

УДК 547.3:546.1:542.97.3

Т.А. Тукмачёва, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников
(T.A. Tukmachyova, E.V. Parshina, L.S. Molochnikov)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Ekaterinburg)

Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмаков, Л.А. Петров
(Yu.V. Mikushina, A.B. Shishmakov, L.A. Petrov)
ИОС УрО РАН, Екатеринбург
(IOS UB RAS, Ekaterinburg)

**ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КСЕРОГЕЛЯ
ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ
(EPR - INVESTIGATION OF Cu^{2+} -CONTAINING TITANIUM
DIOXIDE XEROGEL MODIFIED BY POWDERED CELLULOSE)**

Методом ЭПР исследовано формирование различных соединений Cu^{2+} и измерена активность H^+ ионов в геле диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой.

The formation of Cu^{2+} compounds of various types and the H^+ activity in the dioxide titanium gel phases modified by powdered cellulose have been studied by EPR spectroscopy

Целью настоящего исследования является изучение особенностей комплексообразования ионов меди (II) с поверхностью геля диоксида титана и сопутствующего изменения кислотности среды в приповерхностном слое ксерогеля при его модификации порошковой целлюлозой (ПЦ).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что модификация ксерогеля диоксида титана ПЦ приводит к формированию и стабилизации частиц TiO_2 с большей дисперсностью. Методом ЭПР обнаружено, что медь(II) в матрице ксерогеля TiO_2 формирует три типа медных структур, а именно, моноядерные комплексы Cu^{2+} (А), магнитные ассоциаты с повышенной локальной концентрацией ионов Cu^{2+} (В) и соединения Cu^{2+} , не дающие при используемой частоте и температуре наблюдаемого спектра ЭПР (С).

На присутствие комплексов А в ксерогеле TiO_2 и модифицированных образцах указывают анизотропные спектры ЭПР меди, разрешенные в параллельной ориентации, с параметрами спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 2,352 \pm \pm 0,005$; $A_{\parallel} = 132 \pm 3$ Гс. Они образуются уже при малых количествах сорбированной меди ($C_{\text{Cu}} < 0,1$ ммоль Cu^{2+} /г TiO_2). Параметры спектров ЭПР $\text{Cu}(\text{II})$ в этих образцах свидетельствуют о ближайшем окружении ионов

Cu(II), составленном из атомов кислорода титановой матрицы гидрогелей и молекул воды [1].

С ростом величины S_{Cu} в фазе исследуемых образцов наблюдается появление наряду с анизотропным сигналом почти симметричной линии с усредненным g -фактором, равным $2,152 \pm 0,010$. Ее появление свидетельствует об образовании в фазе геля магнитных ассоциатов (В).

На образование соединений С, доля которых в образцах увеличивается с ростом S_{Cu} , указывает несоответствие спектроскопических и сорбционных данных во всем диапазоне сорбируемости Cu^{2+} . Такими соединениями по аналогии с подобными структурами, формирующимися в ионитах [2], могут быть отдельная фаза $Cu(OH)_2$ или связанные с поверхностью TiO_2 полиядерные соединения Cu^{2+} с мостиковыми ОН-группами.

Наблюдаемая идентичность спектров ЭПР меди(II), сорбированной на ксерогеле диоксида титана и модифицированных образцах, подтверждает ранее полученные каталитические данные [3] об отсутствии сорбционного взаимодействия между ПЦ и ионами меди (II).

Сорбция меди(II) на ксерогеле TiO_2 и на композиционных материалах на его основе сопровождается изменением рН в их фазе ($pH_{вн}$). С ростом содержания ионов Cu^{2+} во всех исследованных образцах убывает как рН внешнего равновесного раствора, так и $pH_{вн}$. Кислотность внутри образцов гидрогеля и композитов ниже, чем в равновесном растворе, контактирующем с ним. Повышение кислотности связано с тем, что сорбция ионов Cu^{2+} сопровождается интенсивным выделением ионов H^+ во “внутренний” объем пор ксерогеля и далее в результате диффузии во внешний раствор. Увеличение кислотности среды за счет конкуренции ионов H^+ ведет к почти полному прекращению ионообменной сорбции меди (II). Аналогичная закономерность для органических ионообменных смол (в виде гранул) и гидрогеля TiO_2 отмечена ранее [2, 4]. Наличие постоянства $pH_{вн}$ для катионита КБ-2×4 было объяснено буферными свойствами смешанной H^+ - Na^+ формы катионита [2]. Наличие горизонтального участка на кривых указывает, что в случае ксерогеля TiO_2 и композитов буферность также присутствует. Она обусловлена наличием в образцах до начала сорбции меди некоторого количества депротонированных функциональных групп, комплексообразование меди(II) с которыми происходит в первую очередь и не вызывает высвобождения ионов H^+ .

Варьированием S_{Cu} были достигнуты различные количественные соотношения между моноядерными комплексами, ассоциатами и “несигнальными” в ЭПР соединениями меди в исследуемом ксерогеле TiO_2 и модифицированных образцах. Их доли в общем содержании сорбированной меди в образцах определялись путем компьютерного разделения сигналов ЭПР от форм А и В.

Анализ спектров ЭПР исследуемых материалов показал, что с увеличением содержания Cu(II) в образцах доля комплексов **A** убывает, а ассоциатов **B** возрастает, т.е. в их фазе происходит постепенное превращение комплексов **A** в соединения **B**, что подтверждается почти полным преобразованием анизотропных спектров в изотропные. Также увеличение C_{Cu} сопровождается ростом доли соединений **C**. Модификация ксерогеля ПЦ приводит к снижению доли комплексов **A** во всем исследованном интервале. Следует отметить, что доля соединения **A** тем ниже, чем большее количество ПЦ содержит образец. Большее доленое содержание комплексов **A** на немодифицированном ксерогеле диоксида титана при невысоких значениях C_{Cu} обуславливает и соответственно повышенное содержание комплексов **B**, наблюдаемое при увеличении C_{Cu} . Во всем интервале C_{Cu} в модифицированных образцах было обнаружено большее доленое содержание соединений **C**. При этом прослеживается тенденция увеличения их количества с ростом содержания ПЦ в образце.

Соотношение различных форм иммобилизации Cu^{2+} характеризует равномерность их распределения в образцах. Обнаружено последовательное уменьшение доли индивидуальных медных комплексов **A** с ростом содержания ПЦ в образце и соответствующее возрастание долей близко расположенных друг к другу ионов меди (формы **B** и **C**). Следовательно, в композитах с ростом содержания ПЦ на фоне возрастания удельной поверхности частиц TiO_2 снижается равномерность распределения ионов меди по поверхности.

Сопоставление сведений о составе и характере распределения медных комплексов, формирующихся в фазе исследуемых геля TiO_2 и композитов, с данными по кислотности раствора в фазе объектов показало, что во всех образцах в диапазоне C_{Cu} , в котором зарегистрированы неизменные значения $\text{pH}_{\text{вн}}$, с ростом C_{Cu} наблюдалось резкое уменьшение доли комплексов **A**, сопровождающееся увеличением долей как ассоциатов **B**, так и соединений **C**.

Таким образом, наблюдаемое [1] увеличение каталитической активности меди(II) при ее взаимодействии с поверхностью модифицированного целлюлозой ксерогеля TiO_2 обусловлено преимущественным образованием на поверхности каталитически активных форм Cu^{2+} – гидрооксида меди (II) и полиядерных соединений.

Библиографический список

1. Шишмаков, А.Б. // Журнал физической химии [Текст]/ А.Б. Шишмаков, В.Г. Харчук, О.В. Кузнецова [и др.] 2003. Т. 77. №4. 623-628 с.

2. Ковалёва, Е.Г., Молочников, Л.С., Липунов, И.Н. //Журнал физической химии [Текст]/ Е.Г. Ковалёва, Л.С. Молочников, И.Н. Липунов, 2000. Т.74. № 8. 1403-1408 с.

3. Шишмаков, А.Б. // Журнал прикладной химии [Текст]/ А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, М.С. Валова, О.В. Корякова, Л.А. Петров. 2007. Т. 80. №12. 2029-2032 с.

4. Молочников, Л.С. //Коллоидный журнал [Текст]/ Л.С. Молочников, Е.Г. Ковалёва, Е.Л. Головкина [и др.] 2007. Т.69. №6. 821-828 с.

УДК 630.867.5

Д.О. Ловыгина, К.Ю. Макарова, Н.А. Дроздова,
Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев
D.O. Lovygina, X.Y. Makarova, N.A. Drozdova,
T.M. Panova, Y.L. Yuriev
(УГЛТУ, Екатеринбург)
(USFEU, Ekaterinburg)

**ПОДГОТОВКА ВОДЫ ДЛЯ ПИВОВАРЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДРЕВЕСНЫХ УГЛЕЙ
(THE USE OF MODIFIED CHARCOAL FOR WATER
PREPARATION IN BREWING)**

Рассмотрена возможность применения модифицированных древесных углей для улучшения солевого состава воды в пивоварении. В качестве объекта исследования использованы активный и окисленный древесные угли.

The possibility of modified charcoal use for improvement of water salt composition in brewing is considered. Active and oxygenated were used for investigation.

В производстве пива вода относится к основным видам сырья, так как она влияет на вкус пива и на стойкость пива при хранении. Состав воды влияет на рН и, следовательно, на скорость и глубину ферментативных процессов и растворимость хмелевых смол.

Например, при превышении предельного содержания силикатов замедляется процесс брожения, ухудшается вкус пива, образуются комплексные соединения с кальцием и магнием, что может оказаться причиной помутнения и образования осадка в бутылках. Повышенное содержание нитратов свидетельствует о загрязнении воды продуктами гниения, предельное содержание замедляет процесс брожения.