

BaSO<sub>4</sub> (R<sub>ст</sub> = 76,8 МПа). Збільшення або зменшення кількості BaSO<sub>4</sub> негативно впливає на міцність цементу.

Таким чином, внаслідок проведених досліджень підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння BASF-цементу та підвищує його механічну міцність. Розроблений матеріал може бути основою для зведення спеціальних бетонних конструкцій, призначених для роботи за умов одночасної дії радіації та підвищених температур.

**Список літератури:** 1. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 280 с. 2. Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с. 3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. – 604 с. 4. Рашинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 305 с. 5. Czarnarska Danuta, Witkowski Piotr. Wplyw H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> na szybkość wydzielenia ciepła w proctsie hydratacji cementu // Cement-Wapno-Gips. – 1991. – Vol. 44, №3. – P. 61 – 65. 6. Петровская Н.И., Федунь Б.В. Регулирование структурообразования безгипсового портландцемента с помощью борсодержащих добавок // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1989. – № 231. – С.91 – 92.

Поступила в редколлегию 10.04.08

УДК 546.214:66.094.3+544.47:546.3

**В.В. БОНДАР, М.Ф. ТЮПАЛО**, докт. хім. наук,  
**І.І. ЗАХАРОВ**, докт. хім. наук,  
**В.В. ЗАМАЩІКОВ**, докт. техн. наук, Азов-Чорноморська  
сільськогосподарська академія, Зерноград, Росія.

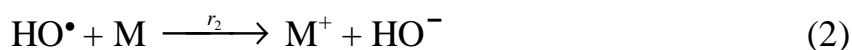
## **ПРО МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ МЕТАЛАМИ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ОКИСНЕННЯ ХРОМУ (III) ОЗОНОМ**

Вивчено кінетику каталітичного окислювання хрому (III) озоном у присутності аквакомплексів іонів металів змінної валентності, зокрема марганцю, заліза, церію. Методом стаціонарних концентрацій дана оцінка можливості протікання окислювання Cr<sup>III</sup> в Cr<sup>VI</sup> за рахунок одноелектронних переходів. Висловлено припущення, що на окремих стадіях каталітичного циклу реалізується двохелектронне окислювання Cr<sup>III</sup> в Cr у комплексі  $(H_2O)_5Cr(OH)Fe(H_2O)_4-OOO^+$ .

Kinetics of catalytic oxidization of chrome (III) by ozone at presence of aquacomplexes of variable valency metals ions such as manganese, iron, cerium is studied. The method of stationary concentrations is giving the estimation of possibility of oxidation proceeds of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  to  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  due to the one-electronic transitions. About possibility of realization on the separate stages catalytic cycle of two-electronic oxidation of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in  $\text{Cr}^{\text{V}}$  in complex  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{OOO}^+$  is suggested.

Окиснення сполук тривалентного хрому озonom має значення для утилізації хромвмісних твердих та рідких відходів. Раніше було показано що, окиснення водних та сульфатнокислотних розчинів тривалентного хрому озonom перебігає дуже повільно [1]. Така низька реакційна здатність хрому (III) в цій реакції може бути обумовлена, головним чином, тим, що на відміну від інших металів змінної валентності аквакомплекс  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  у реакції обміну лігандів надзвичайно інертні. За даними [2, 3] бімолекулярна константа швидкості аквалігандного обміну складає близько  $6 \cdot 10^{-8}$  л/моль·с. Таким чином, якщо окиснення озonom хрому (III) перебігає за внутрішньосферним механізмом, то його швидкість повинна лімітуватися швидкістю заміщення лігандів на озон в координаційній сфері металу. В [1] було показано, що солі тривалентного хрому у кислому середовищі окиснюються озonom з великою швидкістю лише у присутності каталізаторів – солей металів змінної валентності, зокрема мангану (II).

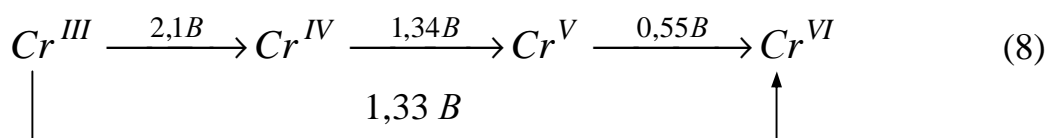
При окисненні хрому (III) різними окиснювачами, наприклад церієм (IV) [4], припускають одноелектронний механізм з утворенням проміжних валентних форм –  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  і  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . В [1] також був прийнятий одноелектронний механізм послідовного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озonom, що каталізується  $\text{Mn}^{\text{II}}$ :





В цих реакціях  $\text{M}$  і  $\text{M}^+$  - відновлена і окиснена форма металів змінної валентності, відповідно.

Цей механізм включає перехід  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  за рахунок гідроксильних радикалів, що утворюються за реакцією озону з каталізатором, яка перебігає за механізмом відщеплення атому гідрогену від аквалігандів внутрішньої координаційної сфери. При цьому можливі два шляхи подальших перетворень  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$  – диспропорціювання  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  (реакція 5), або його окиснення окисненою формою каталізатора (реакція 6). Реакція 5, що була прийнята в [1] як основний шлях утворення  $\text{Cr}^{\text{V}}$ , термодинамічно можлива: константа рівноваги цієї реакції, яка розрахована за значеннями окиснювально-відновних потенціалів одновалентних переходів  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [5] (схема 8), складає  $7,2 \cdot 10^{12}$ .



Однак методом стаціонарних концентрацій легко показати, що окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  не може бути реалізовано через диспропорціювання тому, що в цьому разі повинна спостерігатися деградація каталізатора за рахунок його вичерпного переходу до вищого окисненого стану і відсутності стадій регенерації його відновленої форми.

Розглянемо інший шлях утворення  $\text{Cr}^{\text{V}}$  – за реакцією 6. Для перевірки можливості реалізації цього шляху ми детально вивчили кінетику окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в присутності  $\text{Mn}^{\text{II}}$  в сульфатній кислоті. З рис. 1, де приведені кінетичні криві зміни концентрації  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  і мангану в різних ступінях окиснення, видно, що утворення  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  перебігає з індукційним періодом, це спостерігається лише після повного витрачання  $\text{Mn}^{\text{II}}$  і починається з появою в системі  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , тобто каталіз окиснення хрому здійснюється за рахунок одноелектронних переходів  $\text{Mn}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ .

В наших дослідах, результати яких наведено на рис. 1, ми контролювали зміни концентрацій  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  і  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , а також їх швидкість, тобто:

$$r = d[\text{Mn}^{\text{IV}}] / d\tau, \quad (9)$$

$$r_7 = d[\text{Cr}^{\text{VI}}] / d\tau. \quad (10)$$

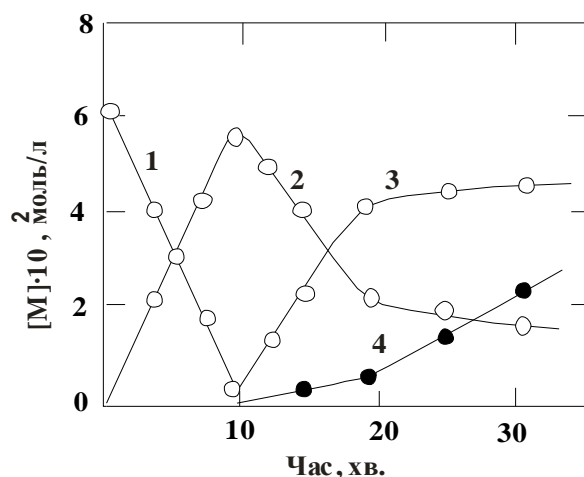


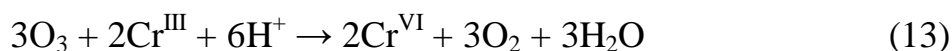
Рис. 1. Змінення концентрацій  $Mn^{II}$  – 1;  $Mn^{III}$  – 2;  $Mn^{IV}$  – 3;  $Cr^{VI}$  – 4 при озонуванні  $Cr^{III}$  у сульфатній кислоті у присутності  $Mn^{II}$ .  $T = 293K$ ;  $[Mn^{II}]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[Cr^{III}]_0 = 0,173$  моль/л;  $[O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\omega = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ .

З урахуванням стаціонарності концентрацій  $Cr^{IV}$ ,  $Cr^V$ ,  $HO^\bullet$  і співвідношень:

$$\frac{r_2}{r_3} = \frac{k_2 [Mn^{III}]}{k_3 [Cr^{III}]}, \quad (11)$$

$$\frac{r_4}{r_6} = \frac{k_4 [Mn^{III}]}{k_6 [Mn^{IV}]}, \quad (12)$$

а також із стехіометричного рівняння реакції окиснення хрому (III) озonom:



приймаємо що:

$$2r_1 = 3r_7, \quad (14)$$

а з урахуванням швидкостей окиснення каталізатора:

$$2r_1 = 3r_7 + r. \quad (15)$$

При вирішенні системи наведених рівнянь (9-15) і допущень відносно  $r$  та  $r_7$  приходимо до наступної залежності:

$$\left( \frac{r}{2r_7} + \frac{3}{2} \right) / \left( \frac{k_2[Mn^{III}]}{k_3[Cr^{III}]} + 1 \right) = \frac{k_4[Mn^{III}]}{k_6[Mn^{IV}]} + 1 \quad (16)$$

На рис. 2 приведені кінетичні криві окиснення  $Cr^{III}$  озonom у присутності  $Mn^{III}$ . Відношення  $k_4/k_6$  можна оцінити з початкового моменту стаціонарної ділянки (через 30 хв. після початку експерименту). Для цього моменту  $r/2r_7 \ll 3/2$ ; значення  $k_2/k_3$  нам невідоме, але згідно [6] у першому наближенні його можна приймати близько до 1. Оскільки для цього періоду  $[Cr^{III}] \gg [Mn^{III}]$ , то  $k_2[Mn^{III}] / k_3[Cr^{III}] \ll 1$ . Тоді  $k_4[Mn^{III}] / k_6[Mn^{IV}] \approx 0,5$ . Оскільки із даних рис. 2 для цього періоду  $[Mn^{III}] / [Mn^{IV}] = 0,35$ , то  $k_4/k_6 \approx 1,4$ .

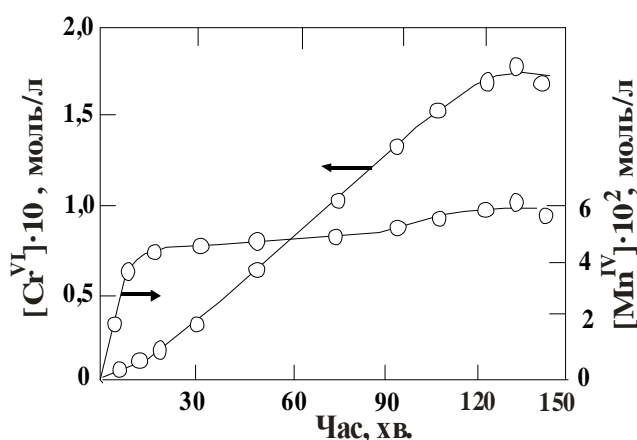


Рис. 2. Кінетичні криві змінення концентрацій  $Mn^{IV}$  та  $Cr^{VI}$  при озонуванні  $Cr^{III}$  у сульфатній кислоті у присутності  $Mn^{III}$ .

$$T = 293 \text{ K}; [Mn^{III}]_0 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; [Cr^{III}]_0 = 0,173 \text{ моль/л}; \\ [O_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \omega = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Приведена на рис. 3 обробка кінетичних даних рис. 2 за рівнянням (16) з урахуванням знайденої величини  $k_4/k_6$  вказує на добру відповідність експерименту схем реакцій каталітичного окиснення  $Cr^{III}$  в  $Cr^{VI}$ , в якій одноелектронні переходи  $Cr^{IV} \rightarrow Cr^V \rightarrow Cr^{VI}$  здійснюються за реакціями з окисненою формою каталізатора. Знайдене із рис. 3 з нахилу прямої значення  $k_2/k_3 = 1,25$  узгоджується з даними про реакції гідроксильних радикалів з аквакомплексами металів змінної валентності [6].

Аналіз наведених даних приводить до важливого висновку, що окиснення  $Cr^{III}$  озonom можуть каталізувати ті метали змінної валентності, окислювально-відновні потенціали  $M^+/M$  яких перевищують потенціали переходу  $Cr^{IV}$  в  $Cr^V$ . Реальний окислювально-відновний потенціал (ОВП) пари  $Cr^V/Cr^{IV}$  в системі, що досліджується, невідомий, але можна припустити, що зі збіль-

шенням кислотності середовища, за аналогії з ОВП  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  [7], він може збільшуватися. Тому, приведені на схемі 8 значення цього потенціалу слід рахувати як найменше.

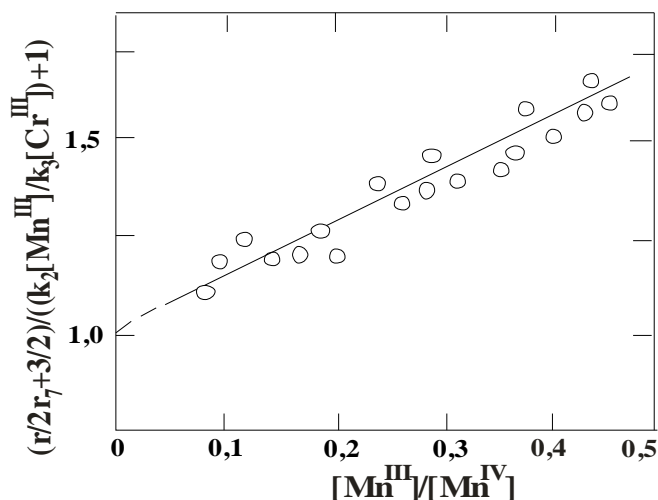
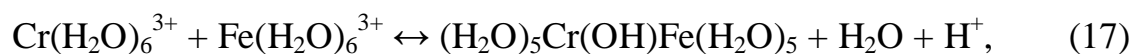


Рис. 3. Обробка даних рис. 2 за рівнянням 16.

Для перевірки цього припущення нами вивчено окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озоном у присутності  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . В системі  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$  у 0,25 ÷ 10 М сульфатній кислоті ОВП зменшується з 1,44 В до 1,24 В [7]. Як свідчать дані таблиці окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  озоном у присутності  $\text{Ce}^{\text{III}}$  з помітною швидкістю перебігає лише при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 4 \text{ М}$ , де ОВП  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}} > 1,36 \text{ В}$ , що відповідає вищезгаданому висновку. На це вказують також дані про каталітичну активність інших металів –  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , окиснювально-відновні потенціали яких у сульфатнокислотних розчинах лежать у межах 0,1 – 1,8 В (таблиця). З вказаних металів в сульфатній кислоті окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  з великою швидкістю каталізує лише  $\text{Mn}^{\text{III}}$  – ОВП пари  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  приблизно на 0,4 В перевищує ОВП пари  $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ .

Звертає на себе увагу каталіз окиснення хрому ферумом (II): ОВП пари  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  складає лише 0,77 В, тому він не може окиснювати  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  до  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . Можливість окиснення хрому у цій системі можна пояснити реалізацією на деяких етапах каталітичного циклу двоелектронних стадій, зокрема, двоелектронного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . Пряме окиснення озоном  $\text{Cr}^{\text{III}}$  за внутрішньо-сферним механізмом хоча і можливе із термодинамічних даних (ОВП  $\text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ В}$ , а за схемою 8  $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{III}} = 1,73 \text{ В}$ ), однак мало ймовірно, внаслідок інертності аквакомплексів  $\text{Cr}^{\text{III}}$  [3].

В присутності досить лабільних аквакомплексів  $\text{Fe}^{\text{III}}$  можливо утворення подвійного комплексу:



Таблиця

Вплив металів змінної валентності на швидкість окиснення озоном  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

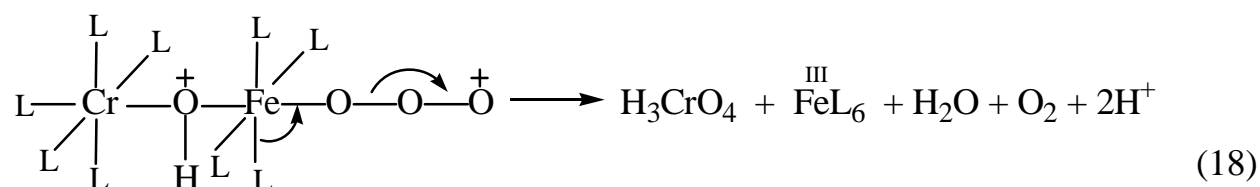
$T = 298 \text{ K}$ ;  $[\text{M}_0] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ г-іон/л}$ ;  $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г-іон/л}$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ;

питома витрата озono-кисногенової суміші  $\omega = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$  на 1 л розчину.

$\text{M}^+/\text{M}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , моль/л	ОВП $\text{M}^+/\text{M}$ , В [7]	$\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} \cdot 10^7$ , моль/л·с
$\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$	0,25	2,07	0,01
	10,0	-	0,01
	0,25	1,44	4,2
	1,0	1,44	3,8
	2,0	1,43	3,1
	4,0	1,36	0,1
	6,0	1,28	0,1
$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	6,0	1,73*	230
	8,0	1,76*	270
	11,5	1,78*	290
$\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$	1,0	0,15	0,01
	4,0	0,18	0,01
$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	10,0	0,58**	0,01
	pH 3	0,77	180
	pH 2	0,77	28,4
	pH 1	0,77	6,2

\*Розраховані за [8], \*\* Розраховано екстраполяцією даних [7]

в якому при заміщенні води в координаційній сфері феруму на озон, що обговорювалося в [9], може здійснюватися двоелектронне окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{V}}$ :



(L = H<sub>2</sub>O)

Неемпіричним методом молекулярних орбіталей функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ [10, 11] нами проведені квантово-хімічні розрахунки геометричних та енергетичних параметрів сполуки п'ятивалентного хрому у вигляді  $(\text{HO})_3\text{CrO}$ . Розрахунки показали, що така структура є досить стабільною. Це свідчить про можливість її утворення як проміжного інтермедіату в досліджуємі системі.

Таким чином, розглянутий механізм каталітичного окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , що перебігає за рахунок одноелектронних переходів (схема 8), в цілому узгоджується з отриманими нами і опублікованими раніше [1] кінетичними даними. Показано, що за цим механізмом окиснення хрому (III) перебігає в тому разі, якщо одноелектронний окиснювально-відновний потенціал пари  $\text{M}^+/\text{M}$  каталізатора перевищує 1,34 В. Висловлено припущення, що на окремих стадіях каталітичного циклу реалізується двоелектронне окиснення  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{V}}$  в комплексі  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{OOO}^+$ , як це показано на схемі 18.

**Список літератури:** 1. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Бернашевский Н.В., Верховец Г.Н. О механизме каталитического окисления соединений трехвалентного хрома озоном // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 42. – № 6. – С. 628 – 632. 2. Терни Т. Механизмы реакций окисления – восстановления. М.: Мир, 1968. – 238 с. 3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. – М.: Мир, 1975. – 272 с. 4. Tong J.V., King E.L. The Kinetics and Mechanism of the reaction of Cerium (IV) and Chromium (III) // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – 82. – № 15. – P. 3805 – 3809. 5. Якоби В.А., Галстян Г.А., Козорез Л.А., Тюпало Н.Ф. Исследование процесса утилизации хромовой кислоты и ее солей // В кн.: Автоматизация и усовершенствование технологии химических производств. – Донецк. «Донбасс, 1972. – С. 116 – 122. 6. Бердников В.М. О механизме взаимодействия радикала  $\text{OH}$  с ионами переменной валентности // Журн. физ. хим. – 1973. – Т. 47. – № 11. – С. 2753 – 2761. 7. Захаров В.А., Сончина О.А., Бектурова Г.Б. Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем // Журн. аналит. хим. – 1976. – Т. 31. – № 11. – С. 2212 – 2221. 8. Geoffey D. Some aspects of the Chemistry of Manganese (III) in aqueous solution // Coordin. Chem. Rev. – 1969. – № 4. – P. 199 – 224. 9. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др. Неэмпирические расчеты взаимодействия аквакомплекса  $\text{Fe}^{2+}$  с молекулярным озоном // Журнал структурной химии. – 1994. – Т. 35. – № 2. – С. 32 – 39. 10. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. – 1988. – A. 38. – P. 3098 – 3100. 11. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density // Phys. Rev. – 1988. – B. 37. – P. 785 – 789.

Поступила в редакцію: 14.04.08