

<0.6) have been investigated. The sequence of reactions at synthesis of the given materials has been defined. It has been shown that the main contribution to PTCR effect of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics make both the grain boundary and outerlayer region.

1. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2005. -**41**, № 1. -P. 87—93.
2. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. // Ibid. -2003. -**39**, № 6. -P. 645—651.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. European Union. -2003. -L 37. -P. 19—23.
4. Takeda H., Shimada T. // J. Electroceram. -2009. -**22**, № 1—3. -P. 263—269.
5. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Jpn. J. Appl. Phys. -Pt 1. -2007. -**46**, № 10B. -P. 6995.

6. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, № 16. -P. 162904.
7. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**, № 6. -P. 064102.
8. Квантов М.А., Тарабанов Г.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 11. -С. 2402—2405.
9. Вьюнов О.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 1998.
10. Spreitzer M., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Chem. -2007. -**17**, № 2. -P. 185—192.
11. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2003. -**39**, № 2. -P. 190—197.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**. -P. 751—767.
13. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 2. -P. 474—476.
14. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -2001. -**84**, № 3. -P. 531—538.
15. Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -1995. -**78**, № 1. -P. 241—244.

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

Поступила 03.12.2010

УДК 541.183

Е.О. Куделко, Т.В. Мальцева

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , АДСОРБИРОВАННЫХ ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ И $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ГДЕ М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV)

Обнаружено, что величина удельной проводимости оксигидратных адсорбентов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV) , после насыщения ионами Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) из растворов различной концентрации находится в пределах $0.02-0.07 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Установлено, что энергозатраты на электродеионизационное извлечение ионов Cu(II) из 0.005 М раствора CuCl_2 с использованием двойных оксигидратов в качестве ионообменной транспортной среды составляют от 7 до 20 Вт·ч. При сравнении величин подвижности адсорбированных ионов, рассчитанных по электромиграционному потоку, удельной электропроводности оксигидратов и времени полуобмена, найдено, что величина подвижности зависит от рН и концентрации раствора.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование ионного переноса в нанопористых неорганических полимерах актуально для многих областей науки и техники, в особенности при создании твердых электролитов, мембранных и сорбционных материалов [1, 2]. Наиболее интересными являются композитные материалы на основе гидратированных оксидов металлов и других оксидных компонентов. В этом случае появляется возможность сочетания и взаимовлияния функциональных свойств. Интерес к двойным оксигидратам на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлен селективностью по отношению к много-

зарядным ионам (Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , As(V) , Cr(VI) и др.), способным к ионизации молекулам (борная кислота, бензойная кислота, фенол), а также достаточной химической и термической стабильностью [3]. Высокая скорость ионного обмена позволяет рассматривать оксигидраты как перспективные межмембранные наполнители в электродеионизационном процессе, который является экологически безопасной альтернативой классическому ионному обмену [4].

Цель данного исследования — получение зависимостей электропроводности двойных оксигид-

© Е.О. Куделко, Т.В. Мальцева, 2011

ратов и эффективной подвижности адсорбированных катионов от степени насыщения ионами Cu(II), Cd(II), Pb(II). Кроме этого, представляло интерес сравнить значения подвижности адсорбированных ионов, рассчитанных по коэффициентам диффузии (\bar{u}_I), удельной электропроводности оксигидратов (\bar{u}_{II}) и электромиграционному потоку ионов (\bar{u}_{III}).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Значения подвижности адсорбированных ионов \bar{u}_I рассчитывали по коэффициентам диффузии ионов Cu(II) [5] с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна, величину подвижности адсорбированных ионов \bar{u}_{II} — по общему уравнению электропроводности аналогично [6] с учетом степени заполнения объема твердой фазой в ячейке со сферическими зернами ионообменного материала (0.6). Для проведения электродеионизации 0.005 М раствора CuCl₂ оксигидратный адсорбент предварительно насыщали ионами Cu(II) из 0.1 М CuCl₂ раствора. Затем оксигидрат помещали между двумя электродами из платинированного титана и пропускали рабочий раствор (0.005 М CuCl₂), удельная электропроводность которого существенно ниже удельной электропроводности любого из двойных оксигидратов, насыщенных ионами из концентрированного раствора [6]. Подвижность рассчитывали по упрощенному уравнению Нернста–Планка:

$$\bar{u}_{III} = N_i / (z_i q_i \text{grad } \phi),$$

где N_i — величина потока ионов Cu(II) в катодную секцию электродеионизационной ячейки, моль·с⁻¹·м⁻²; z — заряд иона Cu(II); q_i — объемная концентрация ионов в фазе оксигидрата, моль·м⁻³; grad ϕ — градиент потенциала через слой оксигидрата:

$$\text{grad } \phi = (U - U_{er} - U_{mb} - U_{el}) / l,$$

где U — напряжение на ячейке; U_{er} — падение напряжения от протекания электродных реакций, U_{mb} , U_{el} — падение напряжения на мембранах и в электролите, В; l — толщина центральной камеры ячейки, м.

В табл. 1 приведены характеристики поверхности оксигидратов. Для исследуемых двойных оксигидратов обнаружено бимодальное распределение пор на поверхности, в основном с узким диапазоном значений величины преобладающего радиуса. Концентрация структурной воды в двойных оксигидратах, по данным термогравиметрии, составляет 30—40 %.

На рис. 1 показаны зависимости удельной элек-

Т а б л и ц а 1

Удельная поверхность, преобладающий радиус пор, доля микропор и рН нулевого заряда оксигидратов

Оксигидрат	$S_{уд}$ по БЭТ, м ² ·г ⁻¹	$r_{пор}$, нм	Доля микропор	рН ⁰
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	98	2.1	0.3 ± 0.7	6.9
Zr _{0.7} Al _{0.3} O _y ·nH ₂ O	330	0.8, 1.9	0.5 ± 0.7	6.0
Sn _{0.7} Al _{0.3} O _y ·nH ₂ O	224	0.8, 1.9	0.5 ± 0.6	6.4
Ti _{0.5} Al _{0.5} O _y ·nH ₂ O	227	1.9	0.4 ± 0.5	5.8

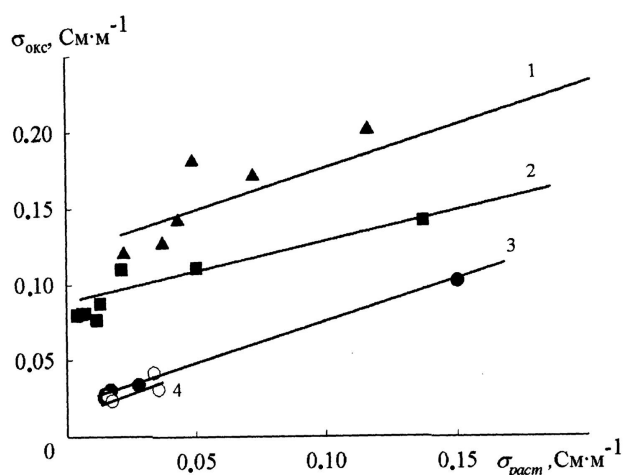


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности оксигидратов после адсорбции ионов из 0.1 М растворов от удельной электропроводности раствора: 1 — Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y·nH₂O (Pb(II)); 2 — Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y·nH₂O (Cu(II)); 3 — Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y·nH₂O (Pb(II)); 4 — Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y·nH₂O (Cu(II)).

тропроводности оксигидратов, содержащих адсорбированные ионы, от электропроводности раствора электролита. Экстраполяцией зависимостей были получены предельные значения удельной электропроводности оксигидратов, из которых рассчитывали подвижность \bar{u}_{III} .

При заполнении поверхностных адсорбционных центров сорбированными ионами удельная электропроводность оксигидратов возрастает (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, увеличение степени заполнения адсорбционной емкости оксигидратов двухзарядными катионами приводит к росту удельной проводимости двойных оксигидратов. Вид полученных кривых можно объяснить присутствием однозарядных форм меди CuCl⁺, которые могут адсорбироваться поверхностью ок-

сигидрата и обладать большей подвижностью по сравнению с ионами Cu^{2+} .

В табл. 2 приведены значения удельной проводимости оксигидратов и подвижности адсорбированных ионов при различной степени заполнения адсорбционной емкости оксигидратов ионами Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) .

Проведено сравнение значений подвижности ионов Cu(II) , рассчитанных разными методами для высокой степени заполнения адсорбционной емкости, результаты приведены в табл. 3. Различия в полученных величинах подвижности указывают

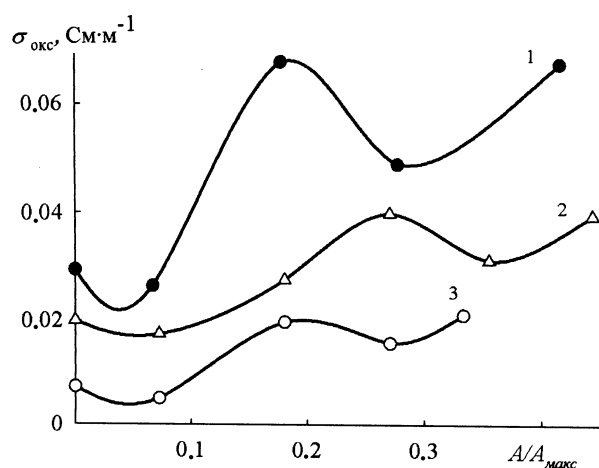


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности от объемной концентрации ионов Cu(II) в двойных оксигидратах: 1 — $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

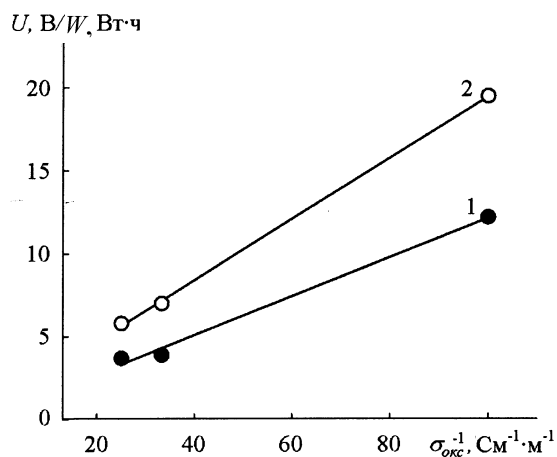


Рис. 3. Зависимости напряжения U на ячейке (1) и энергозатрат W для получения 1 г Cu(II) на катоде (2) от обратной удельной проводимости σ для двойных оксигидратов.

Т а б л и ц а 2

Объемная концентрация, удельная проводимость и подвижность адсорбированных ионов Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) в двойных оксигидратах

Адсорбент	Ион	X , г-экв·см ⁻³	σ , См·м ⁻¹	$\bar{u}_{II} \cdot 10^9$, м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
$\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.2/0.4	0.04/0.07	3.5/3.0
	Cd(II)	0.5/—	0.08/—	2.8/—
	Pb(II)	0.4/0.6	0.06/0.08	2.6/2.3
$\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.3/0.4	0.03/0.05	1.7/2.2
	Cd(II)	0.3/0.5	0.04/0.05	2.3/1.7
	Pb(II)	0.5/0.6	0.06/0.07	2.1/2.0
$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.2/0.3	0.01/0.02	0.9/1.2
	Cd(II)	0.3/—	0.02/—	1.2/—
	Pb(II)	0.2/0.5	0.02/0.03	1.7/1.0

Т а б л и ц а 3

Эффективные значения подвижности адсорбированных ионов Cu(II) (в м²·В⁻¹·с⁻¹)

Оксигидрат	$\bar{u}_I \cdot 10^9$ [5] (рН 3–4)	$\bar{u}_{II} \cdot 10^9$ рН 5–6	
		\bar{u}_{II}	\bar{u}_{III}
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.5	—
$\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.1	3.0	4.3
$\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.2	2.2	1.2
$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.2	1.2	0.7

на сильное влияние гидролизных форм ионов на величину подвижности ионов в фазе оксигидратных адсорбентов.

Зависимости энергозатрат для получения 1 г металла от обратной проводимости оксигидратов показаны на рис. 3.

Полученные данные сопоставимы с литературными [8] для электродеионизационного удаления тяжелых металлов из водных растворов. Результаты нашего исследования показали перспективность использования двойных оксигидратов на основе Al_2O_3 в электродеионизационном процессе селективного удаления ионов Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) из низкоконцентрированных растворов. Энергозатраты на процесс зависят от удельной электропроводности материалов.

РЕЗЮМЕ. Виявлено, що величина питомої електропровідності оксигідратних адсорбентів $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ і $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, де М — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), після насичення іонами Cu(II), Cd(II), Pb(II) з розчинів різної концентрації знаходиться в межах $0.02\text{--}0.1\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Знайдено, що енерговитрати на електродеіонізаційне вилучення іонів Cu(II) з 0.005 М розчину $CuCl_2$ з використанням подвійних оксигідратів в якості іонообмінного транспортного середовища становлять від 7 до 20 Вт·год. При порівнянні величин рухливості адсорбованих іонів, розрахованих з електроміграційного потоку, питомої електропровідності оксигідратів і часу напівобмінного знайдено, що величина рухливості залежить від рН і концентрації розчину.

SUMMARY. It was found that the values the electrical conductivity of (hydr)oxides $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (M — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)) after adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) from solutions of different concentrations are in the range $0.02\text{--}0.1\text{ Sm}\cdot\text{m}^{-1}$. It was found that (hydr)oxides are very efficient materials for water treatment processes. The energy consumptions for removal of 1 g of copper by electrodeionization process are from 7 to 20 Wt·h with using double (hydr)oxides as the ion trans-

port media. It was found in comparison with values of mobility of adsorbed ions, calculated from the electromigration data, from electrical conductivity of oxides and half-exchange time that the mobility depends on pH and concentration of the solution.

1. Gleiter H. // Nanostructured Materials. -1995. -**6**, -P. 3—14.
2. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -P. 1—29.
3. Rigney M.P., Funkenbusch E.F., Carr P.W // J. Chromatogr. A. -1990. -**499**. -P. 291—304.
4. Vasilyuk S.L., Maltseva T.V., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 249—254.
5. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беяков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
6. Куделко Е.О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. // Там же. -2006. -**72**, № 1. -С. 67—69.
7. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill Book Company, 1962.
8. Spoor P. Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange electro dialysis system. -Eindhoven: Technisce Universiteit, 2002.

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

Поступила 30.11.2010

УДК 547:541.127:541.128

И.В. Садовая

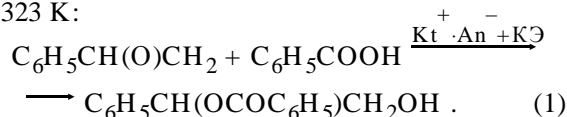
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Изучены каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие добавок краун-эфира (дибензо-18-краун-6) в модельной реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле при 323 К. Обнаружено, что в реакционной системе иодиды лития, калия и тетраэтиламмония быстро превращаются в соответствующие бензоаты, которые являются катализаторами процесса раскрытия оксиранового цикла. Обсужден механизм катализа.

Галогениды и карбоксилаты тетраалкиламмония $R_4N^+ \cdot An^-$ ускоряют раскрытие оксиранового цикла протонодонорными реагентами (карбоновые кислоты [1—3], фенолы [4—6], бензанилиды [7], аренсульфонамиды [8]). Каталитическая активность указанных солей может быть увеличена с помощью краун-эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. С целью выявления эффективных катализаторов процесса раскрытия оксиранового цикла в

настоящей работе исследованы каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие краун-эфира дибензо-18-краун-6 (КЭ) в модельной реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (НА) в ацетонитриле при 323 К:



© И.В. Садовая, 2011