

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Å – ангстрем
A – поглощение
 A – сродство к электрону, эВ
 T – пропускание, %
 I – потенциал ионизации, эВ
 D – поглощенная доза излучения, кГр
 H_0 – функция кислотности Гаммета
 $pK_{aц}$ – кислотная сила центра
 $pK_{a_{ind}}$ – кислотная сила индикатора
 $HInd$ – кислотная форма индикатора
 Ind^- – основная форма индикатора
 $q_{ц(pK_a)}$ – количество центров данной кислотной силы, моль/г, моль/м²
 $\sum q_{ц(pK_a)}$ – суммарное количество активных центров, моль/г, моль/м²
РЦА – распределение центров адсорбции по кислотной силе
ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения
ИКС НПВО – инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения
 ϵ_λ – молярный коэффициент поглощения
 λ – длина волны, нм
 ϵ – диэлектрическая проницаемость
 $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г
 $pH_{ТНЗ}$ – pH точки нулевого заряда (ТНЗ)
 $pH_{иЭС}$ – pH изоэлектрического состояния (иЭС)
 $pH_{иИС}$ – pH изоионного состояния (иИС)
СЭ – суспензионный эффект
 R – газовая постоянная, постоянная Ридберга
 h – постоянная Планка
АО – атомная орбиталь
МФ – межфазовое взаимодействие
АК – акриловая кислота
АА – акриламид
ПАК – полиакрилат
ПАА – полиакриламид

*С благодарностью и признательностью
посвящается
Надежде Николаевне Гунченко
и моей дочери Ульяне*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание посвящено индикаторному методу исследования комплекса кислотно-основных характеристик поверхности твердых веществ, сложных многокомпонентных твердофазных систем разной природы и происхождения – неорганического, растительного и животного в процессах адсорбции, различных видов обработки, межфазных взаимодействий компонентов композиционных материалов различного целевого назначения на основе полимерных составляющих, при мониторинге свойств на разных этапах их синтеза. Являясь универсальной характеристикой твердой поверхности, кислотно-основные свойства коррелируют практически со всеми фундаментальными параметрами, физико-химическими свойствами и эксплуатационными показателями твердотельного материала и изделий на его основе.

Зародившись в начале 50-х годов прошлого столетия, метод, на который возлагались надежды, испытал взлеты и падения. Книга японского ученого К. Танабе «Твердые кислоты и основания», вышедшая в 1973 г. в русском переводе, фактически подытожила результаты исследований ученых многих стран, применявших индикаторный метод преимущественно при изучении твердых оксидных и солевых систем, за предшествующую почти четверть столетия. Это был период взлета метода, незаслуженно потеснившего большинство остальных, в том числе и ИК-спектроскопию. Возрождение метода началось в 80-е годы, в том числе, благодаря системным работам ученых кафедры химии твердых веществ Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

Идея написания книги обусловлена необходимостью обобщения и систематизации данных, полученных разными авторами за последние более чем три десятилетия и разбросанных фрагментарно по изданиям различного целевого назначения. Однако полный обзор появившихся периодических публикаций не входил в планы данного издания. Один из приоритетных замыслов книги – показать широкий

спектр актуальных практических задач, затронутых в работах этих лет, и подходов к их решению, с одной стороны, и с другой, – отметить общую направленность творческой мысли ученых разных школ, которые развивают метод в поисках его новых возможностей для создания комплексных программ прогнозирования и управления свойствами композиционных материалов и изделий на разных этапах технологических производств, базирующихся на общем естественно-природном критерии – кислотно-основных свойствах взаимодействующих компонентов разного агрегатного состояния.

Модифицирование методики анализа локальной кислотности активных центров твердой поверхности, разработка новых подходов к ее рассмотрению, теоретическое и экспериментальное обоснование межфазных процессов и процессов адсорбции как энергетического соответствия (комплементарности) функциональных группировок взаимодействующих компонентов позволило показать возможности метода, в том числе и потенциальные, при решении самых разнообразных и разноплановых задач.

Во введении кратко изложена история развития индикаторного метода. Больше внимания уделено второй ее половине, – представлению основных современных школ в нашей стране, разрабатывающих соответствующие новые научные направления, которые проектируются на конкретные практические применения.

Первая глава посвящена поверхности твердофазных систем как многофакторному, неоднородному и сложному объекту исследования, свойства которого в подавляющем большинстве случаев определяют характер химических процессов, протекающих с ее участием, свойства материалов, параметры и эксплуатационные характеристики изделий, изготовленных на их основе. Рассматривая поверхность как особое состояние твердотельной системы со своей химией в основу закладываются известные представления о твердых веществах как твердых кислотах и основаниях. Исходя из этих представлений и основных положений электронной теории поверхности твердых веществ предложены донорно-акцепторная модель апротонной и кислотно-основная схема гидратированной твердой поверхности.

Во второй главе представлены теоретические и методические разработки по анализу комплекса кислотно-основных параметров поверхности индикаторным методом – локальной и интегральной кислотности, распределения активных центров по кислотной силе с дифференцированной идентификацией по принадлежности к люю-

совскому или бренстедовскому типам, с рассмотрением индикаторов-адсорбатов как энергетических зондов определенной кислотной силы.

Природу дискретности кислотно-основного и энергетического спектра твердой поверхности, факторы, влияющие на свойства поверхностных центров – структурных аналогов и др., и примеры алгоритмов расчета кислотно-основных характеристик на основе фундаментальных энергетических параметров центральных атомов и атомов, входящих в структуру их внешней и внутренней координационных сфер, раскрывает третья глава.

В четвертой главе рассматриваются некоторые аспекты теории и исследования интегральной кислотности поверхности твердофазных систем методами рН-метрии. Показано соответствие экспериментальных данных по определению функции кислотности и точки нулевого заряда поверхности, полученных индикаторным методом и методами рН-метрии.

Основные аспекты электронной теории и зонной модели поверхности твердых веществ изложены в пятой главе. С точки зрения электронной теории поверхность твердого тела представляет собой систему дискретно-локальных быстрых и медленных поверхностных состояний – уровней доноров и акцепторов апротонного и протонного типа, которые рассматриваются как химические единицы. С химической точки зрения такие поверхностные состояния эквивалентны поверхностным центрам – кислотам и основаниям Льюиса и Бренстеда. По физическому смыслу понятие о едином уровне Ферми на поверхности соответствует представлениям о ее функции кислотности (H_0). Важнейшим достижением последних десятилетий является сближение физического и химического подходов к рассмотрению поверхности твердого тела.

В шестой главе подробно и поэтапно рассматривается предложенный подход к соотносению шкал энергии и кислотности, позволяющий раскрыть физическое содержание единицы рН, включающей две теоретические константы – постоянные Планка и Ридберга. В основе подхода лежит дискретность атомного спектра водорода.

Примеры практического применения метода к исследованию поверхности материалов неорганического и биологического происхождения приведены в седьмой главе. Результаты, представленные в ряде рассматриваемых работ, показали реальную возможность:

- прогнозирования и управления межфазными взаимодействиями минеральных компонентов с полимерным связующим при разработке композиционных материалов с заданными свойствами;
- разработки новых комплексных экозащитных технологий с использованием природного сырья и техногенных отходов, цементно-бетонных строительных материалов с прогрессивными свойствами;
- управления свойствами люминесцентных материалов, что позволяет получать продукцию и изделия с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками и расширять сферу их практического применения.

В заключении кратко обобщены результаты теоретических и практических разработок с использованием индикаторного метода – РЦА при целенаправленном решении самых разноплановых задач. Приведена формальная схема реагирующей, частично гидроксильированной, твердой поверхности.

За три прошедших десятилетия с использованием индикаторного метода защищены десятки дипломных, кандидатских и докторских работ. Результаты многих теоретических и экспериментальных разработок введены в лекционные курсы, бакалаврские и магистерские программы, лабораторные практикумы для студентов. Метод стал основой многих работ СНО. Данное издание адресовано студентам, магистрантам, аспирантам, научным сотрудникам и преподавателям, связанным по роду своей профессиональной деятельности или научных интересов с твердофазными системами неорганического, растительного, животного происхождения.

Одной из идей книги как учебно-научного издания является необходимость и возможность показать студенту в расширенном виде, что вся информация, представленная в ней, основана на результатах научных исследований. Для студента важно научиться осмысливать, с какой целью проводится то или иное исследование, как подбирается при этом комплекс взаимодополняющих методов, откуда берутся экспериментальные факты и доказательства, позволяющие на основании их анализа делать выводы и получать целенаправленные практические результаты. Очевидно, надо помнить и то, что научное знание и подходы к исследуемому объекту, развиваясь со временем, как и все в мире, могут меняться. История индикаторного метода является подходящим тому подтверждением.

Автор выражает глубокую благодарность А.И. Кудряшовой, Н.Б. Введенской, А.А. Разину, Т.А. Витковской, Г.К. Шевченко –

первопроходцам в раскрытии практических возможностей индикаторного метода; сердечную признательность С.В. Мякину, М.М. Сычеву и их коллегам из СПбГТИ (ТУ), Т.С. Минаковой, Л.Ф. Иконниковой и их научному коллективу в Томском ГУ, Л.Б. Сватовской, возглавившей группу ученых ПГУПС, за то, что поверили в метод, приняли его и развивали, добившись очень хороших результатов в выбранных направлениях. Объединение этих научных коллективов в ряде совместных разработок с привлечением метода РЦА является лучшей иллюстрацией его признания. С теплотой и ностальгией вспоминаю время совместной работы с Н.Н. Гунченко и Т.В. Орловой, включивших метод в программу исследований разных марок оптического стекла в ГОИ им. С.Н. Вавилова.

Хочу поблагодарить моих рецензентов, профессоров В.И. Зарембо и Т.С. Минакову, за полезные замечания и советы. Особая благодарность С.М. Ореховой, без поддержки и технической помощи которой данное издание могло не появиться.

Автор примет с благодарностью все замечания и предложения.

**Химики дошли до эффективных рабочих принципов
задолго до того, как уравнение Шрёдингера стало
воплощением теоретического ключа ко всем
проблемам химии.**

Л. Гаммет

ВВЕДЕНИЕ

Краткий экскурс в историю развития индикаторного метода

Хронологически история индикаторного метода начинается с разработки датским биохимиком С.П.Л. Сёренсеном практической шкалы рН, отмеченной Нобелевской премией. В 1909 году одновременно с разработкой шкалы кислотности П. Сёренсен публикует [1] интервалы рН перехода окрасок обширного списка веществ, что позволило научно обосновать зависимость окраски ряда соединений от рН среды и выделить их в особую группу. Большинство веществ из списка П. Сёренсена вошло в современный ассортимент кислотно-основных индикаторов. Это послужило толчком к бурному развитию в начале XX века химии растворов, разработке промышленных рН-метров и комплекса электродов к ним, а также классических методов титриметрического анализа в водных и неводных средах с использованием цветowych индикаторов [2–5].

Именно эти события положили начало развитию индикаторного метода в спектрофотометрическом варианте, спектрофотометрических приборов, теоретических основ методов исследования кислотно-основного равновесия в жидких средах, спектрофотометрическому определению рКа индикаторов [6–8]. Установление взаимосвязи окраски индикаторов, зависящей от рН среды, с их оптическими характеристиками явилось новой вехой в познании расширяющихся возможностей этих удивительных «хамелеонов». Очевидно, следует подчеркнуть, что и в данном направлении оба метода – рН-метрия и спектрофотометрия растворов также развивались и развиваются до сих пор рука об руку [6, 9–11].

С появлением в начале 60-х годов приборов электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) оказалось возможным исследовать кислотность поверхности твердых тел через оптические свойства адсорбированных индикаторов [12–25]. Современный этап

развития индикаторного метода применительно к исследованию кислотности поверхности твердых веществ начинается с середины 30-х годов XX столетия, когда Владимир Иванович Вернадский и Лайнус Полинг показали, что поверхность любого твердого тела и вещества обладает свойствами кислот и оснований.

Хотя в гистологии (науке о строении разнообразных тканей, формирующих органы) и цитологии (науке о строении клетки и ее жизнедеятельности) адсорбцию индикаторов применяют с конца XVIII века для окрашивания клеток и органелл (митохондрий, клеточного ядра, комплекса Гольджи и др.) с целью исследования их под микроскопом, для визуальной дифференциации больной и здоровой тканей *in vivo*, обладающих разной кислотностью [26]. В 1884 г. датский врач Г.К. Грам применил адсорбцию контрастных красителей генцианвиолета и фуксина для окраски бактерий. Метод Грама, позволивший провести дифференцированную идентификацию грамположительных и патогенных грамотрицательных микроорганизмов, исходя из различия в биохимическом строении их клеточной стенки [27, 28], имеет и сегодня исключительное значение в систематике бактерий и для микробиологической диагностики инфекционных заболеваний.

Еще более ранние истоки имеют технологии, в которых наши древние предки применяли разнообразные природные красители для окрашивания шкур, меха, наскальных изображений, а затем и тканей задолго до зарождения текстильной промышленности. Именно им принадлежит первенство в использовании красителей и в косметологии.

В начале 50-х годов прошлого столетия американский ученый С. Уоллинг [29] перенес понятие функции кислотности на случай твердых поверхностей и впервые применил метод для изучения оксидов разной природы, используя при этом набор индикаторов, которые Л. Гаммет отобрал для исследования функции кислотности жидких систем, в том числе за нижней границей шкалы pH [15, 30]. Последователи С. Уоллинга [13 – 24] расширили ассортимент реагентов, что не только увеличило исследуемый интервал кислотности, но и повысило разрешающую способность метода. Одновременно расширился круг неорганических веществ (катализаторы, сорбенты) с целью установления связи различных физико-химических, структурных и эксплуатационных характеристик с кислотностью их поверхности.

Повышенный интерес и широкое применение индикаторного метода, по словам Е.А. Паукштиса, неоправданно затормозило развитие других методов. Так, в период с 1956 по 1976 год, была опубликована всего одна методическая работа по ИК-спектроскопии. Перелом намечался к началу 80-х годов. Инфракрасная спектроскопия приняла на себя ведущую роль в исследовании поверхности твердых веществ, в том числе и ее кислотно-основных характеристик. К этому времени уже многие авторы [16, 31–35] отмечали, что при использовании индикаторного метода не всегда наблюдались ожидаемые корреляции между контролируемыми параметрами кислотности поверхности и свойствами исследуемых объектов, а результаты, полученные в разных лабораториях, значительно различались.

В конце 70-х годов на кафедре химии твердых веществ, созданной в 1968 году членом-корреспондентом АН СССР Валентином Борисовичем Алесковским, в то время ректором Ленинградского технологического института им. Ленсовета, индикаторный метод был модифицирован, усовершенствован методически [36–40] и получил свою новую жизнь. В содружестве с кафедрами коллоидной, неорганической, органической, радиационной химии, редкоземельных и рассеянных элементов, катализаторов, красителей, микробиологического синтеза метод был апробирован на твердых неорганических веществах и материалах различного происхождения и назначения (оксиды, халькогены и халькогениды, металлы, карбонаты и фторкарбонаты редкоземельных элементов, искусственные и естественные алмазные порошки, полировальные пасты для оптокерамики, углеродно-графитовые материалы и волокна, слюды, пигменты, шунгит, силикагели, алюмосиликаты, цеолиты и др.) [41–69].

За возможность исследования спектрофотометрическим методом дискретно-локальных свойств функциональных группировок на поверхности любых твердофазных систем в широком диапазоне кислотности по адсорбции кислотно-основных индикаторов из жидких сред с использованием методических приемов и теории спектрофотометрии растворов метод получил название «Индикаторный метод – РЦА» (распределение центров адсорбции по кислотной силе). Это отличает его от вариантов индикаторного метода, применяемых при исследовании кислотно-основного равновесия и функции кислотности жидких сред, определении функции кислотности твердых веществ методом ЭСДО и выполнения титриметрических измерений в водных, неводных и смешанных системах.

В результате комплекса многолетних и разноплановых экспериментальных работ предложен новый подход к рассмотрению поверхности твердофазных систем – донорно-акцепторная модель твердой поверхности, включающая кислотно-основную схему с дифференциацией областей центров Льюиса и Бренстеда и уровень нейтральности как основополагающую константу, комплексный кислотно-основный параметр, связывающий дискретно-локальные и кооперативные свойства поверхности [38, 65, 66, 69].

Предложено рассматривать «биографический» аprotонный центр и возникший в результате гидроксирования на его основе бренстедовский как две формы (кислотную и основную) одного и того же поверхностного состояния, отвечающего уровню определенной энергии [38, 68].

Выявление соответствия особенностей формирования кислотно-основных характеристик поверхностных центров правилам квантования энергии в атомном спектре водорода позволило использовать его в качестве энергетического стандарта для калибровки области центров Бренстеда и энергетического спектра уровней на поверхности в целом, а также для соотнесения шкал энергии и кислотности [38, 67].

В 80-е годы метод вышел за пределы вуза. Появились совместные работы с ГОИ, ГИПХом, Ленинградскими целлюлозо-бумажным и Педагогическим институтами, НИИ Пигмент, Ставропольским институтом люминофоров, Томским государственным университетом, Санкт-Петербургским университетом путей сообщения [70–95]. Это привело к еще большему расширению круга и усложнению объектов исследования: фото- и электролюминофоры, оптическая керамика, бетонно-цементные смеси, наполнители резин, различные композиционные материалы с участием полимерных составляющих, материалы для иммобилизации клеток бактерий, целлюлозные материалы на основе хвойной и лиственной древесины, сорбенты для очистки воздушной среды от паров стирола и продуктов стекловарения и пр.

В результате было показано, что кислотно-основные характеристики поверхности твердых материалов могут быть основой оценки, диагностики, контроля и прогнозирования их свойств в процессах межфазных взаимодействий с компонентами разной природы и агрегатного состояния при решении различных практических задач, разработке технологий нового поколения и создании на их основе конструктивных материалов и изделий различного целевого назначения [46, 48, 53, 55, 60, 65, 66, 88–93].

Метод использован в десятках дипломных, кандидатских и докторских работ, введен в студенческие лабораторные практикумы, бакалаврские и магистерские программы [96–101].

Сегодня можно отметить следующие эффективно развивающиеся направления и расширение географии использования индикаторного метода:

– Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), кафедры теоретических основ материаловедения и химической нанотехнологии и материалов электронной техники – исследование и разработка материалов для электролюминесцентных источников света, люминофоров, используемых в фотодинамической терапии лечения онкологических заболеваний, электропроводящих и вибропоглощающих полимерных и латексных композитов, материалов разного назначения на основе оксидных систем, теоретических основ прогнозирования межфазных взаимодействий и новых технологий производства светочувствительных материалов и др. [102–139].

– Национальный исследовательский Томский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии, Томский политехнический университет и Томский государственный архитектурно-строительный университет – исследование оксидов и фторидов щелочноземельных металлов, оксидов магния, алюминия, титана, кремния, сульфида цинка для оптической керамики, цеолитов, сорбентов для газовой хроматографии на основе кремнезема, сорбентов, участвующих в фотоиндуцированных процессах вывода токсичных веществ из атмосферы и др. [140–164].

– Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения, кафедра инженерной химии и естествознания – ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные разработки по созданию новых комплексных природозащитных технологий очистки биосферы, водных сред от тяжелых металлов, окружающей среды на объектах железнодорожного транспорта, цементно-бетонных смесей, композиционных материалов для строительства и экозащиты и др. [165–185].

– Казанский национальный исследовательский технологический университет – исследование бутадиен-нитрильных каучуков, нитроаминов, нитроцеллюлозы, адгезионных свойств полимерных покрытий и др. [186–191].

– индикаторный метод при разработке асфальто- и цементобетонных материалов, сухих отделочных смесей для строительства и реставрационных работ, мастик на основе вяжущих и др. был использован в Белгородском и Пензенском государственных технологических университетах, Харьковском национальном автомобильном университете [192–196]. Поверхность кварцевых песков, оксидов циркония и алюминия исследовалась в Южно-Уральском государственном университете [197], Донецком научно-техническом университете [198], Украинском государственном химико-технологическом университете [199]. Киноматериалы, полиэтилентерефталат, полимерные композиты на основе бентонита и эпоксидных олигомеров, минеральные аэрозоли – в Государственном университете кино и телевидения (Санкт-Петербург) [110, 200], Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете [111, 112, 201, 202], Санкт-Петербургском государственном университете [203], Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева [204–207] и др.

В 2005 г. на кафедре общей, неорганической и аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (СПбГУНТИПТ) метод апробирован на тканях растительного и животного происхождения. Была исследована поверхность дробленых семян риса, гречихи, масличных, бобовых, злаковых культур, лука, картофеля, белокочанной капусты [208–211]. Из животных тканей различной анатомической локализации – куры, свинины, баранины, говядины, судака, пул эякулята человека [212–218].

Этап практического применения метода для исследования объектов биологической природы пока имеет локальную прописку только в НИУ ИТМО на кафедре химии и молекулярной биологии. Так же как и впервые проведенные исследования сетчатых гелеобразующих материалов на основе акриловой кислоты (кафедра ИТТЭК – информационных технологий топливно-энергетического комплекса), которые являются одними из наиболее разнообразных по целевому назначению и востребованных видов полимеров, обладающих повышенными влагоабсорбционными свойствами [219, 220].

Анализ существующих методов исследования донорно-акцепторных свойств поверхности твердых тел показывает, что наиболее информативным из них является метод адсорбции кислотно-основных индикаторов из водной среды. Другие его преимущества –

простота, доступность и отсутствие на сегодняшний день альтернативного способа анализировать комплекс таких характеристик, как локальная кислотность функциональных группировок, их распределение по кислотной силе, дифференцированная идентификация по принадлежности к протонному и апротонному типам и функция кислотности поверхности. Особо следует отметить универсальность метода – возможность его применения для исследования любых твердофазных объектов, независимо от происхождения (неорганического, органического – полимерные материалы, биологического – растительного и животного). Эта уникальная особенность метода обусловлена общим природным и абсолютным свойством всех веществ, находящихся в твердом состоянии, – наличием у них поверхности, обладающей свойствами кислот и оснований.

1. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Проблемы поверхности твердых веществ интересуют представителей самых разных отраслей науки, техники и производства, поскольку трудно найти процессы, которые не были бы так или иначе связаны с её химией. Исследования в этой обширной области необходимы для понимания механизма атмосферных явлений, коррозии металлов, адсорбции, катализа, процессов, сопровождающих полировку, измельчение, химическое и радиационное модифицирование, матричный синтез; при разработке композиционных материалов различного назначения, создании носителей для иммобилизации микроорганизмов в промышленных биореакторах пролонгированного действия, наполнителей полимеров, сенсорных систем, информационно-логических устройств, материалов, используемых в электронной, космической технике и многого другого. Развитие новых технологий невозможно без углубления представлений о химическом взаимодействии на молекулярно-атомарном уровне, происходящем при соприкосновении различных сред и твердых контактных систем с поверхностью твердого тела [221–231].

Прогнозирование свойств поверхности твердых веществ для целенаправленного проведения на ней процессов и оптимального конструирования материалов с заданными параметрами является одной из задач науки о химии поверхности [232–237]. Ее выделение в самостоятельную область исследования связано с именем Ирвинга Лэнгмюра, которому в 1932 г. была присуждена Нобелевская премия за «выдающиеся открытия и изобретения в области химии поверхности». Через 75 лет, в 2007 г., также за исследования в области химии поверхности была отмечена Нобелевской премией работа немецкого ученого Герхарда Эртлю. Подлинное же рождение физики и химии поверхности твердых веществ и всплеск интереса к ней, произошедший в середине 60-х годов прошлого столетия, связаны с возросшей потребностью в материалах для катализа и микроэлектроники, появлением вакуумных установок, новых инструментальных методов анализа и методик исследования границ раздела фаз [238–248].

Помимо чисто прикладных целей, изучение свойств поверхности и выявление закономерностей их изменения в зависимости от тех или иных факторов способствуют углублению знаний в вопросах биографической энергетики твердого вещества, природы и структуры активных центров, их взаимосвязи с механизмом реакций на поверх-

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru