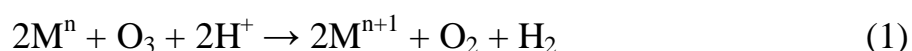


Н.Ф. ТЮПАЛО, д-р хим. наук, проф., ТИ ВНУ им. В. Даля,
И.Н. ШАПОВАЛОВА, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля,
В.В. БОНДАРЬ, инж., ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

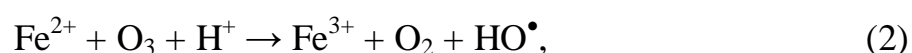
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ОЗОНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В статье на примере стехиометрических исследований окисления ионов феррума (II) озоном рассмотрен механизм реакций озона с металлами переменной валентности. Показано, что окисление происходит за двухэлектронным механизмом, который включает нуклеофильное замещение лигандов на озон со следующим переходом двух электронов от иона металла к озону.

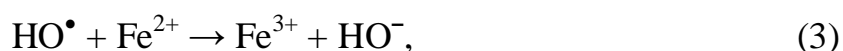
В реакциях одноэлектронного окисления металлов переменной валентности (МПВ) озон расходуется по стехиометрическому уравнению:



Стехиометрия соблюдается при окислении озоном Fe^{2+} , Ce^{3+} , Co^{2+} и других металлов M^n . Однако, как показано в [1, 2], при сопоставимых концентрациях Fe^{2+} и озона в растворе стехиометрия озона не соответствует уравнению (1) и повышается с увеличением в растворе соотношения концентрации озона и металла (рис. 1). Этот эффект хорошо объясняется в рамках одноэлектронного механизма окисления, учитывающего образование HO^\bullet -радикалов:



которые в этой системе могут расходоваться не только по реакции с Fe^{2+} :



но и вызывать цепной распад озона:



© Н.Ф. Тюпало, И.Н. Шаповалова, В.В. Бондарь, 2012

На рис. 1 приведены взятые нами из [1, 2] зависимости стехиометрического коэффициента озона в реакции с Fe^{2+} от концентрации реагирующих компонентов в 0,1N серной кислоте, которые в области концентраций $[\text{Fe}^{2+}]_0 < 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л хорошо отвечают приведенному механизму (реакции 2 – 5).

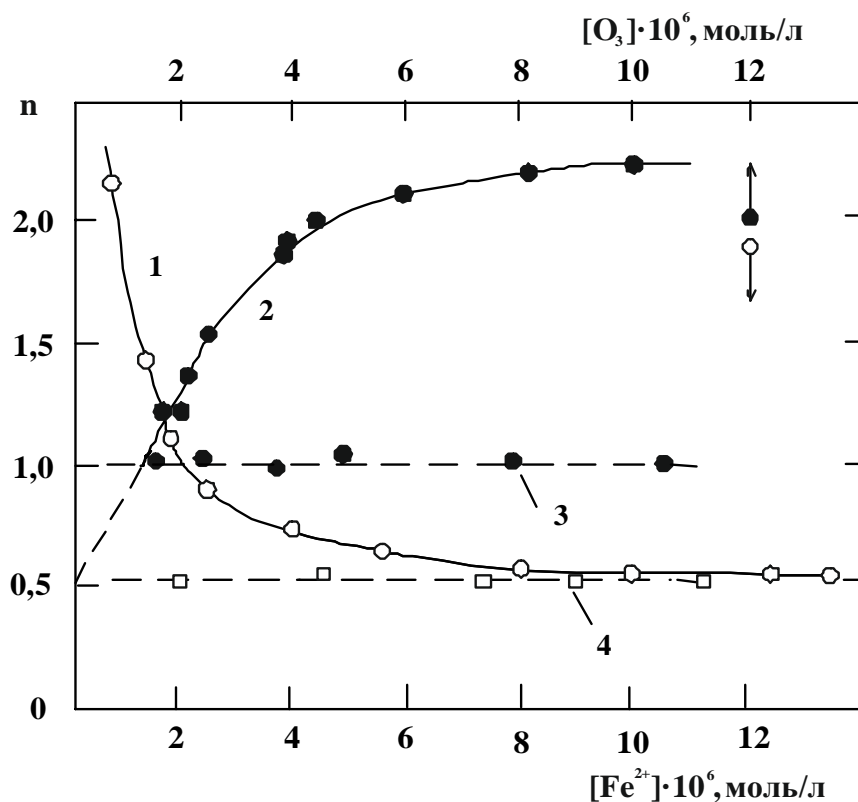


Рис. 1 – Зависимость стехиометрического коэффициента озона n от концентрации Fe^{2+} (1) и озона (2). $T = 298 \text{ K}$; $V_{\text{ж}} = 0,3 \text{ л}$; скорость газового потока $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{БИА}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 1 и 3 – $[\text{O}_3]_0 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 2 и 3 – $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в серии 3 – в присутствии бензимидазола (ловушек HO^\bullet); в серии 4 – $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Вместе с тем, какая бы ни была начальная концентрация $[\text{Fe}^{2+}]_0$ в конце окисления за счет его расходования всегда должны создаваться условия, когда концентрации озона и железа в растворе становятся сопоставимыми, что должно приводить к увеличению стехиометрии по озону. Однако, в данных других авторов [3, 4 – 8] и при окислении других металлов увеличение стехиометрии озона не отмечалось.

Эти данные позволяют предположить, что окисление МПВ не всегда должно сопровождаться образованием HO^\bullet -радикалов или, если они и образуются, то не оказывают влияния на макрокинетические результаты.

Этот эффект может быть связан с тем, что в водных и воднокислотных растворах металлы находятся в виде ди- и полиядерных гидроксокомплексов или с мостиковыми, например, сульфатными (в сернокислотных растворах) лигандами. В связи с этим стехиометрическое изучение реакций озона с ионами МПВ по-прежнему является актуальным.

Учитывая склонность ионов Fe^{2+} в водных растворах образовывать ди- и полиядерные гидроксокомплексы, в настоящей работе нами изучено влияние рН среды на стехиометрию реакции озона с Fe^{2+} .

Экспериментальная часть. Исследование проводили в реакторе с турбинной мешалкой на лабораторной установке, описанной в [9]. В реактор загружали 100 мл фосфатного буферного раствора, точную навеску сульфата железа (II) и при 25 °С подавали озono-воздушную смесь. За реакцией следили спектрофотометрически по изменению концентрации озона на выходе из реактора [10].

Результаты и обсуждения. В опытах рН изменяется от 0 до 12, концентрации озона и Fe^{2+} в растворе были сопоставимыми (рис. 2), причем в выбранной области концентраций Fe^{2+} осаждение гидроксидов железа за время проведения опыта не наблюдалось.

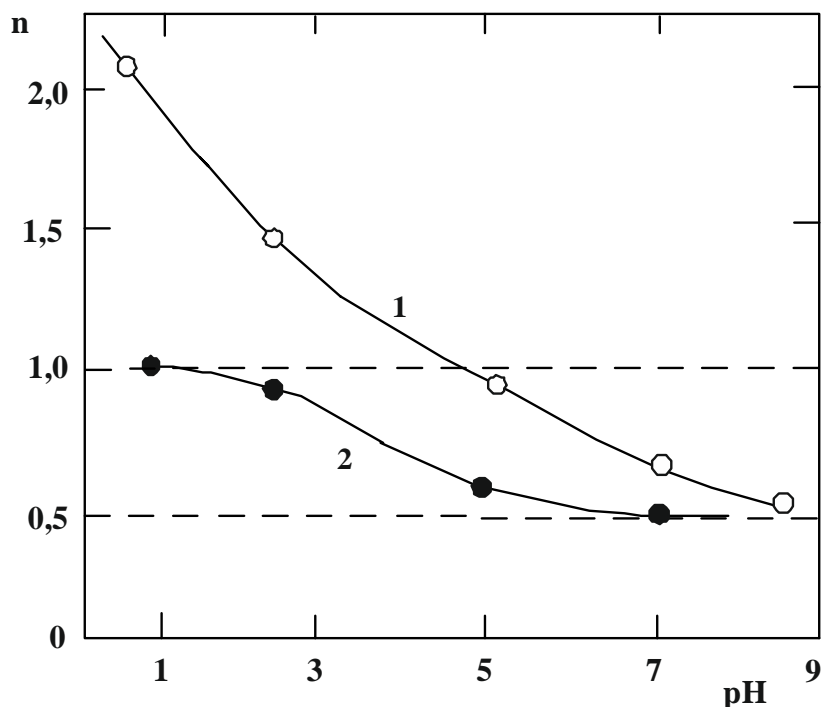


Рис. 2 – Влияние рН среды на стехиометрический коэффициент озона в реакции с Fe^{2+} . $T = 298 \text{ K}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; $[\text{O}_3] = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; 1 – при различных рН; 2 – то же, но в присутствии ингибитора – циклогексанола ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

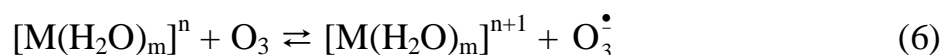
Опыты проводились без и с ловушками HO^\bullet -радикалов (бензимидазол или циклогексанол).

Результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что с повышением рН среды без и с ингибитором стехиометрический коэффициент приближается к теоретическому и становится равным 0,5 в присутствии ингибитора при рН7, а без ингибитора – при рН9.

Эти данные свидетельствуют о том, что реакция озона с ионами МПВ в ассоциированном состоянии может протекать без образования гидроксильных радикалов.

Однако, неясным представляется механизм начальных актов реакции озона с ионами металлов.

Никитина с сотрудниками [11] считали, что окисление протекает с внешнесферным переносом электрона от иона металла к озону через координационную сферу, т.е.:

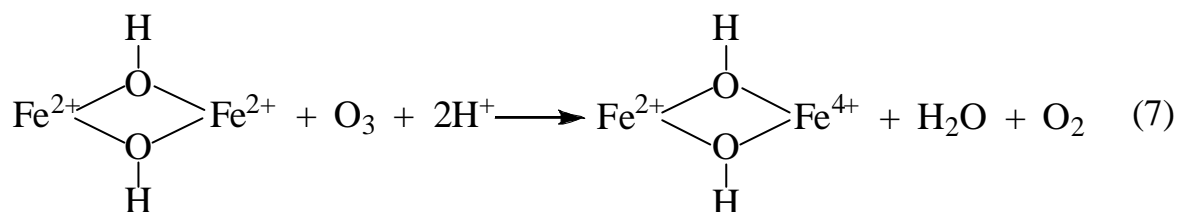


Однако, для многих металлов этот механизм маловероятен вследствие термодинамических ограничений, т.к. потенциал одноэлектронного восстановления озона (1,2 В [12]) ниже чем потенциал перехода, например, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (1,58В [13]).

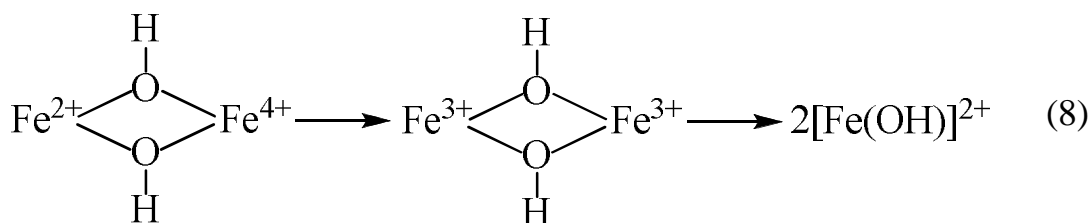
По нашему мнению более предпочтительным является механизм, включающий стадию двухэлектронного окисления.

Эта идея впервые была высказана Хэмилтоном и сотрудниками [14], которые предположили, что образование детектированного ими димерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$ может быть обусловлено двухэлектронным окислением одного из атомов железа до Fe^{4+} :

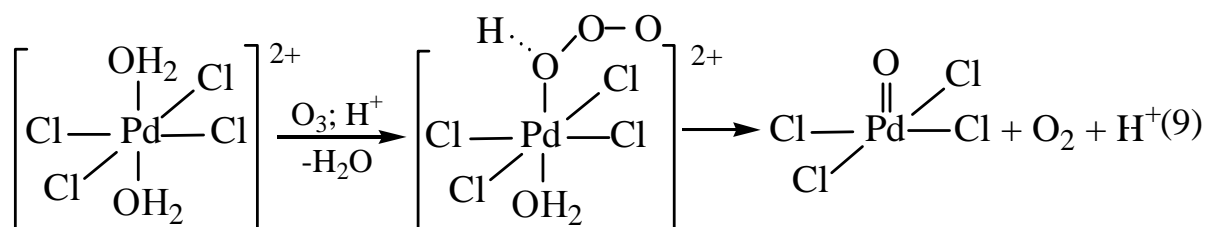
Из схемы вытекает, что вследствие именно двухэлектронного окисления образование HO^\bullet -радикалов в этой системе не наблюдается:



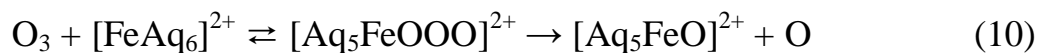
с последующим внутрикомплексным диспропорционированием:



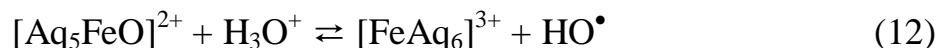
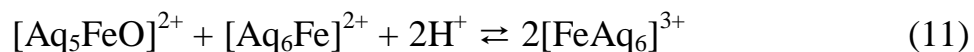
Достаточно строгие экспериментальные аргументы в пользу двух-электронного механизма были описаны также Замашиковым и сотрудниками при озонировании хлоридных комплексов палладия (II) в системе $\text{Pd}^{2+} - \text{HCl} - \text{HClO}_4$ [15]. Здесь, предполагается, что первой стадией окисления является вхождение озона в координационную сферу металла, т.е. замещение аквалиганда на озон с последующим распадом комплекса озон-палладий и перестройкой координационной оболочки:



Мы считаем, что одним из непротиворечивых объяснений данных Хэмилтона [14], Замашикова [15] и Тюпало [16, 17] является схема механизма, которая включает на первом этапе нуклеофильное замещение аква- (или других) лигандов на озон с образованием комплекса озон-металл с последующим внутрисферным переносом двух электронов и образованием комплексов, в которых степень окисления металла на две единицы больше (например, в случае озонирования $[\text{PdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] - [\text{Cl}_4\text{PdO}]$ или $[\text{FeAq}_6]^{2+} - \text{ферил-иона} [\text{Aq}_5\text{FeO}]^{2+}$):



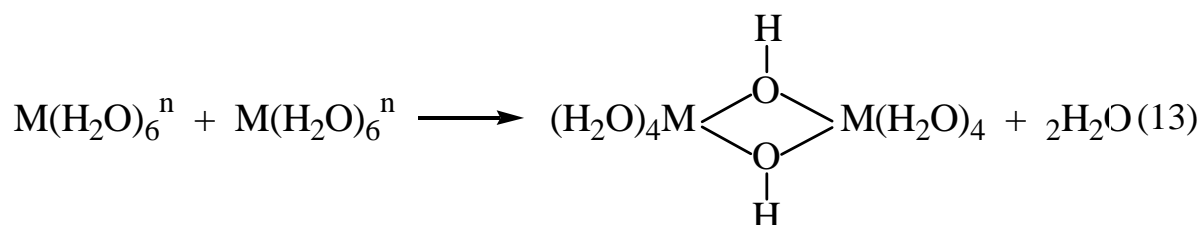
Учитывая, что ОВП одноэлектронного восстановления ферил-иона по данным Коппенюла составляет 2В [12], он может быстро восстанавливаться по реакции Fe^{2+} , или генерировать свободные радикалы:



НО•-радикалы далее, в зависимости от соотношения $[O_3]$ и $[Fe^{2+}]$, могут окислять Fe^{2+} или вызывать цепной распад озона, как это показано выше.

С кинетической точки зрения реакция (11) должна включать предварительную стадию ассоциации (димеризации) комплексов $[FeAq_6]^{2+}$ и $[Aq_5FeO]^{2+}$, что в области низких концентраций Fe^{2+} в растворе маловероятно. Поэтому в этой области концентраций преобладающей реакцией может быть реакция (12), инициирующая, как показано выше, цепной распад озона.

Полученные данные позволяют предположить, что аквакомплексы всех МПВ при концентрациях более $1 \cdot 10^{-5} M$ образуют, как минимум, биядерные (димерные) комплексы (13), которые кроме аквалигандов могут включать также гидроксомостики по типу (13):



а с повышением кислотности среды, например, комплексы с сульфатными мостиковыми лигандами (14) следующего строения:



Возможность образования в растворах комплексов такого типа показана нами ранее методами квантовой химии [18].

Выводы.

На основании литературных данных и результатов исследования влияния pH среды на стехиометрию озона в его реакции с комплексами Fe^{2+} предложен двухэлектронный механизм окисления МПВ озоном, включающий нуклеофильное замещение лигандов на озон с последующим переходом двух электронов от иона металла к озону.

Список литературы: 1. Тюпало Н.Ф. Исследование окисления железа (II) озоном / Н.Ф. Тюпало // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 256, № 4. – С. 894 – 896. 2. Тюпало Н.Ф. Исследование реакций озона с ионами железа (II) в водных растворах / Н.Ф. Тюпало, Ю.А. Днепровский // Журн. неорг. хим. – 1981. – Т. 26. – № 3. – С. 664 – 667. 3. Griffith W.P. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances / W.P. Griffith // Coord. Chem. Rev. – 2001. – P. 259 – 281. 4. Ксенофонтова М.М. Окисление лигнинов озоном в присутствии ионов переходных металлов и перекиси водорода: дис.

... кандидата хим. наук: 02.00.15 / *Марина Михайловна Ксенофонтова*. – М., 2003. – 123 с. **5.** *Бенько Е.М.* Кинетика окисления ионов железа (II) озоном в водных растворах / *Е.М. Бенько, М.Н. Боккова, А.Н. Митрофанова* // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 8. – С. 1531 – 1533. **6.** *Бенько Е.М.* Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в присутствии ионов Fe (III) / *Е.М. Бенько, А.В. Муковня, В.В. Лунин* // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 5. – С. 815 – 819. **7.** *Митрофанова А.Н.* Озонирование модельных соединений лигнина в водных растворах, катализируемое ионами Mn (II) / *А.Н. Митрофанова, А.Г. Худошин, В.В. Лунин* // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1263 – 1268. **8.** *Ksenofontova M.M.* Ligninsulfonate ozonation in the presence of transition metal ions / *M.M. Ksenofontova, A.N. Mitrofanova, N.A. Mamleeva* // *Ozone: Science & Engineering*. – 2010. – Vol. 25, № 6. – P. 505 – 512. **9.** *Тюпало Н.Ф.* Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ). дис. ... доктора хим. наук: 02.00.15 / *Николай Федорович Тюпало*. – М., 1987. – 360 с. **10.** *Тюпало Н.Ф.* Определение марганца и хрома различной валентности при каталитическом окислении хрома (III) озоном / [*Н.Ф. Тюпало, В.А. Якоби, В.Н. Бернашевский, В.С. Денищенко*] // *Заводская лабор.* – 1977. – Т.43, № 4. – С. 424 – 426. **11.** *Никитина Г.П.* Кинетика окисления четырехвалентного рутения озоном в растворах серной кислоты / *Г.П. Никитина, Ю.Е. Иванов, В.П. Егорова* // *Кинетика и катализ*. – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 873 – 878. **12.** *Korpenol W.H.* The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO)²⁺ / *W.H. Korpenol, J.F. Liebman* // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, № 1. – P. 99 – 101. **13.** *Артеменко А.И.* Справочное руководство по химии / *А.И. Артеменко, В.А. Малеванный*. – М.: Высшая школа, 1990. – 303 с. **14.** *Conocchioli T.J.* The formation of iron (IV) in the oxidation of iron (II) / *T.J. Conocchioli, E.J. Hamilton, N. Sutin* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – Vol. 87, № 4. – P. 926 – 927. **15.** *Заматицков В.В.* Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия (II) в водных растворах / *В.В. Заматицков, О.Н. Прядко* // *Укр. хим. журн.* – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 371 – 376. **16.** *Тюпало Н.Ф.* О механизме реакций озона с соединениями металлов переменной валентности / *Н.Ф. Тюпало, О.И. Колбасина* // *Вісник Східноукр. держ. ун-ту*. – 1999. – № 4 (20). – С. 31 – 36. **17.** *Захаров И.И.* Неэмпирические расчеты взаимодействия аквакомплекса Fe²⁺ с молекулярным озоном / *И.И. Захаров, О.И. Колбасина, Т.Н. Семенюк* // *Журн. структ. химии*. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 32 – 39. **18.** *Бондар В.В.* Квантово-хімічне трактування можливості утворення біядерного аквакомплексу у водних розчинах сульфатної кислоти / *В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький* // *Укр. хім. журнал*. – 2009. – Т. 75, № 10. – С. 90 – 94.

Поступила в редколлегию 18.06.12

УДК 546.214:546.302

О механизме реакций озона с ионами металлов переменной валентности / Н.Ф. ТЮПАЛО, И.Н. ШАПОВАЛОВА, В.В. БОНДАРЬ // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Библиогр.: 18 назв.

У статті на прикладі стехіометричних досліджень окислення іонів феруму (II) озоном розглянуто механізм реакцій озону з металами змінної валентності. Показано, що окислення перебігає за двоелектронним механізмом, який включає нуклеофільне заміщення лігандів на озон з наступним переходом двох електронів від іона метала до озону.

The mechanism of ozone reactions with transition metals was investigated in this paper on the example of stoichiometric investigations of the ions iron (II) oxidation by ozone. It was shown that the oxidation pro-

ceeds by two-electron mechanism that involves nucleophilic substitution of ligands for ozone and moving two electrons from the metal ion to ozone.

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,
А.Е. ВАСЮКОВ, д-р хим. наук, проф., НУГОУ, Харьков,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,
А.М. КАСИМОВ, д-р техн. наук, зав. лабораторией, УкрНИИЭП,
Харьков,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП, Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА

Исследован "теплостойкий наполнитель «Премикс»" (ТНП), ввезенный из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, задекларированной как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Изучен состав водной вытяжки ТНП, поступление которой может нарушить нормативы качества воды поверхностных водных объектов рыбохозяйственного и коммунально-бытового водопользования. Попадание ТНП в грунт создает риск отдаленных во времени локальных превышений ПДК химических веществ. Пылевая фракция ТНП содержит асбестоформы и может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов. ТНП классифицируется европейским кодом EWC 16-03-03*.

Ключевые слова : ввоз отходов, промышленные отходы, экологическое воздействие.

Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе рассматривается экологическая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача исследования указана в [1].

© В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А.Полосухина, В.В. Карташев, А.М. Касимов, **А.Н. Александров**, Л.А. Васьюковец, 2012