

只是 Cu-M、N-M 的异核结构单元,当然这与金属离子配位的选择性和稳定性有关。我们相信,经过各国科学家的共同努力,会不断地涌现出结构新颖、功能各异的异双核配合物。

参 考 文 献

- 1 Kahn O. Magnetism of Heteropolymetallic Systems, Struct Bonding (Berlin), 1987, 68: 87~ 167
- 2 缪明明, 廖代正, 王耕霖 设计高自旋态体系的一种新方法——具有非正规自旋态结构的三核配合物, 化学通报, 1995 (2), 28 ~ 35
- 3 Casellato U, Vigato P A. Compartmental Ligands: Routes to Homo- and Hetero-dinuclear Complexes, Coord Chem. Rev., 1979, 25: 199~ 220
- 4 Casellato U, Vigato P A. Transition Metal Complexes With Binucleating Ligands, Coord Chem. Rev., 1977, 23: 31~ 117
- 5 Nelson S M. Developments In the Synthesis and Coordination Chemistry of Macrocyclic Schiff Base Ligands, Pure Appl Chem., 1980, 52: 2461~ 2476
- 6 Lehn J M. Dinuclear Cryptates: Dinuclear Macropolycyclic Inclusion Complexes Concepts-Design-Prospects, ibid., 1980, 52: 2441~ 2460
- 7 Fenton D F, Gayda S E. Compartmental Ligands Part 3 Homo and Hetero-dinuclear Transition Metal Complexes of Acyclic Schiff Base Derived From 1, 3, 5-Triketones J. Chem. Soc Dalton., 1977, 2109~ 2115
- 8 Tom lonovic B, Hough R L et al Molecular Heteronuclear Chelates Mixed Metal Chelates of N, N'-Bis(1-phenyl-1, 3, 5-hexanetriene) ethylenediamine, Preparation and Structure, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 2925~ 2927
- 9 Okawa H, Nishida Y, Tanaka M et al Binuclear Metal Complexes XVI Hetero-Metal Binuclear Complexes of N, N'-Bis(3-Carboxysalicylidene) ethylenediamine, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977, 50: 127~ 137
- 10 Sakamoto M, Takagi M, Ishimori T et al Copper (II)-Lanthanoid (III) Complexes of Binucleating Ligands Derived From 3-Formylsalicylic Acid and Diamines, ibid., 1988, 61: 1613~ 1618
- 11 Sinn E, Harris M. Schiff Base Metal Complexes as Ligands, Coord Chem. Rev., 1969, 4: 391~ 422
- 12 Sun X R, Miao M M et al First Oxalate-Bridged Dinuclear Mn^{II}-V^{VO} Complexes: Synthesis and Magnetic Properties, Polyhedron, 1996, 15: 2977~ 2930
- 13 缪明明, 程 鹏, 廖代正等 具有 S= 9/2 基态的新型 Mn^{II}Cu^{II}Mn^{II}三核配合物的合成和磁性, 科学通报, 1996, 41: 422~ 425
- 14 李延团, 廖代正, 姜宗慧等 含草酰胺桥的新型 Cu(II)-Ln(III)双核配合物的合成和磁性, 化学学报, 1996, 54: 679~ 684
- 15 M, Maruono N, Okawa H. A New Binuclear Ferromagnet, [Ni(en)₂]₃[Fe(CN)₆]₂ · 2H₂O, with a Rare Rope-Ladder Chain Structure, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 11566~ 11567
- 16 Kahn O. Blueprint for Success, Nature, 378: 667~ 668
- 17 Kou H Z, Liao D Z et al A New Ferromagnetic Heterometallic Assembly [Cu(en)₃][Fe(CN)₆]₂ · 3H₂O, Trans Met. Chem., 1996, 21: 349~ 350
- 18 Hotzemann R, Wiegandtk et al Spin Exchange Coupling in A symmetric Heterodinuclear Complexes Containing the μ -Oxo-bis(μ -acetato) dimetal Core, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 1681~ 1696
- 19 Coronado E, Drillon M et al Low-Temperature Investigation of the Ferrimagnetic Chains Mn^{II}(EDTA) · 6H₂O (M^{II}= Co, Ni and Cu(II)): Thermal and Magnetic Properties, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 3874~ 3880
- 20 Lintvedt R L, Ahmadi N. Heterobinuclear Complexes of Heavy Metals with 1, 3, 5-Triketonates and their Diamine Schiff-Base Derivatives, Inorg. Chem., 1982, 21: 2356~ 2359

《中国科学技术专家传略·化学卷2》出版

《中国科学技术专家传略》继《化学卷1》之后,《化学卷2》于1996年由河北教育出版社出版。该书是中国科协组织编纂的一部以介绍中国近现代科技人物为主线,反映中国科技发展史的文献性系列丛书之一。该书收录了自1911年至1920年出生的39位知名化学家的传略,其中多位是至今仍工作在第一线的院士,书中概述了他们多年的贡献与经验,可供广大化学工作者、化学史研究工作者及高等院校化学专业的师生阅读。

《中国科学技术专家传略》编辑部的地址在北京三里河路56号,邮编:100045 电话:(010)68522457

知识介绍

声化学在水污染控制中的应用研究现状

王建龙 柳 萍 施汉昌 钱易

(环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 清华大学环境工程系 北京 100084)

摘要 简要介绍了声化学在水体中难降解有毒有机污染物治理方面的应用研究现状。

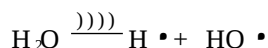
关键词 声化学 水污染控制 有机污染物 降解 超声波

声化学 (Sonochemistry), 或称超声波化学, 是指利用超声波加速化学反应或提高产率的一门新兴交叉学科^[1,2]。目前, 已引起世界各国有关研究者的重视, 其研究报道逐年增多, 应用领域已涉及到有机合成、生物化学、分析化学、高分子材料、表面加工、生物技术及环境保护等方面。90 年代以来, 国外开始研究将超声波化学应用于水污染控制, 尤其在废水中难降解有毒有机污染物的治理方面, 并取得了令人满意的效果。

难生物降解有机物用目前常规的二级生物处理工艺难以去除, 几乎直接穿透处理装置而进入环境, 这部分物质大多具有毒性, 有些甚至具有致癌、致畸、致突变性。他们在环境中滞留时间很长。如何治理这类物质已成为水污染防治界研究的热点和难点问题之一。本文将就声化学在这一领域中的应用研究现状作一简要介绍。

1 基本原理

声化学反应主要源于声空化效应以及由此引发的物理和化学变化。液体的声空化过程是集中声场能量并迅速释放的过程, 即液体中产生出气泡, 这些气泡在极短的时间内崩溃。在空化泡崩溃的极短时间内, 会在其周围的极小空间范围内产生出 1900~ 5200K 的高温和超过 500atm 的高压, 温度变化率高达 10^9K/s ^[1], 并伴有强烈的冲击波和时速高达 400km/h 的射流。这些条件足以打开结合力强的化学键 (90~ 100kcal/mol) 并且促进“水相燃烧”(aqueous combustion) 反应。声化学促进的反应包括: 分子破碎、氧化—还原、有机卤代物脱卤以及产生自由基等反应^[3,4]。例如, 水分子中 O—H 键的键能约为 119.5kcal/mol, 在超声波作用下, 可发生下列反应:



这些自由基具有很强的氧化能力, 可以使在常规条件下难分解的有毒有机污染物降解。

2 声化学在治理难生物降解有毒有机污染物中的应用

超声波技术应用于难降解有毒有机污染物的分解作用, 主要是当超声波照射水体环境时, 其高能量的输出将产生涡旋气泡, 而气泡内部的高温高压状态可将水分子分解生成强氧化性的氢氧自

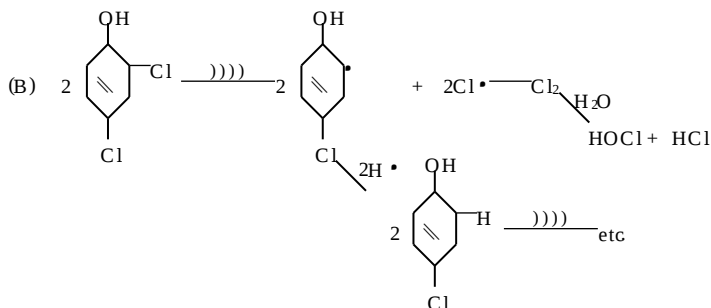
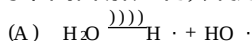
王建龙 男, 30 岁, 博士, 副教授。从事环境工程方面科研和教学工作。

1996-11-23 收稿, 1997-02-05 修回

由基, 这些自由基对于各种有机物都有很高的氧化反应速率, 可将其氧化分解成其它较简单的分子, 最终生成 CO_2 和 H_2O 。众多研究表明: 声化学处理方法在治理废水中难生物降解有毒有机污染物方面卓有成效。Luche 等人^[5,6]研究了五氯酚(大量用于木材防腐, 是目前人们关注的优先控制污染物)的超声空化降解。他们在含五氯酚的溶液里充入氩气、氧气或空气至饱和状态, 在声源频率为 530KHz, 平均声强为 $1.06\text{W}/\text{cm}^2$ (低声强条件) 时, 在溶解有上述不同气体至饱和的条件下, 超声辐照 50~100min。结果表明: 初始浓度为 $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ($\text{pH} = 7.0$) 的五氯酚可以被彻底降解为 CO_2 和 H_2O 。他们还研究了酚、4-氯酚、苯等芳香族物质的超声空化降解。

Mizera 等在用电解氧化法处理含酚废水时发现, 当没有超声波存在时, 只有 50% 的酚被分解。当使用 25KHz, $10^4\text{W}/\text{m}^2$ 的超声波处理时, 酚的去除率达 80%。这是因为: 在超声处理时, 空化效应引起的局部高温和高压使溶液中产生 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 等自由基, 这些强氧化性的自由基可使有机物迅速分解。

James Catallo 等人^[7]利用超声空化技术研究了有机卤代物的脱卤, 所研究的卤代物包括: 氯苯、氯酚、多氯联苯、卤代农药、杀虫剂、除草剂等。他们采用 GC-MS 法检测了反应过程中形成的一系列中间降解产物, 并提出了超声空化脱卤的反应机理(以 2,4-二氯酚为例):



(C)

对于有机相—水相的多相反应体系, 利用超声波照射时, 被乳化的液体通过交错相间的接触面积快速进行反应, 甚至在没有催化剂的条件下也能发生反应。有机物经超声处理后的分解产物与高温焚烧处理相类似。

Wu 等人^[8]研究了在水溶液中氯代有机物的超声波降解, 并建立了降解过程的动力学模型。探讨了温度、有机物浓度、 pH 值、照射时间和超声波强度等因素的影响。

Katronarou 等人^[9]利用超声波辐照分解水中的农药对硫磷(parathion)。

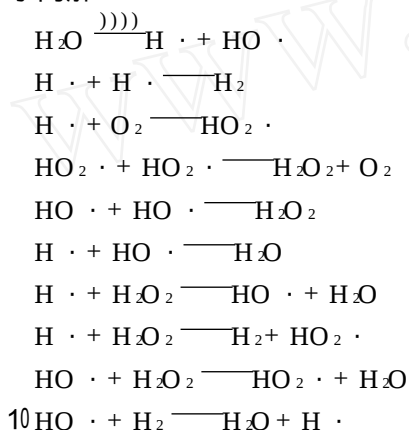
Okauchi 等人^[10-12]利用超声波诱导空化效应来分解水溶液中的酚、五氯酚及其中间产物。

Lin 等人^[14]以超声波/Fenton 法来氧化分解水中的 2-氯酚。结果表明: 反应 90min 后, 2-氯酚的分解率在 70% 以上。当加入 50mg/L H_2O_2 时, 2-氯酚的分解率可提高到 84% 以上, 同时 H_2O_2 的消耗率为 90% 以上。此外, Fe^{2+} 的加入有助于 2-氯酚的分解。

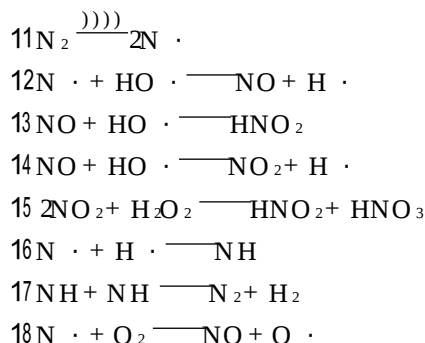
3 超声波化学反应机理

溶解有空气(N_2 和 O_2) 和有机物的水体, 在超声波照射下, 会发生一系列复杂反应, 根据众多的文献报道, 现总结如下:

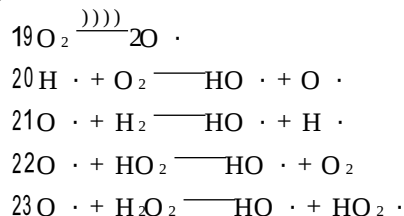
(A) 水分解:



(B) 在 N_2 存在下:



(C) 在氧存在时:



(D) 在有机物存在时

