

количества десорбирующего трипсина и его протеолитической активности в ряду водный раствор < 0.15 М хлорид натрия < 0.5 М хлорид натрия. Показано также снижение активности фермента по сравнению с нативным, что может быть связано со структурными изменениями белка после адсорбции [17] и является важным условием возможного практического использования исследуемых сорбционных материалов для связывания эндо- и экзотоксинов в качестве энтеросорбентов и аппликационных средств.

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію-десорбцію трипсину у водно-сольових розчинах органокремнеземним сорбентом та його модифікованими Cu (II) формами. Показано, що модифікування не впливає на параметри пористої структури сорбенту. Виявлено, що наявність міді (II) у складі сорбенту збільшує адсорбцію та уповільнює десорбцію трипсину у водно-сольових розчинах.

SUMMARY. Adsorption—desorption of ferment tripsin in aqua-salt solutions by organosilica sorbent and its Cu (II) modified forms were examined. It was showed, that modification in studied conditions don't change porous structure parameters of silicopolymethylsiloxan sorbent. It was noticed, that Cu (II) present in composition of sorbent increase adsorption and decelerate tripsin desorption in aqua-salt solutions.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступила 26.02.98

УДК 541.13

И. Н. Скрипун

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Методами изотермической гравиметрии, дериватографии и рентгенофазового анализа при температурах от 400 до 600 °С изучена кинетика взаимодействия корунда с гидроксидом натрия. Установлено, что в системе NaOH—Al₂O₃ образуется промежуточное соединение — гидроксоалюминатный комплекс, конечным продуктом реакции является алюминат натрия NaAlO₂. Данные дериватографического эксперимента были проанализированы с использованием уравнения Гинстлинга—Бронштейна.

Взаимодействие оксида алюминия со щелочами изучено недостаточно, а имеющиеся данные носят противоречивый характер. В то же время такие сведения представляют интерес для синтеза щелочных алюминатов, процессов травления монокристаллов корунда, очистки точного литья от керамики.

Авторами работы [1] было установлено, что реакционная способность гидроксидов щелочных металлов по отношению к корунду возрастает в ряду LiOH—KOH—NaOH, температуры начала реакции в этом ряду уменьшаются, и составляют 320, 300 и 140 °С соответственно. В системе Al₂O₃—NaOH до плавления щелочи единственным продуктом

1. Камышный А. Л. // Журн. физ. химии. -1981. -55, № 3. -С. 562—580.
2. Чухрай Е. С. // Там же. -1982. -56, № 4. -С. 777—786.
3. Кацадзе М. А., Мирошниченко А. Г., Изотова О. Г. и др. // Эфферентная терапия. -1995. -1, № 2. -С. 56—60.
4. Масько А. А., Морозова А. А., Лыга Л. К. и др. // Прикл. биохимия и микробиол. -1992. -28, № 2. -С. 211—216.
5. Еленский А. В., Ямпольская Г. П., Измайлова В. Н. // Коллоид. журн. -1987. -55, № 3. -С. 562—580.
6. Хохлова Т. Д., Гаркавенко Л. Г., Никитин Ю. С. // Прикл. биохимия и микробиология. -1991. -27, № 5. -С. 720—723.
7. Кудрявцева Н. Е., Жигис Л. С., Зубов В. П. и др. // Химико-фармацевт. журн. -1995. -29, № 1. -С. 61—64.
8. Khamlich S., Muller D., Fukes R., Jozefovich S. // J. Chromatografia. -1990. -510. -P. 123—132.
9. Thelohan S., Jadond P., Wainer I. W. // Chromatografia. -1989. -28, № 11-12. -P. 551—555.
10. Волохонский И. А., Покрасен Н. М., Туров В. В. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 7. -С. 538—541.
11. Карамушка В. И., Денисова Т. И., Скляр А. Г. и др. // Журн. прикл. химии. -62, № 3. -С. 609—613.
12. Денисова Т. И., Прилпко Н. Л. // Там же. -1993. -66, № 11. -С. 2487—2491.
13. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. // Коллоид. журн. -1997. -39, № 1. -С. 2186—2189.
14. Lowry Q. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. J. I. // Biol. Chem. -1951. -193, № 1. -P. 265—275.
15. Веремеенко К. Н. Ферменты протеолиза и их ингибиторы в медицинской практике. -К.: Здоров'я, 1971.
16. Черников М. П. // Укр. биохим. журн. -1955. -№ 1. -С. 94—100.
17. Тарасевич Ю. С., Смирнова В. А., Монахов Л. И. // Коллоид. журн. -1978. -40, № 6. -С. 1214—1216.

реакции является метаалюминат Na₂O·Al₂O₃, а выше температуры ее плавления образуется алюминат 5Na₂O·Al₂O₃ [1]. Максимальная скорость реакции в этой системе наблюдается при превращении около 25% оксида алюминия в метаалюминат натрия. На кривой ДТА имеется один эндотермический эффект, соответствующий максимальной скорости процесса. Энергия активации реакции взаимодействия оксида алюминия с гидроксидом натрия составляет 81.9 кДж/моль [1].

По данным [2, 3] в системе Al₂O₃—NaOH химическое взаимодействие начинается при температуре 150±10 °С, на кривой ДТА фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 200 °С,

а также эндотермические эффекты реакции и плавления щелочи. Экзотермический эффект в области температур 185—200 °С авторы [2] объясняют возможностью образования гидроксоалюминатов, однако результаты рентгенофазового анализа, полученные этими авторами, свидетельствуют об образовании единственного продукта — метаалюмината натрия [2].

В настоящей работе методом дериватографического, рентгенофазового анализов и гравиметрии образца уточнена кинетика и механизм взаимодействия в системе гидроксид натрия — оксид алюминия.

Гравиметрическое изучение кинетики взаимодействия оксида алюминия с гидроксидом натрия проводили в интервале температур 400 — 600 °С. Для экспериментов использовали гидроксид натрия квалификации “ч.д.а.” обезвоженный при 550 — 600 °С и пластинки плавяного корунда, поверхность которого составляла 15 — 16 см². Методика гравиметрического метода изучения кинетики взаимодействия в системе расплав — твердый оксид подробно описана в работах [4, 5]. Стационарная скорость процесса ($v_{ст}$) определяется как тангенс угла наклона касательной к прямолинейному участку кинетической кривой в координатах убыль массы с единицы поверхности ($\Delta m/S$) — время (τ). Полученные результаты представлены в таблице.

Кинетика растворения твердого тела в жидкости характеризуется наличием двух этапов взаимодействия. На первом этапе происходит снижение скорости реакции до определенной величины, затем устанавливается стационарное течение процесса, то есть скорость образования продукта реакции постоянна и равна скорости растворения образующегося вещества в жидкости.

Известно несколько зависимостей роста толщины слоя продукта реакции (x) от времени взаимодействия (τ):

обратно-логарифмическая

$$1/x = \ln A + \ln \tau; \quad (1)$$

линейная

$$x = k\tau; \quad (2)$$

параболическая

$$x^2 = k\tau; \quad (3)$$

кубическая парабола

$$x^3 = k\tau, \quad (4)$$

где k , A — постоянные [6].

В нашем случае на границе раздела щелочной расплав — твердый оксид протекают два процесса: формирование слоя продукта реакции (метаалюмината натрия) и собственно его растворение в расплаве. Поэтому толщина NaAlO_2 определяется соотношением скоростей этих процессов. Тогда в

Зависимость стационарной скорости взаимодействия ($v_{ст}$) от температуры

Скорость процесса	673 К	723 К	773 К	823 К	848 К	873 К
$v_{ст}$, г/м ² ч	5.14	5.71	6.34	7.13	7.45	7.70
$10^3/T$	1.49	1.38	1.29	1.22	1.18	1.15
$\ln v_{ст}$	1.63	1.74	1.85	1.96	2.01	2.04

любой момент времени толщина барьерного слоя определяется следующим соотношением:

$$x = k(W - v_{ст}\tau), \quad (5)$$

где k — константа, W — убыль массы с единицы поверхности, $v_{ст}$ — стационарная скорость взаимодействия [4].

Для определения зависимости роста толщины метаалюминатного слоя от времени был проведен математический анализ с использованием уравнений (1) — (4). Установлено, что рост слоя NaAlO_2 описывается уравнением (3) (рис. 1). С увеличением времени взаимодействия толщина плотного продукта растет до определенной величины (участок 1), после чего наступает стационарное течение процесса, то есть количество метаалюмината натрия на поверхности корунда остается постоянным в ходе эксперимента (участок 2).

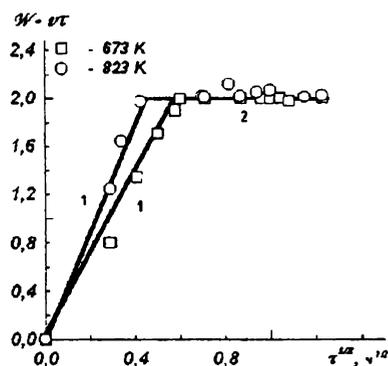


Рис. 1. Зависимость толщины слоя продукта реакции от времени взаимодействия в системе $\text{NaOH}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для уточнения кинетики и механизма взаимодействия в системе гидроксид натрия—оксид алюминия были проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования. Дериватографические исследования выполнены на дериватографе “Q — 1500D” системы “Ф. Паулик—И. Паулик—Л. Эрдей” со скоростью нагрева 5 °/мин, максимальная температура нагрева смесей составляла 550 — 600 °С, масса реакционной смеси была 2.5000 г. Смесей готовили из предварительно обезвоженных реагентов квалификации “ч.д.а.”. Реакционные сме-

си приготавливали в сухой камере, тщательно перемешивая смесь исходных компонентов в ступке.

Полученные нами дериватограммы (рис. 2) несколько отличаются от описанных ранее в литературе [1—3]. В системе NaOH—Al₂O₃ на кривой ДТА проявляются два экзотермических эффекта: первый с максимумом при 150 °С, второй — при 205 ± 5 °С. Кроме того, фиксируется эндотермический эффект с минимумом при 235 °С. Следует отметить, что в области первого экзотермического эффекта убыль массы составляет около 3—4 мг. Максимальная скорость реакции достигается при температуре 205 ± 5 °С, что соответствует второму экзотермическому эффекту. Далее с ростом температуры интенсивность взаимодействия снижается.

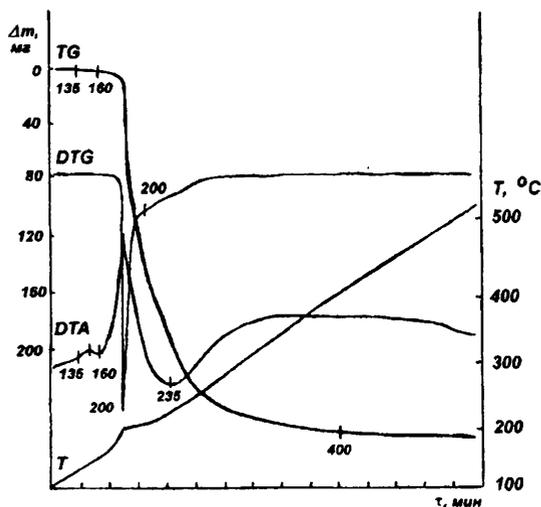


Рис. 2. Дериватограмма смеси NaOH—Al₂O₃ (соотношение 2:1). Скорость нагрева — 5 °/мин, скорость записи — 2 мм/мин, чувствительность: ТГ — 500 мг, ДТГ — 2,5, ДТА — 1,0.

Для установления природы эффектов, фиксируемых на дериватограммах, выполнен ряд опытов, в которых исходные смеси нагревали до определенных температур и устанавливали состав продуктов взаимодействия рентгенофазовым анализом. Оказалось, что в области экзотермического эффекта, характеризующегося максимумом при 150 °С, образуется переходная фаза, — вероятно, соединение типа Na_(n+1)AlO₂(OH)_n. При этом в меньшем количестве синтезируется метаалюминат натрия. Характерная группа линий обнаруживаемого соединения определяется межатомами расстояниями 5,640, 3,466, 2,840 и 1,890 Å. Рентгеноструктурное изучение соединения не было выполнено, так как выделить

его в чистом виде не удалось. При нагревании до более высоких температур в системе обнаруживается только метаалюминат натрия и следы исходных компонентов.

Расчет эффективной энергии активации процесса провели по уравнению Гинстлинга—Броунштейна в логарифмическом виде:

$$\ln \left\{ \frac{2}{3} \frac{d\alpha}{dT} [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1] \right\} = \ln \frac{K}{q} - \frac{E}{RT}, \quad (6)$$

где α — степень превращения, T — температура, K — константа, q — скорость нагрева, E — энергия активации, R — газовая постоянная [7].

Значение энергии активации, рассчитанной по уравнению (6), составило 74,2 кДж/моль. Данная величина несколько отличается от литературной [1], потому что для наших расчетов было использовано уравнение, основанное на модельных представлениях, а в работе [1] — формально-кинетический подход. Данная величина говорит о том, что взаимодействие в изученной системе происходит по диффузионно-кинетическому механизму.

РЕЗЮМЕ. Методами ізотермічної гравіметрії зразка, дериватографії та рентгенофазового аналізу при температурах від 400 до 600 °С вивчено кінетику взаємодії корунду з гідроксидом натрію. Встановлено, що в системі NaOH—Al₂O₃ утворюється проміжна сполука — гідроксидноалюмінатний комплекс, кінцевий продукт реакції — алюмінат натрію NaAlO₂. Дані дериватографічних досліджень оброблено за допомогою рівняння Гінстлінга—Броунштейна.

SUMMARY. The rate of interaction of alumina with sodium hydroxide by isothermal gravimetric, differential gravimetric and X-ray methods has been studied over temperature range 673 — 873 K. Aluminum oxide react with sodium hydroxide to form intermediary compound of hydroxialuminate complex; the ending product of reaction is sodium aluminate NaAlO₂. During the course of the reaction, the sodium aluminate form a protection film on the surface of the alumina limiting the rate of reaction to the rate of diffusion of the reactants through that layer. Experimental data of differential gravimetric analysis were analyzed according to the Ginstling—Brounshtein equation.

1. Беляев Э. К., Аннопольский В. Ф. // Журн. неорган. химии. -1972. -17, № 8. -С. 2073—2077.
2. Дмитрук Б. Ф., Яценко Н. Н. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 10. -С. 1015—1018.
3. Делимарский Ю. К., Дмитрук Б. Ф., Зарубицкий О. Г., Яценко Н. Н. // Там же. -1991. -57, № 3. -С. 254—255.
4. Дмитрук Б. Ф., Дубовой П. Г., Зарубицкий О. Г. // Журн. прикл. химии. -1983. -56, № 7. -С. 1634—1636.
5. Дмитрук Б. Ф., Зарубицкий О. Г., Орел В. П. // Там же. -1981. -54, № 12. -С. 2659—2662.
6. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. -М.: Мир, 1976.
7. Аннопольский В. Ф., Беляев Э. К. Кинетический анализ неизотермических термогравиметрических измерений. -М.: ВИНТИ, 1982.