физико-химия». Его научные исследования были посвящены растворам. Как большинство ученых, переехавших из европейской части России в г. Томск, Д.П. Турбаба считал, что своими исследованиями он должен содействовать развитию Сибири, освоению её природных богатств. Он изучал минеральные воды Сибири, определял возможность их практического применения.

В 1917–1918 гг. руководителем кафедры стал выдающийся российский физико-химик Е.В. Бирон, который развивал работы Д.И. Менделеева по Периодической системе и химической теории растворения. Его наиболее крупные работы: докторская диссертация, посвящённая исследованию растворов, открытие явления вторичной периодичности и часть курса физической химии («Учение о газах и жидкостях»), изданная в г. Томске.

В период с 1919 по 1924 г. кафедру возглавлял Я.И. Михайленко, известный как выдающийся учёный-химик и педагог. Он смело обогащал химию и её преподавание новым содержанием, вытекающим из учения о строении атомов и молекул.

Был не только талантливым учёным и педагогом, но и выдающимся организатором. Я.И. Михайленко работал в ТТИ с 1902 по 1924 гг., преподавал неорганическую, аналитическую и органическую химию, был деканом химического отделения и выборным ректором института. Под его руководством на кафедре проводились исследования комплексных соединений металлов с органическими лигандами.

После Я.И. Михайленко заведующим кафедрой до 1932 г. был Н.В. Танцов, научные исследования которого относятся к физической химии и термодинамике необратимых процессов. Им разработана технология получения хлористого сульфурита и его дальнейшего превращения в кислоты.

В период с 1932 по 1970 гг. в должности заведующего кафедрой работали профессор А.П. Окатов, Б.В. Тронов и Г.В. Хонин, доценты Н.П. Курин и Г.Н. Ходалевич. А.П. Окатов организовал на кафедре исследования по химии редкоземельных элементов, сорбционных процессов, коллоидных растворов. Б.В. Тронов возобновил работы по синтезу комплексных соединений с органическими лигандами. Г.В. Хонин изучал возможность использования торфа томских месторождений в качестве топливной базы для города, занимался проблемой облагораживания древесины с целью замены кедр в производстве карандашей. Н.П. Курин привлёк преподавателей кафедры к исследованиям процесса каталитического синтеза аммиака и методов получения гранулированной неселёживающейся аммиачной селитры. Г.Н. Ходалевич исследовал окисление соединений железа кислородом, занимался синтезом и анализом новых химических реактивов по заказу Всесоюзного института химических реактивов и чистых веществ (ИРЕА).

Краткий обзор научных исследований, выполненных в первой половине столетней истории кафедры, свидетельствует о том, что в этот период собственного научного направления на кафедре не было, и темы научных исследований менялись с приходом каждого нового заведующего кафедрой. Но разрозненные по тематике научные работы были направлены на решение конкретных проблем прикладной химии.

Во второй половине прошлого столетия одним из приоритетных направлений развития неорганической химии стала химия твёрдых веществ, которая в значительной мере определяет научно-технический прогресс. Её достижения используются в таких областях как материаловедение для космической техники, ядерных и термоядерных реакторов, полупроводники, диэлектрики, магнитные материалы, высокотемпературные сверхпроводники, нанодисперсные материалы, твердые катализаторы, фотографические материалы, взрывчатые вещества; и это еще неполный перечень материалов, синтез и свойства которых определяется химическими реакциями твердых веществ.

Реакции твердых веществ отличаются от обычных реакций в газах и растворах. Во-первых, такие реакции во многих случаях идут слишком медленно без «помощи» жидкого или газообразного реагента. Алхимики говорили: *corpora non agunt* (твердые не реагируют). Современные исследования показали, что если твердофазные реакции идут, то это происходит за счет подвижных дефектов кристаллической решетки — электронов, вакансий и междоузельных ионов. Во-вторых, твердофазные реакции идут на поверхности раздела фаз, образуя квазидвумерную зону реак-

ции. Во многих случаях эта зона имеет толщину, большую монослоя. Учет условий для реакции в этой зоне остается трудной и важной задачей. Кроме того, реализация самого элементарного химического акта в твердом теле или на его поверхности имеет свои особенности вследствие сильного влияния окружающей на непосредственно реагирующие частицы.

Исследования механизма химических реакций твердых веществ были начаты на кафедре общей и неорганической химии в 1970 г., когда заведующим кафедрой стал Г.Г. Савельев и небольшая группа научных работников (Ю.В. Митренин, В.Л. Щеринский, Е.И. Александров, Е.П. Абакумов) перешла вместе с ним с кафедры радиационной химии. В дальнейшем эта группа пополнилась А.А. Васильевым, А.А. Медвинским, Н.Ф. Стасем, В.В. Нахаловым и другими, которые стали преподавателями кафедры ОНХ. Ряд работавших на кафедре преподавателей (Г.В. Ныш, Ф.Г. Рудко, Л.П. Гевлич, Н.И. Гаврюшева, Л.Ф. Трушина и др.) также присоединился к этой группе — рис. 1. Состав группы в дальнейшем менялся, однако направление исследований оставалось постоянным, так как его актуальность постоянно подтверждалась хозяйственными, защитами диссертаций и публикациями.



Рис. 1. Состав кафедры общей и неорганической химии в 1972 г. Первый ряд (слева направо): О.И. Евдокимова, С.А. Нахалова, Г.Г. Савельев, Р.Е. Терентьева, Ф.Г. Рудко, Г.Г. Лыхина. Второй ряд: Л.Ф. Просекова, Н.Я. Титова, В.А. Колбина, З.С. Коновалова, Е.Т. Лабыкина, Л.Г. Сакович. Третий ряд: Н.П. Белик, Н.И. Гаврюшева, И.Н. Рерих, Е.С. Новикова, Л.Ф. Трушина, В.И. Безденежных, Л.П. Гевлич. Четвёртый ряд: Ю.В. Митренин, Н.Ф. Стась, Г.В. Ныш, Л.П. Ерёмин, В.К. Гасьева, В.В. Нахалов, В.П. Васькова

Первоначально исследования проводились в рамках направления кафедры радиационной химии, основанной профессором В.В. Болдыревым и продолжавшей успешно работать после его перехода в Сибирское отделение АН СССР под руководством его ученика Ю.А. Захарова, который был научным руководителем группы до ее перевода на кафедру ОНХ. Это научное направление характеризовалось тем, что при исследовании механизмов твердофазных реакций основное внимание уделялось роли точечных дефектов кристаллов. Следует отметить, что и во всем мире в то время исследования химии твердого тела развивались в этом направлении.

В ходе этих исследований возник некоторый разрыв между изучением физических и собственно химических стадий реакций твердых веществ: если физические явления при твердофазных реакциях (энергетику образования дефектов, их концентрацию и подвижность) пытались описывать количественно, то собственно химическое превращение (элементарные химические стадии, возможность параллельных путей реакции) почти не исследовалась. Возникла необходимость заняться этой проблемой, тем более что ряд известных и полученных экспериментальных результатов не мог быть удовлетворительно объяснен без её решения.

Особенностью твердофазных химических реакций является участие в них многих структурных единиц (СЕ) кристалла. Но, как и молекулярные реакции, они являются локальными в том смысле, что химическому превращению в каждом из них подвергается лишь небольшое число структурных единиц — реагирующие СЕ. Это число определяет молекулярность твердофазной химической стадии. Остальные СЕ участвуют, в основном, в процессах перераспределения энергии. Это позволяет разделить задачу рассмотрения химической реакции в твердых веществах на две части: 1) перераспределение энергии в ходе превращения с участием всех СЕ кристалла и 2) непосредственное химическое превращение с участием лишь реагирующих СЕ. Такое разделение упрощает задачу и делает ее разрешимой, по крайней мере, в случае молекулярных и ионных кристаллов.

Если не ставить задачу последовательного рассмотрения динамики химической стадии, то наиболее целесообразно применить для определения или оценки её скорости теорию активированного комплекса, в которой перераспределение энергии учитывается при расчете предэкспоненциального множителя методами статической физики. В рамках этой теории, как известно, энергия активации (E_a) не определяется, она вносится в нее извне как параметр, находимый экспериментальным или расчетным путем. Общеизвестны трудности экспериментального определения E_a для твердофазных реакций. Точный же расчет E_a методами квантовой химии в настоящее время невозможен даже для сравнительно простых реакций. Поэтому целесообразно применение некоторого простого метода грубой оценки энергии активации. С этой целью было предложено использовать метод корреляционных

диаграмм (Савельев Г.Г. Доклады АН СССР. — 1975. — Т. 225. — С. 144–147), известный по работам Вудворда и Хоффмана (Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971).

Предполагается, что причиной формирования активационных барьеров в ходе химической стадии твердофазной реакции является отсутствие корреляции орбиталей и энергетических состояний. Такие реакции называют «запрещенными», что связано с несохранением симметрии общей волновой функции, переносом электронов между структурными единицами или внутри них и поведением термов при последовательном разрыве и образовании отдельных связей. В качестве параметра, характеризующего реакцию способность, было предложено использовать величину E_0 , представляющую собой высоту точки пересечения грубых адиабатических термов над уровнем энергии реагентов (Savelyev G.G., Medvinskii A.A., Mitrenin J.V. J. of Solid State Chem. — 1978. — № 26. — P. 69–77; 133–146). Этот параметр отличается от E_a на величину энергии расщепления термов в районе точки пересечения адиабатических термов.

Пренебрегая неточностью, связанной с криволинейностью термов, параметр E_0 можно определить из корреляционных диаграмм (КД) (рис. 2) через высоты адиабатических потенциалов поверхности (ε_0 и ε_a), либо через энергии возбуждения реагентов (ε_p) и продуктов (ε_n):

$$E_0 = \varepsilon_a \varepsilon_b / (\varepsilon_a + \varepsilon_b) + (\varepsilon_a / (\varepsilon_a + \varepsilon_b)) \Delta H,$$

$$E_0 = \varepsilon_p \varepsilon_n / (\varepsilon_p + \varepsilon_n) + (\varepsilon_p / (\varepsilon_p + \varepsilon_n)) \Delta H,$$

где ΔH — энтальпия рассматриваемой элементарной реакции. При этом устанавливается связь параметра, характеризующего реакцию способность (E_0) с термодинамическими (ΔH) и спектроскопическими (ε_i) характеристиками реагентов и продуктов. При рассмотрении изученных молекулярных реакций установлено, что вычисляемый параметр E_0 мало отличается от энергии активации ($\pm 5\%$).

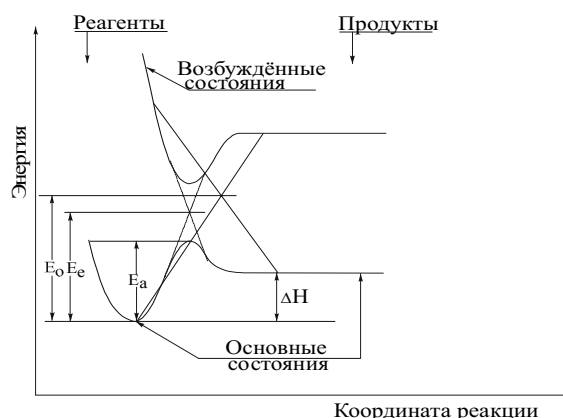


Рис. 2. Схема термов и корреляционная диаграмма элементарной стадии

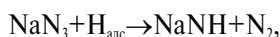
Описанный метод был применен для рассмотрения твердофазных стадий различных химических реакций с разными типами «запретов».

В качестве реакции, «запрещённой» по спину, изучено разложение азидов под действием атомов азота (Saveliev G.G., Lisetskii V.N. *React. Kinet. Catal. Letters.* — 1986. — V. 31. — № 2. — P. 451–454):



Построение КД в случае азидов щелочных и щелочно-земельных металлов дает значение E_0 около 250 кДж/моль. Экспериментально показано, что эта реакция не идет вплоть до температуры разложения и что этот «запрет» снимается в присутствии катализаторов — оксидов переходных металлов, имеющих неспаренные электроны (Cr_2O_3 и др.). В случае азидов серебра и свинца $E_0 \approx 0$, что объясняет легкое разложение этих азидов. Таким образом, исследование спинзапрещенных реакций показало, что эти «запреты» сохраняются в твердой фазе.

Примером реакции, «запрещенной» по МО-симметрии, является взаимодействие адсорбированных атомов водорода с азид-ионом в ионных азидках. В твердой фазе лимитирующей является стадия



энергия активации которой равна 23 кДж/моль. По корреляционной диаграмме этой реакции значение E_0 составляет 164 кДж/моль, которое значительно превышает E_a , что свидетельствует об эффективном снятии «запрета» по МО-симметрии в случае ионных кристаллов. Экспериментально показано, что разложение атомами водорода идет быстро и в случае азидов серебра и свинца, следовательно, и здесь «запреты» снимаются.

На примере термического разложения оксалатов различных металлов рассмотрено превращение однотипных реагентов по трём параллельным путям (Митренин Ю.В., Савельев Г.Г. *Теоретическая и экспериментальная химия.* — 1979. — Т. 15. — С. 47–54):

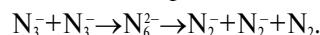
- 1) $\text{MC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{CO}$;
- 2) $\text{MC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MO} + \text{CO} + \text{CO}_2$;
- 3) $\text{MC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{M}^0 + \text{CO}_2 + \text{CO}_2$.

Оксалаты щелочных и щелочно-земельных металлов преимущественно разлагаются по схеме 1, благородных металлов — по 3 и остальные — по 2. Каждый из этих путей является «запрещенным»: 1 и 2 — по переносу электрона внутри аниона и по МО-симметрии, а 3 — по переносу электрона между анионом и катионом. Разложение оксалатов исследовано нами различными методами (Ныш Г.В. *Исследование термолитиза и фотолитиза ряда солей металлов бикарбоновых кислот.* Автореф. канд. дис. — Томск, 1979), изучены также их спектры для определения ширины запрещенной зоны, привлечены данные по энергиям разрыва связей в оксалат-ионе. С использованием этих данных построены КД, с помощью которых установлены причины наблюдающихся экспериментально явлений. Показано, что имеет место параллельное разложение по нескольким путям в том случае, когда КД этих путей пересекаются. В точке пересечения E_0 по обоим пу-

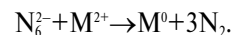
тям одинаковы, поэтому распределение по путям происходит статистически. В этом случае можно изменять путь реакции внешними воздействиями. Например, в вакууме оксалаты железа (II) и кобальта (II) разлагаются по двум путям в соотношении 1:2 и 2:1 по реакциям 10 и 11 соответственно, а в атмосфере аргона FeC_2O_4 разлагается до оксида, а CoC_2O_4 — до металла. Увеличение времени жизни активированного комплекса при адсорбции аргона является в данном случае причиной наблюдаемого эффекта «защитной газовой рубашки».

На примере термораспада оксалата серебра с помощью метода КД показано действие катализаторов и дефектов: в обоих случаях происходит уменьшение параметра E_0 и, следовательно, E_a реакции.

Проанализировано термическое разложение азидов металлов, которые имеют важное научное и практическое значение. Научное значение определяется тем, что это вещества, на исследовании которых в значительной степени развивалась наука о твердофазных реакциях. В практическом плане азиды свинца и серебра используются как инициирующие взрывчатые вещества. Рассмотрены различные пути их разложения. Для азидов щелочных и щелочноземельных металлов более вероятен синхронный механизм с переносом электронов через образование и распад иона N_6^{2-} , который можно рассматривать как активированный комплекс:

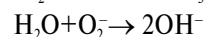
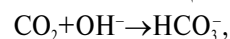


В ходе этого превращения происходит перенос электронов на металл и образование азота:



В случае азидов тяжелых металлов возможен стадийный механизм: образование N_3^0 и его бимолекулярное разложение до азота N_2 . Рассмотрены реакции на границе раздела фаз и влияние дефектов и катализаторов. Как и в случае оксалата серебра, катализ и локализация связываются с понижением E_0 в соответствующих корреляционных диаграммах (Митренин Ю.В. *Формирование потенциальных барьеров некоторых молекулярных и трехфазных реакций.* Автореф. канд. дис. — Томск, 1978).

Взаимодействие углекислого газа с оксидами металлов и обратная ей реакция термического разложения карбонатов рассмотрена как пример реакции «запрещенной» по переносу электрона внутри аниона. Показано, что $E_0 \gg E_a$, так что «запрет» снимается в твердой фазе и $E_a \approx \Delta H$ реакции в одном направлении и $E_0 \approx 0$ (точнее: равна энергии активации диффузии) — в противоположном. Показано, что для подобных реакций большое значение имеет торможение их твердыми продуктами, формирование структуры этих продуктов. В рассмотренном случае важным оказалось участие «биографических» гидроксидов в составе оксидов и примеси воды в углекислом газе. Рассмотрены элементарные реакции с участием этих частиц:



и показано, что это реакции с переносом электрона внутри аниона, которые не дают вклада в E_a , так что и они лимитированы диффузией OH^- , H^+ и H_2O . Результаты исследования этих реакций использовались при разработке сорбентов углекислого газа (Нахалов В.В. Исследование взаимодействия углекислого газа с оксидами магния и бериллия. Автореф. канд. дис. — Томск, 1980).

Для проверки работоспособности предложенного подхода представляло интерес исследовать превращения из возбужденных состояний реагентов. В этом плане рассмотрены возможные отличия в механизмах реакций, активируемых светом и теплом.

Установлено, что отличие фотохимического возбуждения в конденсированной фазе по сравнению с газовой состоит в более быстрой дезактивации возбужденных состояний к первому возбужденному или основному состоянию. Поэтому твердофазные фото- и радиационно-химические реакции должны происходить из первого возбужденного состояния СЕ кристалла, либо из их ионизированного состояния, либо из первого возбужденного состояния ионизированных СЕ. Это обстоятельство уменьшает разнообразие продуктов реакций в твердой фазе по сравнению с газовой. С другой стороны, наличие широких, перекрывающихся зон возбуждений в твердых реагентах приводит к непересечению термов. Это обстоятельство, напротив, увеличивает разнообразие продуктов и приводит к специфическому твердофазному разветвлению реакции, если имеются близко расположенные термы.

Анализ химических стадий при фотолизе потребовал проведения дополнительных исследований как самого фотолиза, так и свойств азидов. Более подробно, чем в литературе, были исследованы спектры тонких кристаллов азидов щелочных металлов (АЩМ). При этом обнаружено, что имеется большее число полос поглощения в облученных ультрафиолетовым светом АЩМ. Предложена их идентификация, которая включает в себя образование N_2^- (как NaN_2 в щелочных галогенидах). Кроме того, исследованы люминесценция, спектры термодесорбции после облучения, кинетика фотолиза при различных энергиях квантов света. На основании полученных данных и сведений, имеющих в литературе, предложен механизм фотолиза АЩМ (Савельев Г.Г. Анализ элементарного акта химического превращения в твердой фазе. Термическое разложение, фотолиз и радиолиз азидов. — Деп. ВИНТИ, № 719–75. — 1975. — 30 с.).

Экспериментально изучены взаимодействия облученных АЩМ с водой и фотолиз их концентрированных водных растворов. Определены выходы этих реакций и показано, что они идут по цепному механизму. При этом использованы КД реакции $\text{H} + \text{N}_2^-$ и термораспада азидов. Средняя длина цепи найдена равной 635. Полученные данные послужили основой для создания нового везикулярного фотографического материала, проявляемого действием паров воды с помощью цепной реакции

(Иванов Г.Ф. Фотолиз азидов щелочных металлов и везикулярный процесс на его основе. Автореф. канд. дис. — Томск, 1980).

В случае фотолиза оксалатов различие в механизмах разложения проявляется в составе конечных продуктов, что позволяет по составу последних судить о механизмах. Установлено (масс-спектрометрия, химический анализ, ИК- и Х-спектроскопия), что химизм фотолиза оксалатов не соответствует ранее существовавшим представлениям. Оказалось, что даже такие оксалаты как $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ в твердом состоянии под действием света разлагаются с выделением не только CO_2 , но и CO . Установлено, что оксалаты натрия, кальция и скандия, термически разлагающиеся с выделением лишь CO , при фотолизе дают большее отношение выходов CO_2/CO , чем оксалаты благородных металлов, термически разлагающихся лишь до CO_2 . Показано, что условия проведения фотолиза сильно влияют на соотношение CO_2/CO : фотолиз на воздухе дает большее отношение CO_2/CO , чем в вакууме. Установлено, что это обстоятельство связано с влиянием влаги. В предельном случае влияния влаги (при фотолизе растворов оксалатов) выделяется только CO_2 (Щеринский В.Л. Исследование фотохимического разложения кристаллических оксалатов. Автореф. канд. дис. — Томск, 1976).

Роль дефектов кристаллов при фотолизе, исследованная на примере оксалата серебра, допированного ионами Pb^{2+} и Cd^{2+} , состоит как в изменении энергетики превращения, так и в способности дефектов к локализации экситонов и захвату электронов. Эти данные были использованы для создания нового фотографического процесса на основе оксалата меди и ферриоксалата калия, который послужил основой для разработки аддитивной технологии печатных плат (Щеринский В.Л., Ныш Г.В.).

Фотолиз и радиолиз оксида цинка изучены с целью установления различий в механизме, связанных с участием различных возбужденных состояний. Экспериментально показано (масс-спектрометрия и УФ-спектрометрия в вакууме), что в обоих случаях в реакции участвуют адсорбированные органические молекулы. Определено их количество в образцах марки «осч» и показано, что каждому атому цинка на поверхности соответствует 10 атомов углерода адсорбированных органических веществ. Энергетический выход окрашивания при действии ускоренных электронов (30 КэВ) в 200 раз больше, чем при действии света (3...5 эВ). Окрашенный продукт радиолиза, находящийся на поверхности оксида цинка, не взаимодействует с концентрированной соляной кислотой и остается на его поверхности в виде тонкой пленки, в то время как оксид, облученный светом, взаимодействует и растворяется полностью. Полученные результаты использованы для создания модели деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов.

Интересным оказалось действие атомов водорода на поверхность оксида цинка. Показано, что оно

аналогично действию ультрафиолетового света: энергия рекомбинации атомов водорода (432 кДж/моль) поглощается решеткой оксида с образованием электрон-дырочных пар, судьба которых аналогична таковой при фотолизе. Полученный результат использован для разработки метода ускоренных испытаний устойчивости пигментов к действию факторов космического пространства (Савельев Г.Г., Куликов Н.Ф., Михайлов М.М. *React. Kinet. Catal. Letters*. — 1984. — Т. 26. — № 1–2. — С. 269–272).

Таким образом, был ликвидирован разрыв в исследованиях реакций твердых веществ: в дополнение к существующим методам их исследования появился подход к исследованию элементарных реакций в твердой фазе, позволяющий оценивать энергию активации реакций. Это позволило объяснять химические пути и продукты превращений и такие специфические для твердофазной химии явления, как локализация реакций на границе раздела фаз и дефектах.

Наряду с основными научными исследованиями элементарных химических реакций в твердых веществах проводились работы, выходящие за эти рамки. Некоторые из них родились из основного направления, другие были посвящены синтезу и исследованию практически важных веществ и разработке новых технологий, а третьи проводились как продолжение ранее начатых работ сотрудников кафедры.

Работы по исследованию динамического эффекта при гетерогенной рекомбинации атомов (эффект отдачи) возникли в результате экспериментального обнаружения этого эффекта аспирантом Н.Ф. Куликовым, который проводил плановые исследования химических реакций атомов водорода с азидом в рамках основного научного направления. В дальнейшем исследованием и объяснением этого эффекта занимались Г.Г. Савельев, А.А. Васильев, Т.А. Лисецкая. Большую помощь в обсуждении оказали В.П. Жданов (Институт катализа СО РАН), семинар академика Ю.Н. Молина (Институт кинетики и горения СО РАН), а также Ю.И. Тюрин (ТПУ). В результате появилось новое научное направление, которое развивал В.Н. Лисецкий (Лисецкий В.Н. Динамический эффект при гетерогенной рекомбинации атомов. Автореф. докт. дис. — Кемерово, 1994). Обзор основных результатов работ по этому направлению опубликован в тематическом сборнике статей, посвященном 100-летию физико-математического и химического образования в Томском политехническом университете (Лисецкий В.Н. Основные экспериментальные закономерности динамического эффекта при гетерогенной рекомбинации атомов // Известия Томского политехнического университета. — 2000. — Т. 303. — № 3. — С. 164–170).

Начиная с 1985 г., по предложению заведующего отделом Н.А. Яворовского и заведующего лабораторией А.П. Ильина (НИИ высоких напряжений ТПУ) ряд сотрудников кафедры подключились к работе по исследованию свойств ультрадисперсных порошков металлов (УДП). Были поставлены зада-

чи: разработка методов анализа состава порошков, решение вопроса о возможном запасании избыточной энергии в них, а также об особенностях химических реакций УДП.

Проблема запасаения энергии возникла из ряда наблюдений (Ильин А.П. Физика и химия обработки материалов. — 1994. — № 3. — С. 94–97), показавших, что тепловые эффекты сжигания или растворения УДП алюминия, меди и серебра превышают стандартные величины на 40...200 кДж/моль; избыточная энергия превышает энтальпию плавления металлов в 4...20 раз. В наших работах показано, что такие запасаенные энергии можно получить, если в решетке металла будет растворено некоторое количество атомов водорода. Мы подсчитали, что уже при концентрациях водорода порядка 1 % «запасаемая» энергия может достигать полученных экспериментальных значений. Это открывает путь к получению новых энергетических материалов (Савельев Г.Г., Тюрин Ю.И., Шаманский В.В. и др. // Физико-химия ультрадисперсных систем: Матер. IV Всеросс. конф. 25 июня–3 июля 1998 г. — г. Обнинск, Калужской обл. — М., 1998. — С. 69–70).

Исследованиями взаимодействия УДП алюминия с водой установлены особенности их состава и строения, которые свидетельствуют о возможности получения из ультрадисперсных порошков алюминия активных сорбентов (Ляшко А.П., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Медвинский А.А. Кинетика и катализ. — 1990. — Т. 31. — № 4. — С. 967–972).

Как только в 1986 г. появились сообщения о синтезе высокотемпературного сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_7$, на кафедре Г.Ф. Ивановым, В.Н. Лисецким и А.А. Васильевым был воспроизведен этот синтез. Были предложены способы синтеза с использованием УДП меди и некоторыми добавками, понижающими температуру и уменьшающими время синтеза. К полученным УДП был применен новый метод исследования поверхностных свойств: метод отдачи. Этим методом совместно с кафедрой общей физики ТПУ изучена корреляция поверхностных и объемных свойств ВТСП. Исследование показало, что поверхностные и объемные состояния образуют единую систему при переходе в сверхпроводящее состояние (Лисецкий В.Н., Беломестных В.Н., Савельев Г.Г. и др. Сверхпроводимость. Физика, химия, технология. — 1989. — Т. 2. — № 11. — С. 66–69). К исследованию химической реакции вещества, находящегося в сверхпроводящем состоянии, был применен метод эффекта отдачи. Было экспериментально показано, что при понижении температуры химическая реакция прекращается скачком в точке сверхперехода, т.е. в сверхпроводящем состоянии твердое вещество не реагирует (Васильев А.А., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. и др. Сверхпроводимость. Физика, химия, технология. — 1993. — Т. 6. — № 6. — С. 1312–1318). По-видимому, это первый пример исследования химической реакции в веществе, находящемся в сверхпроводящем состоянии.

В 1970–1980 гг. на кафедре разрабатывались регенерируемые сорбенты для поглощения углекислого газа из воздуха в замкнутых помещениях. Основанием для проведения этих работ стали исследования кинетики и механизма взаимодействия оксида магния с сухим и влажным CO_2 и разложения образующихся карбонатов при нагревании в вакууме. Были найдены условия получения достаточно активного оксида и дальнейшего повышения активности и понижения температуры регенерации сорбента введением добавок оксидов редкоземельных элементов, установлено положительное влияние паров воды в воздухе на кинетику взаимодействия оксида магния с углекислым газом (Стась Н.Ф., Нахалов В.В.).

Продолжением и развитием этих работ стали исследования, направленные на увеличение сорбционной ёмкости активированных углей при поглощении углекислого газа путём модифицирования их поверхности обработкой различными реагентами. При проведении этих исследований было обнаружено неизвестное ранее явление понижения термической устойчивости углей после их обработки щелочами (Рудко Ф.Г. Исследования модифицирования активных углей и процесса адсорбции CO_2 . Автореф. канд. дис. – Томск, 1985).

В 80-е гг. прошлого века по предложению Томского научно-исследовательского института вакцин и сывороток (ТомНИИВС) на кафедре был разрабо-

тан высокодисперсный сорбент на основе гидроксида алюминия с большой сорбционной ёмкостью, вводимый в состав некоторых фармацевтических препаратов для пролонгирования их лекарственного действия. Положительный эффект был получен за счёт изменения методики получения и условий «старения» препарата а также введения в его состав добавок модификаторов (Стась Н.Ф., Коновалова З.С., Марченко Н.А. Химико-фармацевтический журнал. – 1990. – № 6. – С. 62–64; № 7. – С. 63–64).

Кафедра, рис. 3, внесла вклад в разработку светотражающих терморегулирующих покрытий, устойчивых к процессу деградации (потемнения) при действии солнечной радиации и космического вакуума. В качестве пигмента для таких покрытий изучался оксид циркония высокой чистоты. Работы проводились в комплексе по одной программе тремя коллективами: исходный препарат синтезировал Всесоюзный институт химически чистых веществ и реактивов (ИРЕА), на нашей кафедре проводилась его специальная поверхностная обработка (Стась Н.Ф., Арьянов А.П., Рерих И.Н.), деградация под действием жёсткого ультрафиолетового излучения в вакууме изучалась в научно-исследовательском институте ядерной физики Томского политехнического университета группой М.М. Михайлова. В результате проведенных исследований (Михайлов М.М., Стась Н.Ф., Арьянов А.П. и др. Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. –



Рис. 3. Сотрудники кафедры и гости в день её 100-летнего юбилея 14 октября 2000 г. Первый ряд: А.И. Галанов, В.В. Мамонтов, Л.М. Смолова, Г.Г. Савельев, Л.Н. Меркушева, Н.Ф. Стась. Второй ряд: Ю.Т. Мамонтова, Л.В. Сериков (доцент кафедры общей физики), Г.Ф. Иванов, В.М. Икрин, А.А. Васильев, В.И. Безденежных. Третий ряд: В.М. Погребенков (декан химико-технологического факультета), В.Д. Филимонов (заведующий кафедрой органической химии и технологии органического синтеза), И.П. Чернов (декан факультета естественных наук и математики), Г.В. Кашкан, Л.Д. Свинцова, М.Г. Минин (директор института инженерной педагогики). Четвёртый ряд: Е.В. Фёдорова, О.Б. Родкевич, Н.Г. Родкевич, Т.А. Лисецкая. Пятый ряд: И.И. Соколова (студентка), Т.А. Юрмазова, Е.М. Князева, Н.А. Субботина. Фото В.Н. Лисецкого

Т. 26. – № 11. – С. 1889–1892) разработан состав и способ получения устойчивого пигмента для терморегулирующих покрытий, оформленные техническими условиями (ТУ 6–09–50–2452–84). Следует отметить, что разработка технических условий на новые химические реактивы и вещества высшим учебным заведениям в тот период не разрешалась, но в этом случае, ввиду большой практической значимости полученного результата, было сделано исключение.

Сотрудники кафедры участвовали в разработке автоклавно-щелочного метода очистки железных руд от примесей. Эта работа вначале проводилась на кафедре химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов под руководством Н.П. Курина в связи с тем, что очищенный от примесей природный оксид железа был необходим в ферритной технологии переработки радиоактивного нитрата натрия, которую разрабатывал в своей кандидатской диссертации Н.Ф. Стась. В этот период были установлены оптимальные технологические параметры выщелачивания кремния и других примесей из железной руды Криворожского месторождения. Публикация результатов в авторитетном центральном журнале (Курин Н.П., Стась Н.Ф. Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 44. – № 10. – С. 2251–2258) вызвала большой интерес на предприятиях порошковой металлургии, т.к. эта работа открывала возможность получения порошкового железа высокой чистоты, необходимого для производства современных автомобилей в г. Тольятти и Набережные Челны.

На кафедре общей и неорганической химии исследования автоклавно-щелочного метода были продолжены на рудах Оленегорского, Курского и

других месторождений. Были изучены кинетика процесса выщелачивания и влияние электрофизической обработки руды на значения кинетических параметров и полноту очистки руды от примесей. Были проведены полупромышленные испытания метода на Красноярском заводе «Сибэлектросталь». К сожалению, из-за противодействия со стороны Центрального института чёрной металлургии, в котором разрабатывалась менее эффективная технология очистки (высокотемпературное спекание с содой), автоклавно-щелочной метод не используется в производстве, и Россия по-прежнему покупает железный порошок для автомобильной промышленности за рубежом.

Технологические исследования на кафедре отличались высоким уровнем теоретического обоснования, новизной и полезностью, что подтверждается многочисленными авторскими свидетельствами на изобретения. Автором и соавтором 32-х изобретений является Н.Ф. Стась, 23-х – Г.Г. Савельев, 6-ти – Г.Ф. Иванов.

В последние годы научные и технологические исследования на кафедре проводятся, в основном, в области получения, изучения свойств и применения ультрадисперсных металлов, т.е. по нанотехнологиям, которые имеют большое будущее. Этому способствует избрание на должность заведующего кафедрой известного в этой области специалиста доктора физико-математических наук А.П. Ильина, вхождение кафедры в состав факультета естественных наук и математики, интеграция в единый научно-образовательный комплекс с научно-исследовательским институтом высоких напряжений и взаимодействие с иностранными партнёрами.