

are presented. Researcher were carried out using differential thermal (DTA), X-ray phase (XPA), IR-spectroscopy and chemical analysis. The thermodynamic analysis of interaction is carried out. As a result of the interaction of a molten zirconium fluoride-sodium fluoride mixture with metals the compounds of zirconium of the lowest oxidation states are formed, that a results in change of physical and chemical properties of melt-solvent. It is shown, that as against zirconium, sodium rises melting point  $\text{NaF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$  (% mol.) from 515—525 up to 710—730 °C.

1. Ратникова И.Д., Косоруков А.А., Корнев Ю.М., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. -1975. -№ 5. -С. 1389—1392.
2. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Там же. -1993. -38, № 9. -С. 1587—1589.
3. Bowman C.D. // Proceed. of the III Int. Conf. Of Accelerator-Driven Transmutation Technologies,

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Praha, June 7—11, 1999. -P. 1—20.

4. Катъшев С.Ф., Десятник В.Н., Теслюк Л.М. // Электрoхимия. -2003. -39, № 6. -С. 766—769.
5. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.; Атомиздат, 1978.
6. Савчук Р.М., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 26—29.
7. Peters M.A., Ladd D.M. // J. Anal. Chem. -1971. -18, № 18. -P. 655—664.
8. Ионоселективные электроды // Под ред. Р. Дарста. -М: Мир. -1972.
9. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. American Society for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
10. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 69—73.

Поступила 20.07.2005

УДК 544.2+544.726+543.42

**Т.В. Яценко, С.Л. Василюк**

## **ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu (II) С ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ**

Исследованы оксигидратные сорбенты на основе титана и циркония. Изучены их сорбционные характеристики и проанализированы электронные спектры поглощения ионообменных материалов, содержащих медь.

Неорганические материалы на основе оксидов многовалентных металлов обладают высокой термической стабильностью, устойчивостью к агрессивным средам и ионизирующему излучению, проявляют сорбционные свойства. Поэтому весьма перспективно применение оксидов алюминия, циркония, титана и олова в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3].

В данной работе изучены свойства оксигидратных материалов на основе диоксидов титана и циркония, синтезированных различными методами. Известно, что гидратированные оксиды поливалентных металлов обладают амфотерными свойствами [2], то есть, способны поглощать катионы или анионы в зависимости от кислотности среды. У гидратированного диоксида циркония наиболее выражена анионообменная способность в ряду оксидов элементов IV группы, что позволяет использовать его в качестве неоргани-

ческого анионита. Однако следует отметить, что механизм сорбции для данных ионообменных материалов практически не исследован. В данной работе были исследованы сорбционные свойства ионообменных материалов по отношению к ионам меди, представляющим модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец и т.п.

Для исследований сорбционных свойств ионообменных материалов (ИОМ) были выбраны ионы меди, представляющие модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец. Механизм сорбции изучался с применением спектрофотометрического анализа ИОМ.

В работе использовали сантимолярные растворы хлорида и сульфата меди с различными значениями pH (2—5). Сорбционную емкость оценивали по убыли катионов Cu (II) из исходных растворов заданной концентрации после устано-

© Т.В. Яценко, С.Л. Василюк, 2006

Свойства неорганических оксидных материалов

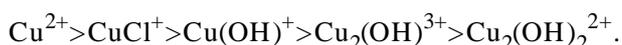
ИОМ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	ТНЗ	pH <sub>макс</sub> /pH <sub>мин</sub>	$A_{макс}/A_{мин} \cdot 10^3$ , МОЛЬ/ДМ <sup>3</sup>	Метод синтеза
TiO <sub>2</sub> ·MnO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	224.7	3.68	4.63/2.07	2.34/1.21	Окислительно-восстановительная реакция TiCl <sub>4</sub> +KMnO <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	61.1	6.78	4.68/2.15	7.21/6.06	Взаимодействие TiCl <sub>4</sub> +NH <sub>4</sub> OH
ZrO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (ZrO <sub>2</sub> -1)	—	6.50	4.73/1.78	2.42/0.75	Осаждение аммиаком
ZrO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (ZrO <sub>2</sub> -2)	62.5	6.62	4.63/2.08	1.87/0.42	Добавление ZrOCl <sub>2</sub> в нагретую смесь мочевины и уротропина
ZrO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (ZrO <sub>2</sub> -3)	—	5.33	4.6/1.68	2.03/0.24	Взаимодействие ZrOCl <sub>2</sub> +NH <sub>4</sub> OH

вления сорбционного равновесия. Концентрацию ионов меди в растворах определяли при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240, точки нулевого заряда (ТНЗ) материалов — потенциометрическим титрованием. Были получены электронные спектры поглощения ИОМ в виде тонкого слоя толщиной 1 мм.

Данные, характеризующие основные свойства выбранных ИОМ, представлены в таблице.

На основании сорбционных данных и значений pH растворов, до и после сорбции, были рассчитаны возможные формы меди в растворе и материальный баланс по сорбционной емкости. Концентрации форм меди в растворах рассчитаны с использованием программы для расчета химического равновесия в водных системах CHEAQS P2005.1.

В изученном диапазоне концентраций и pH, наиболее вероятно существование таких форм меди (ряд по убыванию содержания в растворе), как:



На основании математического баланса было найдено: TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>·MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>-2 и ZrO<sub>2</sub>-3 проявляют в основном катионообменные свойства, сорбент ZrO<sub>2</sub>-1, по данным материального баланса, — амфолитные свойства.

Исходя из анализа значений pH медьсодержащих растворов до и после сорбции, можно сделать предположение о виде сорбции на исследованных материалах. Так, для TiO<sub>2</sub>·MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O характерна ионообменная сорбция ионов меди из хлоридных растворов; для ZrO<sub>2</sub>-1 и ZrO<sub>2</sub>-3 — смешанная физическая и ионообменная сорбция из хлоридных растворов; для TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и ZrO<sub>2</sub>-2 (хлоридные растворы) и ZrO<sub>2</sub>-1, ZrO<sub>2</sub>-3 (сульфатные растворы) — физическая сорбция ионов меди.

Для изучения механизма сорбции ионов меди на ИОМ были сняты электронные спектры

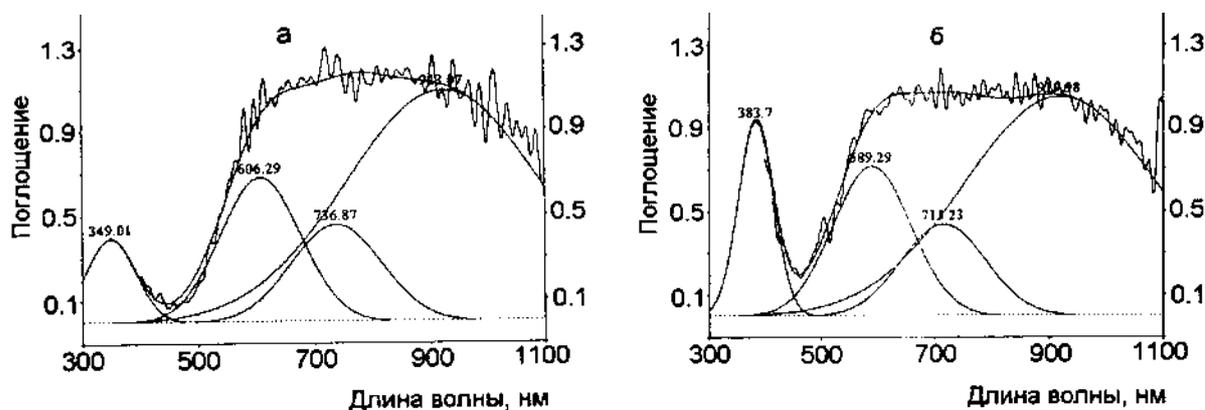
медьсодержащих растворов и ИОМ, содержащих сорбированные ионы меди.

При сравнении спектров растворов и ИОМ обнаруживается сдвиг полос, характеризующих Cu (II). Для твердых образцов полосы сдвигаются в УФ-область. Данная зависимость наблюдается как для хлоридных растворов меди, так и для сульфатных. Результаты свидетельствуют о взаимодействии ионов меди с поверхностью сорбентов. Анализ спектров сорбентов, содержащих ионы меди, подтверждает наличие в них поглощения меди в виде комплексных соединений.

На рисунке, в качестве примера, приведены спектры ZrO<sub>2</sub>-1, насыщенного из хлоридного (а) и сульфатного (б) растворов. Видно, что полученные спектры состоят из 3—4 полос около 900, 700, 600, 350 нм. Согласно [4], полосы в диапазоне от 550 до 1100 нм характеризуют шестикоординированные комплексы меди. При этом в зависимости от структуры этих комплексов они могут быть охарактеризованы двумя или тремя полосами.

Однако, как видно из спектров, поглощение ионов меди сопровождается появлением дополнительной полосы, в диапазоне от 300—500 нм; она может принадлежать комплексу меди с координацией четыре. В соответствии с литературными данными [4], комплекс четырехкоординированной меди может характеризоваться одной полосой, расположенной в синей области.

Следует отметить, что при подкислении исходных растворов полосы шестикоординированной меди сдвигаются в сторону ближней ИК-области, что указывает на изменение структуры комплексов при изменении кислотности сорбционной среды. Также было обнаружено, что при увеличении кислотности растворов, из которых проводилась сорбция, полоса, относящаяся к четырехкоординированной меди, уменьшается, а при pH ниже 2 может вообще исчезать из спектра. При анализе спектров было обнаружено, что появле-



Спектры поглощения ионов Cu (II) сорбентом ZrO<sub>2</sub>-1, насыщенным из растворов 0.01 M CuCl<sub>2</sub> (а) и 0.01 M CuSO<sub>4</sub> (б).

ние полосы четырехкоординированной меди более вероятно в том случае, когда хромофором выступает SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рисунок). Аналогичные данные получены и для других ИОМ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о достаточно сложном механизме взаимодействия ионов Cu (II) с поверхностью оксигидратных сорбентов. По-видимому, механизм включает комплексообразование с поверхностью, которая может выступать как моно- или бидентатный лиганд (ОН<sup>-</sup>-группы). Однако пока можно сделать только предварительные выводы о формах сорбированных комплексов меди и координации меди в них.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено ряд оксигідратних сорбентів на основі титану і цирконію. Вивчені їх сорбційні ха-

рактеристики та проаналізовані електронні спектри поглинання йонообмінних матеріалів, що містять мідь.

**SUMMARY.** Series of oxyhydrated sorbents based on titanium and zirconium were investigated. Sorption characteristics are investigated and electronic absorption spectra of ion-exchange materials containing copper are analyzed.

1. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhave R.R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New-York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М. Мир, 1987.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.2005

УДК 544.723.21

**О.В. Вяткина**

## **АДСОРБЦИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛОВ НА МОНТМОРИЛЛОНИТАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

Исследована адсорбция и каталитические превращения фенолов в водных средах в присутствии монтмориллонита. Показано, что наряду с необратимой адсорбцией как исходных фенолов, так и продуктов их окисления адсорбция промежуточных продуктов окисления усиливает каталитические эффекты, связанные с присутствием в природной воде ионов металлов переменной валентности в результате их активации на поверхности монтмориллонита. Объединение этих процессов увеличивает степень окисления фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных.

© О.В. Вяткина, 2006