

CuO₂ straight chains of CuO₄ squares. In the case of substitution by Y, the translation period along the stacking direction of the layers (*b*-parameter) decreases. Syntheses with small amounts of PbO or Bi₂O₃ are further characterized by a lower decomposition temperature of the phase.

1. Gladyshevskii R., Galez Ph. // Handbook of Superconductivity / Ed. Ch. Poole, Jr.-San Diego. -USA: Acad. Press., 2000. -Ch. 8. -P. 267—431.
2. Gladyshevskii R.E., Flukiger R. // Acta Cryst. B. -1996. -52. -P. 38—53.
3. Gladyshevskii R., Musolino N., Flukiger R. // Phys. Rev. B. -2004. -70. -P. 184522—184529.
4. Calestani G., Rizzoli C., Francesconi M.G., Andreotti G.D. // Physica C. -1989. -161. -P. 598—606.
5. Karpinski J., Schwer H., Mangelschols I. et al. // Ibid. -1994. -234. -P. 10—18.
6. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y.A. // J. Solid State Chem. -1991. -95. -P. 230—238.
7. Shvanskaya L., Leonyuk L., Babonas G.J. et al. // Advances in Structure Analysis / Ed. R. Kuzel & J. Hasek. -Prague, Czech Republic: Czech and Slovak Crystallographic Association, 2001. -P. 277—284.
8. McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Harlow R.L. // Mat. Res. Bull. -1988. -23. -P. 1355—1365.
9. Siegrist T., Schneemeyer L.F., Sunshine S.A. et al. // Ibid. -1988. -23. -P. 1429—1438.
10. International Tables for Crystallography / Ed. Th. Hahn. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002.
11. Uehara M., Nagata T., Akimitsu J. et al. // J. Phys. Soc. Jap. -1996. -65. -P. 2764—2767.
12. Kato M., Shiota K., Koike Y. // Physica C. -1996. -258. -P. 284—292.
13. Carter S.A., Batlogg B., Krajewski R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1996. -77. -P. 1378—1381.
14. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
15. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
16. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA), USA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.
17. Aksehrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. // Proc. Second Europ. Powder Diffraction Conf. -Enschede, The Netherlands, 1992. (Trans. Tech. Pub. -1993. -1. -P. 335—340).
18. Jensen A., Larsen F., Iversen B. et al. // Acta Cryst. B. -1997. -53. -P. 113—124.
19. Jensen A., Петунієк V., Larsen F., McMarron E. // Ibid. -1997. -53. -P. 125—134.
20. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. -1976. -32. -P. 751—767.
21. Kitaguchi H., Takada J., Oda K., Miura Y. // J. Mater. Res. -1990. -5. -P. 929—931.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2005

УДК 548.736:546.561

Г.В. Нощенко, Б.М. Михалічко, В.М. Давидов

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА РІЗНОГАЛОГЕНІДНОГО π -КОМПЛЕКСУ [HC \equiv CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87} *

З допомогою змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано якісні монокристали різногоалогенідного цвіттер-йонного π -комплексу купруму (I) з пропаргіламонієм складу [HC \equiv CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87} і вивчено його кристалічну структуру.

Концентровані водні розчини CuCl та MCl (M⁺ — катіони лужних металів, амонію або органічних амінів) є ефективними каталізаторами численних перетворень ацетиленових вуглеводнів [1, 2]. Серед реакцій, які відбуваються в каталітичних розчинах системи Ньюленда, велике

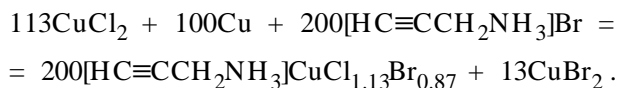
практичне значення мають олігомеризація ацетилену, гідрогалогенування, гідроціанування, окисна дегідроконденсація ацетиленів тощо. Каталітична ж дія розчинів CuBr—MBr є менш ефективною [3]. Більше того, в проведених авторами [3] дослідженнях зазначається, що додавання до

* Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, грант Ф7/5572001.

купрохлоридних каталітичних розчинів навіть невеликої кількості йонів бромиду знижує ефективність каталізатора Ньюленда. Для виявлення структурних передумов різної поведінки хлор- та бромвмісних купрокаталітичних розчинів нами було розпочато систематичне вивчення будови кристалічних інтермедіатів окисної дегідроконденсації пропаргіламіну. Зокрема, в системах $\text{MX—CuX—[HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3\text{]X}$ (X—Cl, Br) були одержані і рентгеноструктурно вивчені орторомбічні й моноклінні кристали купрогалогенідних π -комплексів як з самим пропаргіламонієм — $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ (пр.гр. $Pbca$, $a=8.690(3)$, $b=7.404(5)$, $c=19.010(6)$ Å, $Z=8$) і $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$ (пр.гр. $P2_1/b$, $a=10.047(1)$, $b=7.404(5)$, $c=8.971(1)$ Å, $\gamma=106.83(3)^\circ$, $Z=4$) [4], так і з продуктом окисної дегідроконденсації — димером пропаргіламонію $[\text{H}_3\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ (пр.гр. $B/2b$, $a=19.591(6)$, $b=7.299(3)$, $c=8.636(3)$ Å, $\gamma=103.04(2)^\circ$, $Z=4$) [5]. При цьому виявилось, що цілковите заміщення атомів хлору атомами бромиду зумовлює неізоструктурність пропаргіламонієвих купрохлоридного і купробромідного π -комплексів.

З огляду на це цікаво було б знати, яких змін зазнає структура комплексу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ у разі заміщення половини атомів хлору атомами бромиду. В цій роботі ми наводимо результати синтезу і рентгеноструктурного дослідження різногалогенідного цвіттер-йонного комплексу складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ (I).

Якісні монокристали $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ (I) одержували методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [6] у водно-етанольному розчині (об'єм 5 мл), який містив $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (~1.0 ммоль) та пропаргіламін (2.0 ммоль), титрований бромідною кислотою до $\text{pH}\approx 2$, з використанням мідних електродів. Кількісне співвідношення між атомами бромиду і хлору у розчині становило приблизно 1:1. Електрохімічний синтез (змінний струм з частотою 50 Гц, напруга 0.4 В) відбувався за схемою:



Через 5 год на електродах утворились безбарвні голчасті кристали комплексу I. Вимірювання їхньої густини ($\rho_{\text{експ}} = 2.3 \text{ г/см}^3$) здійснювали флотаційним методом у суміші хлороформ—бромформ.

Кристали I попередньо досліджували фотометодом. Для розшифрування структури вико-

ристовували дифракційний масив, одержаний на монокристальному дифрактометрі ДАРЧ-1 ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, $\theta/2\theta$ -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$). Масив інтегральних інтенсивностей (641 незалежне відбиття) був перерахований у структурні амплітуди ($F \geq 4\sigma(F)$) з урахуванням факторів Лоренца та поляризації. Параметри ромбічної комірки уточнювали МНК стосовно установочних кутів 24 рефлексів в інтервалі $20 \leq 2\theta \leq 30$: $a=8.862(5)$, $b=7.526(3)$, $c=19.29(1)$ Å, $V=1286(2)$ Å³, просторова група симетрії $Pbca$. Структуру визначали прямими методами з допомогою пакету програм CSD [7]. В елементарній комірці комплексу міститься 8 формульних одиниць складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ $\rho_{\text{обч}} = 2.325(4) \text{ г/см}^3$. Після локалізації всіх негідрогенових атомів і уточнення структури в ізотропному наближенні ввели поправку на поглинання за допомогою програми DIFABS. Положення атомів водню визначали на різницевих синтезах Фурає. Завершальне уточнення структури проводили в анізотропному (H — в ізотропному) варіанті до $R=0.0444$ ($R_w=0.0504$) з використанням вагової схеми $\omega = [\sigma(F)^2 + 0.003(F_{\text{екв}})^2]^{-1}$ (GOOF=1.030). Координати атомів і їхні теплові параметри наведені в табл. 1, а міжатомні відстані і валентні кути — в табл. 2.

Т а б л и ц я 1

Координати атомів і їхні теплові параметри в структурі I

Атом	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Cu	0.1794(2)	0.1582(2)	0.6263(9)	3.46(5)*
X(1)**	0.9192(2)	0.1526(3)	0.6137(1)	3.63(6)*
X(2)***	0.7504(3)	0.1618(3)	0.2816(1)	3.20(6)*
N	0.548(2)	0.094(2)	0.6747(10)	4.4(5) *
C(1)	0.522(2)	0.155(3)	0.6036(11)	4.7(5) *
C(2)	0.377(2)	0.104(2)	0.5767(9)	3.5(4) *
C(3)	0.272(2)	0.056(2)	0.5402(9)	3.7(4) *
H(1)	0.200(25)	0.047(30)	0.509(11)	13(8)
H(2)	0.513(16)	0.304(23)	0.591(9)	6(4)
H(3)	0.594(20)	0.144(23)	0.577(9)	5(5)
H(4)	0.523(26)	0.119(28)	0.737(14)	11(7)
H(5)	0.648(16)	0.161(15)	0.701(8)	4(3)
H(6)	0.546(14)	0.017(16)	0.673(7)	2(3)

* $B_{\text{ізо}}^{\text{екв}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i^* \vec{a}_j^*)$; ** $G = 0.46(4)\text{Cl} + 0.54(4)\text{Br}$; *** $G = 0.76(3)\text{Cl} + 0.24(3)\text{Br}$.

Т а б л и ц я 2

Міжатомні відстані (*d*) і валентні кути (ω) в структурі I

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град
Cu–X(1)	2.321(6)	X(1)CuX(2)	111.0(3)
Cu–X(2)	2.314(10)	X(1)CuX(2')	111.0(3)
Cu–X(2')	3.058(8)	X(2)CuX(2')	87.8(3)
Cu–C(1)	2.03(2)	<i>m</i> CuX(1)	126.3(5)
Cu–C(2)	2.04(2)	<i>m</i> CuX(2)	120.9(5)
Cu– <i>m</i> *	1.95(2)	<i>m</i> CuX(2')	90.9(4)
C(1)≡C(2)	1.22(2)	C(1)CuC(2)	34.9(6)
C(2)–C(3)	1.42(2)	C(2)C(1)H(1)	149(9)
C(3)–N	1.48(2)	C(1)C(2)C(3)	163(2)
C(1)–H(1)	1.0(2)	C(2)C(3)N	111(1)
C(3)–H(2)	1.0(2)	C(3)NH(4)	105(9)
C(3)–H(3)	1.0(2)	C(3)NH(5)	111(9)
N–H(4)	0.9(2)	C(3)NH(6)	112(9)
N–H(5)	1.0(2)		
N–H(6)	1.0(2)		

* *m* — середина зв'язку C≡C.

Для термінальних алкінів у водних розчинах справджується кислотна дисоціація [1]:



рівновага реакції в залежності від pH середовища може зміщуватися вправо або вліво.

В близькому до нейтрального середовищі в присутності галогенідів купруму (I) ця рівновага сильно зміщена вправо, головним чином завдяки виникненню (поряд з двома π -зв'язками Cu–(C≡C)–Cu) міцних зв'язків Cu–C ацетиленідного типу. Це зумовлює утворення π, σ -комплексів, в яких частинка $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ спроможна зв'язуватись відразу з 4 (π, π, σ, σ) — комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_4\text{Cl}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [8], або й з 5 ($\pi, \pi, \sigma, \sigma, \sigma$) — комплекс $\text{Rb}_3[\text{Cu}_7\text{Cl}_9(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [9], атомами купруму (I).

На відміну від цього в дуже кислому середовищі кислотна дисоціація суттєво пригнічується, через що термінальні алкіни спроможні координуватись з атомами купруму (I) лише за π -типом. Причому ацетиленова група молекули $\text{HC}\equiv\text{CR}$ діє як містковий π -ліганд, одночасно зв'язуючись з двома атомами металу. Такий тип координації виявлений, наприклад, у структурі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ [10].

Очікувалось, що в кислому середовищі у взаємодії з галогенідом купруму (I) зв'язок C≡C

катіона пропаргіламонію $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3^+$ теж виявлятиме містковий характер і координуватиметься з двома атомами Cu (I). Однак в структурі I, як і в структурах подібних комплексів $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ (II) і $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$ (III) [4], термінальна ацетиленова група π -координується тільки з одним атомом металу.

Проекція кристалічної структури I показана на рис. 1. Видно, що в структурі I формується координаційний π -вузол Cu–(C≡C), у якому атом купруму знаходиться від середини C≡C зв'язку (*m*) на відстані 1.95(2) Å. Внаслідок π -координації молекула органічного ліганду вигинається (валентний кут C–C≡C становить 164(2)^o), а сам зв'язок C≡C видовжується до 1.22(2) Å. Крім ацетиленової групи катіону пропаргіламонію, атом купруму додатково зв'язується з двома атомами галогену X (де X — статистична суміш Cl і Br (табл. 1)), довершуючи своє координаційне оточення до плоско-тригонального (відстані Cu–X(2) і Cu–X(1) становлять 2.314(10) і 2.321(6) Å відповідно). В результаті у структурі I, як і в II, формуються дискретні цвіттер-йонні фрагменти складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2$. Крім того, в структурі I, як і в II, між атомом X(2) одного дискретного фрагменту і атомом купруму сусіднього виникає слабкий контакт $\text{Cu}\cdots\text{X}(2)_{\text{акс}}$ довжиною 3.058(8) Å (на рисунках цей зв'язок позначено штриховою лінією). Цікаво, що в структурі купробромідного комплексу III зв'язок $\text{Cu}\cdots\text{Br}(2)_{\text{акс}}$ є дещо коротшим і становить 2.910(1) Å. Завдяки контакту $\text{Cu}\cdots\text{X}(2)_{\text{акс}}$ в структурах I–III острівні фрагменти асоціюються в ланцюги складу $\{[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2\}_n$, орієнтовані вздовж напрямку [010].

Разом з цим у структурі I між полярними ділянками сусідніх ланцюгів $\{[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2\}_n$ виникає йонна взаємодія, яка має напря-

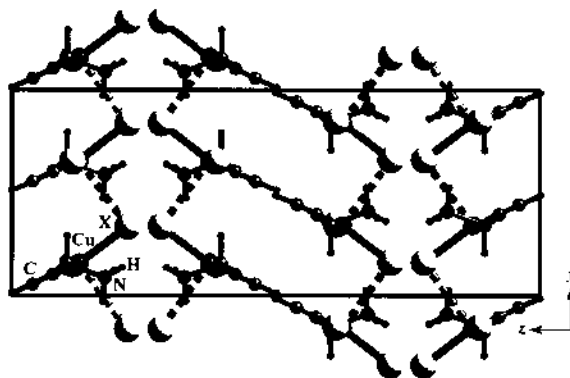


Рис. 1. Проекція кристалічної структури I на площину yz .

Т а б л и ц я 3

Геометрія водневих зв'язків у структурі I

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω, град
N–H(4)⋯X(1)	2.7(2)	N–H(4)⋯X(1)	155
N–H(5)⋯X(1)	2.8(2)	N–H(5)⋯X(1)	127
N–H(5)⋯X(2)	2.5(2)	N–H(5)⋯X(2)	135
N–H(6)⋯X(2)	2.5(2)	N–H(6)⋯X(2)	143
≡C–H⋯X(1)	2.7(2)	≡C–H⋯X(1)	163
C(3)–H(2)⋯X(1)	2.8(2)	C(3)–H(2)⋯X(1)	172

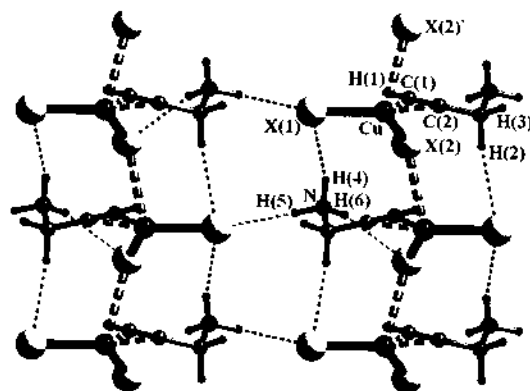
млений характер завдяки водневим зв'язкам N–H⋯X (відстані H⋯X знаходяться в межах 2.5(2)–2.8(2) Å (табл. 3)). Це зумовлює об'єднання ланцюгів у двовимірні шари, які в структурі I орієнтовані перпендикулярно напрямку [001] (рис. 2); ці ж шари зшиваються водневими зв'язками іншого типу ≡C–H⋯X (2.7(2) Å) у тривимірний каркас.

З огляду на різну каталітичну активність купрохлоридних і купробромідних розчинів цікаво було б розглянути вплив заміщення атомів хлору атомами бром у ефективність π-взаємодії Cu(I)–(C≡C) в комплексах I–III. Для зіставлення кристалохімічних характеристик комплексів I–III (табл. 4), розташуємо їх в ряд II → I → III в міру зростання вмісту атомів бром. Неважко побачити, що при переході від купрохлоридного до купробромідного комплексу простежується зменшення ефективності π-зв'язування Cu(I)–(C≡C), на що вказує зменшення видовження π-координованого зв'язку C≡C та збільшення відстані Cu(I)–*m*.

Т а б л и ц я 4

Порівняльна характеристика геометрії координаційних р-вузлів у структурах I–III

Комплекс	II	I	III
Міжатомні відстані (Å)			
Cu– <i>m</i>	1.923(9)	1.95 (2)	1.960(6)
Cu–C(1)	2.012(9)	2.03 (2)	2.035(7)
Cu–C(2)	2.024(9)	2.04 (2)	2.062(5)
C(1)≡C(2)	1.23 (1)	1.22 (2)	1.192(8)
Cu–X(1)	2.227(2)	2.321(6)	2.379(1)
Cu–X(2)	2.268(2)	2.314(10)	2.420(1)
Cu–X(2')	3.060(2)	3.058(8)	2.910(1)

Рис. 2. Об'єднання ланцюгів $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2$ у шари в структурі I.

Ще однією важливою характеристикою ефективності π-зв'язування є ступінь аксіального деформування вихідного тетраедричного оточення атомів Cu (I), притаманного σ-комплексам купруму (I), до тригональної піраміди чи навіть плоского тригона [11]. Таку деформацію кількісно характеризують відстанню Cu(I)–X_{акс}. Аналіз координаційних многогранників купруму (I) засвідчує, що в купрохлоридному комплексі атомам купруму властива плоско-тригональна координація, що вказує на доволі ефективну π-взаємодію, тоді як у купробромідному комплексі координаційний многогранник атома купруму — тригональна піраміда і, отже, π-зв'язування Cu(I)–(C≡C) виявляється менш ефективним.

РЕЗЮМЕ. Методом перемінно-токового електрохімічного синтезу отримані якісні монокристали різногалогенідного цвितтер-іонного π-комплексу міді (I) з пропаргіламонієм складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ і вивчена його кристалічна структура.

SUMMARY. By means of alternating-current electrochemical technique crystalline mixed-chloride/bromide amphiionic complex $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ has been obtained and X-ray structurally characterized.

- Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. -М.: Химия, 1991.
- Мыхалічко Б.М., Темкин О.Н., Моськів М.Г. // Успехи химии. -2000. -69, № 11. -С. 1042—1070.
- Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. -М.: Наука, 1968.
- Филичук Я.Е., Мыхалічко Б.М., Давыдов В.Н. // Журн. неорганической химии. -2001. -46, № 7. -С. 1102—1108.
- Нощенко Г.В., Мыхалічко Б.М., Давыдов В.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 4. -С. 280—283.

6. Патент № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14 -Опубл. 25.12.98.
7. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. -Львов: Изд-во Львов. ГУ, 1990.
8. Мыхаличко Б.М. // Журн. неорганической химии. -1998.

-43, № 10. -С. 1639—1643.

9. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. // Координационная химия. -1998. -24, № 8. -С. 596—601.
10. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г., Горешник Е.А. // Там же. -1999. -25, № 1. -С. 65—69.
11. Мыськив М.Г., Олійник В.В. // Там же. -1995. -21, № 4. С. 290—310.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 04.03.2005

УДК 504.3.054:544.723.23:544.772:547-302

В.И. Богилло, М.С. Базилевская

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что логарифм константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции снижается при уменьшении энергии адсорбции по мере заполнения неоднородной поверхности, то есть наблюдается компенсационная зависимость между указанными параметрами. Предложены подходы, основанные на теории моментов распределений и конденсационном приближении для расчета параметров этой зависимости (изоравновесной температуры и константы Лэнгмюра при этой температуре) по адсорбционным данным и выполнен их расчет для адсорбции ряда хлорметанов и иодметана на поверхности силикагеля.

Распределение высоко- и умеренно летучих органических загрязнителей атмосферы между воздухом и поверхностью твердых аэрозолей является важным процессом, определяющим расстояние переноса этих соединений, скорость их химических реакций и стока из атмосферы. От этого распределения зависит степень влияния токсичных атмосферных органических загрязнителей на экосистему и здоровье человека [1, 2].

Ранее [3] нами показано, что адсорбция ряда галогеналканов из газовой фазы на поверхности суррогатов твердых атмосферных аэрозолей хорошо описывается моделью адсорбции на неоднородной поверхности с прямоугольным ее распределением по энергиям адсорбции, определены количественные соотношения структура—активность между кумулянтами первого и второго порядков этих распределений и дескрипторами структуры галогеналканов. Хотя предложенный подход позволяет оценивать кумулянты распределений по энергиям адсорбции, являющихся более подходящими характеристиками активности центров поверхности твердых аэрозолей в пределах заполнения монослоя, чем термодинамические функции адсорбции в области Генри, однако, как этот подход, так и известные из литературы численные методы расчета распределений поверх-

ности различных материалов по энергиям адсорбции из изотерм адсорбции либо координат хроматографических пиков [4, 5] основаны на предположении независимости стандартной мольной дифференциальной энтропии адсорбции, либо константы уравнения адсорбции Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции (K_0), от степени заполнения поверхности. Как правило, для оценки величины K_0 используется уравнение Яронца [6]:

$$K_0 = P_S \exp(\Delta H_V / RT), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; P_S — давление насыщенных паров сорбата при T ; ΔH_V — его теплота конденсации.

Пренебрежение зависимостью $\ln K_0$ от заполнения поверхности при использовании соотношения (1) может приводить к переоценке рассчитываемых энергий адсорбции и к искажению формы кривой распределения, в частности, к возрастанию его дисперсии. Поэтому цель настоящей работы — это проверка предположения о независимости константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции от степени заполнения поверхности на основании имеющихся в литературе и полученных нами экспериментальных данных и разработка подхода расчета распределения неоднородной поверхности материалов по энергиям