		C2p	0,031	0,015	0,041		0,015	0,007	0,001	
		Q				1,24				1,61
	II	C2s	-	-	-		-	-		
		C2p	0,027	0,037	0,007	0,001	0,021	0,037	- 0,005	- 0,090
		Q	0,014	0,013	0,045	0,36	- 0,018	- 0,012	0,003	1,08

The general regularities of change of interatomic interactions in the given systems proceeding from the size of the general and partial occupancy of relations of $M - C$ have been considered. From table 1 it is seen for $M(9,0)$ NT an overlapping of AO $M - NT$, occurs only for Ti, Cr and Fe atoms on NT cut considerably decreasing with the growth of Z metals. For atoms M in the NT center interaction of $M - NT$ is absent. For a nanotube of small diameter systems $M(4,4)$ NT the strongest relations $M - NT$ are formed for atom of the titan in position I. In all cases of relations $Cu - C$ does not arise. Besides, from tab. 1. it is seen that the main contributions to occupancy of relations of $Ti - C$ are made by hybridization of $M3d - C2p$ AO. With growth of Z metals the role of an overlapping of $M4s - C2p$ AO increase.

Thus, binding of metal in NT decreases – the first, with growth of Z , secondly, with growth of NT diameter, and the third, when finding metal in NT volume.

Hence, it is possible to assert that formation of nanocomposites with copper participation will be the most probable.

In the case of the titan, formation of strong relations of $Ti - C$ will interfere introduction of titan atoms in NT volume and promote formation of end structures of closing NT cut. When placing Ti in NT volume these bonds can lead to local deformation and destruction of NT walls forming carbide nanoparticles.

The regularities received in work are coordinated with the general tendencies of solidphase interactions in systems $M - C$ where it is well known that carbide forming ability of $3d$ – transitional metals sharply decreases with the growth of their atomic number Z . Thus, metals VII and VIII groups, most inert in relation to carbon will be optimum as the introduced metals not causing destruction of nanotube structure.

1. Nakale T., Xu Z.D, Yamamoto E. Et al//Fullerene Sci.Tecnol.1997 V.5 N5 p 289
2. Degiorgi L//Adv.Phys. 1998 v.47 N 2 p 207
3. Prato M//Topics Current Sci. 1999 v.199 p 173
4. Ivanovsky A of L//Achievements of chemistry. 1999. T. 68 N_o 2 with.119
5. Wu J, Wang N.L, Lu R, Duan W//Inteen.J Modern Phys.1998 V B 12 N 15 p 1601
6. Kenno O.M, Dyachok I.I.N. // Chemical. Physics. 1998 T.17 N_o 16 with 118
7. Dyachkov I.I.N Kenn O.M//Dokl. AH 1999 T.365 N3 with 215
8. Sextons P.N//Zhurn. Neorgan.Khimm 2001.E.46 N1 with 10
9. Baerends T.Y, Ellis D.E Ros.P.P//Chem Phys. 1973 v.5 N_o 1 p 41
10. Press.M.R., Ellis DE//Phys. Rev.B.1976 v.13 N_o10 p 4438

Минакова Т.А., Калужина С.А., Введенский А.В.
Термодинамический анализ взаимодействий в системе Al-H₂O

*Воронежский государственный университет
(Россия, Воронеж)*

doi: 10.18411/lj-09-2018-71

idsp: 000001:lj-09-2018-71

Аннотация

В настоящей работе проведен термодинамический анализ системы Al-H₂O в диапазоне температур 25°-65°С с учетом возможности образования трех

малорастворимых соединений алюминия в воде (Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$). На соответствующих диаграммах показано влияние температуры, потенциала и pH на области термодинамической стабильности данных соединений.

Ключевые слова: алюминий, термодинамический анализ, E,pH-диаграмма, температура, химическое равновесие, гидроксокомплексы алюминия

Введение

Алюминий часто используется как конструкционный материал систем воздушно-конденсаторного охлаждения на ряде теплоэлектростанций, где теплоносителем служит очищенная от ионно-молекулярных примесей вода. Со временем алюминий в подобных системах может подвергаться коррозионным разрушениям при параллельном изменении качества теплоносителя. Причинами нарушения устойчивого пассивного состояния алюминия служат температура, pH, скорость потока воды, эффекты турбулизации потока и эрозионное воздействие на пассивную пленку, теплоперенос, концентрация растворенного кислорода, наличие ионов-активаторов локальных поражений, прежде всего Cl^- -ионов и т.д. Выявление и разделение роли этих факторов – технически сложная проблема. Кроме того, коррозионное поведение такого металла, как алюминий, определяется не только его общими массопотерями, но и опасностью развития локальных поражений в форме питтингов и язв [4, с. 15].

Электрохимическое поведение алюминия в высокочистой воде достаточно специфично и крайне слабо изучено. Это связано со сложностью проведения длительных коррозионных испытаний, необходимостью использования специальных стэндов, устойчивых к воздействию среды (нержавеющая сталь, винипласт, оргстекло и т.д.), трудностями разделения вклада хорошо растворимых и трудно растворимых продуктов коррозии. Само количество таких продуктов обычно весьма мало, что требует либо применения образцов с большей поверхностью, либо иных, отличных от гравиметрии, методов коррозионных испытаний.

Еще более сложная задача – проведение корректных поляризационных измерений в обессоленной или глубоко обессоленной воде, поскольку наличие очень большой омической составляющей электродного потенциала фактически обесценивает результаты измерений, выполненных обычными методами.

В связи с вышеизложенным необходим предварительный термодинамический анализ как этап, предшествующий дальнейшим электрохимическим исследованиям. В настоящей работе проведен термодинамический анализ взаимодействий в системах $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур, соответствующем реальным промышленным условиям.

Методика

Исследование термодинамического поведения алюминия в воде выполнено путем построения равновесных E, pH-диаграмм состояния системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне значений pH 4.0-10.0 и потенциалов от 1,5 до -2,5 В. Расчет проводился на основании уравнения Нернста [1, с. 28] с учетом соответствующих уравнений (1) – (29) [1, с. 97; 3, с. 218; 4, с. 11; 6, с. 7] (см. раздел Обсуждение результатов) и активностей: $a(\text{Al}) = 1$ г/моль, $a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ г/моль, $a(\text{AlOOH}) = 1$ г/моль, $a(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1$ г/моль, $a(\text{Al}^{3+}) = 10^{-6}$ г/моль, $a([\text{Al}(\text{OH})_2^+]) = 10^{-6}$ г/моль, $a([\text{Al}(\text{OH})_2^+]) = 10^{-6}$ г/моль, $a([\text{Al}(\text{OH})_3]_0(\text{aq})) = 10^{-6}$ г/моль и $a([\text{Al}(\text{OH})_4^-]) = 10^{-6}$ г/моль. При этом была учтена возможность образования различных малорастворимых соединений алюминия в воде: Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ [4, с. 11].

Термодинамический анализ был проведен при трех различных температурах (T): 25, 45 и 65°C, выбор которых обусловлен следующими промышленными условиями. Перепад температур (по входу/выходу) в воздушно-конденсаторных установках линейно-проточного типа составляет от 47 до 63 °C; аналогичная характеристика для аппаратов воздушного охлаждения от 30 до 35°C [2, с. 24].

Обсуждение результатов

Таким образом, представленный ниже термодинамический анализ в системе Al-H₂O был выполнен путем построения равновесных E, pH-диаграмм состояния исследуемой системы при трех разных температурах: 25, 45 и 65 С, отвечающих границам изменений Т в реальных теплопередающих системах. При этом учитывали, что основным малорастворимым соединением алюминия в воде является его кристаллический безводный оксид Al₂O₃, а также различные гидратные формы, отличающиеся не только количеством воды в кристаллогидрате: моногидрат Al₂O₃·H₂O и тригидрат Al₂O₃·3H₂O, но и степенью кристалличности. Так, например, моногидрат трансформируется в термодинамически устойчивый кристаллический бемит:

а тригидрат фактически является гидроксидом Al (III):

существующем как в аморфном, так и кристаллическом состоянии; последняя форма носит название байерит. Поскольку на поверхности Al способны одновременно существовать, хотя и в разных состояниях, все три устойчивых кристаллических фазы оксида, раздельно рассматривали ситуации, отвечающие твердофазным равновесиям Al | Al₂O₃, Al | AlOOH и Al | Al(OH)₃. Полагали, что соответствующие аморфные структуры метастабильны и в конечном итоге превращаются в кристаллические.

На все E,pH-диаграммы одновременно нанесены линии, ограничивающие область термодинамической стабильности воды в соответствии с реакциями:

а также вертикальные линии, разграничивающие зоны сосуществования различных растворимых продуктов ионизации алюминия. При этом ограничились рассмотрением Al³⁺, образующимся по реакции:

и также наличием наиболее устойчивых растворимых гидроксокомплексов Al (III), а именно [Al(OH)₂]⁺, [Al(OH)₃]⁰ и [Al(OH)₄]⁻. Вместе с тем пренебрегали появлением в среде комплекса [AlOH]²⁺, а также алюминат и гидроалюминат-ионов типа H₂AlO₂⁺, AlO₂⁻ и иных, являющихся продуктами полной или ступенчатой депротонизации исходных гидроксокомплексов.

Равновесие на границе Al | Al₂O₃. В данном случае, помимо базовой брутто-реакции появления кристаллического оксида

учитывали процессы образования растворимых гидроксокомплексов за счет электрохимического растворения алюминия (7)-(9) и химического растворения оксида (10)-(12):

Дополнительно принимали во внимание и реакции между различными гидроксокомплексами алюминия, находящимися в равновесии с Al³⁺ (13)-(15)

Показано (рисунок 1), что даже при 25°C область стабильного существования Al_2O_3 на соответствующей E,pH-диаграмме составляет достаточно узкий интервал pH=6,7-7,0. Повышение температуры ($T \geq 45^\circ\text{C}$) приводит к полному исчезновению данной твердой фазы.

Рисунок 1. E,pH-диаграмма системы Al-H₂O; устойчивая твердая фаза Al_2O_3

Рост температуры воды также приводит к последовательному смещению влево, в область более низких pH, правых границ преобладания Al^{3+} и $[\text{Al}(\text{OH})_3]^0$ соответствующему расширению области стабильности $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ и комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. К примеру, левая граница устойчивости $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ расширяется с pH=8,0 (при 25°C) до pH=7,3 (при 45°C) и pH=6,7 (при 65°C). При этом существование Al^{3+} возможно лишь при $T < 65^\circ\text{C}$ в кислой среде с pH < 4.

Увеличение T незначительно смещает вниз (в сторону более отрицательных значений потенциалов) и зону устойчивого существования воды.

При 25°C рост pH ведет к последовательному увеличению лигандности в гидроксокомплексах $[\text{Al}(\text{OH})_j]^{(j-3)-}$: от j=0 (Al^{3+} при pH < 4,5) к j=2 ($[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ при pH 4,5-5,7) и j=3 ($[\text{Al}(\text{OH})_3]^0$ при pH 5,7-8,0) и, наконец, j=4 ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ при pH > 8,0).

Равновесие на границе $\text{Al} | \text{AlOOH}$. Соответствующая E,pH-диаграмма дана на рисунке 2. В расчетах учтены следующие электрохимические (16)- (19) и химические (20) -(22) равновесия:

а также обсуждаемые выше процессы (13) - (15).

Показано, что по сравнению с рисунком 1 области существования растворимых продуктов почти не изменились, как и характер их размещения на диаграмме при разных температурах. Однако заметно расширился интервал существования твердой фазы бемита: $\text{pH}=6,0-7,5$ (25°C); $\text{pH}=5,8-6,9$ (45°C) и $\text{pH}=5,7-6,2$ (65°C). Одновременно, как и в случае существования Al_2O_3 , рост температуры заметно сужает интервал стабильности AlOOH , причем, главным образом, за счет смещения правой границы зоны.

Рисунок 2. E, pH-диаграмма системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$; устойчивая твердая фаза AlOOH

Равновесие на границе $\text{Al} | \text{Al}(\text{OH})_3$. При расчете данной E, pH-диаграммы учитывали приведённые ниже равновесия (23) — (29):

Показано (рисунок 3), что, как и в случае существования AlOOH , твердая фаза присутствует во всем интервале изученных температур в следующих диапазонах pH: $\text{pH}=4,9-8,8$ (25°C); $\text{pH}=5,0-7,8$ (45°C) и $\text{pH}=5,1-6,9$ (65°C). Таким образом, рост температуры заметно сужает интервал стабильности $\text{Al}(\text{OH})_3$ за счет смещения, главным образом, правой границы зоны.

Рисунок 3. E, pH-диаграмма системы Al-H₂O; устойчивая твердая фаза Al(OH)₃

При фиксированной T незначительно меняются границы и области существования растворимых соединений алюминия, таких как Al³⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃(aq), [Al(OH)₄]⁻, при переходе Al₂O₃ → AlOOH → Al(OH)₃. К примеру, при T=25°C наиболее заметно меняется область, которую занимает комплекс [Al(OH)₄]⁻, последовательно смещаясь вправо с pH ≥ 8,0 до pH ≥ 8,7 (соответственно, граница Al(OH)₃(aq) смещается влево). Аналогичный эффект

происходит и при T=45°C: граница Al(OH)₃(aq) | [Al(OH)₄]⁻ последовательно смещается вправо с pH 7,2 (Al₂O₃) и pH 7,3 (AlOOH) до pH 7,8 (Al(OH)₃). При высоких температурах эффект менее заметен. Так, при T=65°C комплекс [Al(OH)₄]⁻ доминирует при pH ≥ 6,6 (Al₂O₃); pH ≥ 6,7 (AlOOH) и pH ≥ 7,0 (Al(OH)₃). Наиболее существенные различия происходят при замене AlOOH на Al(OH)₃, что может быть связано со значительными изменениями величин произведений растворимости этих соединений [5, с. 285]: от $PR(AlOOH) = 3,98 \cdot 10^{-15}$ до $PR(Al(OH)_3) = 1,00 \cdot 10^{-28}$.

Закключение

- Проведен термодинамический анализ системы Al-H₂O при температурах 25°C, 45°C и 65°C, соответствующих реальным промышленным условиям. В расчетах учтена возможность образования малорастворимых соединений алюминия в воде: Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃.
- Показано, что при 25 °C термодинамически возможно одновременное сосуществование всех трех приведённых выше малорастворимых соединений алюминия (Al₂O₃ в интервале pH 6,7-7,0, AlOOH в интервале pH 6,0-7,5, Al(OH)₃ в интервале pH 4,9-8,8). При T = 45°C и 65°C термодинамически устойчивы только бемит и гидроксид алюминия (AlOOH в интервале pH 5,8-6,9 (при 45°C) и pH 5,7-6,2 (при 65°C), а Al(OH)₃ в интервале pH = 5,0 – 7,8 (при 45°C) и pH 5,1-6,9 (при 65°C)).
- Из сопоставления исследованных E, pH-диаграмм видно, что области существования растворимых продуктов меняются незначительно, как и характер их размещения на диаграмме. Наиболее значимые изменения при постоянной температуре обусловлены варьированием доли [Al(OH)₄]⁻ на

диаграмме при переходе $AlOOH \rightarrow Al(OH)_3$, что может быть связано с резким различием значений произведений растворимости этих соединений.

1. Ангал, Р. Коррозия и защита от коррозии : [учебное пособие] / Р. Ангал ; пер. с англ. А.Д. Калашникова .— Долгопрудный : Интеллект, 2013 .— 343 с.
2. Бродов Ю. М. Конденсационные установки паровых турбин : Учебное пособие для вузов / Ю. М. Бродов, Р. З. Савельев .— М. : Энергоатомиздат, 1994 .— 288 с.
3. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : Учебное пособие для студ. металлургич. спец. вузов / Н.П. Жук .— М. : Металлургия, 1976 .— 472 с.
4. Калужина С. А. Пассивация и локальная активация алюминия / С. А. Калужина, Т. А. Минакова .— Саарбрюккен : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015 .— 141 с.
5. Новый справочник химика и технолога : в 7 т .— СПб : Мир и Семья, 2002- .— (Профессионал) . Химическое равновесие. Свойства растворов / А.В. Зинченко [и др.] ; ред. С.А. Симановой .— 2004 .— 998 с.
6. Новый справочник химика и технолога : в 7 т .— СПб : Мир и Семья. Профессионал, 2002- .— (Профессионал) . Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев [и др.] ; ред. С.А. Симановой .— 2004 .— 838 с.

**Петрова Ю.А., Орлова Г.Г., Бодарева Н.В., Рудаков В.В., Горбовская А.А.
Болезнь Гоше**

*ГБУЗ «Городская Мариинская больница»
(Россия, Санкт-Петербург)*

doi: 10.18411/lj-09-2018-72

idsp: 000001:lj-09-2018-72

Болезнь Гоше – наследственное заболевание, характеризующееся нарушением липидного обмена (1). Ее широкое распространение отмечается среди заболеваний связанных с лизосомными накоплениями, а конкретно с полным отсутствием либо недостатком лизосомальных ферментов (1, 2).

Встречаемость заболевания крайне редка (1: 100 000). Характерной особенностью является присутствие специфических клеток (макрофагами), которые разрушают клеточные фрагменты с целью расщепить их для использования вторично. Все выше описанное происходит преимущественно внутри клеточных структур (лизосом) (3). Лизосомы содержат в себе вещества (ферменты), которые расщепляют глюкоцереброзидаз. У людей, с болезнью Гоше, очень маленькое наличие этого фермента. В дальнейшем отмечается увеличение макрофагов, увеличение в объеме и количестве, формируются так называемые «клетки Гоше» (4).

Сущность заболевания до конца не изучена. Имеется деления на 3 типа.

1 тип – самый распространенный, 50:70000 человек. Течение, как правило, латентно, но нередки случаи и агрессивного течения заболевания, с поражением центральной нервной системы.

2 тип – 1:100000 человек. Симптоматика разворачивается в первые годы жизни, проявляется нарушением нервной системы.

3 тип - хроническое течение 2 типа. Как правило, болезнь протекает спокойно. Пациенты достигают зрелого возраста (5).

Случай из практики.

Пациентка, Н, 11 лет, отмечала болезненность в нижних и верхних конечностях, замедление роста. В анамнезе частые переломы верхних конечностей с длительными восстановительными периодами. Частые стационарные наблюдения без эффекта. По данным лабораторно-инструментальных исследований не удавалось прийти к определению и уточнению генеза патологии. Рекомендовано было провести биопсию костной ткани.