

Как видно из таблицы, при температуре около 550 К наблюдается аномальный рост теплоемкости, связанный с полиморфным фазовым переходом в KBF_4 , что подтверждается также результатами высокотемпературного рентгеновского исследования. На основании полученных данных представляется возможным определить величину энтальпии фазового превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,40 \pm 0,11 \text{ ккал/моль.}$$

Следует отметить, что опыты, проведенные последовательно с одной и той же навеской вещества, дали практически полное совпадение значений C_p , что ясно указывает на обратимый характер этого превращения.

Нами проведено также термографическое исследование тетрафторобората калия на установке, конструкция которой приводится в работе [8]. Установка была предварительно откалибрована по энтальпиям плавления и полиморфных превращений ряда металлов и солей. Снятые термограммы (девять) указывают, что при температуре 300—305°C имеет место фазовое превращение тетрафторобората калия. Обработка термограмм позволила получить значение величины энтальпии этого превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,39 \pm 0,18 \text{ ккал/моль.}$$

Полученные нами результаты и по температуре, и по теплоте превращения достаточно хорошо совпадают друг с другом и с данными литературы.

Авторы выражают благодарность Ю. Г. Зонову за помощь в проведении высокотемпературных рентгеновских исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных.— М., 1955.
2. Clark J. M. R., Lynton H.—Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 2579.
3. Brunton G.—Acta Cryst., 1969, v. B25, p. 2165.
4. Caron A. P., Ragle J. L.—Acta Cryst., 1971, v. B27, p. 1102.
5. Dworkin A. S., Bredig M. A.—J. Chem. Eng. Data, 1970, v. 5, p. 505.
6. Простаков М. Е., Ильина В. А., Жуковский В. М.—В сб.: III Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов, 20—22 сентября.— Одесса, 1972, с. 129.
7. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.—В сб.: Термодин. свойства твердых метал. сплавов. Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. совещ. по термодин. метал. сплавов, 6—8 октября.— Минск, 1976, с. 57.
8. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.—В сб.: VI Всесоюз. совещание по термич. анализу, 1—4 ноября.— М., 1976, с. 56.

Поступила в редакцию
26.02.79.

Кафедра физической химии

УДК 541.15

Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

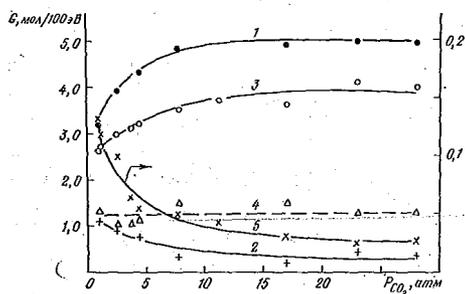
О НАЧАЛЬНОМ ВЫХОДЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ CO_2

В сообщениях [1—2] нами показано, что при радиолизе водно-метанольных растворов CO_2 ($[\text{CO}_2] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) выходы гликолевой и глиоксиловой кислот имеют экстремальный характер, соответствующий экстремальным изменениям структурной упорядоченности растворов. Найдено, что в 3 М растворе CH_3OH выход гликолевой кислоты имеет наибольшее значение ($3,9 \pm 0,3$ мол/100 эВ), выход глиоксиловой кислоты — наименьшее ($0,9 \pm 0,1$ мол/100 эВ). Естественно было пред-

положить, что данные значения не являются максимальными в силу малого содержания углекислого газа в растворах.

В данной работе рассматриваются результаты γ -радиолиза 3 М растворов $\text{СН}_3\text{ОН}$ при давлении СО_2 в газовой фазе в интервале 1—30 атм.

Экспериментальные исследования проводили в специальном устройстве.



Зависимость выходов продуктов радиолиза в 3 М растворе от давления СО_2 в газовой фазе:

1, 2 — выходы гликолевой (1) и глиоксильной (2) кислот ($D=0,2$ Мрад); 3, 4, 5 — выходы гликолевой кислоты (3), этиленгликоля (4) и формальдегида (5) ($D=0,8$ Мрад)

зом путем намораживания. Для равновесного перераспределения СО_2 между жидкой и газовой фазами подготовленное устройство выдерживали до облучения в течение 15—20 ч при комнатной температуре, отмечали давление в газовой фазе и затем все устройство облучали на γ -установке. Чистота исходных компонентов раствора, дозиметрия и облучение описаны в [1]. Содержание гликолевой кислоты, этиленгликоля и формальдегида в облученных растворах определяли фотометрическим, содержание глиоксильной кислоты — полярографическим методом.

Зависимость выходов продуктов радиолиза от давления СО_2 в газовой фазе показана на рисунке. При поглощенной дозе 0,2 Мрад образование гликолевой и глиоксильной кислот происходит практически пропорционально дозе, поэтому кривые 1 и 2 отражают величины выходов, близкие к начальным. Ошибка в определении выходов не превышает 10%. Видно, что с ростом давления СО_2 выход гликолевой кислоты вначале увеличивается довольно быстро, затем, начиная с 15 атм, темпы роста замедляются. Выходы глиоксильной кислоты и формальдегида с увеличением содержания СО_2 в растворе снижаются, а выход этиленгликоля в пределах ошибки, остается практически неизменным.

Согласно работам [3—5], растворение нейтральных газов в воде и ее растворах с неэлектролитами приводит к более прочной стабилизации структуры воды, при этом более высокие давления в газовой фазе усиливают стабилизацию. Этим, вероятно, следует объяснить увеличение выхода гликолевой и падение глиоксильной кислоты с увеличением давления.

В работах [6—7] приводится зависимость $G_R \cdot \text{Cs} = G_R^0 \cdot \text{Cs} - b$, отражающая природу продукта захвата электрона акцептором, когда в системе протекает конкуренция акцептора за электрон с реакцией рекомбинации электрона с материнским ионом. Зависимость представляет собой прямую в координатах $G_R \cdot \text{Cs}$ и Cs . Тангенс угла наклона прямой с абсциссой Cs есть полный выход e_{aq}^- . Полагая, что все e_{aq}^- в 3 М растворе $\text{СН}_3\text{ОН}$ захватываются углекислым газом и идут на образование гликолевой кислоты, т. е. $G_R = G e_{aq}^- = G_{\text{СН}_2\text{ОНСООН}}$, мы построили подобную зависимость

Сосуд из нержавеющей стали со съёмным фланцем снабжен двумя вентилями для вакуумирования и напуска газа. Давление в сосуде регистрировалось по образцовому манометру. Уплотнения сосуда и вентиля выполнены из фторопласта. Для предотвращения контакта жидкости с металлической поверхностью исследуемый раствор помещали в открытую кварцевую ампулу, затем закрытый сосуд с исследуемым раствором подсоединяли с помощью съёмных металлических переходников к вакуумной установке, дважды вакуумировали при температуре жидкого азота и под вакуумом заполняли очищенным углекислым газом

в координатах $G_{\text{CH}_2\text{OHCOOH}} \cdot \text{C}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{CO}_2}$, причем за исходные величины брали результаты выходов гликолевой кислоты, показанные на кривой 1. Оказалось, что выход e_{aq} составляет $5,0 \pm 0,51/100$ эВ. Полученная величина выхода e_{aq} находится в согласии как с предсказаниями диффузионной теории радиолиза воды, так и с данными, полученными Ульрихом и Уолкером [8] методом повторной абсорбционной спектроскопии черенковского излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин И. А., Гергалов В. И., Канащ В. А. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
2. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
3. Шубин В. Н., Долин П. И.—Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 382.
4. Ben-Naim A.—J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3240.
5. Лященко А. К., Борина А. Ф.—Ж. структурной химии, 1971, т. 12, с. 964.
6. Бяков В. М. Механизм радиолиза воды.—Материалы совещания по радиационной химии МГУ имени М. В. Ломоносова, 22—24 мая 1968 г.—М., 1970, с. 5.
7. Бугаенко Л. Т., Бяков В. М., Лебедев Я. С.—Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 327.
8. Ульрих М. М., Уолкер Д. К. Симпозиум по радиационной химии водных систем.—Тез. докл.—М., 1973, с. 4.

Поступила в редакцию
26.01.79.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 581.133+581.132

Н. А. ЛЕМЕЗА

ГЛИКОЛАТОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ СУБКЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР ПРОРОСТКОВ РЖИ И ЯЧМЕНЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ pH СРЕДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКЗОГЕННОГО ГЛИКОЛАТА

На основании того, что активность гликолатоксидазы (ГО; ЕС 1.1.3.1) в этиолированных листьях может быть увеличена путем выдерживания их с гликолевой кислотой в темноте [1], а также данных Калвина с сотр. [2] о том, что гликолевая кислота появляется среди ранних продуктов фотосинтеза, Толберт [1] пришел к заключению, что фотоактивация оксидазы совершается вследствие адаптации листьев к потреблению образующейся в результате фотосинтеза гликолевой кислоты. Однако оказалось, что для получения активного фермента из этиолированных проростков не обязательно их освещать или выдерживать с гликолатом. Достаточно лишь растереть листья с фосфатным буфером, к которому добавлен гликолат [3]. Тем не менее вопрос о насыщающей концентрации субстрата ГО является принципиальным, поскольку известно [4], что для разных объектов она значительно варьирует, особенно у растений C_3 - и C_4 -типа. В частности, одной из вероятных причин неудачных попыток установления присутствия ГО в растениях кукурузы [5] может быть различная концентрация субстрата. Представляется малоубедительным заключение об отсутствии оксидазы при ее определении с 0,1 М гликолата [5]. Как показано [4], эта концентрация во много раз выше оптимальной, в то время как при добавлении в инкубационную смесь 0,003 М гликолата активность фермента у кукурузы всего в 4—5 раз ниже, чем у растений фасоли и ячменя.

В этой связи целью нашего исследования было выяснить влияние pH среды и различных концентраций экзогенного гликолата на активность данного фермента в субклеточных структурах проростков ржи и ячменя.