



УДК 541.123.8, 541.183.12

## Разделительные возможности метода экстракции полимерными гелями

Ферапонтов Н.Б., Струсовская Н.Л.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

---

### Аннотация

Проанализированы разделительные возможности метода экстракции растворенных веществ полимерными гелями, а также причины и механизм разделения. Показано, что на эффективность разделения влияют как свойства раствора, так и свойства полимера. Приведены примеры систем, разделенных данным методом.

**Ключевые слова:** полиамиды, кинетика и равновесие сорбции, крейзование

Separating abilities of the polymer gel extraction for substance solutions, as well as reasons and a mechanism of the extraction are analyzed. The efficiency of separation was shown to depend on both the solution and the polymer properties. Some examples of the systems separated by this method are given.

**Keywords:** polyamides, sorption kinetics and equilibrium

---

### Введение

Применение ионитов для безреагентного выделения кислот из смешанных растворов кислот и их солей впервые было предложено в работе [1] и быстро нашло применение в промышленности при очистке кислых растворов от их солей [2-4]. Позже в работе [5] было продемонстрировано, что таким способом можно выделять не только кислоты из растворов смесей. Было показано, что причина возникновения разделительного эффекта кроется в природе самого полимера [6,7].

Взаимодействие полимеров с другими веществами в большинстве случаев происходит в присутствии растворителя. Для гидрофильных полимеров растворителем обычно является вода. Если растворение останавливается на стадии набухания, то это означает, что между полимерными молекулами существуют поперечные связи, которые ограничивают расстояние, на которое полимерные цепи могут удалиться друг от друга и, соответственно, ограничивают растворение. В этом случае образуются полимерные гели (ПГ). ПГ представляют собой системы полимер-растворитель (в большинстве случаев бинарные, но возможно присутствие растворенных веществ и (или) нескольких растворителей), в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способная удерживать большое количество растворителя. Отделенные от жидкости ПГ сохраняют свою форму и этим отличаются от растворов полимеров. Степень набухания и состав ПГ

---

зависят как от природы полимера, так и от состава раствора, в котором он находится. Оба эти фактора оказывают влияние на свойства геля.

Разделительный эффект, которым обладают ПГ, связан с их гетерофазным строением. Причина гетерофазности заключается в наличии в полимерных молекулах значительного по величине электрического потенциала и его влиянии на окружающие полимер молекулы воды и растворенного вещества. В результате влияния электрического потенциала вдоль полимерных цепей всегда существует поверхностный слой, аналогичный слою Гельмгольца – Штерна, в котором активности компонентов отличаются от активностей в остальном объеме жидкости. Толщина слоя обычно не превышает нескольких ангстрем [8,9]. Это заметно меньше, чем расстояния между полимерными цепями в ПГ. В результате набухания полимера в растворителе в ПГ проникает внешний раствор (ВР), который и заполняет объем между гидратированными полимерными цепями. Как следствие, каждая полярная группа ПГ находится в непосредственном контакте с ВР. Возможность контакта каждой полярной группы ПГ с ВР, является принципиальным отличием строения и свойств ПГ от любых твердых частиц, у которых взаимодействующие с раствором группы находятся только на поверхности.

В ПГ объем, занимаемый полимером и его поверхностным слоем, составляет значительную часть общего объема геля. На этом основании в [10] было предложено выделить в ПГ фазу, образованную полимером и его поверхностным слоем, которую назвали фазой полимерного раствора (ПР). Существование фазы ПР является важным свойством полимеров. Вторая фаза ПГ, это ВР, проникший в ПГ и занимающий часть его объема.

Если два раствора находятся в равновесии, то химические потенциалы компонентов, присутствующих в обеих фазах равны, а активности связаны константами распределения:

$$K_d = \frac{\bar{a}}{a} \quad (1)$$

В результате действия электрического потенциала полимера на компоненты фазы ПР, активности компонентов в нем отличаются от активностей в фазе ВР [10]. С другой стороны известно, что различие в активностях растворенных веществ находящихся в контактирующих растворах лежит в основе экстракционного способа разделения веществ. На этом основании разделение растворенных веществ с использованием ПГ можно назвать экстракцией гелями (ЭГ).

Эффективность разделения методом ЭГ зависит от природы полимера. В фазе ПР присутствуют полярные группы, которых нет в фазе ВР. Между полярными группами и растворенным веществом могут образовываться различные координационные связи: водородные, Ван-дер-ваальсовы и др., а так как образующиеся соединения находятся в фазе ПР, то активности связанных с полярными группами молекул, будут отличаться от активностей таких же молекул в фазе ВР.

При контакте ПГ со смешанными растворами, количества образующихся в фазе ПР координационных соединений будут зависеть как от природы полярных групп, так и от природы растворенных веществ и суммарной концентрации раствора. Напомним, что в смешанных растворах активность растворенного вещества является функцией суммарной концентрации раствора. По этой причине вещества, проникающие в фазу ПР из ВР будут иметь в нем активности, зависящие не только от их индивидуальной концентрации, но и от суммарной концентрации ВР. В результате при десорбции концентрации десорбированных веществ повышаются.

Разделение растворенных веществ в колонках методом экстракции полимерными гелями.

Наиболее удобным способом использования гранулированных полимеров в разделительных технологиях является колоночный способ [11]. В нем однократный разделительный эффект умножается и это умножение можно регулировать, изменяя высоту слоя полимера в колонне.

Теория разделения в колонках и способ расчета эффективности разделения методом ЭГ подробно описаны в [12-13]. Ниже приведены экспериментальные результаты, иллюстрирующие влияние, как природы полимера, так и природы растворенных веществ при разделении некоторых систем.

Примеры разделения растворенных веществ методом ЭГ

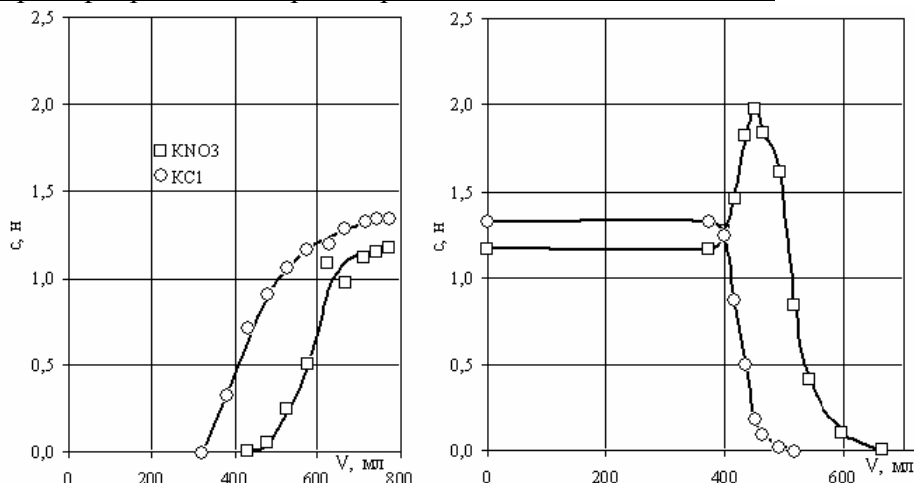


Рис. 1. Разделение  $\text{KNO}_3$ - $\text{KCl}$  на катионите КУ-2х8. Объем ионита 920 мл, емкость 1283 мг-экв.

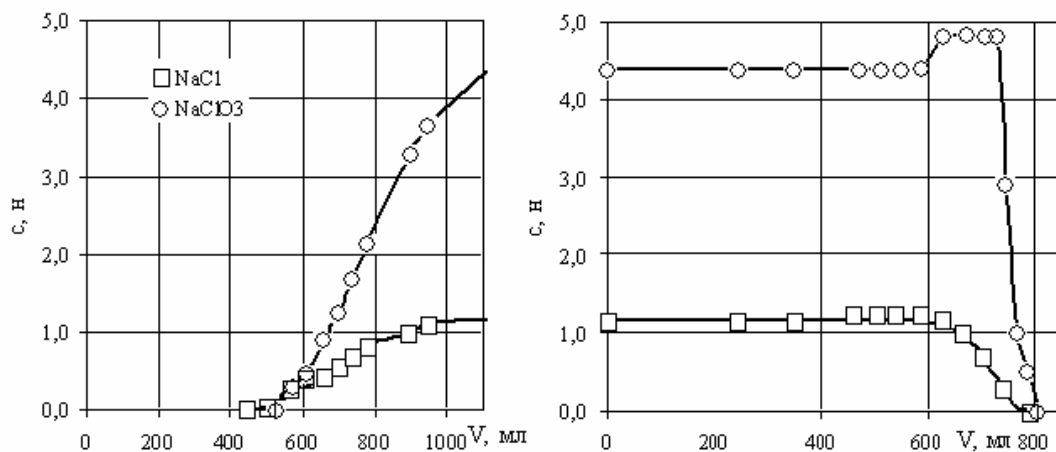


Рис. 2. Разделение  $\text{NaCl}$ - $\text{NaClO}_3$  на катионите КУ-2х8 в  $\text{Na}^+$ -форме. Объем ионита 1100 мл, емкость 2686 мг-экв

Приведенные результаты показывают, что методом ЭГ можно проводить разделение разнообразных смесей и использовать для этого гели разных полимеров. Здесь не приводятся результаты разделения на полимерах с недиссоциирующими полярными группами, так как они опубликованы в других работах [14-15].

Использование колонн для выделения растворенных веществ из их смесей удобно, однако следует помнить, что при разделении методом ЭГ аппаратное оформление оказывает ощутимое влияние на эффективность разделения.

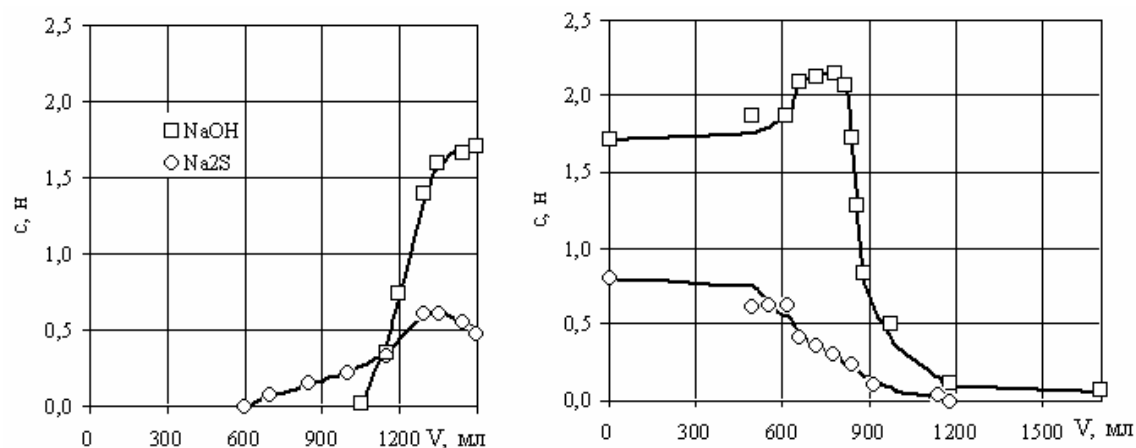


Рис. 3. Разделение NaOH-Na<sub>2</sub>S на катионите КУ-2x8 в Na<sup>+</sup>- форме. Объем ионита 1500 мл, емкость 3223 мг-экв

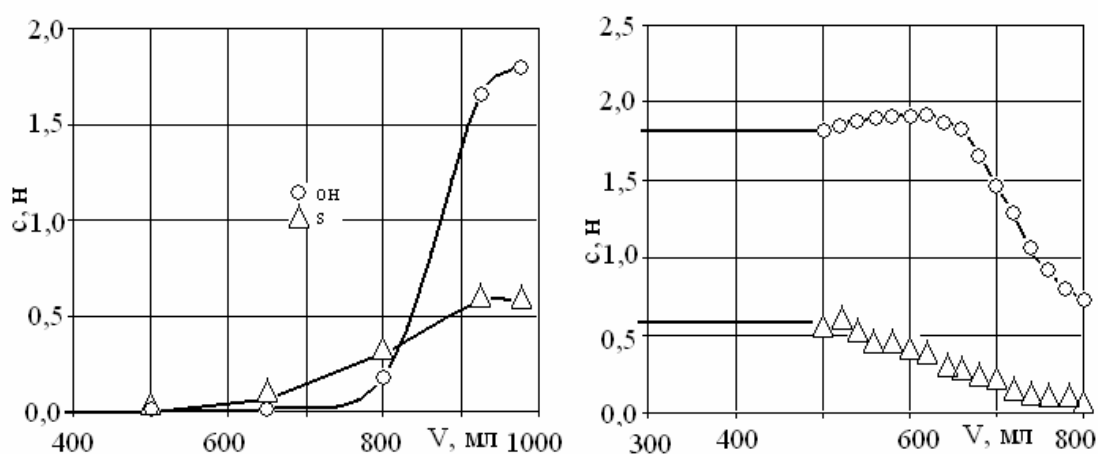


Рис. 4. Разделение NaOH-Na<sub>2</sub>S на катионите КУ-1 в Na<sup>+</sup>- форме. Объем ионита 960 мл, емкость мг-экв

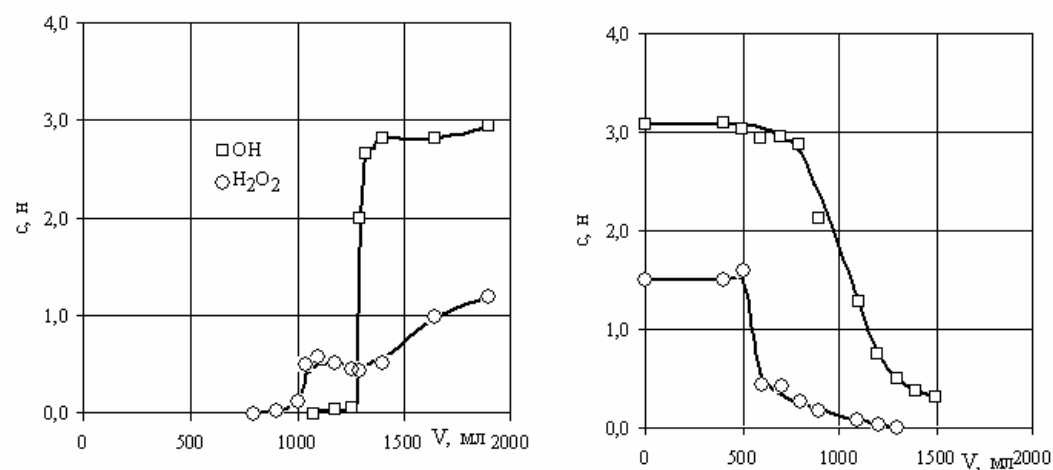


Рис. 5. Разделение NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на катионите ФФС в H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-форме. Объем ионита 800 мл, емкость 800 мг-экв.

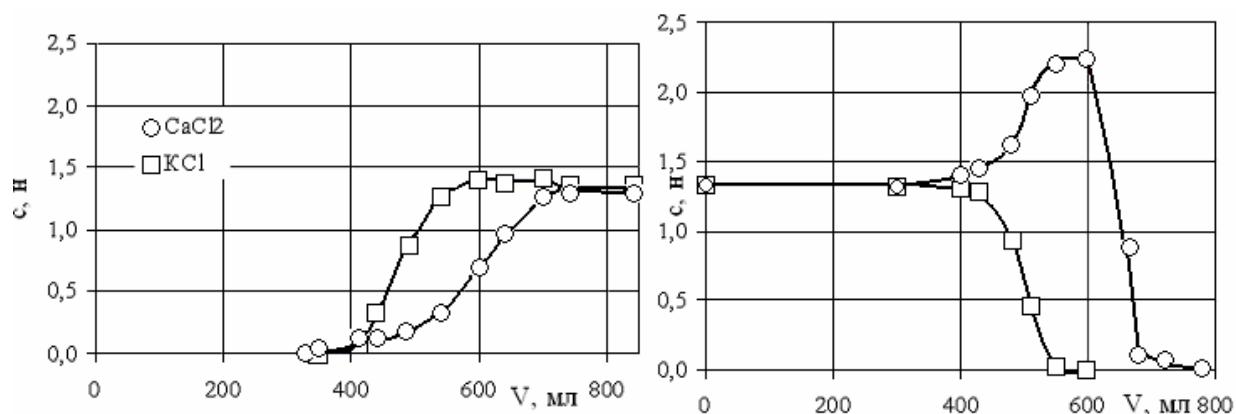


Рис. 6. Разделение  $\text{CaCl}_2$ - $\text{KCl}$  на анионите АВ-17х8. Объем ионита 920 мл, емкость 1283 мг-экв.

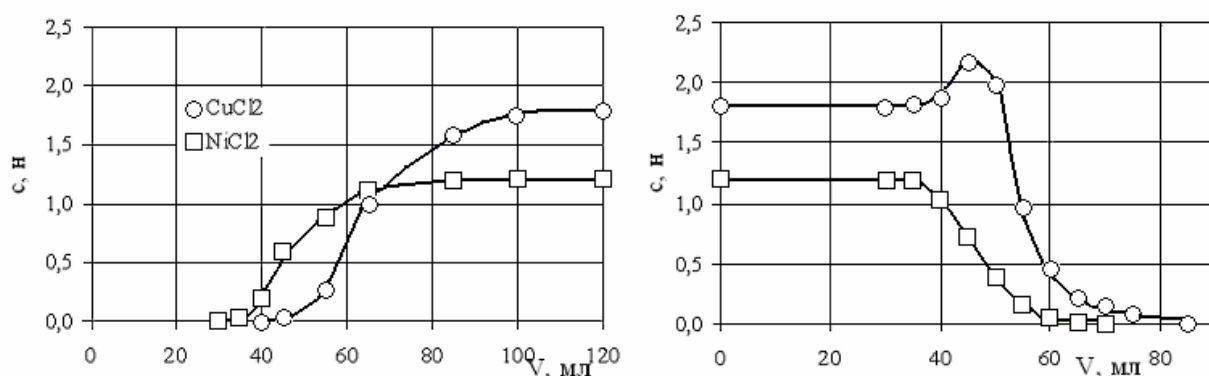


Рис. 7. Разделение  $\text{CuCl}_2$ - $\text{NiCl}_2$  на анионите АН-511. Объем ионита 74.4 мл, емкость 67.2 мг-экв.

#### Влияние природы и концентрации растворенного вещества на эффективность полимерной экстракции.

В этой статье речь пойдет только о растворах электролитов. Следует отметить некоторые общие свойства таких растворов, которые не зависят от природы полимера, на котором проводят разделение. Во-первых, это концентрация. Чем выше суммарная концентрация раствора, тем выше эффективность разделения. Во-вторых, это доля выделяемого вещества в исходном растворе. Если эта доля мала, то методом ЭГ концентрацию можно увеличить в десятки раз. Как указано выше, увеличение концентрации связано с тем, что в соответствии с (1) активность вещества в фазе ПР является функцией его активности во внешнем растворе, на которую влияет суммарная концентрация раствора.

В тех случаях, когда в качестве экстрагента используют полиэлектролит, полимер и разделяемая смесь обычно содержат один и тот же ион. Это позволяет избежать ионный обмен между полимером и раствором, а разделяются в этом случае коионы, находящиеся в растворе исходной смеси. Например, на К-форме ионита можно разделять  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионы. Следует отметить, что при этом на эффективность разделения влияет как природа коиона, так и природа противоиона. В таблице 1 приведены данные о влиянии природы противоиона ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  на разделение ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на анионите АВ-17х8. Видно, что из растворов приблизительно одинаковых по концентрации эффективность разделения выше в тех случаях, когда противоионом является  $\text{NO}_3^-$ -ион.

Таблица 1. Влияние природы противоиона на эффективность разделения.

Состав разделяемой смеси	Концентрация, 1-го компон. н	Концентрация, 2-го компон. н	Ионит	Объем разделенного р-ра, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> ионита
HCl-CaCl <sub>2</sub>	1.86	2.10	AB-17x8 в Cl-форме	0.111
HNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.85	2.51	AB-17x8 в NO <sub>3</sub> -форме	0.362

Влияние противоиона на эффективность разделения отмечено практически для всех исследованных систем. Объяснить наблюдаемое явление несложно, если принять во внимание то, что замена противоиона в полимере, по сути, является заменой всего полимера, т.е. заменой экстрагирующего вещества (экстрагента).

Проникновение растворенного вещества в фазу ПР связано с образованием координационных соединений между растворенным веществом и полярными группами. Так как возможность образования таких соединений связана с величинами диполей группы и растворенного вещества и расстоянием, на которое они могут сблизиться, то в общем случае на одном и том же полимере количество таких соединений будет увеличиваться с увеличением зарядов ионов растворенных веществ и их радиусов. Среди электролитов, свойства которых исследованы авторами данной работы, наименьшей способностью к образованию координационных соединений с полярными группами обладает хлорид калия. Используемые в работе методы анализа не зарегистрировали какого-либо взаимодействия между этим веществом и исследованными типами полимеров. Можно отметить также, что хорошую способность к комплексообразованию среди катионов показала медь, а среди анионов нитрат-ион.

#### Влияние природы полимера на эффективность разделения методом экстракции гелями.

По природе полярных групп гидрофильные полимеры можно разделить на два класса: полиэлектролиты и полимеры с недиссоциирующими полярными группами. К полиэлектролитам относятся полимеры, полярные группы которых способны диссоциировать на ионы, например: RSO<sub>3</sub>H, RCOONa, RN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl и их аналоги. К полимерам с недиссоциирующими полярными группами, которые иногда называют гидрогелями, относятся полимеры типа: ROH, RNH, RNH<sub>2</sub> и т.п.

Несмотря на различия в свойствах, любой тип полярных групп обеспечивает набухание полимера в воде и в водных растворах. При этом на природу гидрогелей не влияет состав раствора, в отличие от природы полиэлектролитов (ионитов), которая остается постоянной только в тех случаях, когда раствор не содержит других ионов кроме противоионов полимера. В этом смысле разделение на гидрогелях кажется более предпочтительным, однако их эффективность как экстрагентов пока недостаточно изучена. Очевидно, что из-за меньших значений диполей полярных групп способность образовывать комплексы у полимеров с недиссоциирующими группами меньше, чем у полиэлектролитов, но зато они способны образовывать связи, как с катионом, так и с анионом растворенного вещества. Кроме того, у полимеров этого типа количество полярных групп на единицу массы полимера обычно больше, чем у полиэлектролитов. На этих полимерах можно разделять смеси, различающиеся как по составу катионов, так и по составу анионов. Следует отметить, что практически неизученной является

возможность разделения на таких гелях малодиссоциирующих полярных веществ типа сахаров и т.п.

Результаты, полученные при изучении разделения на ионитах, показали, что экстракция ПГ на основе катионитов (полианионов) обычно малоэффективна. Причина заключается в незначительной экстракционной способности данных полимеров. Точнее их полярных групп. У анионитов (поликатионов) разделительные свойства значительно заметнее. При одинаковом строении полимерной матрицы проникновение растворенных веществ в фазу ПР у поликатионов значительно выше. Это еще раз показывает, что разделительные способности ПГ связаны с природой полярной группы. Перечень полярных групп, результаты разделения на которых приведены в работе, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Структуры полярных групп полимеров, упомянутых в работе.

АВ – 17	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]$
АД – 1	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]$
АН – 511	$\left[ \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_m \left[ \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_n$
ВПГ	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \right]$
КУ – 1	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]$ $\text{SO}_3^-$
КУ – 2	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^-}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]$
ФФС	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \right]$

Перечень смесей веществ разделенных способом ЭГ, марки полимеров, составы и концентрации исходных растворов, а также эффективность разделения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Перечень исследованных систем.

№ п/п	Состав разделяемой смеси	Концентрация, н		Ионит	Объем разделенного р-ра, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> ионита
		1-го компон.	2-го компон.		
1	NaOH-NaCl	1.48	1.87	АН-22	0.018
2	NaOH-NaCl	2.27	2.21	КУ-1	0.120
3	NaOH-NaCl	1.45	0.43	ФФС	0.198
4	NaOH-Na <sub>2</sub> S	2.04	0.80	КУ-2x8	0.093
5	NaOH-Na <sub>2</sub> S	1.81	0.58	КУ-1	0.113
6	NaOH-Na <sub>2</sub> S	1.78	0.87	АД-1	0.136
7	NaOH-Na <sub>2</sub> S	1.92	0.78	ВПГ	0.194
8	NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.94	1.30	АСД-4x8П	0.179
9	NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.73	0.96	DW-1x8	0.367
10	NaCl-NaSO <sub>4</sub>	3.86	1.46	ФФС	0.128
11	NaCl-NaClO <sub>3</sub>	1.23	4.45	КУ-2x8	0.049
12	NaCl-NaClO <sub>3</sub>	2.10	2.10	КУ-2x8	0.072
13	KCl-KClO <sub>3</sub>	0.50	0.50	КУ-2x8	0.074
14	CaCl <sub>2</sub> -KCl	4.17	0.72	АВ-17x8	0.134
15	CuCl <sub>2</sub> -NiCl <sub>2</sub>	1.80	1.20	АРА-4п	0.255
16	CuCl <sub>2</sub> -NiCl <sub>2</sub>	1.44	1.44	АВ-17x8	0.486

### Заключение

Причина проникновения растворенных веществ в фазу ПР заключается в образовании межмолекулярной связи между полярной группой и растворенным веществом из ВР. Чаще всего такое взаимодействие является результатом образования водородной связи. К другим типам связей можно отнести координационную, ван-дер-ваальсову и им подобные. Из-за того, что водородная связь – одна из самых прочных, сорбция кислот на поликатионах является наиболее известным из примеров взаимодействия такого типа. Хотя в некоторых случаях таких, например, как сорбция двухвалентной меди на сильноосновном анионите или сорбция Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на сильнокислотным катионите, величины удельных сорбций катионов металлов превышают соответствующие значения для кислот.

Анализ результатов разделения приведенных в работе позволяет сделать некоторые выводы о том, какие свойства системы являются наиболее важными при разделении методом ЭГ. Очевидно, что на эффективность разделения этим методом влияют как состав и концентрация раствора, так и свойства полимера. Из свойств раствора, во-первых, следует выделить суммарную концентрацию. Чем она выше, тем выше концентрация выделяемого вещества в фазе ПР и, соответственно, большее количество вещества может быть выделено в чистом виде. Концентрация выделяемого вещества в исходной смеси также имеет значение. Если его доля невелика, то при выделении концентрация в очищенном растворе может более чем на порядок превышать его концентрацию в исходной смеси. Во-вторых, большое значение имеет валентность разделяемых ионов. Чем она выше, тем с большей вероятностью этот ион будет образовывать координационные соединения с полярными группами. И, наконец, в-третьих, на эффективность разделения влияет природа коиона. Например, экспериментально установлено, что для большинства разделяемых смесей эффективность разделения катионов увеличивается в ряду:



$\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^-$ . Связано это вероятно с тем, что коионы, также как и противоионы, способны образовывать координационные соединения с полярными группами полимера, и эта способность может, как увеличивать, так и снижать эффективность разделения.

Среди свойств полимеров основную роль, очевидно, играет природа полярной группы, причем как фиксированной ее части, так и противоиона. Есть основания считать, что природа противоиона, по крайней мере, в некоторых случаях играет даже более важную роль, чем природа фиксированной группы. Например, эффективность разделения одних и тех же катионов на нитратной форме анионита АВ-17х8 выше, чем на хлоридной.

Для полимеров разной природы ряды "сорбционной" селективности к растворенным веществам различны. Причем эти различия связаны как с природой полярной группы, так и с природой растворенного вещества – его катиона и аниона. Исходя из имеющейся информации, можно говорить об увеличении удельной сорбции растворенных веществ с увеличением ионных радиусов и величины зарядов ионов.

Констатация факта проникновения растворенных веществ в фазу раствора ПР и объяснение причины этого явления позволили разработать математический аппарат, описывающий возможность безреагентного разделения растворенных веществ на ионообменных смолах. Использование приемов ионообменных технологий дало возможность многократно умножать разделительный эффект. Это, в свою очередь, позволило предложить новый способ разделения веществ [13]. К достоинствам способа можно отнести его экономическую и экологическую эффективность. Он отличается простым аппаратным оформлением. Для его проведения не требуется вспомогательных реактивов и затрат тепловой энергии. Если разделенные вещества можно вернуть в производство (что случается довольно часто), то способ становится безотходным. Концентрация разделенных веществ не ниже, а обычно выше, их концентраций в разделяемой смеси. Все это сулит указанному способу хорошие перспективы в применении в химической технологии.

Для расширения круга систем, которые можно эффективно разделять описанным способом, проводятся работы по синтезу новых сорбентов. Полученные результаты весьма обнадеживающие.

## Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method for separation of strong acids from their salts // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. №4. P. 253-263.
2. Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 1 // Metalloberfläche. 1987. B.41. №5. S.208-212.
3. Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 2 // Metalloberfläche. 1987. B.41. №7. S.315-322.
4. Marquardt K. Servo-Systeme zur Rückgewinnung von Prozesslösungen mit Säureretardation // Metalloberfläche. 1988. B.42, №8. S.386-387.
5. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л., Трбов Х.Т. Ионитно – экстракционный способ разделения электролитов. Теория и эксперимент // В сб.: Теория и практика сорбционных процессов./ Под ред. Г.А.Чикина. Воронеж. 1998. Вып.23. С.10-24.

6. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р. Изучение равновесия ионит-раствор на примере сульфокатионита КУ-2 // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 6. С.1109-1113.
7. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte // Reactive & Functional Polymers. 1999. V.41. P.213-225.
8. Корята И. Ионы, электроны, мембраны. М.: Мир, 1983. 270с.
9. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный. : Интеллект, 2008. 568 с.
10. Ферапонтов Н.Б., Вдовина С.Н., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л., Токмачев М.Г. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 208-214.
11. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. М.: Наука, 1981. 224с.
12. Ферапонтов Н.Б., Струсовская Н.Л. Применение сверхсшитых полимерных сорбентов для выделения веществ из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. Вып. 3. С. 536-538.
13. Патент РФ № 2056899, МКИ С 1 В 01 D 15/04. Способ разделения растворов электролитов с одноименными ионами./ Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р.// Приор. 20.07.93. Оpubл. 27. 03. 96 г. Бюл. изобр. № 9.
14. Груздева А.Н., Горшков В.И., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте // Журн. физ. химии. 2005. Т.79. №7. С.1325-1327.
15. Кавалерская Н.Е., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания и сорбционные свойства геля сшитого полиакриламида // Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2009. Т.9. Вып.6. С. 796-804.

---

**Ферапонтов Николай Борисович** - д.х.н., вед. научн. сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, тел. (495) 939 40 19

**Струсовская Надежда Львовна** - к.х.н., ст. научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

**Ferapontov Nikolay B.** - Doctor of Sciences, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, e-mail: [n.ferapontov@phys.chem.msu.ru](mailto:n.ferapontov@phys.chem.msu.ru)

**Strusovskaya Nadezhda L.** - PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow