

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2020

№ 17

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2020

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 14.09.2020 г. Формат 70x108¹/₁₆. Печ. л. 4,8. Усл. печ. л. 5,2. Тираж 50 экз. Заказ № 4414.

Цена свободная. Дата выхода в свет 18.09.2020 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2020

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 14.09.2020. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 4,8. Conventional printed sheets 5,2.

Circulation – 50 copies. Order N 4414.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Хархардин А.Н. Гибридизация атомных орбиталей при нагревании металлов	6
Ливанова А.В., Будаев Ж.Б., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Композитный адсорбент на основе оксида алюминия, модифицированный хлоридом кальция	22
Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Кускова И.С., Обухова А.В., Петрова Е.В. О некоторых закономерностях распределения химических элементов в живых организмах	34
Сидоренко Г.Н., Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Кочеткова Т.Д., Антошкин Л.В. Вариабельность свойств воды и водосодержащих систем при различных внешних воздействиях	51
Саркисов Ю.С., Горленко Н.П. Развитие представлений о структуре таблицы химических элементов Д.И. Менделеева	69

CONTENTS

Kharkhardin A.N. Hybridization of atomic orbitals when heated metal	6
Livanova A.V., Budaev Zh.B., Mescheryakov E.P., Kurzina I.A. Composite aluminum oxide adsorbent modified by calcium chloride	22
Otmakhov V.I., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Kuskova I.S., Obukhova A.V., Petrova E.V. About some regularities of chemical distribution elements in living organisms	34
Sidorenko G.N., Laptev B.I., Gorlenko N.P., Kochetkova T.D., Antoshkin L.V. Variability of properties of water and water-containing systems under various external influences	51
Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P. Development of ideas about the structure of the table of chemical elements D.I. Mendeleev	69

А.Н. Хархардин

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
(г. Белгород, Россия)*

Гибридизация атомных орбиталей при нагревании металлов

Получены формулы для расчета коэффициентов температурного расширения металлов, координационного числа и коэффициента взаимодействия атомов металлов. Метод расчета основан на развитии концепции о гибридизации внутренних s -электронов с p -электронами с образованием гибридных s - p -орбиталей при нагревании металлов. Гибридизация орбиталей происходит в результате перетекания s -электронов на вакантную p -орбиталь с расширением и образованием энергетических зон их перекрывания согласно допустимым уровням энергии, правилам Клечковского, Хунда и принципу Паули.

Ключевые слова: *металлы, атомные орбитали, гибридизация.*

Введение

Строение электронных оболочек, т.е. распределение электронов по орбитам элементов Периодической системы Менделеева, относится к холодным изолированным атомам, и поэтому оно является основным их состоянием. Построение заселенности орбит электронами обосновано квантовой теорией спектроскопических данных элементов, нагреваемых до плазменного состояния, с учетом заряда ядра атомов, четырех квантовых чисел (n , l , m и s), принципа Паули и правил Клечковского и Хунда [1]. Распределение электронов на внешних орбитах может быть совершенно разным, когда атомы элемента находятся в кристаллическом теле, в расплаве или в растворе. Так, при нагревании металлов энергетические зоны валентных электронов и зоны дозволенных правилом отбора близлежащих вакантных p -орбиталей расширяются в область разрешенных значений энергии с взаимным перекрыванием орбиталей перетекаемых на них s -электронов. При этом с увеличением области перекрывания в результате перетекания электронной плотности на вакантную p -орбиталь, частично или полностью заполненную переселенными при нагревании атома электронами, доля валентной электронной плотности на вакантной орбитали повышается и становится больше, чем число электронов на ней. Внутренние, переселенные s -электроны и электроны на p -орбите в результате перекрывания их электронных орбиталей образуют гибридные орбитали повышенной сферичности атома.

Одно из основных положений классической теории металлов гласит, что в кристаллической решетке металлов валентные электроны делокали-

зованы к виду электронного газа и компенсируют силы отталкивания между положительно заряженными ионами. Для большинства типичных металлов действует правило высокотемпературного полиморфизма: вблизи точки плавления плотность упаковки атомов снижается и стремится к величине произвольной их упаковки, при этом протекает полиморфное превращение в объемноцентрированную (ОЦК) укладку атомов в кристаллической решетке. Полиморфное превращение от плотно упакованных гексагональной (ГПУ) или гранецентрированной (ГЦК) укладки атомов в кристаллической решетке к менее упакованной ОЦК происходит с увеличением эффективного радиуса взаимодействия атомов. Полиморфное превращение от ГПУ к ГЦК укладке атомов происходит с уменьшением радиуса атомов, а обратный переход – с увеличением их радиуса, что связано с изменением внутренней энергии металлов без изменения энтропии.

Внешними могут быть не только валентные электроны, но и внутренние s -электроны, переселенные нагреванием металла на p -орбиталь, суперпозиция (наложение) которых образует с преобладанием одной из них гибридные орбитали металлической связи между атомами. В результате бокового и (или) радиального перекрытия орбиталей соседних атомов в среде образующегося высвобождением определенной доли более свободного электронного газа формируются равновесная, компенсирующая сила отталкивания ядер и повышенная электронная плотность между ними по связям в кристаллической решетке. Электронная плотность в направлениях перекрытия этих орбиталей, т.е. в направлениях металлических связей между атомами, наибольшая в результате уплотнения перекрытием и стягивающим (между собой ядра атомов) действием электронной компоненты.

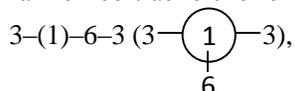
Образование твердой, или кристаллической, фазы металлов с полной заселенностью электронами внешних s - и p -орбит атомов происходит с учетом выполнения принципа плотной упаковки: *в поле действия гравитационной силы укладка взаимодействующих элементов дискретности в жидкой фазе при ее затвердевании стремится к величине наиболее плотной – гексагональной их упаковке в твердой фазе.* Прочность связи в структурах металлов зависит как от числа валентных электронов, которые может отдавать каждый атом в данной их координации, так и от степени блокирования заряда ядра в составе иона, т.е. от степени и типа перекрытия внешних связывающих орбиталей. Количество и направленность металлических связей в пространстве определяет координационное число атомов в кристаллической решетке металлов. Численная величина внешней гибридной орбитали и угловое распределение электронной плотности на сфере атома определяют тип кристаллического полиэдра и его координационное число.

Вычисление коэффициента температурного расширения, как и ряда других физических параметров металлов, с учетом только валентных (внешних) электронов не приводит к достоверным результатам. Определение величины этого показателя для металлов было получено эксперимен-

тально [1, 2]. Согласно современным представлениям П.П. Кузьменко [1], металлическая связь в кристаллической решетке образуется в результате радиального перекрывания p -облаков неспаренных в атомах внешних электронов. По нашему мнению, особенность перекрывания электронных облаков металлической связи, обусловленной p -электронами, состоит в том, что наряду с радиальным перекрыванием орбиталей имеются и боковые их перекрывания.

1. s - n - p гибридизация атомных орбиталей

Координационный многогранник ГПУ кристаллического полиэдра имеет симметричное и асимметричное расположение трех атомов верхнего и нижнего слоя, соприкасающихся с центральным атомом, который окружен шестью атомами среднего слоя. При этом по три p -орбитали симметрично располагаются вокруг верхней и нижней частей p -орбитали центрального атома с боковым перекрыванием согласно схеме



образуя гексагональную укладку атомов в кристаллической решетке без особых стереометрических затруднений. Здесь (1) – центральный атом в координационном полиэдре, а 12 атомов окружают центральный. Согласно современным представлениям, если с верхней и нижней частями p -облака симметрично перекрывается по три таких же облака с противоположным спином, то образуется ГПУ плотно упакованная решетка.

Такое расположение в пространстве атомов с одной p -орбиталью и одним неспаренным электроном на ней приводит к геометрическому расположению атомов на плоскости условно среднего слоя в координационном многограннике в виде шестиугольника. Подобное расположение атомов в пространстве предполагает смешанное – боковое и радиальное – перекрывание p -орбиталей при перетекании на них внутреннего s -электрона с образованием гибридных орбиталей вида s - n - p .

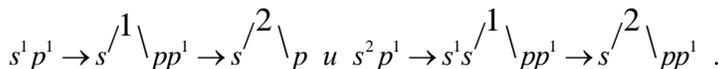
Атомы металлов с полностью заполненными s - или p -орбиталями, как правило, образуют плотную ГПУ укладку по принципу наиплотнейшей упаковки. Координационный многогранник ГПУ с асимметричным расположением трех атомов верхнего и нижнего слоев согласно схеме расположения 1–5–(1)–5–1 имеет пентагональную укладку атомов в двух средних слоях, расположенных вокруг центрального атома, характерную укладку атомов в элементах живой природы. Один атом верхнего и один атом самого нижнего слоя в приведенной выше структуре имеют радиальное p -перекрывание с центральным атомом в координационном полиэдре.

Атомы металлов с одним неспаренным внешним s - или p -электроном либо с одним внутренним d -электроном, как правило, образуют ОЦК или ГЦК кристаллическую решетку. Элементарная кристаллическая ячейка ГЦК кристаллической решетки не имеет центрального атома, но имеет две схемы

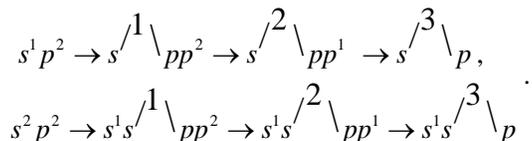
расположения атомов. Схема одной из них – 5–4–5, в ней четыре «центральных» атома имеют радиальное p -перекрывание, пять атомов в каждой из пяти (фактически двух) граней имеют радиальное p -перекрывание, а все 10 поверхностных атомов имеют радиальное p - и смешанное s - n - p перекрывание. Вторая схема – 1–6–6–1, – где шесть атомов второго слоя (первый и четвертый слои имеют по одному атому) ассиметрично расположены над шестью атомами третьего слоя. Все 8 поверхностных атомов размещаются в лунках между тремя «центральными» атомами с боковым p -перекрыванием. Три верхних «центральных» атома ассиметрично расположены над тремя такими же атомами нижнего слоя. Три поверхностных атома вместе с «центральными» (диагональные атомы в поверхности кристаллической ячейки) образуют в ней четыре фрагмента с радиальным p -перекрыванием орбиталей. Следовательно, все атомы в кристаллической ГЦК ячейке имеют в основном радиальное s - n - p и смешанное (боковое) перекрывание.

Покажем далее образование плотноупакованных кристаллических решеток и координационных полиэдров металлов с радиальным и боковым перекрыванием s - n - p -орбиталей.

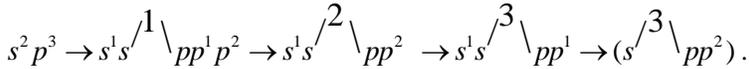
Наличие в атоме внутреннего s -электрона приводит к стереометрическому решению образования правильной ОЦК кристаллической решетки в результате образования s - n - p гибридных орбиталей по схеме следующего вида:



Парное и тройное расположение атомов с двумя p -орбиталями центрального атома приводит к стереометрическому затруднению образования соответствующих кристаллических решеток. Наличие в атоме внутренних s -электронов приводит к перетеканию их на вакантную p -орбиталь, взаимному отталкиванию p -орбиталей с нарушением ортогональности и расположению их вокруг центрального атома согласно координационному числу в кристаллической решетке в результате образования соответствующих гибридных орбиталей в зависимости от температуры металла по схеме следующего вида:



Здесь имеют место тетраэдрическая и октаэдрическая направленность гибридных связей и смешанное перекрывание внешних p -орбиталей неспаренных и спаренных p -электронов. Наличие внутренних s -электронов в атоме приводит к перетеканию его плотности на вакантную p -орбиталь, к образованию в зависимости от температуры металла гибридных орбиталей с нарушением ортогональности внешних p -орбиталей при образовании металлической связи в соответствующих кристаллических решетках:



Здесь имеет место смешанное перекрывание внешних p -орбиталей с тетраэдрической и октаэдрической направленностью гибридных связей в группе атомов. При нагревании металла от абсолютного нуля до температуры кипения включительно происходит последовательное образование гибридных орбиталей такого вида, что число в них возбужденных внешних электронов также возрастает.

Преимущество сил притяжения над силами отталкивания между атомами при определенной температуре и в соответствии с образующейся при этом гибридной орбиталью металлической связи между ними приводит к взаимному полиморфизму – от ОЦК к ГЦК кристаллической решетке и наоборот. Элементарная кристаллическая ячейка ГЦК решетки в поле действия силы гравитации и металлической связи не имеет центрального атома. Связь между атомами в ГЦК решетке осуществляется тремя p -орбиталями у каждого атома, из которых одна с боковым, а две с радиальным перекрыванием.

Для выполнения правила целочисленного значения $m = Z/(3p)$ необходимо наличие внутренней s -орбитали с целью получения гибридной орбитали типа $s^1 s^1 - 1 - pp^2$ и $s^1 s^1 - 2 - pp^1$. Фактически для ГПУ кристаллической решетки находится по одной s - и по три p -орбитали, распределенных под действием s -орбитали в пространстве вокруг центрального атома в соответствии со схемой $3 - (1)6 - 3$. Здесь Z – координационное число координационного многогранника ГПУ атомов.

Так как металлы Периодической системы элементов в основном состоянии не имеют внешних d -орбиталей, но протяженность внутренних d -орбиталей выходит за сферы действия внешних валентных s - и p -орбиталей, то вероятность образования d -орбиталями плотно упакованных структур в области низких температур до точки плавления наибольшая. В области высоких температур вероятность образования d -орбиталями высокотемпературных полиморфных структур с ГПУ и ГЦК укладкой в них атомов наименьшая. Такие структуры образуются в основном в результате s - p - d -гибридизации внешних s -орбиталей и внутренних d -орбиталей, выходящих своей протяженностью за сферы действия s - и p -орбиталей. Образующиеся s - n - p - и s - n - d -гибридные орбитали в плотно упакованных структурах имеют смешанный характер радиального и бокового перекрывания.

Так, в координационном многограннике *гексагональной* кристаллической решетки со схемой расположения атомов $3 - (1)6 - 3$ связь между ними осуществляется только тремя p -орбиталями у каждого атома (одна с радиальным и две с боковым перекрыванием) по схемам их фрагментов: $-1-1-1$, $2-1-2$ и $3-(1)-3$, что соответствует $s^1 s^1 - 1 - pp^2$, $s^1 s^1 - 2 - pp^1$ и $s^1 s^1 - 3 - p$ -гибридным орбиталям. Распределение электронов на внешних орбитах $s^1 p^3$ и $s^2 p^n$ соответствует основному состоянию атомов металлоидных

элементов. При этом для металлов с ГПУ кристаллической решеткой характерна полная заселенность электронами предвнешней и внешней электронных орбит в основном состоянии атома. Формирование высоко-температурных и высокоплотных полиморфных укладок атомов возможно с образованием *s-n-d*-гибридной металлической связи $d_{xy}-d_{yz}-d_x^2-y^2$ или $d_{xy}-d_{yz}-d_x^2-z^2$ и тому подобных внешних орбиталей.

Приведем результаты образования связей перекрывания орбиталей в других известных кристаллических решетках элементов, получаемые при рассмотрении двух основных полиморфных модификаций их координационных многогранников.

Металлическая связь в *тетрагональной* кристаллической решетке ($Z = 10$) образуется в результате бокового перекрывания двух вдоль вертикальной оси z , горизонтальной оси x и одной радиальной вдоль оси $y - p$ - или dz^2 – орбиталей каждого атома по схеме $2-(1)6-2$. Либо p -орбиталей вдоль осей x и y и радиального перекрывания одной p -орбитали вдоль оси z по схеме $1-4(1)4-1$, вид орбитали – s^1s-2pp^1 .

Металлическая связь в *объемноцентрированной* кристаллической решетке образуется в результате бокового перекрывания одной p -орбитали четырех атомов с верхней и нижней частями одной p -орбитали центрального атома вдоль оси z и радиального перекрывания по одной p -орбитали атомов вдоль осей x и y ($s-1-pp^2$). Либо в результате радиальных перекрываний трех p -орбиталей в ее подрешетках (s^1p^3) или двух $d_x^2-y^2-d_{xy}$, $d_x^2-y^2-d_{yz}$ -орбиталей. Для данной кристаллической решетки возможен низкотемпературный и высокотемпературный полиморфизм (в частности, щелочных и других металлов) к гранецентрированной кристаллической решетке. При высоком давлении возможен полиморфизм в жидких металлах к плотноупакованным укладкам атомов, а в металлоидах он связан с разрывом химической (ковалентной) связи и ее перестройкой между атомами.

Химическая связь в *тригональной* кристаллической решетке с координационным числом $Z = 8$ образуется в результате радиального перекрывания по одной p -орбитали вдоль оси z и y и бокового перекрывания одной p -орбитали вдоль оси x ($s^1s-1-pp^2$) или радиальным перекрыванием двух $d_x^2-y^2-d_{xy}$ в плоскости среднего слоя, где $z = 6$ и одной d_z^2 -орбитали вдоль оси z .

2. Изменение информационной энтропии фазовых переходов первого рода

Фазовые превращения первого рода, в том числе и полиморфные, протекают, как правило, с поглощением теплоты и, в зависимости от ее количества, подводимого к металлу в единицу времени, с определенной длительностью. Нагревание многих металлов сопровождается увеличением объема, характеризуемым коэффициентом температурного расширения,

возбуждением электронов внешних орбиталей с расширением их энергетических уровней и увеличением зон их перекрывания с такими же орбиталями соседних атомов. Расширение энергетических уровней внешних, валентных орбиталей при нагревании металла до температуры кипения сопровождается последовательным переходом (перетеканием) электронной плотности предвнешних *s*-орбиталей на вакантную *p*-орбиталь с повышением их уровня энергии без нарушения правил Хунда. При этом происходят перестройка внешних *s*- и *p*-орбиталей в гибридную орбиталь и заполнение *p*-орбиталей металлической связи неспаренными электронами. Совокупность электронной плотности валентных электронов, электронов вакантных орбиталей, энергетических зон их перекрывания и геометрическое радиального и бокового перекрывания внешних орбиталей образует металлическую связь.

Плавление металлов характеризуется разрушением металлической связи в кристаллической решетке в результате равенства или превышения кинетической энергии атомов над потенциальной энергией их взаимодействия, т.е. металлической связи в точке плавления. Разрушение монолита в точке плавления происходит не полностью, а на кластерные образования в плотной фазе флуктуации плотности. Дальнейшее нагревание металла до точки кипения происходит с уменьшением размера кластерных образований, в которых происходит дальнейшая перестройка металлической связи. При этом направленность металлической связи частично сглаживается возрастающей сферичностью внешней возбужденной электронной плотности, но остается еще достаточно выпуклой для образования высокого координационного числа в малых кластерах жидкой фазы. Прочность металлической связи в них возрастает в результате перестройки внешних орбиталей и пропорциональна температуре кипения металла. Число атомов в кластерных образованиях жидкой фазы и температура их разрушения пропорциональны образовавшемуся виду металлической связи, а размер кластеров пропорционален плотности упаковки и эффективному диаметру атомов в них. В точке кипения происходит вылет за поверхность жидкой фазы малых ассоциаций рыхлой фазы флуктуаций плотности, состоящей из трех и более атомов. Структура кластерных образований – ассоциаций атомов, полученных из парогазовой фазы после их охлаждения, – аморфизована. С увеличением размера таких микрочастиц степень кристаллическости возрастает к их центру.

Плавление металлов, как и многих других веществ, характеризуется разрушением кристаллической решетки и уменьшением плотности упаковки атомов в жидкой фазе. Как следует из уравнения (1) при $\eta = 0$ плотность их упаковки в исходной фазе должна быть не менее 0,4098. Но ряд веществ плавится с увеличением плотности упаковки атомов. Знание изменения плотности упаковки атомов при фазовых переходах необходимо в металлургических процессах, в порошковой промышленности изготовления изделий из металлов и сплавов. Для определения этого изменения – перепада плот-

ности упаковки атомов при фазовых переходах – воспользуемся рекуррентной зависимостью для невзаимодействующих и слабодействующих элементов дискретности [3]:

$$\eta = \eta_1 \left[1 \pm \frac{1}{3f \ln(120,754\eta_1^5)} \right], \quad (1)$$

где η_1 , η – плотность упаковки элементов дискретности в смежных фазах металлов в точке фазового превращения или полиморфизма, т.е. в более плотной и менее плотной фазе соответственно; f – коэффициент взаимодействия атомов при данной температуре, который берется из потенциалов парного их взаимодействия (6–12, 3–9, 2–4), где $f \geq 1$ и $f \leq 1$.

Изменение информационной энтропии при топологических (фазовых) переходах кристаллического вещества к жидкой фазе, когда $\eta_1 = 0,640289\dots 0,64658736\dots 0,64976$, а $f=1$ будет равно:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \Delta \eta = k_B \ln \left[\frac{\eta_1}{3f \ln[2000(\sqrt{3}-1)^9 \eta_1^5]} \right] = \\ &= k_B \ln \left\{ \frac{0,640289\dots 0,64976}{3f \ln[120,754(0,640289\dots 0,64976)^5]} \right\} \approx -2,5k_B. \end{aligned}$$

где k_B – константа Больцмана.

При $\eta_1 = 0,6802\dots 0,7405$ из этого выражения получим: $\Delta S = k_B \ln \Delta \eta = -(2,537\dots 2,590)$.

Коэффициент взаимодействия атомов f выразим через отношение атомной массы A элемента к заряду ядра z с учетом последовательного числа возбужденных (эффективных) внешних электронов n_e , изменяющегося от единицы до наибольшего их числа в металлической связи при данной температуре. Величина ее будет соответствовать числу топологических изменений при нагревании металла от абсолютного нуля до температуры кипения включительно. В этом отношении A/z введем поправку для учета сил притяжения и отталкивания атомов в виде обратных показателей степени в потенциале парного взаимодействия (6–12) Леннарда–Джонса:

$$\Delta \eta = \pm \frac{\eta_1}{3 \left\{ \left(\frac{A}{z} \right)^n - n_e \left[1 \pm \left(\frac{A}{z} \right)^{1/6} - \left(\frac{A}{z} \right)^{1/12} \right] \right\} \ln(120,754\eta_1^5)}, \quad (2)$$

где n_e – среднее число возбужденных внешних электронов на гибридной орбитали; n – число электронов, соответствующее одноэлектронному ($n = 1$) или многоэлектронному приближению ($n \geq 2$) в соответствии с требованием ряда превращений структуры, где наибольшее число электронов будет равно $(A/z)^2 - n_e \geq 1$.

Первый знак «±» в уравнении (2) соответствует изменению плотности упаковки атомов в жидкой фазе в точке топологического превращения структуры, а второй знак «±» в скобках учитывает влияние сил притяжения или отталкивания соответственно. Знаменатель уравнения (2) определяет координационное число взаимодействующих атомов в твердой или жидкой фазе:

$$Z = 3 \left\{ \left(\frac{A}{Z} \right)^n - n_e \left[1 \pm \left(\frac{A}{Z} \right)^{1/6} - \left(\frac{A}{Z} \right)^{1/12} \right] \right\} \ln(120,754\eta_1^5). \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) позволяют, прежде всего по экспериментальным результатам изменения плотности упаковки атомов в смежных фазах в точке топологического превращения металлов, определить число n_e возбужденных внешних электронов в атоме, задействованных в образовании металлической связи ($n_e \geq 1$), и коэффициент взаимодействия атомов f при данной температуре структурного изменения.

Для определения числа эффективных электронов на гибридных орбиталях, получаемого в результате расширения энергетических зон валентных электронов при нагревании металлов, введем следующие корректирующие дополнения. Для металлов с одним электроном на гибридной орбитали вида $s-1-p$ примем равным $n_e = 1,5$, где среднее число $n_e \geq 1$ $(1 \cdot 1,5)^{1/2} \geq 111,224745$ (1,225), для вида $s-2-p$ $n_e = 2 \cdot 1,5 = 3$, среднее значение $n_e \geq 1$ $(2 \cdot 3)^{1/2} \geq 12,4495$ (2,45), для вида $s-3-p$ $n_e = 4,5$, среднее значение величины $n_e \geq 1$ $(3 \cdot 4,5)^{1/2} \geq 13,6742$ (3,67). Кратное значение $n_e = 1,5$ получим из отношения числа вакантных p -орбиталей к числу s -электронов, переселенных при нагревании металла на более высокий энергетический уровень вакантной p -орбитали с расширением и перекрыванием электронных областей их энергетических уровней. Запишем выражение (3) для координационного числа Z в жидкой фазе в следующем виде:

$$Z = 3 \left[\left(\frac{A}{z} \right)^n - n_e f \right] \ln(120,754\eta_1^5), \quad (4)$$

$$f = 1 \pm \left(\frac{A}{z} \right)^{1/6} - \left(\frac{A}{z} \right)^{1/12}.$$

Из выражения (4) общее число возбужденных внешних электронов в атоме при нагревании металла до температуры плавления примерно составит: $n_e \approx Z_{\text{лр}}/Z_{\text{кр}}$, где $Z_{\text{лр}}$, $Z_{\text{кр}}$ – координационное число атомов при произвольной их упаковке в жидкой фазе (2) и в кристаллической фазе соответственно. Тогда появляется возможность вычисления топологических свойств металлов для различных значений $Z_{\text{лр}}$:

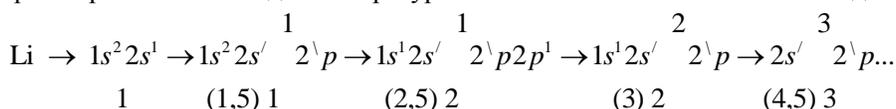
$$\Delta\eta \approx \pm \frac{\eta_1}{3 \left[\left(\frac{A}{z} \right)^n - \frac{Z_{\text{лр}}}{Z_{\text{кр}}} f \right] \ln(120,754\eta_1^5)}.$$

Для ОЦК кристаллической решетки $Z_{\text{ОЦК}} = 8$, а $Z_{\text{пр}} = 8,6$, а для плотно упакованных решеток $Z_{\text{ГЦК}} = 12$, а $Z_{\text{пр}} = 9,87$. При тепловом разрушении кристаллической решетки $Z_{\text{ОЦК}}$ увеличивается, а $Z_{\text{ГЦК}}$ и $Z_{\text{ГПУ}}$ уменьшаются. Тогда число возбужденных внешних электронов в жидкой фазе при температуре кипения металла будет соответственно равно: $n_e = (A/z) - 1$ и $n_e = (A/z)^2 - 1$. Из первого выражения, например при $A/z = 2$, имеем $n_e = 1$, а при $A/z = 2,5$ получим $n_e = 1,5$, что соответствует принятому выше допустимому его значению. Из второго выражения при $A/z = 2$ получим $n_e = 2^2 - 1 = 3$, что предопределяет схему вычислений при температуре плавления металлов.

Приведем пример расчета топологических характеристик, например лития. Число возбужденных внешних электронов в атоме при нагревании лития до температуры кипения включительно $n_e = (6,941/3)^2 - 1 = 4,35$. Коэффициент парного взаимодействия атомов будет равен

$$f = 1 \pm (6,941/3)^{1/6} - (6,941/3)^{1/12} = 1 \pm 0,07765.$$

Распределение внешних возбужденных электронов по орбитам в атоме при нагревании лития до температуры кипения включительно имеет вид:



В скобках приведены наибольшие числа возбужденных внешних электронов с учетом *s-n-p*-гибридизации.

Изменение плотности упаковки атомов, связанное с увеличением их радиуса и температурным расширением металла при нагревании лития от абсолютного нуля до температур плавления и кипения, согласно уравнению (2) будет равно

$$\Delta\eta = \frac{0,680175}{(6,941/3 - f)3\ln(120,754 \cdot 0,680175^5)} = \frac{0,680175}{(2,3137 - f)8,600}.$$

В области умеренных температур при $f = 1 - 0,07765 = 0,92235$ из этого выражения получим: $\Delta\eta = 0,0568$, в области повышенных температур при $f = 1$ $\Delta\eta = 0,0602$, в области пониженных температур при $f = 1 + 0,07765$ имеем $\Delta\eta = 0,0550$. Снижение плотности упаковки атомов в жидкой фазе вблизи температуры плавления – при температуре, характерной для всех металлов, когда плотность упаковки атомов снижается на величину отношения атомного объема металла при абсолютном нуле к атомному объему его при температуре, когда возможен переход к плотноупакованным структурам, соответствующей значению $n_e = 1$ (при $f = 1 \dots 0,92235$), будет равна

$$\Delta\eta = \frac{0,6802}{(2,3137^2 - 1)8,600} = 0,01817,$$

$$\eta_r = 0,68017 - 0,01817 = 0,6620.$$

При $\eta_1 = 0,6620$ и $n_e = 1,5 \dots 2,5$ согласно уравнению (2) получим плотность произвольной упаковки атомов в жидкой фазе $\eta_1 = 0,6410 \dots 0,6337$. Плотность упаковки атомов в твердой фазе вблизи температуры плавления при $\eta_{\text{оцк}} = 0,6802$, $n_e = 2,0$ и $f = 1$ согласно уравнению (2) составит $\eta_1 = 0,6566$, тогда как плотность упаковки атомов в кластерных образованиях жидкой фазы при температуре плавления лития согласно уравнению (2) при $\eta_{\text{оцк}} = 0,6802$, $n_e = 2$ и $f > 1$, при $n_e = 2,5$ и $f = 1$ находится в пределах $\eta_{\text{кл}} = 0,6554 \dots 0,6525$.

Плотность упаковки атомов в жидкой фазе при температуре плавления лития находится в пределах

$$\Delta\eta = \frac{0,6802}{3(2,3137^2 - 2,5 \cdot 1,07765)} 2,8667 = 0,0297,$$

$$\eta_{\text{ж}} = 0,6802 - 0,0297 = 0,6504,$$

$$\Delta\eta = \frac{0,6802}{3(2,3137^2 - 3 \cdot 0,92235)} 2,8667 = 0,0306,$$

$$\eta_{\text{ж}} = 0,6802 - 0,0306 = 0,64959.$$

Наименьшая плотность упаковки атомов в кластерных образованиях жидкой фазы при температуре кипения лития будет равна

$$\Delta\eta = \frac{0,6525}{3(2,3137^2 - 4,5 \cdot 0,92235)} 2,8667 = 0,0631,$$

$$\eta_{\text{кл}} = 0,6525 - 0,0631 = 0,5894.$$

Плотность упаковки атомов в жидкой фазе при температуре кипения лития находится в пределах

$$\Delta\eta = \frac{0,6504}{3(2,3137^2 - 4,5 \cdot 0,92235)} 2,6431 = 0,0682,$$

$$\eta_{\text{ж}} = 0,6504 - 0,0682 = 0,5822,$$

$$\Delta\eta = \frac{0,64959}{3(2,3137^2 - 4,5 \cdot 0,92235)} 2,6367 = 0,0683,$$

$$\eta_{\text{ж}} = 0,64959 - 0,0683 = 0,5813.$$

Координационное число атомов в жидкой фазе при температуре плавления лития будет равно

$$Z = 3(2,3137^2 - 4,5 \cdot 0,92235) 2,6367 = 9,51.$$

Следовательно, координационное число атомов в жидкой фазе лития описывается уравнением вида:

$$Z = 3 \cdot 1,2024 \ln(120,754\eta_1^5).$$

Величина изменения плотности упаковки атомов при нагревании большинства металлов на один градус в интервале от абсолютного нуля до

температуры плавления ($T_{пл}$) является коэффициентом температурного объемного расширения α' . Температурный коэффициент объемного расширения обратно пропорционален температуре плавления, что вытекает из его дифференциальной формы: $\alpha' = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, где V – объем при абсолютном

нуле температуры. Проинтегрируем это выражение в виде: $\int_0^{T_{пл}} \alpha' dT = \int_V^{V_{пл}} \frac{dV}{V}$,

получим

$$\alpha' T_{пл} = \ln \frac{V_{пл}}{V} = \Delta\eta,$$

где $V_{пл}$ – объем твердой фазы металла вблизи температуры плавления.

Так как $\Delta\eta = \eta_1 / 3f \ln(120,754\eta_1^5)$, то

$$\alpha' = \frac{\Delta\eta}{T_{пл}} = \frac{\eta_1}{3fT_{пл} \ln(120,754\eta_1^5)}.$$

Поскольку коэффициент температурного объемного расширения

$$\alpha' = (1 + \alpha)^3 = 1 + 3\alpha^2 + 3\alpha + 3\alpha^3,$$

то коэффициент температурного линейного расширения металлов α с незначительной погрешностью будет равен

$$\alpha = \Delta\eta / 3T_{пл} = \frac{\eta_1}{9fT_{пл} \ln(120,754\eta_1^5)}.$$

Для металлов с ОЦК ($\eta_1 = 0,6802$), с ГПУ и с ГЦК кристаллическими решетками ($\eta_1 = 0,74048$) это уравнение упрощается соответственно к виду:

$$\alpha = (0,0236...0,025) / fT_{пл}.$$

Коэффициент парного взаимодействия атомов в выражении $f \leq 1$ – для области низких и повышенных температур, $f \geq 1$ – для области повышенных температур и высокотемпературной области плавления металлов. Так, для некоторых металлов получим:

для осмия при $n = 3$; (4,5) и $f > 1$ $\alpha = 0,06...0,068(0,06...0,08)10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

для иридия при $n = 1$ и $f > 1$ $\alpha = 0,65(0,65)10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

для родия при $n = 1$ и $f \leq 1$ $\alpha = 0,84...0,87(0,85)10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

для рутения при $n = 1$ и $f = 1$ $\alpha = 0,991(0,991)10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

для палладия при $n = 1$ и $f \geq 1$ $\alpha = 1,11...1,37(1,25)10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

для платины при $n = 1$ и $f > 1$, при $n = 1,5$ и $f < 1$

$$\alpha = 0,863...1,08(0,892...0,909)10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

В скобках приведены экспериментальные справочные данные [2].

В таблице приведены сравнительные результаты расчета исследуемых характеристик некоторых металлов с экспериментальными справочными данными [2].

Топологические свойства жидких и твердых металлов

Элемент	Температура плавления, К	Плотность упаковки атомов, $\eta_{ж}$		Коэффициент взаимодействия атомов, f	Координационное число, Z		Коэффициент температурного линейного расширения, $1 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1} \cdot \alpha$	
		Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Li	452	0,650	0,65	1,2024	9,5	9,5	4,44 / 5,83	[4,72]
Na	371	0,645	0,69	1,6590	9,1	9,0	6,95 / 7,11	7,2
K	336	0,625	0,68	1,2345	9,0	9,0	7,9 / 8,47	8,4
Rb	312	0,635	–	1,1845	9,5	9,5	8,41 / 9,1	9,0
Cs	302	0,621	0,63	1,2500	9,0	9,0	8,4 / 9,53	–
Cu	1356	0,672	0,67	1,3020	11	10,9	1,65 / 1,70	1,70
Ag	1234	0,686	0,69	1,2673	11	11	1,66 / 1,86	1,88
Au	1336	0,682	0,68	1,2165	10,5	10,5	1,33 / 1,42	1,42
Be	1558	0,624	–	1,3760	10	–	1,28 / 1,36	1,31
Mg	923	0,669	–	1,2950	10,8	10,8	2,48 / 2,64	2,60
Ca	1123	0,611	–	1,3580	9,5	–	2,09 / 2,22	2,20
Zn	692	0,644	0,61	1,2495	9,71	9,7	2,89 / 3,06	2,84
B	2573	0,637	–	1,4219	10,8	–	0,83	0,83
Al	933	0,671	0,65	1,3080	11	11	2,34 / 2,49	2,46
Pb	600	0,633	0,65	1,3849	10,4	10,4	2,73 / 2,89	2,75
Fe	1812	0,651	–	1,3591	10,8	10,8	1,13 / 1,20	1,17
Co	1767	0,626	–	1,264	9,3	9,3	1,27	1,34
Ni	1728	0,640	–	1,3950	10,7	10,6	1,32 / 1,40	1,35
Os	3300	0,645	–	1,3773	11,4	–	0,061	0,061

Как видно из таблицы, величина расчетного коэффициента температурного линейного расширения большинства металлов меньше экспериментальной, что связано с определением его вблизи температуры плавления. Экспериментальная величина его определяется обычно в интервале температур несколько ниже температуры плавления металла.

Заключение

Таким образом, принятое кратное значение числа возбужденных внешних электронов $3/2$ на гибридных орбиталях атомов и коэффициент их парного взаимодействия, полученный из потенциала Леннарда–Джонса, достаточно оправданы совпадающими результатами расчета показателей топологии жидких и твердых металлов с экспериментальными данными. Кратные значения чисел возбужденных электронов 1,5, 2, 2,5, 3 являются постоянными Грюнайзена для разных металлов. Экспериментальная плотность упаковки атомов в жидких металлах, полученная методом радиальной функции распределения плотности, видимо, относится к кластерным образованиям в жидкой фазе.

При нагревании металлов в образовании гибридных орбиталей в атоме принимают участие s -электроны, переселенные из внутренних орбит на вакантную p -орбиталь согласно правилам Хунда и Клечковского. Искаженная объемноцентрированная укладка атомов в кластерных образованиях жидкой фазы вблизи температуры плавления металлов формируется наличием в атоме внутренних s -электронов, переселенных на внешнюю p -орбиталь с образованием s - n - p -гибридных орбиталей с боковым перекрыванием p -электронов восьми атомов в системе с центральным атомом и с радиальным перекрыванием p -орбиталей в ее подрешетках. Гексагональная, гранецентрированная и тетрагональная укладки атомов в кристаллических решетках образуются в результате смешанного (бокового и радиального) перекрывания s - n - p -, s - n - d -электронов, образуя гибридные орбитали при наличии внутренних s -электронов. Искаженные их структуры в кластерных образованиях жидкой фазы вблизи температуры плавления металлов характеризуются переходом (переселением) внутренних s -электронов на гибридные s - n - p -орбитали по правилам Хунда и Клечковского, где $n \geq 1$.

Образование гибридных орбиталей вблизи температуры плавления металлов приводит к перестройке плотно упакованных (гексагональной и гранецентрированной) структур к искаженной тетрагональной и далее к объемноцентрированной укладке атомов или к жидкофазному полиморфизму с последующим разрушением при нагревании полиморфных структур до кластерных образований в жидкой фазе вплоть до температуры кипения. При охлаждении металлов с приближением к абсолютному нулю температуры низкотемпературный полиморфизм приводит в конечном итоге к гексагональной укладке атомов. Как показывают расчеты, атомы некоторых металлов, в частности с объемноцентрированной укладкой, при комнатной температуре характеризуются наличием гибридных орбиталей.

Знание порядка гибридных орбиталей при различной температуре позволит определить соответствующие им характерные температурные величины и точки изменения физических свойств металлов, топологию уровней энергии в атоме, величину и природу металлической связи, электро- и теплопроводности металлов и объяснить многие физические свойства

и эффекты в жидких и твердых металлах. Так, быстрое охлаждение перегретой жидкой фазы с локальными образованиями гибридных орбиталей может привести к мгновенному их разрушению с выделением теплоты и, как следствие, к вспучиванию жидкого металла.

Данный метод расчета может быть использован для определения координационного числа атомов и плотности их упаковки в жидкой фазе и в кластерных образованиях. Предлагаемый расчетный метод определения коэффициентов температурного объемного и линейного расширения металлов может быть использован и для металлических сплавов.

Статья подготовлена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

Литература

1. Андреев С.Н.; Смирнова М.Ф. Строение электронных оболочек атомов. Теория химической связи. Л. : Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1974. 70 с.
2. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М. : Высш. школа, 1980. 328 с.
3. Хархардин А.Н. Дискретная топология. Белгород : Изд-во БГТУ, 2016. 620 с.

Информация об авторе:

Хархардин Анатолий Николаевич, профессор, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Белгород, Россия). E-mail: graf38@bk.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 17, 6–21. DOI: 10.17223/24135542/17/1

A.N. Kharkhardin

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (Belgorod, Russia)

Hybridization of atomic orbitals when heated metal

The method of calculation of coefficients of temperature expansion of metals, coordination number and coefficient of interaction of atoms of metals is developed. The calculation method is based on the development of the concept of hybridization of internal s-electrons with p-electrons to form hybrid s-n-p-orbitals when metals are heated. The hybridization of orbitals occurs as a result of the blend of s-electrons to the vacant p-orbital with formation of energy bands according to their overlap with the permissible levels of energy, Kleczkowska rules, Hund and Pauli principle.

Keywords: metals, atomic orbitals, hybridization.

References

1. Andreev, S.N.; Smirnov, M.F. Structure of electron shells of atoms. *Theory of chemical bonding*; Leningrad University Publ.: Leningrad, 1974; p. 70.

2. Skrisevskiy A.F. Structural analysis of liquids and amorphous bodies. M.: Higher school, 1980, 167–185.
3. Kharkhardin A.N. Discrete topology. Belgorod: Ed.-in BSTU, 2016, 620.

Information about the author:

Kharkhardin Anatolij, professor, doctor of Science (Technical field), professor at Department “Materials sciences and materials technology”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (Belgorod, Russia). E-mail: graf38@bk.ru

УДК 546.05

DOI: 10.17223/24135542/17/2

А.В. Ливанова, Ж.Б. Будаев, Е.П. Мещеряков, И.А. Курзина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
(г. Томск, Россия)*

Композитный адсорбент на основе оксида алюминия, модифицированный хлоридом кальция

Синтезирована серия образцов двухкомпонентных адсорбентов состава $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием гигроскопической соли CaCl_2 от 8,6 до 15,5 мас. %. Образцы получены способом пропитки из избытка водного раствора CaCl_2 гранул оксида алюминия, которые имели форму цилиндра со средними размерами: длина $l = 4\text{--}5$ мм, диаметр $d = 3,0$ мм. Исходный оксид алюминия был получен с применением метода центробежной термической активации гидраргиллита (гипбсита). После гидратации продукта центробежной активации в кислой среде, проведения его сушки, помола и пептизации были сформованы гранулы оксида алюминия с последующей прокалкой экструдата при температуре 500°C в течение 4 ч. Полученный исходный оксид представляет собой смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90 мас. %) и байерита (10 мас. %). Исследованы изменения фазового состава и текстурных характеристик модифицированных гигроскопической солью образцов в зависимости от содержания в них CaCl_2 . Отмечено, что после модифицирования образцов на дифрактограмме исчезает фаза байерита. Величина удельной поверхности уменьшается с увеличением содержания CaCl_2 в образцах от $290\text{ м}^2/\text{г}$ у исходного образца до $96\text{ м}^2/\text{г}$ для образца с максимальным содержанием CaCl_2 . При этом в образцах увеличивается средний диаметр пор и уменьшается значение суммарного объема пор, что может быть связано с блокированием части пор на стадии синтеза из-за осаждения в них соли при сушке адсорбента. Механическая прочность гранул с низким содержанием соли меньше, чем у исходного образца, но с ростом содержания соли наблюдается ее увеличение до 6,8 МПа. В отличие от исходного образца для всех модифицированных образцов адсорбционная емкость по парам воды не достигает равновесного значения даже по истечении более 5 ч с момента начала эксперимента. Это может быть связано с протеканием медленной химической реакции между водой и дисперсной солью. Для композитных образцов наблюдалось увеличение адсорбционной емкости по воде с увеличением содержания в нем гигроскопической соли CaCl_2 , что свидетельствует о ее определяющей роли в процессе сорбции воды. Достаточно высокие значения констант скорости, прочностных и адсорбционных характеристик оказались характерны для образцов с содержанием соли CaCl_2 от 13,8 мас. % и выше.

Ключевые слова: *гигроскопическая соль, оксид алюминия, адсорбент, пропитка, адсорбционная емкость, пары воды.*

Введение

Адсорбенты, применяемые в процессах осушки технологических газов, должны обладать высокой адсорбционной емкостью, невысокой температурой регенерации и устойчивостью к рабочей среде. Оксид алюминия

по причине устойчивости к капельной влаге вызывает широкий интерес как адсорбент для глубокой осушки влагосодержащих газов, однако его адсорбционная емкость по отношению к воде меньше, чем у ряда других используемых адсорбентов-осушителей, например цеолитов.

Давно известно, что классические адсорбенты (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, цеолит) могут выступать в роли матрицы для различных гигроскопических неорганических солей [1, 2]. При этом свойства композитных систем могут существенно отличаться от индивидуальных свойств составляющих их компонентов. Некоторые классические адсорбенты в совокупности с гигроскопическими солями проявляют хорошую осушающую способность и стабильность в многоцикловых процессах осушки газов [2]. Осушающее действие таких композитных материалов, получивших название сорбентов типа «соль в пористой матрице», основано на совмещении принципов адсорбции за счет развитой удельной поверхности и объемного поглощения воды раствором гигроскопической соли. От характеристик используемой матрицы зависят формирующийся размер частиц соли, ее поверхность и свойства, подвод теплоты по твердой фазе и транспорт газа по системе пор.

С помощью современной энергосберегающей технологии центробежной термической активации при варьировании условий проведения процесса могут быть сформованы гидроксиды и оксиды алюминия с различным содержанием аморфных и кристаллических фаз, обладающие развитой поверхностью и различным набором пор [3]. Актуальным поэтому представляется изучение влияния такой матрицы на характеристики адсорбентов состава $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающихся содержанием гигроскопической соли.

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирующей добавки гигроскопической соли CaCl_2 на характеристики полученного композиционного материала.

Материалы и методы исследования

Для получения матрицы – оксида алюминия (АО), в качестве исходного сырья использовали продукт центробежной термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ), синтезированный в центробежном флэшреакторе барабанного типа (установка ЦЕФЛАР™) [3, 4]. Гидратацию продукта ЦТА ГГ проводили в интервале температур 70–95°C при атмосферном давлении в течение 6 ч в кислой среде (pH = 2) в реакторе при постоянном перемешивании. После сушки продуктов гидратации при температуре 120°C в течение 24 ч их размалывали в шаровой мельнице в течение 8 ч. Стадии пептизации и формования проводили в смесителе с Z-образными лопастями, получая после продавливания пластичной массы через фильеру гранулы цилиндрической формы со средними размерами: длина $l = 4\text{--}5$ мм, диаметр $d = 3,0$ мм. После сушки гранул оксида алюминия на воздухе их прокаливали при температуре 500°C в течение 4 ч.

Получение образцов композитного адсорбента. Образцы композитных алюмооксидных адсорбентов получали способом пропитки из избытка раствора. Предварительно исходный оксид алюминия, а также гигроскопические соли прокаливали при температуре 200°C в течение 4 ч в муфельной электропечи. Затем гранулы оксида алюминия в количестве 250 г опускали в водный раствор соли (500 мл) необходимой концентрации. Полученную суспензию выдерживали в течение 24 ч при перемешивании, фильтровали и сушили при 200°C. При получении образцов с концентрацией больше 15 мас. % суспензию не фильтровали, а проводили упаривание при 120°C.

При таком способе получения в ходе установления равновесия активный компонент (ионы соли) перемещается из раствора в поры, взаимодействуя с поверхностью матрицы. При этом происходит электростатическое взаимодействие между ионами и заряженной поверхностью матрицы, адсорбция ионов на ее поверхности с образованием ионных пар, водородных связей, различных поверхностных комплексов. Также протекает поверхностно-индуцированный гидролиз, частичное растворение поверхности матрицы и образование смешанной твердой фазы [5, 6]. Так как адсорбция активного компонента на поверхности матрицы играет в этом методе определяющую роль, то такой способ нередко называют сорбционным.

Таким образом, получена серия образцов с концентрацией гигроскопической соли CaCl_2 в диапазоне от 8,6 до 15,5 мас. %.

Методы исследования. Содержание в образцах Са оценивали методом атомно-эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы (АЭС-МП, спектрометр Agilent 4100) с предварительным «вскрытием» анализируемой пробы в смеси кислот в системе микроволновой пробоподготовки. Затем по содержанию металла делался пересчет на содержание соли в адсорбенте. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Дифференциально-термический анализ (ДТА) исходного образца проводили на аппарате NETZSCH STA 409 PC/PG в диапазоне температур от 20 до 350°C со скоростью нагрева 30°C/10 мин в атмосфере аргона; навеска образца составляла 0,8 г, точность определения массовых потерь 0,5%. Определение удельной площади поверхности, пористости и среднего размера пор образцов оксида алюминия проводили на установке TriStar 3020. Прочность гранул адсорбентов измерялась на приборе ИПГ-1М. Эксперименты по изучению кинетики проводились на лабораторной установке с использованием весов Мак-Бена–Бакра [7]. Адсорбция паров воды проводилась из потока аргона, насыщенного парами воды, при отсутствии внешнедиффузионного торможения в слое адсорбента, при постоянной температуре (25°C) и влажности воздуха 100% на гранулах размером 0,5–1,0 мм. Перед проведением эксперимента образцы тренировали при температуре 200°C в течение 2 ч.

Результаты и обсуждение

Была получена серия образцов композитного адсорбента с различным содержанием гигроскопической соли в структуре: 8,6, 12,7, 13,8, 15,5 мас. % CaCl_2 , которые мы обозначили 8 CaCl_2 , 12 CaCl_2 , 13 CaCl_2 , 15 CaCl_2 соответственно.

Согласно результатам РФА исходный образец АО представляет собой смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90 мас. %) и байерита (10 мас. %). Кроме этого был изучен фазовый состав композитных образцов с различным содержанием гигроскопической соли (рис. 1).

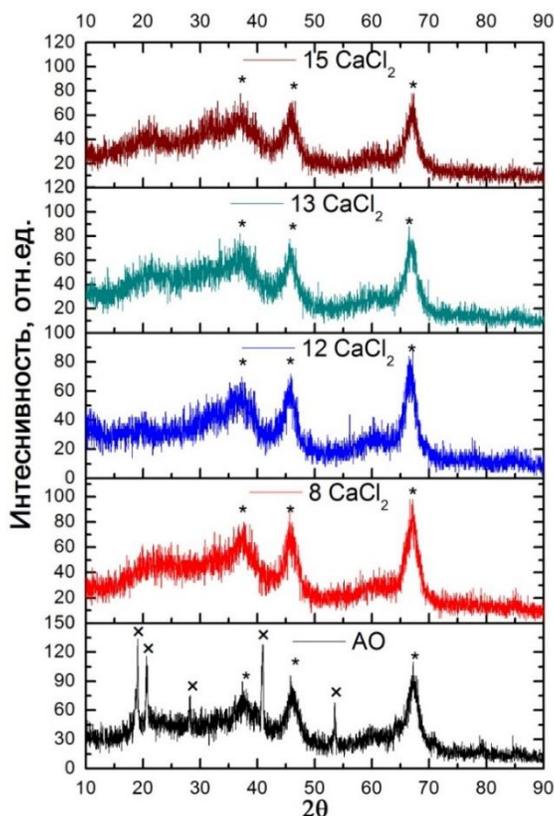


Рис. 1. Дифрактограмма для образца АО и образцов, модифицированных CaCl_2 :
* – характеристический сигнал γ -оксида алюминия; x – характеристический сигнал байерита

Из рис. 1 видно, что после нанесения гигроскопической соли на поверхность исходного образца на дифрактограмме пропадает фаза байерита. Возможно, гигроскопическая соль вступает в реакцию с гидроксильными группами байерита с образованием рентгеноаморфных алюминатов кальция [8]. Характерные пики фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не сдвигаются после пропитки

оксида алюминия гигроскопической солью. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с модификатором, т.е. в результате модификации новые фазы не образуются. Соль в образцах находится в аморфном состоянии, об этом свидетельствует широкое гало при $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ на дифрактограммах модифицированных образцов. В указанном промежутке 2θ находятся характеристические сигналы кристаллических фаз хлорида кальция.

На рис. 2 представлены результаты термического анализа для образцов оксида алюминия, пропитанных CaCl_2 .

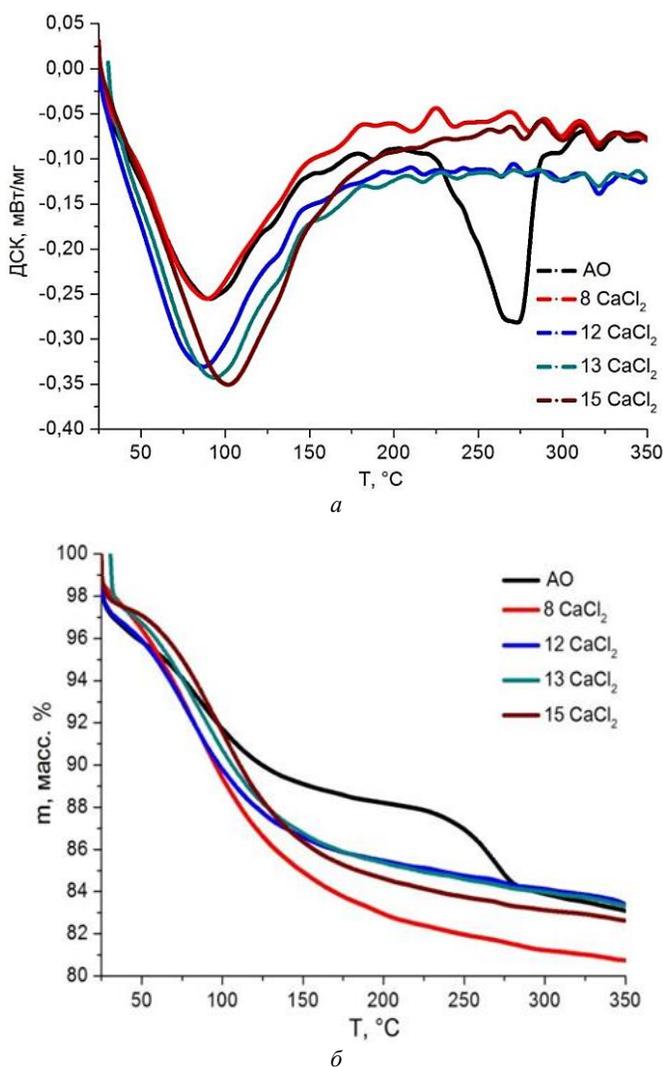


Рис. 2. Термограммы для АО и образцов, импрегнированных хлоридом кальция:
а – ДСК кривая; б – ТГ кривая

На кривой ДСК исходного образца (рис. 2, а) присутствует два ярко выраженных эндотермических эффекта в интервале температур 10–110 и 240–280°C, которые коррелируют с графиком изменения массы (рис. 2, б) в зависимости от температуры, имеющим две ступени при указанных температурах. Первый эндотермический эффект связан с удалением физически связанной воды из системы, второй – с дегидратацией байерита. Эндотермические эффекты дегидратации байерита при 270°C обусловлены формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного γ -оксида алюминия. Для образцов, пропитанных CaCl_2 , высокотемпературного пика не наблюдается, что, вероятно, связано с взаимодействием поверхностных гидроксильных групп с CaCl_2 и образованием аморфных алюминатов. Связи между изменением массы и концентрацией внесенной соли не выявлено, что может быть связано различной скоростью десорбции воды на образцах.

Текстурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1. Из данных, приведенных в таблице, видно, что удельная поверхность модифицированных образцов меньше, чем у исходного – 290 м²/г, – и снижается с 225 до 96 м²/г по мере увеличения концентрации соли в образце. Этот факт можно объяснить снижением суммарного объема пор в образцах после пропитки. Средний диаметр пор образцов при этом увеличивается. Важно отметить, что в качестве матрицы был использован пористый оксид алюминия с высокой механической прочностью – 7,1 МПа. Механическая прочность модифицированных образцов ниже по сравнению с исходным образцом, однако при этом растет с повышением содержания соли в образце.

Таблица 1

**Текстурные характеристики исходного оксида алюминия
и композитных адсорбентов**

Образец	$S_{уд(ВЕТ)}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Механическая прочность, МПа
АО	290 ± 29	0,339	4,7	7,1 ± 0,5
8 CaCl_2	225 ± 23	0,288	5,1	4,1 ± 0,5
12 CaCl_2	182 ± 18	0,275	5,9	4,1 ± 0,3
13 CaCl_2	144 ± 15	0,214	5,9	4,9 ± 0,3
15 CaCl_2	96 ± 10	0,154	6,4	6,8 ± 0,6

Изотермы адсорбции-десорбции для всех образцов (рис. 3) согласно классификации ИЮПАК относятся к изотермам IV типа. Резкий подъем при низких относительных давлениях свидетельствует о наличии микропор во всех изученных образцах, петля гистерезиса указывает на наличие мезопор на поверхности адсорбентов и явление капиллярной конденсации. Можно отметить, что форма и размеры петли гистерезиса зависят от содержания гигроскопической соли в образце. С ростом содержания CaCl_2 размеры петли уменьшаются, свидетельствуя о снижении суммарного объема мезопор. По-видимому, при удалении влаги из раствора на стадии синтеза часть соли осаждается в порах оксида алюминия и блокирует их.

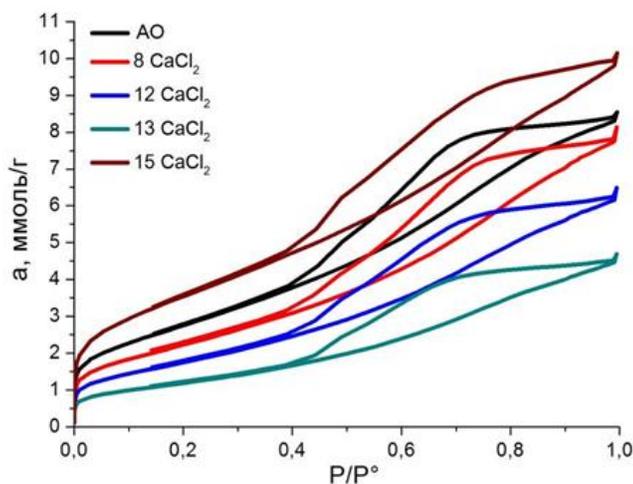


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов, пропитанных CaCl_2 и исходного оксида алюминия

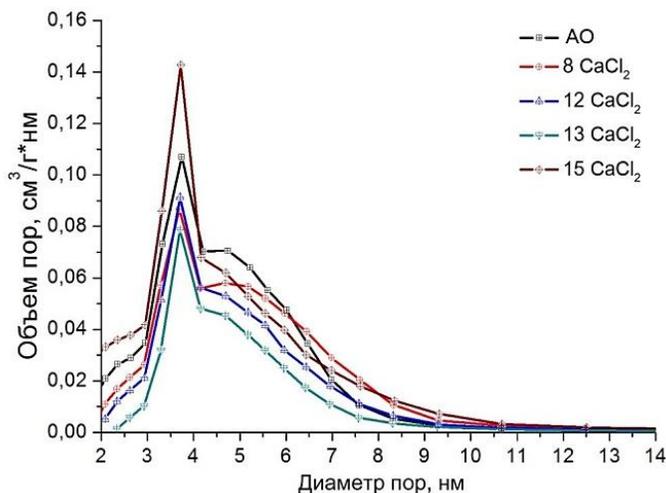


Рис. 4. Распределение пор по размерам для образцов, модифицированных CaCl_2 и исходного оксида алюминия

На рис. 4 представлено распределение пор по размерам для этих образцов. Из данного рисунка видно, что все адсорбенты имеют мелкие мезопоры с диаметром в интервале от 3 до 8 нм. Объем пор по мере увеличения содержания соли в образце уменьшается, а средний диаметр возрастает.

Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 5 представлены электронные изображения сечения гранул модифицированных образцов и изменения концентраций основных компонентов в системе

по ширине гранулы. Как можно видеть из рис. 5, поверхность исследованных образцов имеет развитую структуру макропор различного диаметра. Концентрация соли по ширине гранулы мало изменяется, соль входит глубоко вглубь и равномерно распределяется по грануле.

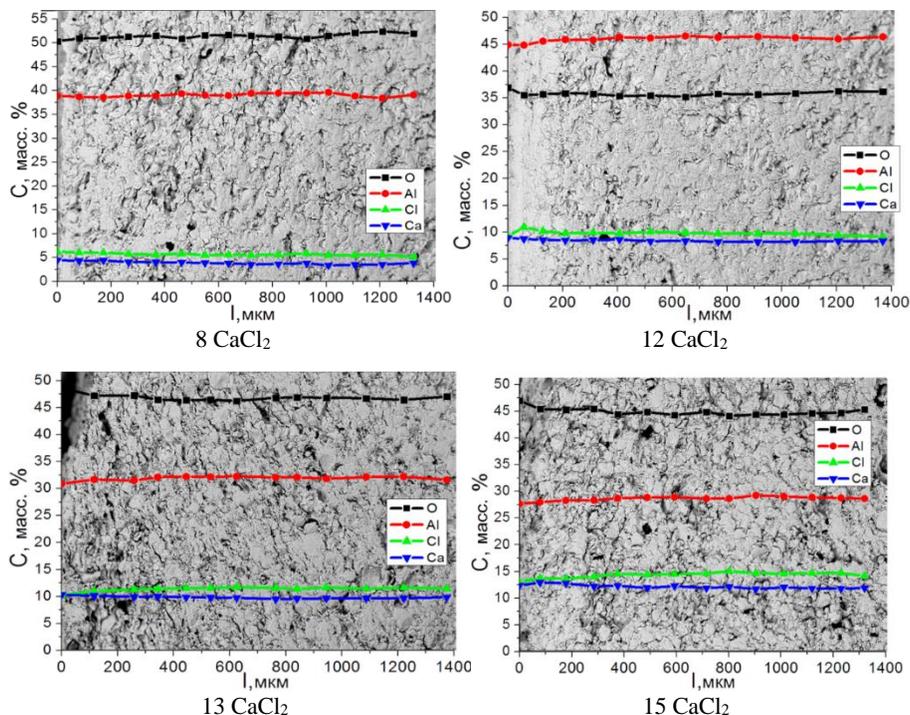


Рис. 5. РЭМ-изображение модифицированных образцов адсорбентов и профиль изменения концентрации основных компонентов по ширине гранул

При изучении кинетики адсорбции паров воды при 100%-ной влажности и комнатной температуре было обнаружено [9], что кинетическая кривая для исходного образца приходит к насыщению за 200 мин. Кинетические кривые для модифицированных CaCl_2 образцов не достигают равновесия даже после 5 ч проведения процесса. В табл. 2 приведены значения равновесной адсорбционной емкости для исходного образца и величины адсорбционной емкости модифицированных образцов после 280 мин проведения процесса. Видно, что адсорбционная емкость композитных образцов увеличивается с ростом содержания соли. Этот эффект, а также значительное время, необходимое для достижения равновесия, ранее наблюдались в работе [10] и были объяснены протеканием медленной химической реакции между водой и дисперсной солью, из чего был сделан вывод, что для данного сорбента лимитирующей стадией сорбции может быть не только массоперенос, но и химическая твердофазная реакция паров воды с солью.

Адсорбционные характеристики изученных образцов

Образец	a , г H ₂ O/г адс.	A , г/мин ^{1/2}	R^{**}
АО	0,25	0,0199	0,990
8 CaCl ₂	0,21*	0,0134	0,980
12 CaCl ₂	0,24*	0,0146	0,996
13 CaCl ₂	0,34*	0,0217	0,998
15 CaCl ₂	0,40*	0,0263	0,996

* Значение адсорбционной емкости через 280 мин после начала процесса адсорбции.

** Коэффициент линейной корреляции.

Аппроксимация экспериментальных данных различными кинетическими уравнениями показала, что скорость процесса адсорбции хорошо описывается уравнением $a = A \cdot t^{1/2}$, где a , г/г адс. – количество адсорбированной воды за время t , мин; A – константа скорости г/мин^{1/2}. Значения константы скорости A , определенные из этого уравнения для изученных образцов, также приведены в табл. 2. Константа скорости также возрастает при увеличении концентрации CaCl₂ в адсорбенте.

Заключение

Для полученных методом пропитки из избытка раствора ряда образцов композиционных адсорбентов на основе оксида алюминия с содержанием гигроскопической соли CaCl₂, лежащем в интервале от 8,6 до 15,5 мас. %, были изучены физико-химические характеристики (текстурные характеристики, фазовый состав, изменения концентрации по ширине гранулы и др.). Показано, что соль равномерно распределяется в грануле оксида алюминия. В результате пропитки оксида алюминия с последующим термическим воздействием на полученный материал изменяется фазовый состав композитного адсорбента с переходом фазы байерита в рентгенаморфную фазу алюминатов кальция. При увеличении содержания CaCl₂ в образце уменьшаются удельная площадь поверхности и объем пор, увеличивается средний диаметр пор и возрастает механическая прочность композита. С ростом содержания соли в образце увеличивается адсорбционная емкость композита в изученном интервале концентраций соли, что свидетельствует о доминирующей роли CaCl₂ в процессе сорбции воды. Достаточно высокие значения констант скорости, прочностных и адсорбционных характеристик оказались характерны для образцов с содержанием соли CaCl₂ от 13,8 мас. %.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037).

Литература

1. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г. Адсорбенты «соль в пористой матрице»: дизайн фазового состава и сорбционных свойств // Кинетика и катализ. 2009. № 50 (1). С. 72–79.
2. Булчевский Е.А., Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Сорбенты типа «соль в пористой матрице» в процессах переработки углеводов // Российский химический журнал. 2007. № 51 (4). С. 85–92.

3. Кулько Е.В. и др. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. II. Структурные и текстурные свойства гидроксида и оксида алюминия, получаемых на основе продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА-продукта) // Кинетика и катализ. 2007. № 48 (2). С. 332–342.
4. Пат. РФ 2264589, F26BV7/00. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / В.С. Лахмостов [и др]; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. № 2004109970/06; заявл. 01.04.2004; опубл. 20.11.2005.
5. Neimark A.V., Kheifez L.I., Fenelonov V.B. Theory of preparation of supported catalysts // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981. Vol. 20. P. 439–450.
6. Jang H.M., Fuerstenau D.W. The specific adsorption of alkaline-earth cations at the rutile / water interface // Colloids Surfaces. 1986. Vol. 2. P. 235–257.
7. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 11. С. 1451–1457.
8. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды : аналит. обзор. Новосибирск : Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 1998. 82 с. (Сер. Экология. Вып. 50).
9. Budaev Z.B., Livanova A.V., Meshcheryakov E.P., Isupova L.A., Magaev O.V. Influence of the composition of the adsorbent “hygroscopic salt / aluminum oxide” on its physico-chemical properties // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. 597. P. 1–8.
10. Глазнев И.С. Динамика поглощения воды в зерне и слое сорбентов CaCl_2 / силикагель и CaCl_2 / оксид алюминия : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2006. 18 с.

Информация об авторах:

Ливанова Алеся Витальевна, аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: trueivanova@mail.ru

Будаев Жаргал Баирович, аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: budaev17@mail.ru

Мещеряков Евгений Павлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела новых материалов для электротехнической и химической промышленности Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: meevgeni@mail.ru

Курзина Ирина Александровна, доктор физико-математических наук директор САЕ Институт «Умные материалы и технологии» Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 17, 22–33. DOI: 10.17223/24135542/17/2

A.V. Livanova, Zh.B. Budaev, E.P. Mescheryakov, I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Composite aluminum oxide adsorbent modified by calcium chloride

A series of samples of two-component adsorbents of the composition "CaCl₂/Al₂O₃" with the content of the hygroscopic salt CaCl₂ from 8.6 to 15.5 wt. % were synthesized. Samples were obtained by impregnation of aluminum oxide granules

from an excess of an aqueous solution of CaCl_2 , which had the shape of a cylinder with average dimensions – length $l = 4\text{--}5$ mm, diameter $d = 3.0$ mm. The initial aluminum oxide was obtained using the method of centrifugal thermal activation of hydrargillite (gibbsite). After hydration of the product of centrifugal activation in an acidic environment, drying, grinding and peptising, aluminum oxide granules were formed, followed by calcination of the extrudate at a temperature of 500°C for 4 hours. The resulting source oxide is a mixture of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90 wt. %) and bayerite (10 wt. %). Changes in the phase composition and texture characteristics of samples modified with hygroscopic salt depending on their CaCl_2 content were studied. It is noted that after modification the samples of the diffraction pattern disappears at the phase bayerite. The specific surface area decreases with increasing CaCl_2 content in samples from $290\text{ m}^2/\text{g}$ for the initial sample to $96\text{ m}^2/\text{g}$ for the sample with the maximum CaCl_2 content. In the samples increases, the average pore diameter and decreases the value of total pore volume that may be due to blocking of the pores at the stage of synthesis due to deposition of salt during drying of the adsorbent. The mechanical strength of granules with a low salt content is less than that of the original sample, but with an increase in the salt content, its increase to 6.8 MPa is observed. In contrast to the original sample for all modified samples, the adsorption capacity for water vapor does not reach an equilibrium value even after more than 5 hours from the start of the experiment. This may be due to the occurrence of slow chemical reaction between water and the dispersed salt. For composite samples, an increase in the water adsorption capacity was observed with an increase in the content of the hygroscopic salt CaCl_2 , which indicates its determining role in the water sorption process. Sufficiently high values of the speed constants, strength and adsorption characteristics were typical for samples with a salt content of CaCl_2 from 13.8 wt. % and higher.

Keywords: *hygroscopic salt, alumina, adsorbent, impregnation, adsorption capacity, water vapor.*

References

1. Aristov, Yu.I.; Gordeeva, L.G. "Salt in a porous matrix" adsorbents: Design of the phase composition and sorption properties. *Kinetics and Catalysis*. 2009, Vol. 50, 1, 65–72.
2. Buluchevsky, E.A.; Lavrenov, A.V.; Duplyakin, V.K. Sorbents of the "salt in a porous matrix" type in the processes of hydrocarbon processing. *Russian chemical journal*. 2007, Vol. 51, 4, 85–92.
3. Kulko, E.V. et al. Synthesis of aluminum oxides from the products of the rapid thermal decomposition of hydrargillite in a centrifugal flash reactor: II. Structural and textural properties of aluminum hydroxide and oxide obtained from the product of the centrifugal thermal activation of hydrargillite (CTA product). *Kinetics and Catalysis*. 2007, Vol. 48, 2, 316–326.
4. Pat. RF 2264589, F26BB7/00. Method and device for pulsed heat treatment of bulk materials / V.S. Lakhmostov [et al.]; applicant and patent holder G. K. Boreskov Institute of catalysis SB RAS. No. 2004109970/06; application 01.04.2004; publ. 20.11.2005.
5. Neimark, A.V.; Kheifez, L.I.; Fenelonov, V.B. Theory of preparation of supported catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981, Vol. 20, 439–450.
6. Jang, H.M.; Fuerstenau, D.W. The specific adsorption of alkaline-earth cations at the rutile / water interface. *Colloids Surfaces*. 1986, Vol. 2, 235–257.
7. Reshetnikov, S.I.; Livanova, A.V.; Meshcheryakov, E.P.; Kurzina, I.A.; Isupova, L.A. Kinetic Aspects of the Adsorption on Aluminum Oxide Drying Agents Doped with Alkali Metal Ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017, Vol. 90, 11, 1760–1765.
8. Ismagilov, Z.R.; Shkrabina, R.A.; Koryabkina, N.A. Aluminum oxide carriers: production, properties and application in catalytic processes of environmental protection: analyt. review. Novosibirsk: Boreskov Institute of catalysis, 1998; 82 p. (Ser. Ecology. Issue 50).

9. Budaev, Z.B.; Livanova, A.V.; Meshcheryakov, E.P.; Isupova, L.A.; Magaev, O.V. Influence of the composition of the adsorbent "hygroscopic salt/aluminum oxide" on its physico-chemical properties. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, Vol. 597, 1–8.
10. Glaznev, I.S. Dynamics of water absorption in grain and layer of sorbents CaCl₂ / silica gel and CaCl₂ / aluminum oxide: autoref. diss. ... candidate of chemical Sciences. Novosibirsk, 2006; 18 p.

Information about the authors:

Livanova Alesya, Postgraduate Student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: truelivanova@mail.ru

Budaev Zhargal, Postgraduate Student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: budaev17@mail.ru

Meshcheryakov Evgeny, PhD in Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: meevgeni@mail.ru

Kurzina Irina, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

УДК 546.06:57.084.2

DOI: 10.17223/24135542/17/3

**В.И. Отмахов¹, Ю.С. Саркисов², Н.П. Горленко²,
И.С. Кускова¹, А.В. Обухова¹, Е.В. Петрова¹**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

О некоторых закономерностях распределения химических элементов в живых организмах

Огромное количество закономерностей, объединяемых периодическим законом, позволяет предсказывать поведение веществ в различных процессах. Внутренняя структура Периодической системы отражает особенности распределения химических элементов по мере возрастания заряда ядра атомов. Характер изменения фундаментальных характеристик атомов, таких как потенциалы ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность, радиусы атомов и ионов и др., в группах сверху вниз и в периодах слева направо обнаруживает глубокую взаимосвязь свойств атомов по отношению друг к другу и тем самым позволяет рассматривать их как единое целое. Целостность – это свойства системы изменяться при изменении свойств ее отдельных составляющих. Периодическая система химических элементов полностью отражает системный подход к их изучению. Установление закономерностей изменения фундаментальных характеристик атомов в периодах и группах позволяет глубже понять явление периодичности, характер перехода количественных отношений в качественные.

Ключевые слова: *периодический закон, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность, заряд ядра, атомные радиусы, макроэлементы, микроэлементы, энергодисперсионный микроанализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.*

Введение

Известно, что ионизационный потенциал определяет прочность связей электронов в атомах. Легче всего отделяются электроны у атомов щелочных металлов, труднее – у атомов инертных газов. То есть периодическое изменение значений ионизационных потенциалов характеризуется максимумами, приходящимися на восьмую группу, и минимумами, отвечающими элементам первой группы главной подгруппы. Сродство к электрону возрастает в периодах слева направо в подгруппах неметаллов и в группах сверху вниз в целом для всех элементов. Электроотрицательность – это мера взаимодействия с электронами в химических соединениях. Ее необ-

ходимо относить только к определенному валентному состоянию атома, а не к его нормальному состоянию. Число единиц валентности определяется, в свою очередь, числом неспаренных электронов. Четкую периодичность обнаруживают радиусы атомов и ионов. Атомные радиусы достигают наибольшей величины в начале периода. Чем больше радиус атома, тем выше устойчивость соединений с неподеленной парой электронов. Таким образом, в периодах их значения уменьшаются.

Очень важными количественными характеристиками являются различные сочетания заряда ядра и радиусов атомов и ионов, предложенные Л. Полингом в качестве критериев прочности связей между атомами. Так, отношения z^2/r^2 , z^2/r , z/r характеризуют энергию кулоновского притяжения между атомами, а равенство произведения $z \cdot r$ дипольному моменту молекул позволяет приблизительно оценить долю распределения электронной плотности между ними. С помощью приближенных значений ионных радиусов можно произвести оценку координационного числа ионов в различных соединениях. Координационное число (КЧ) определяется отношением радиусов катиона (r_k) и аниона (r_a). Если это отношение составляет 0,015–0,023, то КЧ = 3, т.е. данный катион окружают три аниона. Если $r_k/r_a = 0,023–0,041$, то КЧ = 4. В интервале значений 0,041–0,073 КЧ = 6, а в диапазоне 0,073–0,100 КЧ = 8; наконец, при $r_k/r_a = 0,100$, КЧ = 12.

Кристаллохимические характеристики элементов полностью подчиняются периодическим свойствам атомов. Периодические изменения фундаментальных характеристик атомов с увеличением заряда ядра обуславливают изменение свойств соединений на более высоком иерархическом уровне их организации. Периодически изменяются термодинамические, электрофизические, структурно-механические, оптические и другие важнейшие характеристики атомов и их соединений.

Материалы и методы исследования

В полной мере к макрохарактеристикам можно отнести концентрационные зависимости изменения элементного состава различных структур живых организмов с возрастанием порядкового номера элемента. Известно [1], что по относительному содержанию элементы, входящие в состав живых организмов, делятся на макроэлементы, микроэлементы, ультрамикроэлементы. Макроэлементы – это O, C, H, N (в сумме около 98–99%), их еще называют основными. К ним также относятся Ca, K, Si, Mg, P, S, Na, Cl, Fe (в сумме около 1–2%). Макроэлементы составляют основу процентного состава живых организмов. Суммарное содержание в клетке микроэлементов – Mn, Co, Zn, Cu, B, I, Mo и др. – порядка 0,1%. К ультрамикроэлементам относятся Se, U, Hg, Ra, Au, Ag и др. Их содержание в клетке очень незначительно (менее 0,1%), а физиологическая роль большинства из них не раскрыта.

Как показано в [2], распределение содержания химических элементов в различных органах живых организмов неодинаково и зависит от множе-

ства факторов биологической, экологической и социальной природы. Ранее нами показано [3], что зависимость логарифма концентрации элементов от порядкового номера носит периодический характер. В этой связи представляло значительный интерес, учитывая скрытые особенности структуры Периодической таблицы Д.И. Менделеева, рассмотреть и проанализировать изменение концентрации распределения химических элементов в периодах и группах.

В качестве объектов для установления закономерностей распределения химических элементов были выбраны волосы подростков 7–8 лет без каких-либо отклонений по состоянию здоровья. Волосы как объект исследования более предпочтительны среди других биологических субстратов. Их химический состав постоянен благодаря кератиновой наружной оболочке, препятствующей как потере внутренних компонентов, так и проникновению внешних загрязнений. Волосы – во многом наиболее благоприятный материал для предварительных исследований состава живых организмов, они имеют ряд преимуществ: простота и неинвазивность пробоотбора; не требуют для хранения специального оборудования; не портятся и не имеют ограничений по сроку хранения. Имеющиеся данные показывают, что содержание микроэлементов в волосах отражает микроэлементный статус организма в целом, является интегральным показателем минерального обмена и дает точное описание метаболического состояния организма.

В данной работе сделана попытка проанализировать волосы на максимально большое количество элементов, входящих в состав Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Для этого были выбраны соответствующие методы анализа. Анализ на содержание легких элементов проводился с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). В данном исследовании использовался растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа – анализатором Quantax 70 (прибор, использующийся для изучения поверхности и элементного состава образца). Данная приставка позволяет проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке, а также качественный и количественный анализ [4, 5]. С помощью программного обеспечения (РЭМ) выведен предположительный материальный баланс зольного остатка волос, суммарно составляющий $\approx 96\%$.

Поскольку минимальное содержание большого числа элементов в волосах [6] не превышает 0,01 ppm, а в зольном остатке волос с учетом концентрирования – 1 ppm, целесообразно для проведения дальнейших анализов использовать метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) [7], который обеспечивает достоверное определение до 70 элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева на уровне регламентированных концентраций.

Пробоподготовка осуществлялась путем сухой минерализации, которая позволяет без дополнительного использования реактивов в едином цикле совместить минерализацию органической основы и получение аналитического концентрата [8]. Навески исследуемого образца массой 1,0000–5,0000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли. Озоление проводили до постоянной массы, пока зольный остаток не приобретал серый либо белый цвет, в муфельной печи в течение 3 ч, постепенно повышая температуру до 450–500°C. Для количественного анализа использовали стандартные образцы (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003), срок годности до 2063 г.

Также для подтверждения результатов ДАЭС с МАЭС по оценке основных элементов, входящих в состав зольного остатка волос, использовали альтернативные методы МС ИСП (Agilent 7500 сх, Agilent Technologies, США), ААС и ПФ (SOLAAR серии S, Thermoelectron, США). Пробоподготовка образцов для данных методов осуществлялась путем переведения пробы в раствор. Для этого весь зольный остаток волос растворяли в 0,15 мл концентрированной азотной кислоты при небольшом нагревании с последующим разбавлением в 2 раза бидистиллированной водой. Полученный раствор отфильтровывали, фильтрат переносили в колбу объемом 25 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Щелочные металлы определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SOLAAR серии S с усиленной дейтериевой коррекцией фона с пламенным атомизатором в режиме эмиссии.

Для определения тяжелых, редких и редкоземельных элементов в данной работе использовался масс-спектрометр Agilent 7500 сх (Agilent Technologies, США). В состав масс-спектрометра входили: устройство ввода пробы, источник индуктивно-связанной плазмы, система ионных линз, квадрупольный масс-спектрометр, детектор и система управления и обработки данных ISP-MS ChemStation [9]. Полученные результаты зольных остатков волос во всех случаях были пересчитаны на волосы и представлены в виде графиков, по абсциссе которых во всех случаях откладывался логарифм концентрации элементов, содержащихся в волосах. В статье приводятся средние результаты количественного содержания химических элементов, полученных на основе проведения анализа 20 пациентов.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты проведенных исследований отражены на рис. 1–8.

Как видно из приведенных рисунков, в самом общем виде полученные зависимости полностью отвечают отмеченным выше закономерностям изменения фундаментальных характеристик атомов в периодах и группах. Однако если в периодах изменение свойств носит в основном однотипный характер (некоторые появляющиеся аномалии будут рассмотрены в следующей статье), то в группах наблюдаются ярко выраженные отклонения от привычных зависимостей. Интересно отметить, что указанные отклоне-

ния связаны с максимально высокими концентрациями присутствующих элементов в живых организмах и приходится на атомы К–Na–Cu в первой группе, Са–Mg–Zn – во второй, В–Al–Ga – в третьей, Ti–Si–С – в четвертой, V–P–N – в пятой, Cr–S–O – в шестой, Mn–Cl–Br – в седьмой и Fe–Ni–Co – в восьмой.

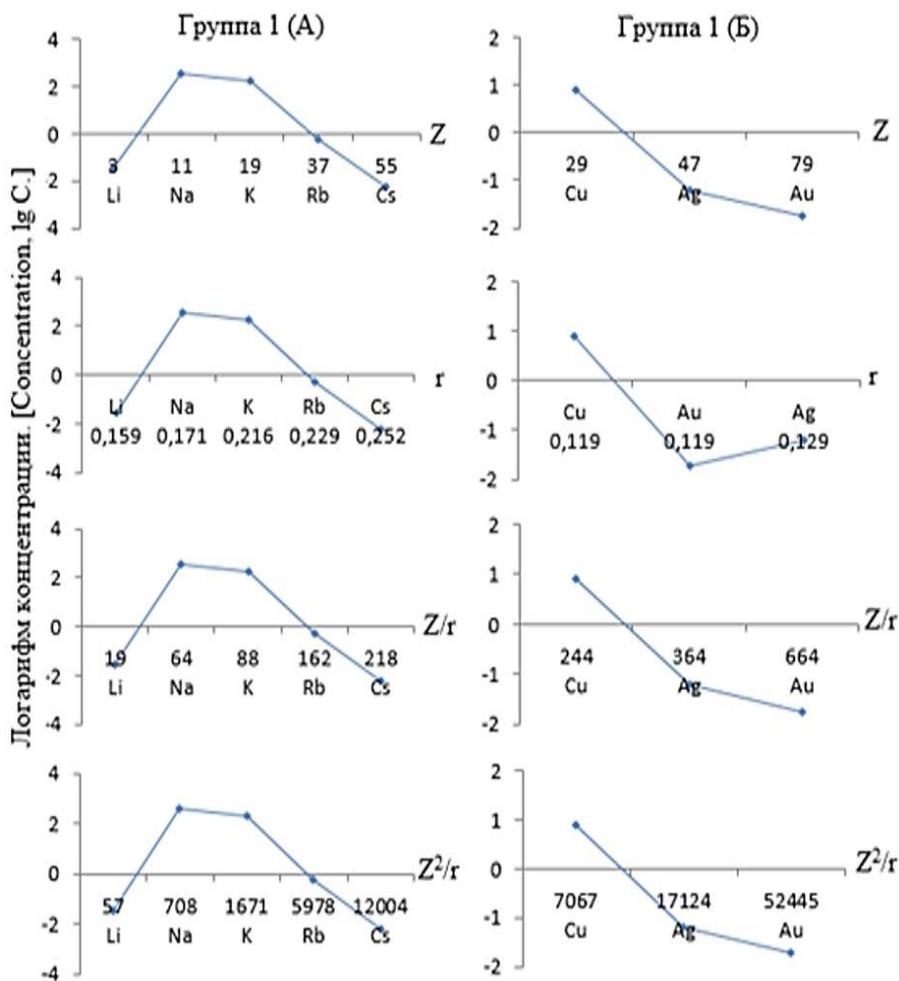


Рис. 1. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 1) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

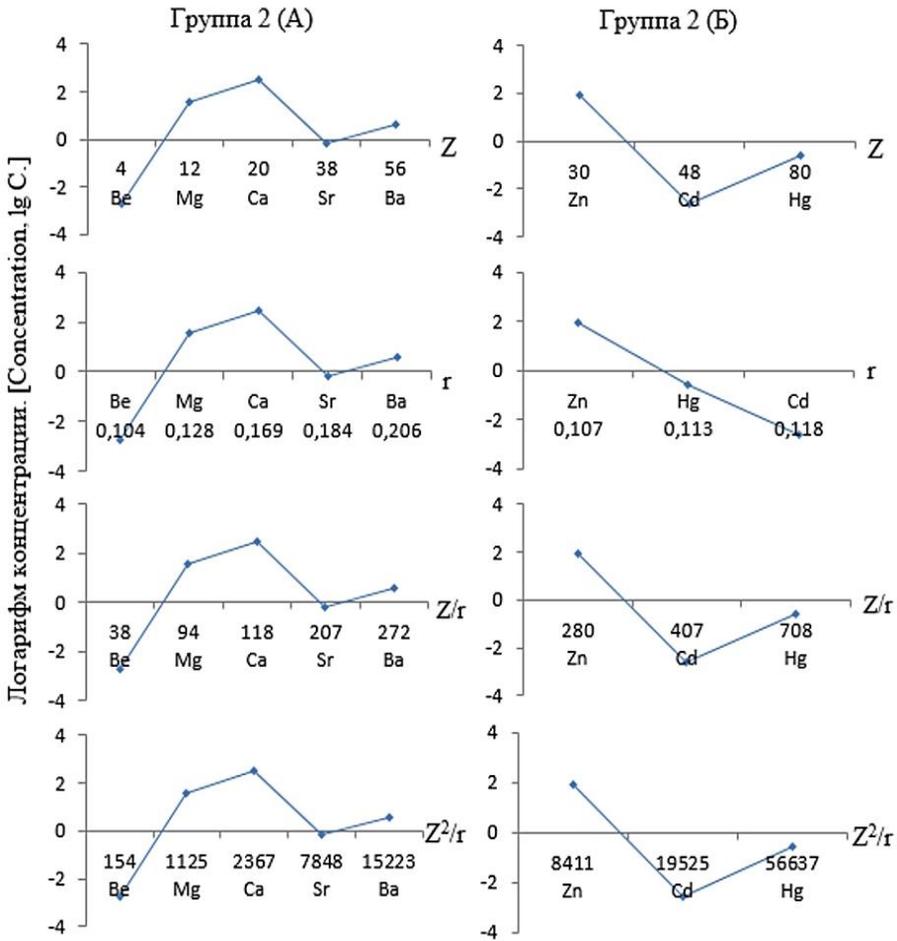


Рис. 2. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 2) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

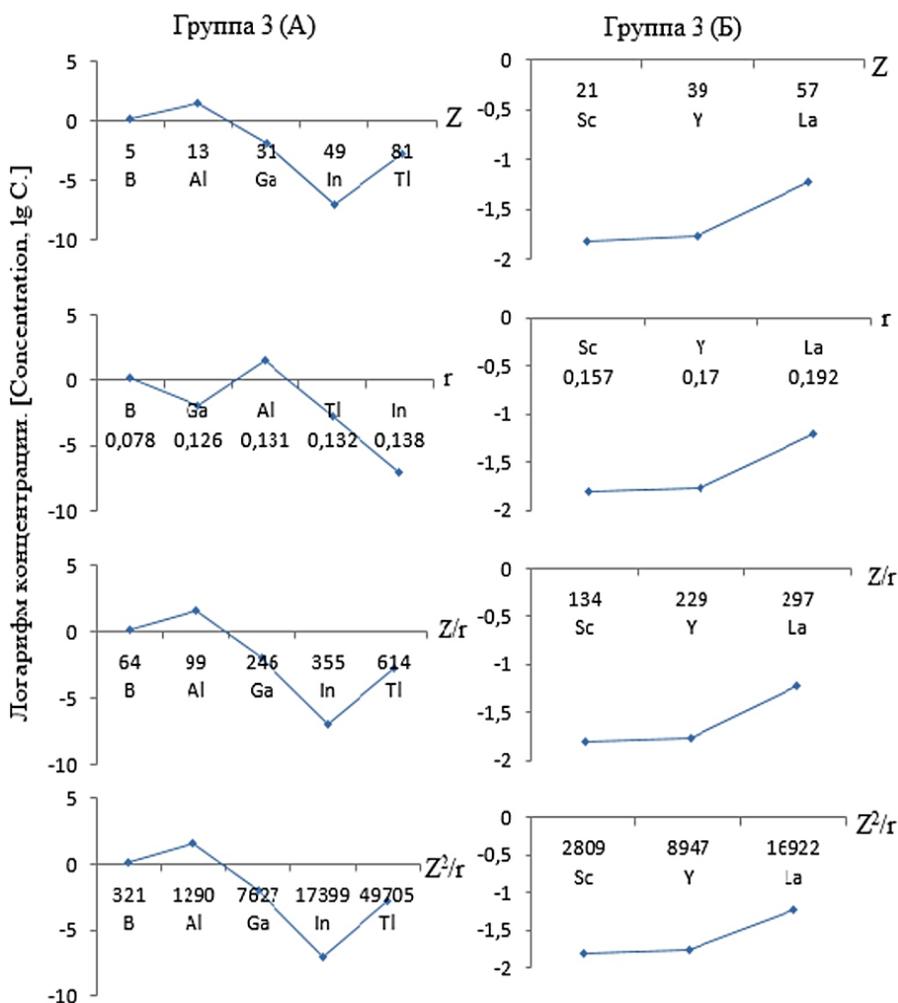


Рис. 3. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 3) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

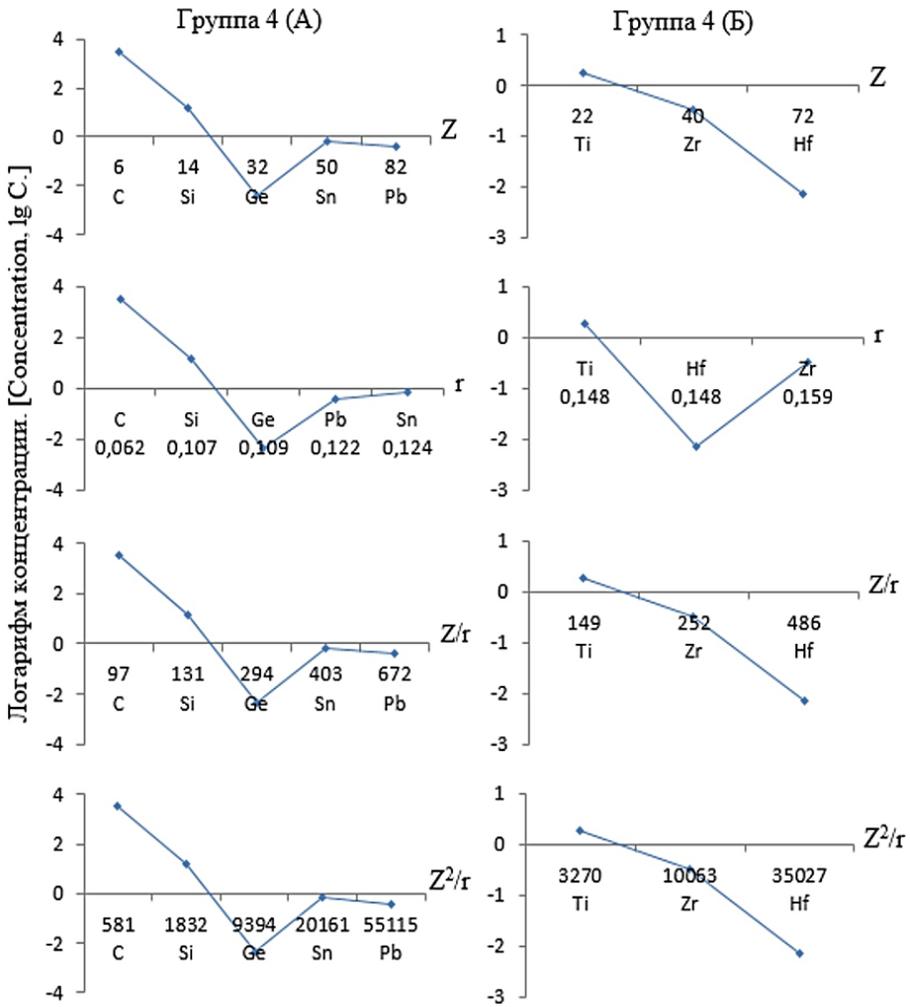


Рис. 4. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 4) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

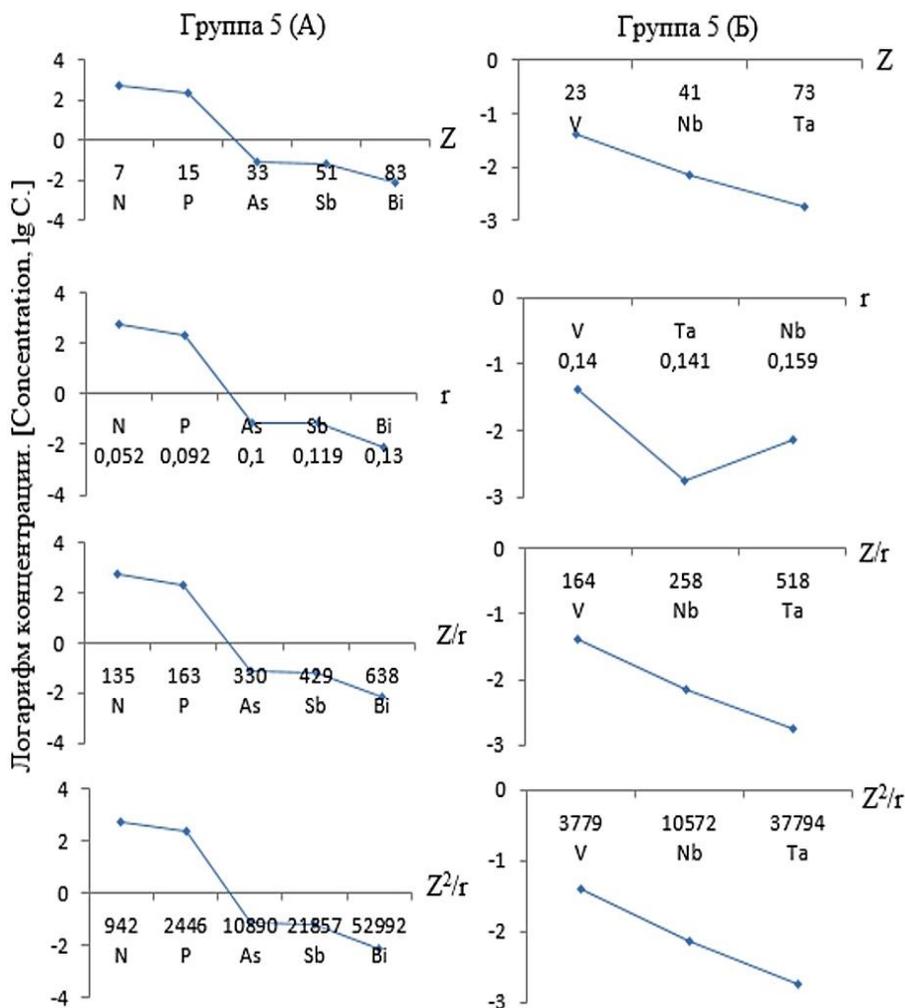


Рис. 5. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 5) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

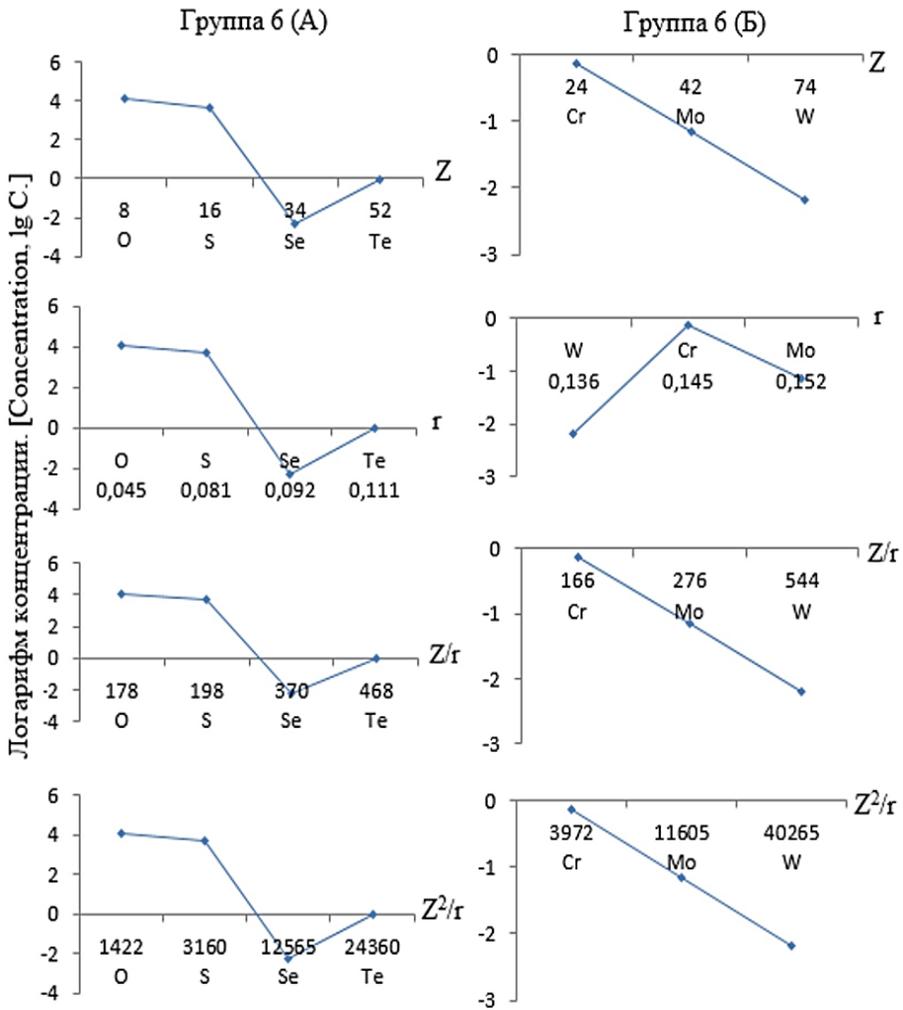


Рис. 6. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 6) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

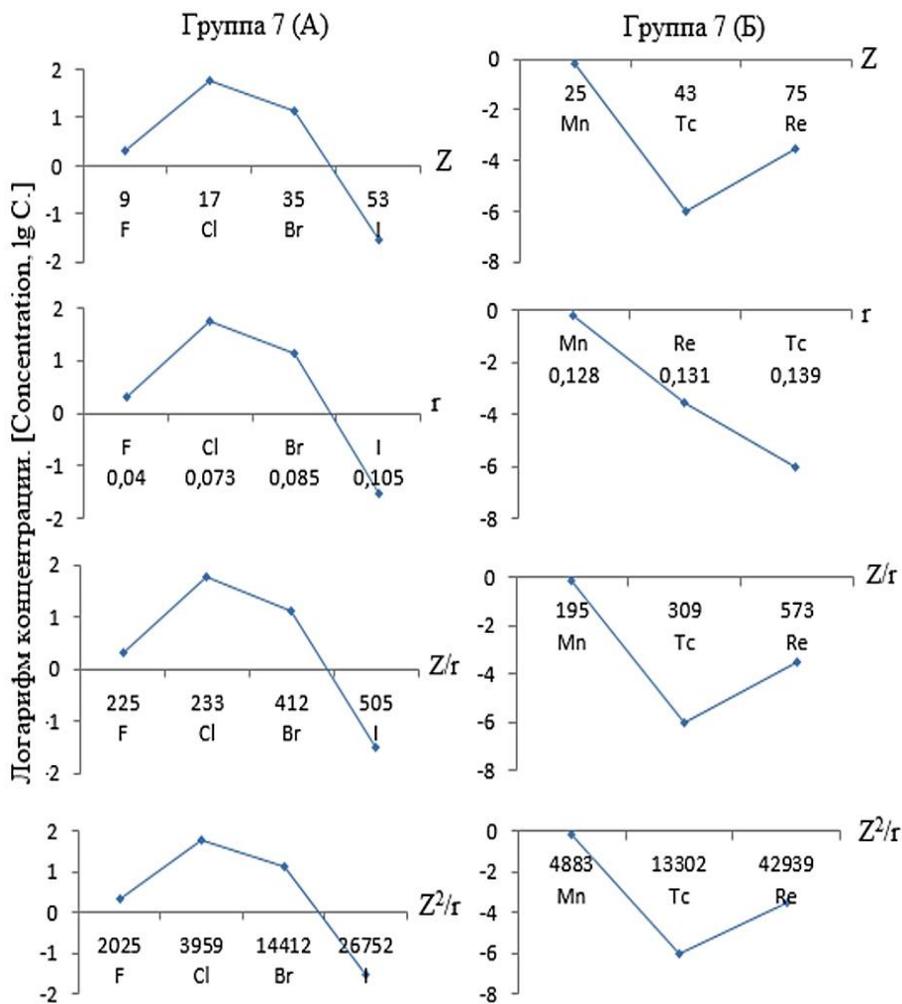


Рис. 7. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 7) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

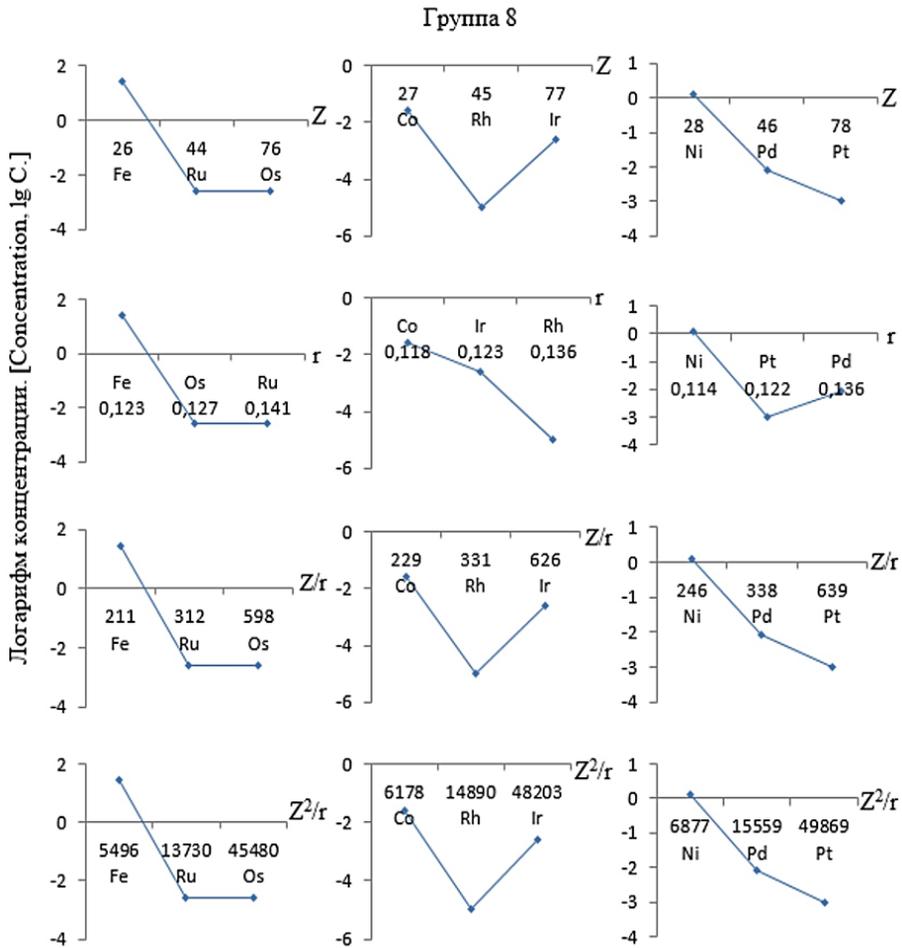


Рис. 8. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 8) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

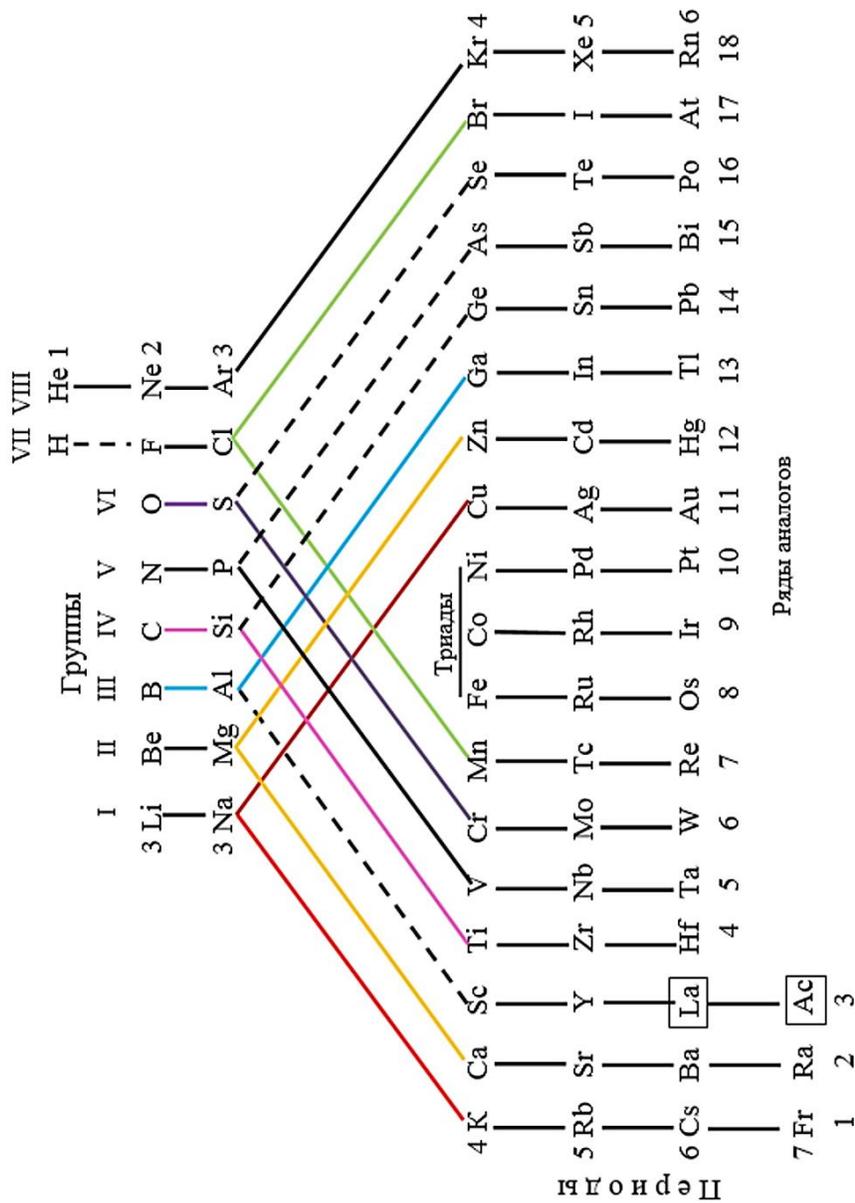


Рис. 9. Периодическая система Д.И. Менделеева (по Б.В. Некрасову)

Важной особенностью замеченных отклонений является появление неких «триад» в распределении химических элементов, связанных, на наш взгляд, со схожестью электронного строения элементов по группам (рис. 9).

Кроме того, отмечены закономерности в составе выделенных «триад», заключающиеся в том, что отношение порядковых номеров между соседними атомами чаще всего равно 8 и 10. Таким образом, элементы, размещенные в порядке возрастания заряда ядра и в различных сочетаниях заряда ядра с радиусом атомов (см. рис. 1–8), демонстрируют периодичность изменения такого важного свойства, как концентрация содержания химических элементов в живых организмах.

Аномальное поведение характерно для так называемых биогенных элементов, составляющих основу любого живого организма. Мы полагаем, что отмеченные аномальные зависимости носят не случайный, а закономерный характер. Они отражают некую глубинную роль данных элементов в формировании живых организмов. Вскрытие причин наблюдающихся аномальных концентрационных зависимостей позволят глубже заглянуть в тайны зарождения всего живого на Земле. Одним из путей объяснения полученных результатов является привлечение идей Б.В. Некрасова о взаимосвязи элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Преимущество варианта таблицы химических элементов, предложенного Б.В. Некрасовым [10], в том, что он отражает аналогии между элементами вследствие сходства их валентных состояний (см. рис. 9).

Как видно из рис. 9, полными аналогами являются элементы, имеющие однотипное строение электронных оболочек при любых валентных состояниях (кривая 1). Неполные аналоги имеют сходства электронных оболочек только при строго определенных значениях валентности (кривая 2). Кривая 3 объединяет элементы, для которых сходство наблюдается при любых валентностях, кроме максимальной, отвечающей номеру группы в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Наконец, кривая 4 отражает взаимосвязь между элементами при максимально возможной (характеристической) валентности. Подобного рода закономерности просматриваются и в других группах.

Заключение

Из варианта таблицы химических элементов Б.В. Некрасова вытекают закономерности взаимосвязи, в том числе между биогенными элементами. Однако в этом направлении следует приложить еще немало усилий, чтобы понять природу отмеченного феномена.

Литература

1. Бгатов А.В. Биогенная классификация химических элементов // Философия науки. 1999. № 2 (6). С. 29–37.

- Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 73–77.
- Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Кускова И.С., Обухова А.Е., Петрова Е.В., Омельченко М.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в биологических объектах // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 14. С. 6–25.
- Основы растровой электронной микроскопии, использование РЭМ в процессе электронной литографии : метод. указания к лабораторным работам по диагностике материалов / ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург, 2013.
- Андерхальт Р., Анзалоне П., Роберт Апкарриан П. и др. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий : методы и применение / под ред. У. Жу, Жонг Лин Уанга; пер. с англ. С.А. Иванова, К.И. Домкина; под ред. Т.П. Каминской. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. 582 с.
- Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО центр биотической медицины) // Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 4, вып. 1. С. 55–56.
- Лабусов В.А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 4. С. 21–29.
- Кускова И.С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии : автореф. дис. ... канд. хим. Наук. Томск, 2017. 24 с.
- Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Екатеринбург : УРО РАН, 2006. 276 с.
- Николаев Л.А. Современная химия. Москва : Просвещение, 1970. 543 с.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen53@mail.ru

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

V.I. Otmakhov¹, Yu.S. Sarkisov², N.P. Gorlenko²,
I.S. Kuskova¹, A.V. Obukhova¹, E.V. Petrova¹

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

About some regularities of chemical distribution elements in living organisms

A huge number of regularities combined by the Periodic Law allow us to predict the behavior of substances in various processes. The internal structure of the periodic system reflects the distribution of chemical elements as the charge of atomic nucleus increases. The way the fundamental characteristics of atoms change in groups from top to bottom and in periods from left to right, it reveals a deep relationship of atom properties in relation to each other, and, thus, it allows us to consider them as a whole. The fundamental characteristics are ionization potentials, electron affinity energy, electronegativity, radii of atoms and ions, and others. Integrity is the property of a system that changes when the properties of its individual components change. The periodic table fully reflects the systematic approach to study of chemical elements. Establishing patterns of changes in the fundamental characteristics of atoms in periods and groups allows us to better understand the phenomenon of periodicity, the nature of the transition of quantitative relations to qualitative ones.

Keywords: *Periodic Law, ionization potential, electron affinity, electronegativity, nuclear charge, atomic radii, macroelements, microelements, energy-dispersive microanalysis, atomic emission spectroscopy, mass spectrometry from inductively coupled plasma.*

References

1. Bgatov, A. V. Biogennaja klassifikacija himicheskikh jelementov. *Filosofija nauki*. 1999, 2 (6).
2. Otmahov, V. I.; Sarkisov, Ju. S.; Pavlova, A. N.; Obuhova, A. V. Periodicheskie zavisimosti raspredelenija himicheskikh jelementov v zol'nom ostatke volos cheloveka. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2019, T. 85, 1, Ch. II, 73–77.
3. Otmahov, V. I.; Sarkisov, Ju. S.; Pavlova, A. N.; Kuskova, I. S.; Obuhova, A. E.; Petrova, E. V.; Omel'chenko, M. V. Periodicheskie zavisimosti raspredelenija himicheskikh jelementov v bio-logicheskikh ob'ektah. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija*. 2019, 14, 6–25.
4. Osnovy rastrojvoj jelektronnoj mikroskopii, ispol'zovanie RJeM v processe jelektronnoj litografii: metod. ukazanija k laboratornym rabotam po diagnostike materialov; CKP «Materialovedenie i diagnostika vпередovyh tehnologijah» pri FTI im. A.F. Ioffe: Sankt-Peterburg, 2013.
5. Anderhal't, R.; Anzalone, P.; Robert Apkarian P. i dr. Rastrovaja jelektronnaja mikroskopija dlja nanoteknologij. metody i primenenie / pod red. Ujejlj Zhu, Zhong Lin Uanga; per. s angl. S. A. Ivanova, K. I. Domkina; pod red. T. P. Kaminskij; BINOM. Laboratorija znanij: Moskva, 2016; 582 s.
6. Skal'nyj, A. V. Referentnyje znachenija koncentracii himicheskikh jelementov v volosah, po-luchennye metodom ISP-AJeS (ANO centr bioticheskoj mediciny). *Mikrojelementy v me-dicine*. 2003, Vol. 4, Iss. 1, 55.

7. Labusov, V. A. Kompleksy priborov dlja atomno-jemissionnogo spektral'nogo analiza na os-nove spektrometra «Grand». *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2008, Vol. 74, 4, 21.
8. Kuskova, I. S. Optimizacija uslovij provedenija jelementnogo analiza biologicheskikh ob#ektov metodami dugovoj i plammenoj atomno-jemissionnoj spektrometrii: avtoref. dis. kand. him. Nauk; Nacional'nyj issledovatel'skij Tomsk. gos. Universitet: Tomsk, 2017; 24 s.
9. Pupyshv, A. A.; Surikov, V. T. *Mass-spektrometrija s induktivno-svjazannoj plazmoj*; URO RAN: Ekate-rinburg, 2006; 276 s.
10. Nikolaev L.A. *Sovremennaja himija*; Prosveshhenie: Moskva, 1970; 543 s.

Information about the authors:

Otmahov Vladimir, PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Sarkisov Yury, PhD, Professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Gorlenko Nikolai, PhD, Professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen53@mail.ru

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Obukhova Anastasiya, graduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

УДК 532.74

DOI: 10.17223/24135542/17/4

**Г.Н. Сидоренко¹, Б.И. Лаптев¹, Н.П. Горленко²,
Т.Д. Кочеткова³, Л.В. Антошкин⁴**

¹ *Nove tehnologije d.o.o. (г. Любляна, Словения)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

³ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

⁴ *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия)*

Вариабельность свойств воды и водосодержащих систем при различных внешних воздействиях

Вода и водосодержащие системы являются весьма чувствительными к внешним воздействиям различной природы. Известно, что обработка таких объектов даже низкоэнергетическими полями может существенно изменить их физико-химические свойства. Исследования в этом направлении позволят как минимум оптимизировать различные технологические процессы с применением водосодержащих систем. В работе методами диэлектromетрии, термометрии и резонансного метода получены экспериментальные данные об электрических свойствах воды и водно-солевых растворов хлорида натрия различной концентрации. Показано, что при внешних тепловом, магнитном воздействиях, варьировании концентрации водного раствора хлорида натрия, изменении частоты реактивного тока, ориентирующем влиянии поверхности твердого тела наблюдаются немонотонные изменения в структурно-энергетическом состоянии воды и водосодержащих объектов. Наблюдаемые эффекты обусловлены надмолекулярной перестройкой сложноорганизованной системы.

Ключевые слова: *вода, водосодержащие объекты, диэлектromетрия, термометрия, добротность колебательного контура, надмолекулярные структуры, ассоциат, гидратация.*

Введение

В последние годы значительно увеличилось количество исследований, направленных на изучение изменений свойств воды при различных воздействиях [1–5]. Среди них имеется относительно небольшое число работ, направленных на оценку механизмов изменения надмолекулярных свойств воды и водосодержащих систем при внешних воздействиях, а также влияния этих изменений на различные технологические процессы и процессы, протекающие в живых системах [6–9]. Изучение же механизмов изменения свойств воды и водосодержащих систем позволит более эффективно управлять технологическими процессами и оптимизировать процессы, протекающие в живых системах.

Современный взгляд на структуру воды заключается в том, что в воде существует сложная структурная организация, образованная молекулами, соединенными водородными связями [1, 4, 10], а структура водного раствора определяется взаимодействиями, осуществляемыми в растворе между атомами, ионами и молекулами [4, 5]. При этом в воде и ее растворах происходит непрерывное образование и разрушение ассоциатов молекул воды – кластеров [10–12]. Кластер воды минимального размера состоит из шести молекул [13]. Гигантские гетерофазные кластеры воды (ГГКВ) имеют размер до 100 мкм [10, 11], а время их жизни составляет от 10^{-11} до 1 с и более.

Показано, что размеры кластеров воды зависят от температуры, концентрации растворов, воздействия магнитного поля и других факторов [6].

Известно, что молекулы воды находятся в непрерывном тепловом движении, т.е. при изучении структуры воды и водных растворов говорить о конкретном положении отдельных молекул (диполей) воды относительно друг друга можно лишь в интервале времени менее 10–13 с. Важно отметить, что при постоянных термодинамических условиях структура воды воспроизводится. Это позволяет при использовании неразрушающих методов исследования при различных воздействиях оценивать структуру воды, обусловленную изменением соотношения и подвижности «свободных» диполей воды, находящихся в кластерах воды, в гидратных образованиях ионов и т.д. [15–17].

С учетом этого в последние годы на основе новых конструкций емкостных измерительных ячеек разработан новый и практически легко реализуемый подход к оценке структуры воды и водосодержащих систем на основе измерений сверхмалых плотностей реактивных токов (от 10 до 100 нА/см² на различных частотах (от 100 Гц до десятков мГц) [15–18]. Этот подход является единственным из известных способов, который позволяет оценивать влияние подвижности «свободных» (более подвижных) и «связанных» в различных образованиях (менее подвижных) диполей воды на величину реактивного тока в исследуемых объектах и, соответственно, оценивать уровень организации воды и водных растворов в исследуемых объектах.

Цель работы – оценка надмолекулярных механизмов изменения свойств воды и водосодержащих систем при различных воздействиях, а также оценка влияния таких изменений на различные технологические процессы и процессы, протекающие в живых системах.

Материалы и методы исследования

В опытах исследованы дистиллированная вода с проводимостью от 1,2 до 2 мкСм/см и водные растворы хлорида натрия в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ М при температуре 20°C.

Первая измерительная ячейка (рис. 1, А) включает стеклянную емкость прямоугольной формы с размерами 12 × 9,5 × 15 см, в которую помещают

исследуемые жидкости, а также две изолированные от жидкости обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 60 см² каждая). Одна обкладка конденсатора (3) из немагнитного материала расположена под дном первой емкости, а вторая обкладка конденсатора (3) – на дне второй емкости. При этом обкладки находятся на удалении от стенок и дна емкости более чем на 1 см.

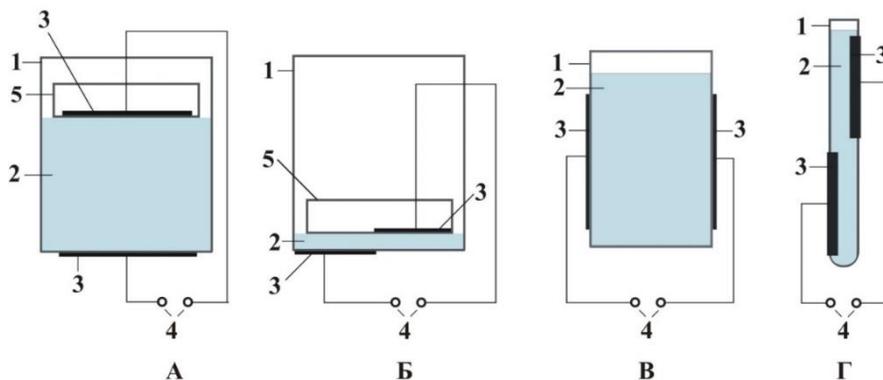


Рис. 1. Схемы измерительных ячеек для оценки изменений электрической емкости и добротности колебательного контура воды и водосодержащих систем:

1 – стеклянная емкость для исследуемой жидкости; 2 – исследуемая жидкость; 3 – обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с изучаемой жидкостью; 4 – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний; 5 – вторая стеклянная емкость с плоским дном

Вторая измерительная ячейка (рис. 1, Б), включает стеклянную емкость с плоским дном с размерами 12 × 9,5 × 15 см. Для создания тонкого слоя жидкости в первую емкость (1) вкладывают вторую стеклянную емкость (2), также с плоским дном, а исследуемая жидкость (3) находится между двумя стеклянными поверхностями емкостей. Для уменьшения влияния на параметры жидкостей материалов различной природы измерительная ячейка изготовлена из одного листа стекла. Одна обкладка конденсатора (3) из немагнитного материала площадью 26 см² расположена под дном первой емкости, а вторая обкладка конденсатора (3) площадью 26 см² из немагнитного материала – на дне второй емкости. При этом обкладки на измерительной ячейке смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях и не имеют поверхности, расположенной напротив друг друга. Для оценки влияния поверхности на структуру растворов был использован разработанный нами ранее [7] для оценки структуры воды и водосодержащих систем коэффициент K_{S2} :

$$K_{S2} = \frac{C_1^2}{C_{10} C_{3000}},$$

где C_1 , C_{10} и C_{3000} – значения электрических емкостей жидкости на частотах 1, 10 и 3 000 кГц.

Третья измерительная ячейка (рис. 1, В) включает стеклянную емкость прямоугольной формы с размерами $7 \times 7 \times 13$ см, в которую помещают исследуемые жидкости, а также две изолированные от жидкости обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 30 см^2 каждая), расположенные на расстоянии 7 см друг от друга. При этом обкладки конденсатора удалены от стенок и дна емкости более чем на 1 см.

Четвертая измерительная ячейка (рис. 1, Г) включает стандартную стеклянную пробирку диаметром 20 мм и длиной 200 мм, на которой размещены две обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 22 см^2 каждая). При этом обкладки конденсатора смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях и не имеют поверхности, расположенной напротив друг друга.

Указанное выше расположение обкладок конденсатора и их площадь позволяют снизить напряженность электрического поля в жидкости, а также уменьшить электрическую емкость между обкладками конденсатора измерительных ячеек и плотность тока до $70\text{--}200 \text{ нА/см}^2$.

Для оценки динамики снижения температуры при охлаждении жидкостей от 46 до 29°C их предварительно нагревали до 75°C , а затем помещали в пробирку или в сосуды емкостью 100 и 500 мл (рис. 2).

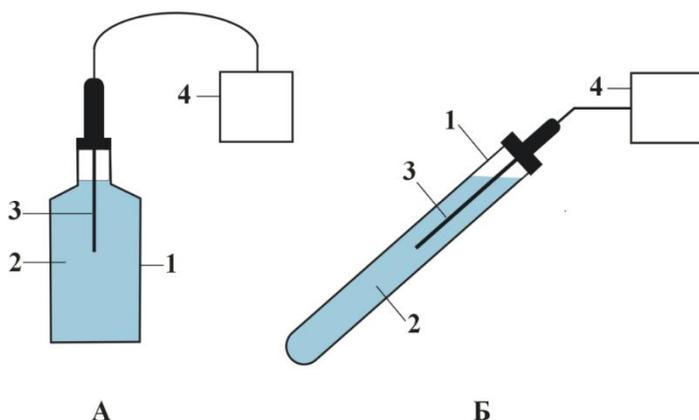


Рис. 2. Схемы измерительных ячеек, используемых для измерения времени нагревания и охлаждения воды и водных растворов: А – стеклянный сосуд; Б – пробирка; 1 – стеклянная емкость; 2 – исследуемая жидкость; 3 – погружной датчик температуры; 4 – цифровой термометр GTN 175/Pt

Жидкости в пробирке охлаждались на воздухе (при этом для снижения влияния тепловой конвекции на динамику снижения температуры пробирку наклоняли под углом 45°), жидкости в сосуде емкостью 500 мл охлаждались с использованием вентилятора. Для оценки динамики снижения и повышения температуры жидкостей в сосуде емкостью 100 мл их предварительно нагревали до 75°C , а затем охлаждали путем помещения сосуда в водопроводную воду с температурой $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$. Для оценки динамики

повышения температуры жидкостей их нагревали от 20 до 46°C путем погружения сосуда в водопроводную воду с температурой (75 ± 2)°C.

Температуру жидкостей измеряли с использованием цифрового термометра ГТН 175/Pt с разрешением 0,1°C. Время изменения температуры на 1°C составляло не менее 40 с.

Для оценки динамики снижения или повышения температуры рассчитывали относительное время снижения или повышения температуры (в %) по следующей формуле:

$$\Delta T_i (\%) = \frac{\Delta t_i - \Delta t_{i-1}}{t_i} \cdot 100,$$

где $T_i(\%)$ – относительное изменение температуры в процентах при i градусах; Δt_i – время изменения температуры на 1 градус при температуре t_i ; Δt_{i-1} – время изменения температуры на 1 градус при температуре $(t_i - 1)$. Температуры изменяются в градусах Цельсия.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Ниже приведены примеры изменений электрических и других параметров воды и водосодержащих сред при различных воздействиях. Так, при температуре 20°C с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц и расстоянии между электродами 100 мм электрическая емкость дистиллированной воды монотонно и многократно (до 24% от исходного уровня, $P < 0,001$) снижается (рис. 3, Б). Следует отметить, что уже при частоте 10 кГц емкость достоверно уменьшается по сравнению с частотой 1 кГц ($P < 0,001$). При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается.

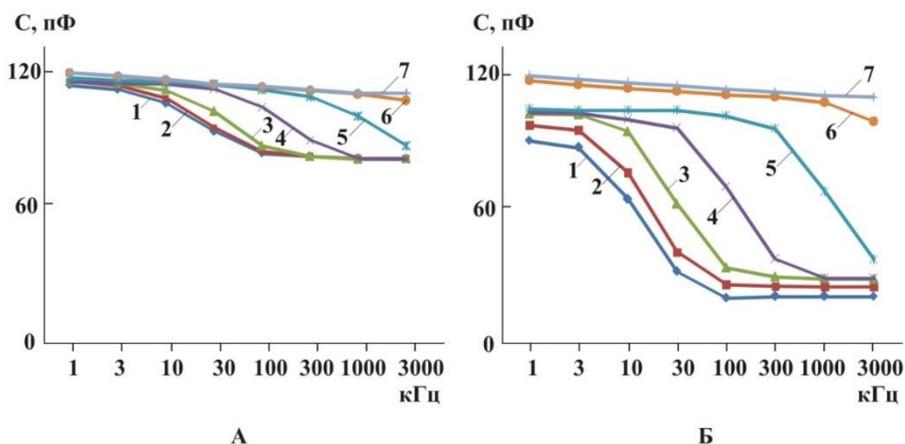


Рис. 3. Изменение электрической емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl:

1 – дистиллированная вода; 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М соответственно; А – расстояние между пластинами конденсатора 1 см; Б – расстояние между пластинами конденсатора 10 см

При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 4, Б). Показано, что при повышении концентрации раствора хлорида натрия происходит частичное разрушение кластерной структуры воды [4, 14], что в проведенном исследовании, очевидно, и проявляется в повышении подвижности диполей воды и, соответственно, в возрастании электрической емкости.

При расстоянии между пластинами конденсатора 10 мм с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц и электрическая емкость дистиллированной воды также монотонно снижается (рис. 3, А), но лишь до 73,7% от исходного уровня ($P < 0,001$). При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное (но менее выраженное, чем в опытах при расстоянии между пластинами конденсатора 100 мм) увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 4, А).

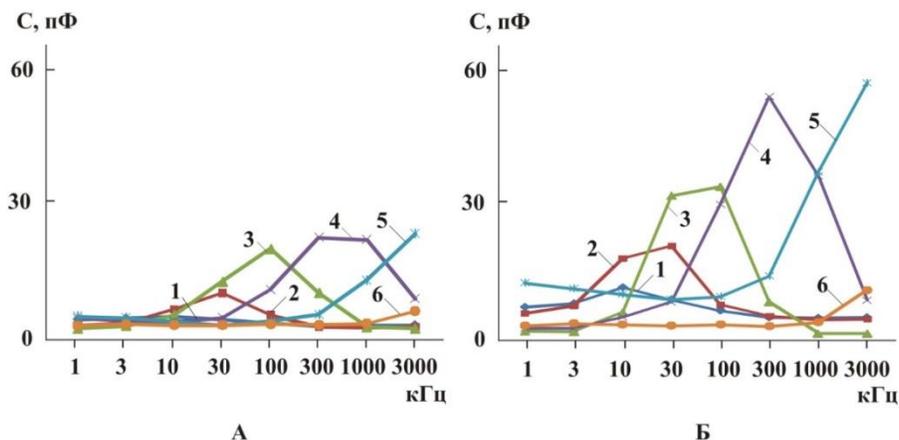


Рис. 4. Относительное изменение электрической емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl: 1 – $1 \cdot 10^{-6}$ М раствор по сравнению с дистиллированной водой; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-6}$ М раствором; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-5}$ М раствором; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором; 6 – $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором; А – расстояние между пластинами конденсатора 1 см; Б – расстояние между пластинами конденсатора 10 см

С учетом малой плотности токов на электродах (менее 80 нА/см^2) отмеченная выше динамика емкости дистиллированной воды может быть обусловлена известными данными о том, что в ней диполи воды связаны в надмолекулярных структурах (ассоциатах, кластерах), имеющих значительные размеры и достаточно выраженные различия на своих внешних границах [10–12]. В этих условиях при низких частотах тока (1–30) кГц основная часть диполей ориентируется относительно силовых линий электрического поля, что соответствует большим значениям емкости. С возрастанием частоты реактивного тока диполи воды ориентируются относительно силовых линий магнитного поля, что соответствует меньшим значениям емкости.

танием частоты до (100–3000) кГц поворот диполей воды, находящихся в кластерах, ввиду большого трения (по сравнению с не связанными между собой молекулами воды) затрудняется, и емкость воды многократно падает с увеличением частоты реактивного тока. Более выраженные изменения электрической емкости при большем расстоянии между электродами (100 мм), вероятно, обусловлены меньшей напряженностью электрического поля и, соответственно, меньшим числом диполей, которые ориентируются при воздействии электрического поля.

В последние годы появились работы, в которых показано, что слой воды толщиной около 300 мкм, который находится вблизи твердой поверхности (вода пограничного слоя), отличается по своим свойствам от остальной («объемной») воды [2, 3, 17, 18]. Для оценки этого количественного влияния твердой поверхности была использована вторая измерительная ячейка.

В опытах с $1,5 \cdot 10^{-1}$ М раствором хлорида натрия (физиологический раствор) при увеличении высоты слоя раствора от 20 000 до 100 000 мкм значения электрической емкости на каждой частоте изменялись незначительно (рис. 5). С повышением частоты реактивного тока от 1 до 10 000 кГц электрическая емкость при высоте 100 000 мкм снижалась, но лишь на 6% ($P < 0,001$). При уменьшении высоты слоя от 100 000 до 10 мкм снижение его электрической емкости было более выражено при уменьшении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм (см. рис. 4). При этом электрическая емкость $1,5 \cdot 10^{-1}$ М раствора хлорида натрия при частотах 1, 100 и 10 000 кГц уменьшалась на 26, 35 и 74% соответственно ($P < 0,001$). Добротность же колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц при снижении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм уменьшалась на 77, 86 и 82% соответственно ($P < 0,001$).

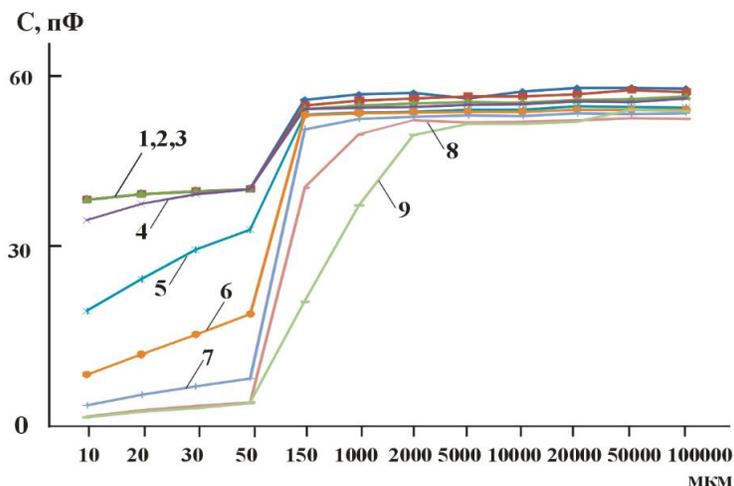


Рис. 5. Зависимость электрической емкости (C , пФ) раствора NaCl с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-1}$ М от высоты слоя водного раствора соли при различных частотах реактивного тока: 1 – 1 кГц; 2 – 3 кГц; 3 – 10 кГц; 4 – 30 кГц; 5 – 100 кГц; 6 – 300 кГц; 7 – 1 000 кГц; 8 – 3 000 кГц; 9 – 10 000 кГц

Для оценки влияния поверхности на структуру растворов был использован коэффициент K_{S2} [7]. Оказалось, что при уменьшении высоты слоя физиологического раствора ($1,5 \cdot 10^{-1}$ М раствор хлорида натрия) от 100 000 до 10 мкм величина коэффициента K_{S2} увеличивается от 1,11 до 10,5. При этом при снижении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм величина коэффициента K_{S2} увеличивается от 1,38 до 6,82 (почти в 5 раз).

Таким образом, при повышении концентрации раствора хлорида натрия наблюдаются разрушение надмолекулярных образований (ассоциатов) дистиллированной воды [4, 14], появление гидратных образований, что в проведенном исследовании проявляется в повышении подвижности диполей, а в пристеночном слое формируется другая структура, которая сопровождается снижением подвижности диполей воды, которое было более выражено при резонансном режиме измерения. При этом более выраженные изменения электрических параметров наблюдаются на расстоянии от твердой (в данном исследовании стеклянной) поверхности менее 10 000 мкм для дистиллированной воды и менее 75 мкм для водных растворов NaCl.

С учетом приведенных выше данных для исследований с дистиллированной водой и водосодержащими системами целесообразно использовать измерительные ячейки, в которых пластины конденсатора находятся находящиеся на расстоянии от 5 до 10 см друг от друга и удалении от стенок резервуара более чем на 1 см. Ниже приведены результаты исследований с использованием такой (третьей) ячейки.

Полученные результаты были подобны данным с использованием первой ячейки и расстоянием между пластинами конденсатора 100 мм. Так, с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц емкость дистиллированной воды монотонно и многократно (до 37% от исходного уровня, $P < 0,001$) снижается (рис. 6, А).

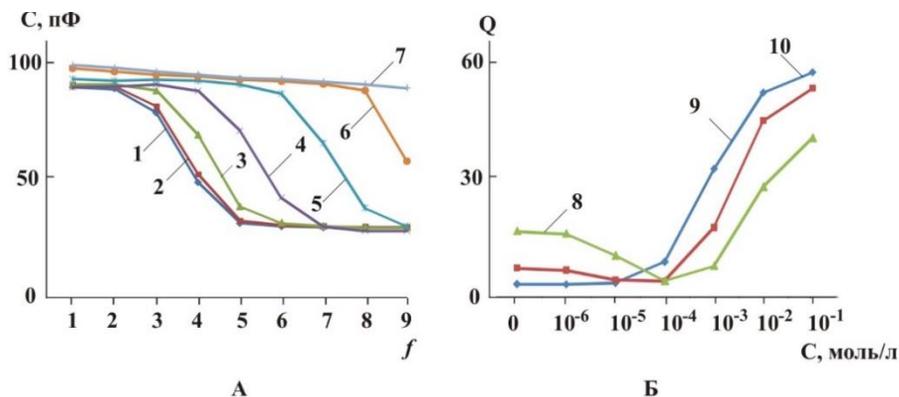


Рис. 6. Изменение электрической емкости (А) и добротности колебательного контура (Б) дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl:

1 – дистиллированная вода; 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М соответственно; 8, 9 и 10 – добротность колебательного контура при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц соответственно

При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается. При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах.

Добротность колебательного контура на резонансной частоте 30 кГц при повышении концентрации водного раствора NaCl более $1 \cdot 10^{-4}$ М повышается и при концентрации раствора $1 \cdot 10^{-1}$ М по сравнению с дистиллированной водой возрастает в 17 раз. Добротность колебательного контура на резонансных частотах 100 и 300 кГц при возрастании концентрации хлорида натрия до $1 \cdot 10^{-4}$ М уменьшается, а затем при концентрации раствора $1 \cdot 10^{-1}$ М по сравнению с дистиллированной водой возрастает в 7 и 2,4 раза.

Снижение добротности колебательного контура при повышении концентрации водных растворов до 10^{-4} М (рис. 6, Б) могло быть обусловлено «конкуренцией» кластеров воды и гидратных образований ионов за молекулы воды, в том числе не связанные между собой, что приводит к уменьшению размеров кластеров, увеличению количества молекул воды, находящихся в гидратных образованиях. Эти изменения могут приводить к флуктуации неоднородности структуры растворов и снижению подвижности диполей воды в резонансном режиме.

Приведенные выше результаты позволяют заключить, что оценка изменений свойств воды с использованием изменений добротности колебательного контура является более чувствительным методом по сравнению с использованием динамики электрической емкости воды и водных систем.

Известно, что в организмах значительное количество воды находится в связанном состоянии вблизи биомембран [8, 10, 19]. С учетом этого для исследований различных воздействий на воду и водосодержащие системы целесообразно использовать измерительные ячейки, в которых имеется влияние пристеночного («примембранного») слоя. Поскольку влияние твердой поверхности, как было показано выше, проявляется при расстоянии до твердой поверхности менее 10 000 мкм, то использование, например, стандартных пробирок с внутренним диаметром менее 20 мм позволяет проводить исследования воды и водосодержащих систем с одновременным влиянием на их свойства материала поверхности пристеночного слоя.

Ниже приведены результаты исследований с использованием такой (четвертой) ячейки на основе пробирки (рис. 7).

С увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц электрическая емкость дистиллированной воды монотонно, многократно и более выражено, чем при использовании первой и третьей измерительных ячеек, снижается до 6% от исходного уровня. Следует отметить, что уже при частоте 3 кГц электрическая емкость достоверно уменьшается по сравнению таковой при частоте 1 кГц до 42% ($P < 0,001$). При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается.

При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 7, Б).

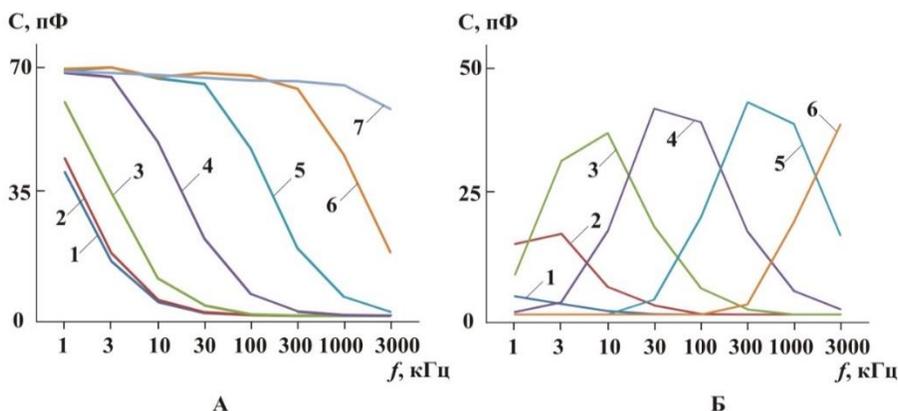


Рис. 7. Изменение емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl (А): 1 – дистиллированная вода; 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М соответственно.

Относительное изменение электрической емкости при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl (Б):

1 – $1 \cdot 10^{-6}$ М раствор по сравнению с дистиллированной водой; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-6}$ М раствором; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-5}$ М раствором; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором; 6 – $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором

С использованием этой ячейки проведено изучение влияния омагничивания дистиллированной воды на ее проводимость, электрическую емкость и добротность колебательного контура [20]. Оказалось, что после омагничивания дистиллированной воды с использованием вращения жидкости в магнитном поле при частотах тока от 1 до 30 кГц ее проводимость снижается (рис. 8, А) по отношению к исходной воде (на 8–11%, $P < 0,001$). Величина электрической емкости дистиллированной воды после магнитной обработки при частотах реактивного тока 1–30 кГц также снижалась на 5–8% ($P < 0,001$). Однако величина добротности колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц возрастала (рис. 8, Б) на 11, 13 и 10% соответственно ($P < 0,001$ во всех случаях).

Полученные результаты уменьшения электрической проводимости дистиллированной воды после магнитной обработки жидкости согласуются с данными работ [21, 22]. Изменения проводимости и электрической емкости дистиллированной воды после ее активации магнитным полем свидетельствуют об изменении ее структуры. Это подтверждается также возрастанием рН от $5,27 \pm 0,02$ до $5,43 \pm 0,02$ ($P < 0,001$). Вероятно, при активации в дистиллированной воде происходят такие изменения структуры, при которых уменьшается подвижность диполей воды на частотах зондирующего реактивного тока 1–30 кГц. Однако возрастание добротности колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц свидетельствует о том, что после магнитной обработки подвижность диполей дистиллированной воды в резонансном режиме на этих частотах возрастает.

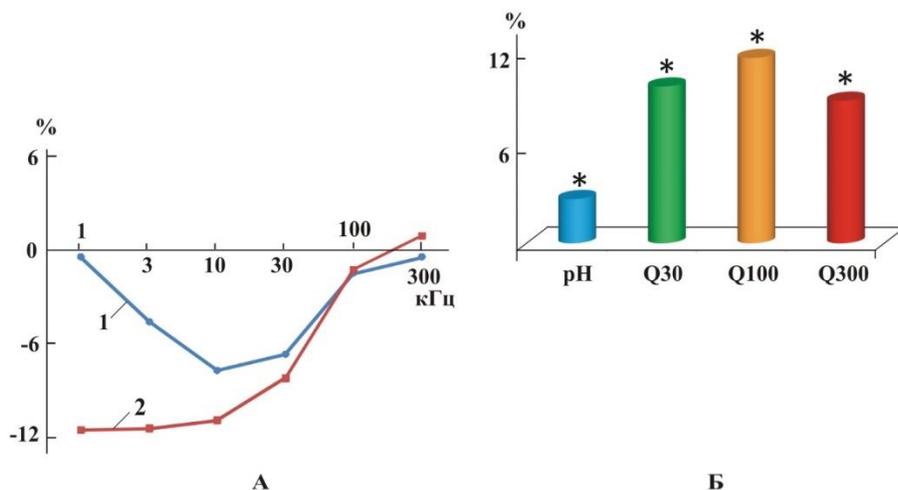


Рис. 8. Относительные изменения (в %) после магнитной обработки дистиллированной воды ее электрической емкости (1) и проводимости (2) при различных частотах реактивного тока (А); относительные изменения (в %) от добротности колебательного контура при различных резонансных частотах и рН (Б)

Далее интересно было сопоставить изменения параметров водных систем, полученные при повышении концентрации растворов и омагничивании, с изменениями, происходящими в воде и водных растворах при их нагревании и охлаждении.

Зависимость структуры и других параметров воды от температуры изучалась в ряде исследований [14, 23]. Было установлено, что минимум удельной теплоемкости наблюдается при температуре 35–37°C. График зависимости теплоемкости воды от температуры по данным [24] с большим разрешением (при изменении температуры с интервалом на 1°) приведен на рис. 9, А. Видно, что значения теплоемкости в области температур от 30 до 38°C не изменяются, что, вероятно, свидетельствует об отсутствии в этом диапазоне температур значительных структурных перестроек в воде. По мнению [23], диапазон температуры теплокровных животных 36–42°C обусловлен минимумом теплоемкости и сжимаемости воды при этих температурах. Интересно отметить, что в диапазоне температур 35–40°C наблюдается также локальный максимум (рис. 9, Б) энтропии активации [25], что может свидетельствовать о локальном повышении при этих температурах лабильности процессов, степени свободы химических и биохимических реакций и их относительной независимости от внешней температуры.

Результаты исследований с нагреванием и охлаждением жидкостей приведены на рис. 10, А.

В первом случае дистиллированную воду в пробирке охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Во втором случае дистиллированную воду и растворы NaCl в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ М охлаждали в измерительной ячейке емкостью 500 мл при комнатной темпера-

туре в потоке воздуха от вентилятора, а затем рассчитывали среднюю арифметическую величину значений этих кривых. В третьем случае рассчитывали средние арифметические значения кривых, полученных при охлаждении и нагревания дистиллированной воды в сосуде емкостью 100 мл. Оказалось, что кривые относительных изменений температуры $T_i(\%)$ на 1°C , полученные в различных условиях проведения опытов, имели максимумы при температурах 39 и 42°C , а значения кривых, полученные в первом и втором случаях, коррелировали между собой ($r = 0,988$; $P < 0,01$).

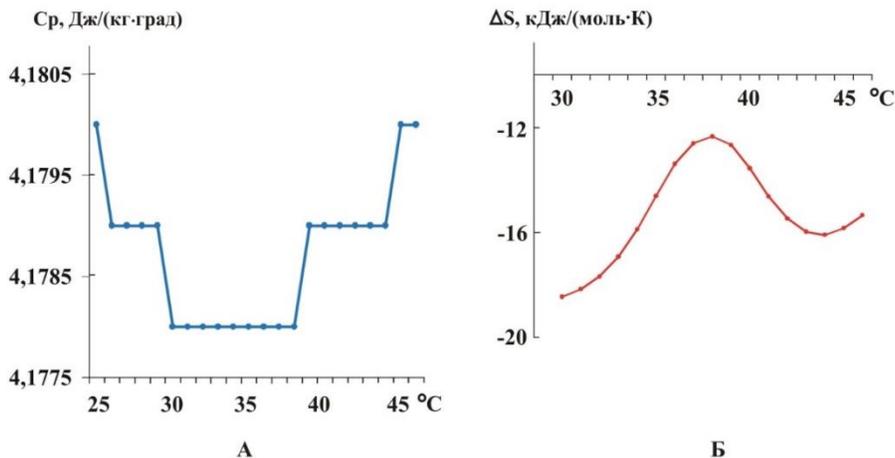


Рис. 9. График зависимости теплоемкости воды от температуры (А); график зависимости энтропии активации от температуры (Б)

Далее целесообразно было оценить возможные процессы, происходящие в изучаемых жидкостях при изменении температуры. В работе [14] показано, что при повышении температуры дистиллированной воды и растворов солей от 20 до 40°C в них происходит разрушение кластеров с размерами от 2 до 40 мкм, т.е. для этого необходима энергия. С учетом этого можно предположить, что наличие в данном исследовании локальных максимумов на кривых относительного времени снижения (или повышения) температуры является проявлением процесса образования (или разрушения) кластеров с выделением (поглощением) тепловой энергии, что и сопровождается замедлением изменения температуры. Наблюдаемые же на кривых относительного времени изменения температуры локальные максимумы являются отражением зависимых от температуры процессов структурообразования в воде и водных растворах.

Таким образом, наличие локальных максимумов на кривых относительного времени снижения или повышения температуры дистиллированной воды свидетельствует о замедлении в этих точках изменения температуры, что может быть связано со структурными перестройками в воде, сопровождающимися выделением или поглощением теплоты соответственно. Это заключение подтверждается данными, полученными при измерении

электрической емкости воды при ее остывании. Оказалось, что при изменении температуры дистиллированной воды от 30 до 40°C с использованием третьей измерительной ячейки электрическая емкость на частоте 10 кГц увеличивалась на 6,9%, а при изменении температуры от 40 до 50°C электрическая емкость возрастала лишь на 4,9%, что соответствует данным литературы о разрушении кластеров при повышении температуры и уменьшении их вклада в повышение подвижности диполей воды.

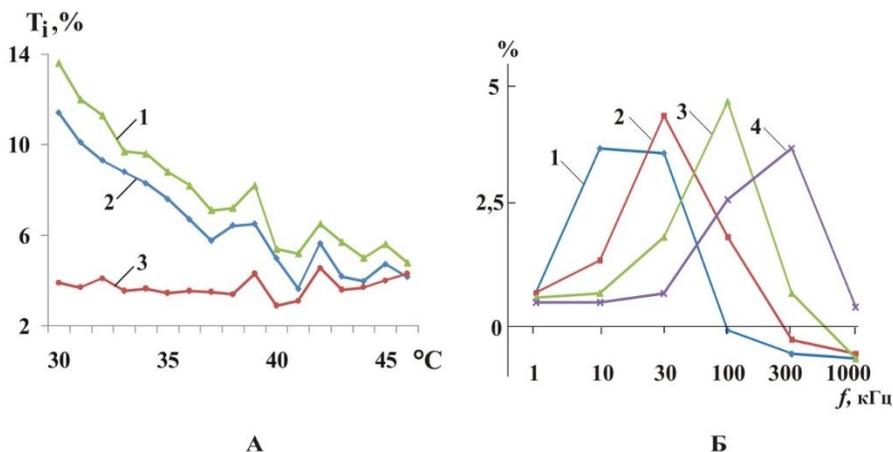


Рис. 10. Динамика относительных изменений температуры $T_i(\%)$ на 1°C при охлаждении жидкостей (А):

1 – дистиллированная вода в пробирке, остывание на воздухе при комнатной температуре; 2 – кривая средних арифметических значений кривых остывания дистиллированной воды, растворов хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ М (жидкости находятся в измерительной ячейке емкостью 500 мл и остывают при комнатной температуре в потоке воздуха от вентилятора); 3 – кривая средних арифметических значений кривых охлаждения и нагревания воды в сосуде емкостью 100 мл.

Относительные изменения электрической емкости на различных частотах при изменении температуры от 30 до 35°C (Б):

1 – дистиллированная вода; 2, 3, 4 – $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М растворы хлорида натрия

Интересны также результаты, полученные в опытах с измерением электрической емкости при изменении температуры от 30 до 35°C и при различных частотах реактивного тока. Оказалось, что электрическая емкость дистиллированной воды максимально увеличивалась на частоте 10 кГц, а $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов хлорида натрия – на частотах 30, 100 и 300 кГц соответственно (рис. 10, Б). На надмолекулярную структуру дистиллированной воды в этом случае воздействовало только повышение температуры, которое, по данным ряда авторов [11, 14], приводит к частичному разрушению ассоциатов воды – кластеров. Это, очевидно, и приводит к возрастанию подвижности диполей воды, которая увеличивается в основном на относительно низкой частоте (20 кГц).

На надмолекулярную структуру же растворов хлорида натрия воздействовали два фактора – повышение температуры и формирование гидрат-

ных образований пропорционально концентрации растворов. Это, очевидно, и привело к разрушению кластерной структуры воды, зависящей от концентрации растворов [4, 14], что проявлялось в повышении подвижности диполей и, соответственно, частоты реактивного тока, на которой происходит максимальное относительное возрастание электрической емкости растворов.

В заключение следует отметить, что в ряде исследований при различных воздействиях на воду наблюдали улучшение свойств цементного камня, бетона [26], повышение урожайности растений и улучшение их состава [27]. При приеме обработанной магнитным полем минеральной воды и при одновременном воздействии на организм магнитного поля и лечебной грязи улучшаются восстановительные процессы в организме [6]. В целом сфера применения модифицированной структуры воды и водосодержащих систем для создания новых технологий в разных областях постоянно расширяется. С учетом результатов, полученных в настоящей работе и в проведенных ранее исследованиях [6, 7, 15–18], сформулированы приведенные ниже выводы.

Выводы

1. Метод диэлектromетрии, резонансный метод и метод термометрии могут быть использованы для оценки изменений структурной организации воды и водных растворов при различных воздействиях.

2. В диапазоне изменения температур от 29 до 46°C градусов наблюдаются немонотонные изменения структурно-энергетического состояния воды и водосодержащих систем, их надмолекулярной структуры, которые более выражены при температурах 39 и 42°C.

3. Вблизи твердой поверхности происходит структурирование воды и водных растворов, которое максимально выражено при уменьшении расстояния до поверхности от 10 000 до 10 мкм для дистиллированной воды и от 75 до 10 мкм для $1 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-1}$ М водных растворов хлорида натрия. При этом коэффициент K_{S2} , позволяющий оценивать структуру воды и водосодержащих систем, многократно повышается.

4. Определенные воздействия, например повышение температуры, изменение концентрации растворенных веществ, снижают уровень надмолекулярной организации воды и водосодержащих систем, а воздействие магнитного поля и ориентирующего действия поверхности твердого тела – повышают.

5. Технологии с использованием воздействий на надмолекулярную организацию воды и водосодержащих систем внедрены в различных областях жизнедеятельности.

6. Дальнейшие исследования влияния различных факторов на надмолекулярную упорядоченность молекул воды, водосодержащих систем являются актуальными в различных областях науки и техники, включая биологию и медицину.

Литература

1. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 2. С. 125–135.
2. Постнов С.Е., Подчерняева Р.Я., Мезенцева М.В. и др. Необычные свойства воды пограничного слоя // Вестник Российской академии естественных наук. 2009. № 3. С. 12–15.
3. Постнов С.Е., Мезенцева М.В., Подчерняева Р.Я. и др. Новые подходы в биомедицинской технологии на основе воды пограничного слоя // Биомедицинская радиоэлектроника. 2009. Т. 1. С. 3–15.
4. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 27 с.
5. Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. Вода как гетерогенная структура // Исследовано в России : электронный журнал. 2006. С. 843–854. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
6. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Иванова Т.Г., Горленко Н.П., Антошкин Л.В. Роль изменения структуры воды и водосодержащих систем в механизме комплексного воздействия магнитного поля и природных лечебных факторов (обзор) // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2018. Т. 95, № 2. С. 43–50. DOI: 10.17116/kurort201895243-50.
7. Сидоренко Г.Н., Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Антошкин Л.В. Оценка структуры питьевых и минеральных вод с использованием метода диэлектрметрии // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2018. № 9. С. 48–52.
8. Улащик В.С. Элементы молекулярной физиотерапии. Минск : Беларуская навука, 2014. 257 с.
9. Горленко Н.П., Лаптев Б.И., Саркисов Ю.С., Сидоренко Г.Н., Кульченко А.К. Влияние электромагнитных полей на свойства жидкости затворения цементных систем // Перспективные материалы в строительстве и технике : материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых, 15–17 октября 2014 г. Томск, 2014. С. 137–145.
10. Фаращук Н.Ф. Вода – структурная основа адаптации. М. ; Смоленск, 2004. 172 с.
11. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В. и др. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 1. С. 3–17.
12. Ho M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera: a Review // Water. 2013. Т. 6. С. 1–12.
13. Michaelides A., Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces // Nature Materials. 2007. Т. 6. С. 597–601.
14. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 2. С. 150–158.
15. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Кульченко А.К., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды и водных растворов хлорида натрия с использованием диэлектрметрии и резонансного метода // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 2. С. 235–244.
16. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды и водных растворов при внешних воздействиях // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. С. 88–97.
17. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка изменений структуры водных растворов в пристеночном слое с использованием диэлектрметрии и резонансного методов // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2015. № 4. С. 10–15.
18. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка изменений структуры водных растворов в пристеночных слоях с использованием диэлектрметрии и резонансного методов // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. С. 2–9. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/>

19. Рахманин Ю.А.; Кондратов В.К. Вода – космическое явление. М. : РАЕН, РАМН, 2002. 427 с.
20. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Электрические свойства воды при внешних воздействиях // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2014. № 9. С. 20–27.
21. Санкин Г.Н., Тесленко В.С. Инерционность изменения электропроводности воды в слабых магнитных полях // Журнал технической физики. 2000. Т. 76, вып. 3. С. 64–65.
22. Акопян С.Н., Айрапетян С.Н. Исследование удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний // Биофизика. 2005. Т. 50, вып. 2. С. 265–270.
23. Тринчер К.С. О воде и теплководности // SANUM-Post. 1991. № 15. С. 21–26.
24. TehTab.ru. URL: <http://tehtab.ru/Guide/GuideMedias/GuideWater/GuideWater1bar0to100deg/>
25. Кочеткова Т.Д. Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2003. 20 с.
26. Сафронов В.Н., Кугаевская С.А. Оптимизация свойств цементных композитов при различных технологических приемах подготовки цикловой магнитной активации воды затворения // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. № 1. С. 85–99.
27. Пасько О.А. Влияние предпосевной стимуляции семян огурца на урожайность // Аграрная наука. 2011. № 8. С. 20–22.

Информация об авторах:

Сидоренко Галина Николаевна, кандидат биологических наук, директор Nove tehnologije d.o.o. (Любляна, Словения). E-mail: bornovo@gmail.com

Лаптев Борис Иннокентьевич, доктор биологических наук, профессор, заместитель директора Nove tehnologije d.o.o. (Любляна, Словения). E-mail: bornovo@gmail.com

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Кочеткова Татьяна Дмитриевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tdk_tomsk@mail2000.ru

Антошкин Леонид Владимирович, старший научный сотрудник Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (Томск, Россия). E-mail: lant@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 17, 51–68. DOI: 10.17223/24135542/17/4

G.N. Sidorenko¹, B.I. Laptev¹, N.P. Gorlenko², T.D. Kochetkova³, L.V. Antoshkin⁴

¹ *Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia)*

² *Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

³ *National research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

⁴ *Institut of atmospheric optics named after V.E. Zuev SB RAS (Tomsk, Russia)*

Variability of properties of water and water-containing systems under various external influences

Water and water-containing systems are very sensitive to external influences of various nature. It is known that processing such objects even with low-energy fields can significantly change their physical and chemical properties. Research in this

direction will allow, at least, to optimize various technological processes using water-containing systems. Experimental data on the electrical properties of water and water-salt solutions of various concentrations of sodium chloride were obtained using dielectrometry, thermometry, and the resonance method. It is shown that when external thermal and magnetic influences, varying the concentration of an aqueous solution of sodium chloride, changing the frequency of the reactive current, and the orienting influence of the solid surface, non-monotonous changes are observed in the structural and energy state of water and water-containing objects. The observed effects are caused by supramolecular rearrangement of a complex system.

Keywords: water, water-containing objects, dielectrometry, thermometry, q-factor of the oscillatory circuit, supramolecular structures, associate, hydration.

References

1. Smirnov, A.N.; Syroeshkin, A.V. Supranadmolekulyarnye komplekсы vody. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*. 2004, T. 48, 2, 125–135.
2. Postnov, S.E.; Podchernyaeva, R.Ya.; Mezenceva, M.V. i dr. Neobychnye svojstva vody pograničnogo sloya. *Vestnik rossijskoj akademii estestvennyh nauk*. 2009, 3, 12–15.
3. Postnov, S.E.; Mezenceva, M.V.; Podchernyaeva, R.Ya i dr. Novye podhody v biomedicinskoj tekhnologii na osnove vody pograničnogo sloya. *Biomedicinskaya radioelektronika*. 2009, T. 1, 3–15.
4. Uspenskaya, E.V. Izučenie struktury vody na supramolekulyarnom urovne dlya razrabotki novyh metodov standartizacii i kontrolya kachestva mineral'nyh vod i zhidkih lekarstvennyh form: avtoref. dis. kand. him. nauk; Moscow, 2007; 27 c.
5. Syroeshkin, A.V.; Smirnov, A.N.; Goncharuk, V.V. i dr. Voda kak geterogennaya struktura. *Issledovano v Rossii*. 2006, 843–854. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
6. Levickij, E.F.; Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Ivanova, T.G.; Gorlenko, N.P.; Antoshkin, L.V. Rol' izmeneniya struktury vody i vodosoderzhashchih sistem v mekhanizme kompleksnogo vozdejstviya magnitnogo polya i prirodnyh lečebnyh faktorov (obzor). *Voprosy kurortologii, fizioterapii i lečebnoj fizicheskoj kul'tury*. 2018, T. 95, 2, 43–50. DOI: 10.17116/kurort201895243-50.
7. Sidorenko, G.N.; Laptev, B.I.; Gorlenko, N.P.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury pit'evyh i mineral'nyh vod s ispol'zovaniem metoda dielektrometrii. *Vodoočistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2018, 9, 48–52.
8. Ulašchik, V.S. *Elementy molekulyarnoj fizioterapii*; Belaruskaya navuka: Minsk, 2014; 257 s.
9. Gorlenko, N.P.; Laptev, B.I.; Sarkisov, Yu.S.; Sidorenko, G.N.; Kul'chenko, A.K. Vliyanie elektromagnitnyh polej na svojstva zhidkosti zatvoreniya cementnyh sistem. *Perspektivnye materialy v stroitel'stve i tekhnike: materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii molodyh učennyh 15–17 oktyabrya 2014 goda Tomsk, Rossiya, 2014, 137–145.*
10. Farashchuk, N. F. *Voda – strukturnaya osnova adaptacii*; Moskva; Smolensk, 2004; 172 s.
11. Goncharuk, V.V.; Smirnov, V.N.; Syroeshkin, A.V. i dr. Klasteri i gigantskie geterofaznye klasteri vody. *Himiya i tekhnologiya vody*. 2007, T. 29, 1, 3–17.
12. Ho, M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera – A Review. *Water*. 2013, T. 6, 1–12.
13. Michaelides, A.; Morgenstern, K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Materials*. 2007, T. 6, 597–601.
14. Goncharuk, V.V.; Orekhova, E.A.; Malyarenko, V.V. Vliyanie temperatury na klasteri vody. *Himiya i tekhnologiya vody*. 2008, T. 30, 2, 150–158.
15. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Kul'chenko, A.K.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury vody i vodnyh rastvorov hlorida natriya s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metoda. *Vestnik Tomsk State University of Architecture and Building*. 2013, 2, 235–244.

16. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury vody i vodnyh rastvorov pri vneshnih vozdeystviyah. *Vestnik novykh medicinskih tekhnologij*. 2015, 2, 88–97.
17. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka izmenenij struktury vodnyh rastvorov v pristenochnom sloe s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metodov. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2015, 4, 10–15.
18. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka izmenenij struktury vodnyh rastvorov v pristenochnyh sloyah s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metodov. *Vestnik novykh medicinskih tekhnologij*. 2015, 2, 2–9. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/>
19. Rahmanin, Yu.A.; Kondratov, V.K. *Voda – kosmicheskoe yavlenie*; RAEN, RAMN: Moscow, 2002; 427 s.
20. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V.; Kul'chenko, A.K. Elektricheskie svojstva vody pri vneshnih vozdeystviyah. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2014, 9, 20–27.
21. Sankin, G.N.; Teslenko, V.S. Inercionnost' izmeneniya elektroprovodnosti vody v labyh magnitnyh polyah. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2000, Vol. 76, Iss. 3, 64–65.
22. Akopyan, S.N.; Ajrapetyan, S.N. Issledovanie udel'noj elektroprovodnosti vody pri vozdeystvii postoyannogo magnitnogo polya, elektromagnitnogo polya i nizkochastotnyh mekhanicheskikh kolebanij. *Biofizika*. 2005, Vol. 50, Iss. 2, 265–270.
23. Trincher, K.S. O vode i teplokrovnosti. *SANUM-Post*. 1991, 15, 21–26.
24. TehTab.ru. <http://tehtab.ru/Guide/GuideMedias/GuideWater/Guide Water 1bar0to100deg/>
25. Kochetkova, T.D. Temperaturnye zavisimosti spektrov dielektricheskoy pronicaemosti vody i vodnyh rastvorov spirtov v oblasti relaksacii: avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk; Tomsk, 2003.
26. Safronov, V.N.; Kugaevskaya, S.A. Optimizaciya svojstv cementnyh kompozitov pri razlichnyh tekhnologicheskikh priemah podgotovki ciklovoj magnitnoj aktivacii vody zatvoreniya. *Vestnik Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014, 1, 85–99.
27. Pas'ko, O.A. Vliyanie predpovednoy stimulyacii semyan ogurca na urozhajnost'. *Agrarnaya nauka*. 2011, 8, 20–22.

Information about the authors:

Sidorenko Galina, PhD, assistant professor, Deputy Director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Laptev Boris, PhD, Professor, Director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Gorlenko Nikolay, PhD, Professor, Department of physics, chemistry and theoretical mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Kochetkova Tatyana, PhD, assistant professor, Department of Radioelectronics, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tdk_tomsk@mail2000.ru

Antoshkin Leonid, PhD, assistant professor, at the V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: lant@iao.ru

УДК 577.1

DOI: 10.17223/24135542/17/5

Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

Развитие представлений о структуре таблицы химических элементов Д.И. Менделеева

Со дня открытия первого химического элемента в таблице Д.И. Менделеева – водорода – прошло 200 лет. Сегодня, через 150 лет после открытия периодического закона, их известно уже 118. В настоящее время наибольшее распространение получили два варианта размещения элементов в порядке возрастания заряда ядра атомов: короткий и длиннопериодный способы изображения Периодической системы, которые, выражаясь современным языком, можно назвать 2D-изображениями. В работе расширены представления о структуре таблицы Д.И. Менделеева. Показано, что каждый период включает по два ряда элементов. В этой связи вносится нулевой ряд в первом периоде, в котором предлагается разместить электрон, протон и нейтрон. В свою очередь, каждая пара периодов образует слой, которому соответствует введенное обобщенное квантовое число m .

Ключевые слова: *Периодическая система Д.И. Менделеева, периодичность, химические элементы, квантовая механика, электронная формула, натуральный ряд чисел, квантовые числа, электрон, протон, нейтрон.*

Анализ структуры современной таблицы Д.И. Менделеева показывает, что все известные химические элементы x классифицируются по семействам в следующей последовательности: s -элементы, nd^1 -элементы, эноиды (лантаноиды, актиноиды и их аналоги) [1], nd^{2-10} -элементы и p^{1-6} -емейство. Каждый ряд начинается щелочным металлом и заканчивается инертным газом.

Нетрудно заметить, что число элементов в периодах отвечает известной формуле $N = 2n^2$, где n – целые числа натурального ряда, отождествляемого с главным квантовым числом. Согласно этой формуле естественно возникает последовательность чисел 2, 8, 18, 32, 50, 72, 98, 128, 162 и т.д. Но реальное распределение отвечает последовательности 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32 и т.д., т.е. каждому числу соответствует два ряда элементов. Это обстоятельство обнаруживает некоторое противоречие с действующей таблицей химических элементов. Действительно, при $n = 3$, $N = 18$, а не 8. Более того, по нашему глубокому убеждению, и первый период должен состоять из двух рядов. При этом так называемый нулевой ряд не содержит ни одного химического элемента, но в нем должно быть отведено место электрону, протону и нейтрону, причем электрон должен быть размещен в первой группе, протон – в седьмой, а нейтрон – в группе инертных газов.

Таким образом, можно заключить, что нумерация рядов соответствует значениям орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, а нумерация периодов – значениям главного квантового числа $n = 1, 2, 3, \dots$. Учитывая парное распределение элементов, предлагаем ввести обобщенное главное квантовое число m (мегачисло), которому соответствует число элементов в рядах: $N = 2m^2$. Парные ряды образуют слои.

Интересно заметить, что разность между числами элементов ΔN_{n+1} равна удвоенному значению суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + 1)$, т. е. $\Delta N = 2(n + 1)$, согласно чему возникает последовательность 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30..., что прямо указывает на связь с первым правилом Клечковского, а разность разности $\Delta(\Delta N)$ для всей таблицы элементов является константой и равна 4. Физический смысл числа 4 пока до конца не ясен. Сумма $2(n + 1)$, как видно, соответствует максимальному числу электронов на подуровне с возрастанием значений числа l – орбитального квантового числа.

Анализ выявленных закономерностей позволяет выдвинуть гипотезу: в основе периодичности свойств химических элементов лежит неизбежно возникающая периодичность свойств целых чисел натурального ряда. Воистину «миром правят числа!» [3].

Таблица 1

Обозначенная современная таблица химических элементов Д.И. Менделеева

Обобщенное главное квантовое число m (слои)	Главное квантовое число n (периоды)	Орбитальное квантовое число l (ряды)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Число элементов N	Разность $N_{m+1} - N_m$ $2\Delta N$
			е							р	п			
1		0	е							р	п		2	2
	1	1	1								2			
2	2	2	3	4	5	6	7	8	9	10			8	6
	3	3	11	12	13	14	15	16	17	18				
3	4	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	18	10
		5	29	30	31	32	33	34	35	36				
	7	47	48	49	50	51	52	53	54					
4	6	8	55	56	57–71	72	73	74	75	76	77	78	32	14
		9	79	80	81	82	83	84	85	86				
	7	10	87	88	89–103	104	105	106	107	108	109	110		
		11	111	112	113	114	115	116	117	118				

В настоящее время, исходя из гипотезы неизбежности законов квантовой механики (принципа Паули, правил Гунда и Клечковского) [2], можно представить всю известную таблицу Д.И. Менделеева, а также ее гипотетическое продолжение [1, 2] в виде 1D-изображения: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6,$

Развитие представлений о структуре таблицы химических элементов

$5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 5d^1, \text{La } 5d^{2-10}, 6p^6, 7s^2, 6d^1, 5f^{14}, 6d^{2-10}, 7p^6, (z = 118), 8s^2, 7d^1, 5g^{18}, 6j^{14}, 7d^{2-10}, 8p^6, 9s^2, 8d^1, 6g^{18}, 7j^{14}, 8d^{2-10}, 9p^6, 10s^2, 9d^1, 6h^{22}, 7g^{18}, 8j^{14}, 9d^{2-10}, 10p^6, 11s^2, 10d^1, 7h^{22}, 8g^{18}, 9j^{14}, 10d^2, 11p^6, 12s^2, 11d^1, 7i^{26}, 8h^{22}, 9g^{18}, 10j^{14}, 11d^{2-10}, 12p^6, 13s^2, 12d^1, 8i^{26}, 9h^{22}, 10g^{18}, 11j^{14}, 12d^{2-10}, 13p^6, 14s^2, 13d^1, 8k^{30}, 9i^{26}, 10h^{22}, 10g^{18}, 12j^{14}, 13d^{2-10}, 14p^6, 15s^2, 14d^1, 9k^{30}, 10i^{26}, 11h^{22}, 12g^{18}, 13j^{14}, 14d^{2-10}, 15p^6, 16s^2, 15d^1, 10m^{34}, 11k^{30}, 12i^{26}, 13h^{22}, 14g^{18}, 15j^{14}, 15d^{2-10}, 17s^2, 16d^1, 11m^{34}, 12k^{30}, 13i^{26}, 14h^{22}, 15g^{18}, 16j^{14}, 16d^{2-10}, 17p^6$ (всего 1 138 элементов).

Таблица 2

Гипотетическая структура будущей таблицы химических элементов Д.И. Менделеева

Обобщенное главное квантовое число, m (слои)	Главное квантовое число, n (периоды)	Орбитальное квантовое число, l (ряды)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Число элементов, N	Разность $N_{m+1}-N_m$ ΔN
5	8	12	119	120	121–153	154	155	156	157	158	159	160	50	18
		13	161	162	163	164	165	166	167	168				
	9	14	169	170	171–203	204	205	206	207	208	209	210		
		15	211	212	213	214	215	216	217	218				
6	10	16	219	220	221–275	276	277	278	279	280	281	282	72	22
		17	283	284	285	286	287	288	289	290				
	11	18	291	292	293–347	348	349	350	351	352	353	354		
		19	355	356	357	358	359	360	361	362				
7	12	20	363	364	365–445	446	447	448	449	450	451	452	98	26
		21	453	454	455	456	457	458	459	460				
	13	22	461	462	463–543	544	545	546	547	548	549	550		
		23	551	552	553	554	555	556	557	558				
8	14	24	559	560	561–671	672	673	674	675	676	677	678	128	30
		25	679	680	681	682	683	684	685	686				
	15	26	687	688	689–799	800	801	802	803	804	805	806		
		27	807	808	809	810	811	812	813	814				
9	16	28	815	816	817–961	962	963	964	965	966	967	968	162	34
		29	969	970	971	972	973	974	975	976				
	17	30	977	978	979–1 123	1 124	1 125	1 126	1 127	1 128	1 129	1 130		
		31	1 131	1 132	1 133	1 134	1 135	1 136	1 137	1 138				

Формула, безусловно, отражает действительность лишь в первом приближении, но, заменив названия и характеристики всех химических элементов на числа, соответствующие порядковым номерам открытых и гипотетических элементов и расположив их в последовательности по Д.И. Менделееву, можно обнаружить поразительный факт: простые числа обнаруживают периодичность свойств как в горизонтальных, так и в вертикальных рядах, отвечая общей формуле $N = 2m^2$ (табл. 1, 2).

Выводы

Показано, что нумерация рядов соответствует значениям орбитального квантового числа, периодов – главного квантового числа, слоев – обобщенного главного квантового числа.

Разность в количестве элементов в рядах отвечает удвоенной сумме главного и орбитального и квантовых чисел, что указывает на прямую связь с первым правилом Клечковского.

Все лантаноиды, актиноиды и их более тяжелые аналоги располагаются между nd^1 и nd^2 -элементами.

Нижняя граница таблицы Д.И. Менделеева остается неопределенной.

Литература

1. Саркисов Ю.С. Гипотетическая структура будущей таблицы Д.И. Менделеева // Техника и технология силикатов. 2019. № 1. С. 2–6.
2. Саркисов Ю.С. Новые закономерности распределения химических элементов (эноидов) с $z=118$ // Техника и технология силикатов. 2019. № 4. С. 112–114.
3. Герман Ф. Поэзия разума. Saarbruchen : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 552 с.

Информация об авторах:

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 17, 69–73. DOI: 10.17223/24135542/17/5

Yu.S. Sarkisov, N.P. Gorlenko

Tomsk state University of architecture and civil engineering (Tomsk, Russia)

Development of ideas about the structure of the table of chemical elements D.I. Mendeleev

200 years have passed since the discovery of the first chemical element in the table of D.I. Mendeleev – hydrogen. Today, 150 years after the discovery of the periodic law, 118 of them are known. Currently, two variants of placing elements in the order

of increasing charge of the nucleus of atoms are most widely used: the short and long-period methods of depicting the periodic system, which, in modern language, can be called a 2D image. The paper expands the understanding of the structure of the table of D.I. Mendeleev. It is shown that each period includes two rows of elements. In this regard, a zero series is introduced in the first period, in which it is proposed to place an electron, proton and neutron. In turn, each pair of periods forms a layer that corresponds to the introduced generalized quantum number m .

Keywords: *periodic table of D.I. Mendeleev, periodicity, chemical elements, quantum mechanics, electronic formula, natural series of numbers, quantum numbers, electron, proton, neutron.*

References

1. Sarkisov, Yu.S. Gipoteticheskaya struktura budushchej tablicy D.I. Mendeleeva. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2019, 1, 2–6.
2. Sarkisov, Yu.S. Novye zakonomernosti raspredeleniya himicheskikh elementov (enoidov) s $z = 118$. 2019. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2019, 4, 112–114.
3. German F. *Poeziya razuma*; Saarbruchen «LAP LAMBERT» Academic Publisching, 2015; 552 c.

Information about the authors:

Sarkisov Uurii, PhD, Professor, Department of physics, chemistry and theoretical mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Gorlenko Nikolay, PhD, Professor, Department of physics, chemistry and theoretical mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru