

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, О. Ю. Бандурко

Одеський національний університет, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ОКИСНЕННЯ ОЗОНОМ НАНЕСЕНОГО НА СИЛІКАГЕЛЬ МАНГАНУ (II)

Вивчено кінетику та механізм окиснення озоном Mn (II), нанесеного на пористий носій силікагель. Встановлено перший порядок реакції по озону і складну залежність від концентрації мангану (II) та хлорид-іону.

Ключові слова: озон, манган (II), оксидний носій, силікагель, окиснення озоном.

Серед каталізаторів, які використовують для низькотемпературного розкладу озону, значне місце посідають ті, що у своєму складі мають манган [1]. Найбільш поширені каталізатори на основі MnO_2 [2]. Закономірності окиснення Mn (II) озоном в розчинах викладено в роботах [3—5]. Відомо, що закріплені на аеросилі комплекси Mn (II) з основами Шиффа ефективно взаємодіють з озоном, що призводить до руйнування ліганду та утворення MnO_2 , який виявляє каталітичні властивості при розкладі озону [6]. В патентній літературі є інформація про каталізатор Mn (II)/активоване вугілля [7], але відсутні дані про кінетику розкладу озону в присутності такого каталізатора, яка ускладнюється тим фактом, що активоване вугілля самостійно досить ефективно розкладає озон [8].

Мета роботи – виявити закономірності окиснення озоном мангану (II), нанесеного на інертний по відношенню до озону носій, а саме силікагель.

Матеріали та методи дослідження

Приготування зразків. Носій силікагель SiO_2 (КСМГ) ($S_{\text{пит}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$) фракції 0,5-1,0 мм сушили при температурі 100°C до постійної маси. Наважку 10 г просочували водним розчином $MnCl_2$ або $Mn(NO_3)_2$ відповідної концентрації. Сипучий вологий зразок сушили в атмосфері повітря при температурі 100°C до постійної маси.

Кінетику реакції вивчали в проточній по газу установці в термостатованому при 20°C реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Озоно-повітряну суміш (ОПС) отримували дією електричного розряду на кисень повітря за допомогою генератора озону; початкову ($C_{O_3}^n$) і кінцеву ($C_{O_3}^k$) концентрації озону вимірювали за допомогою оптичного аналізатора “Циклон” (діапазон вимірювання від 1 до $1 \cdot 10^4 \text{ мг/м}^3$) з точністю $\pm 15\%$. Постійну вологість ОПС ($\phi_{\text{опс}}$) підтримували за допомогою системи сушки з хлоридом кальцію; $\phi_{\text{опс}}$ визначали по різниці температур сухого та мокрого термометрів. Швидкість реакції W розраховували за рівнянням

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k)}{m_k}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$$

де $C_{O_3}^n$, $C_{O_3}^k$ — початкова та кінцева концентрації озону моль/м³; ω — об'ємна швидкість ОПС, м³/с; m_x — маса каталізатора.

Дослідну кількість озону Q , що вступила у реакцію з манганом (II), знаходили шляхом програмованого розрахунку озонограм, представлених у координатах $(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k) - t$ (t — час досліду).

Результати дослідження та їх аналіз

Вплив $C_{Mn(II)}$. Оскільки швидкість окиснювально-відновних реакцій в значній мірі залежить від природи аніонів (лігандів) в солі [1], то нами вивчено кінетику розкладу озону в системах $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ і $MnCl_2-SiO_2$ при $C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На рис. 1. показані вихідні криві $C_{O_3}^k - t$ при концентраціях $Mn(NO_3)_2$ від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г (криві 1-4) та для порівняння крива 5 при $C_{MnCl_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

$C_{O_3}^k$, мг/м³

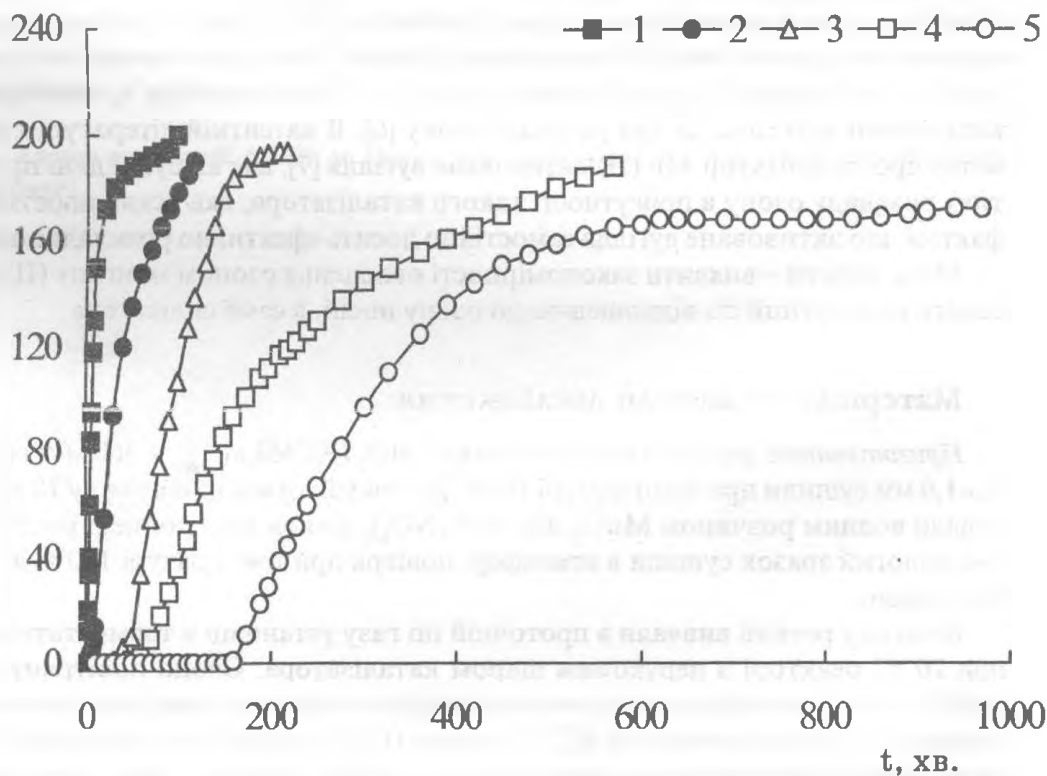


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^k$ за часом при розкладі озону в системах $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ (1-4) і $MnCl_2-SiO_2$ (5) при різних $C_{Mn(II)} \cdot 10^6$, моль/г: 1- 1,0; 2 - 10,0; 3 - 40,0; 4 - 100,0; 5 - 100,0 ($C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Ця серія експериментів, як і усі інші, була виконана за умови лінійної швидкості ОПС $U=3,2$ см/с та ефективного часу контакту $\tau' = 0,62$ с. Видно, що нітрат

Mn (II) ефективно окиснюється озоном, але за часом $C_{O_3}^k$ наростає і досягає початкову. У разі хлориду Mn (II) (крива 5) можна зазначити такі особливості: майже на 100 хв. збільшується початкова ділянка, де $C_{O_3}^k \approx 0$; зростає дослідна кількість озону, що вступила до реакції; через деякий час досягається стаціонарний режим розкладу озону, в якому $\Delta C_{O_3}^k = 0$. Таким чином, поява хлорид-іону змінює кінетику розкладу озону манганом (II).

Вплив C_{Cl^-} . На рис. 2. показані порівняльні кінетичні криві зміни швидкості реакції за часом для таких систем KCl-SiO₂ (1), Mn (NO₃)₂-SiO₂ (2), Mn (NO₃)₂-KCl-SiO₂ (3,4, 5, 6) при $C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Видно, що хлорид-іон самостійно взаємодіє з озоном, але швидкість реакції зменшується за часом дуже різко. Нітрат мангану (II) також самостійно розкладає озон, але параметри реакції значно змінюються за умови сумісної дії Cl⁻ та Mn²⁺-іонів: на кінетичних кривих з'являються ділянки, на яких $C_{O_3}^k \approx 0$; тривалість цих ділянок зростає із збільшенням C_{Cl^-} від $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Аналогічний ефект спостерігали при варіюванні C_{Cl^-} в системі MnCl₂-KCl-SiO₂.

W·10⁹, моль/(г·с)

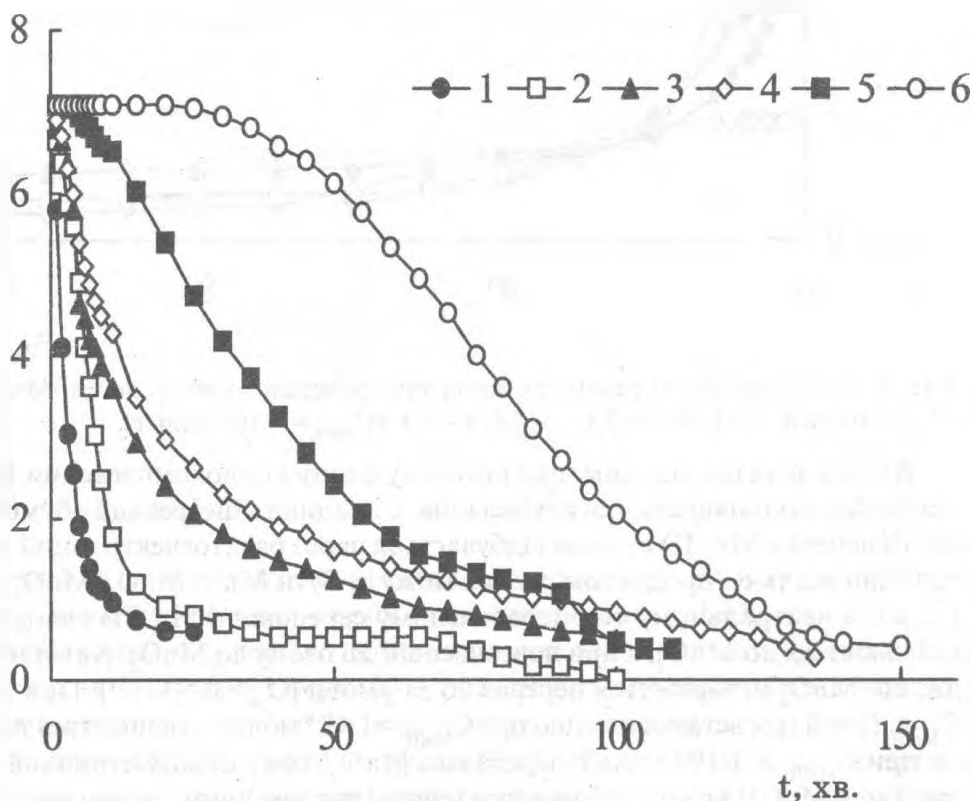


Рис. 2. Зміна швидкості реакції за часом при розкладі озону в системах KCl-SiO₂ (1) Mn(NO₃)₂-KCl-SiO₂ (2-6) при різних $C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г: 1-0,1; 2-0; 3-1,0; 4-4,0; 5-10,0; 6-40,0. ($C_{Mn(NO_3)_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Вплив $C_{O_3}^n$. На рис.3. показані кінетичні криві розкладу озону системою MnCl₂-SiO₂ при зміні початкової концентрації озону в ОПС від $1,05 \cdot 10^{-6}$ до $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Встановлено, що початкова швидкість реакції пропорційно зростає із збільшенням концентрації озону і порядок реакції по озону дорівнює 1.

$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)

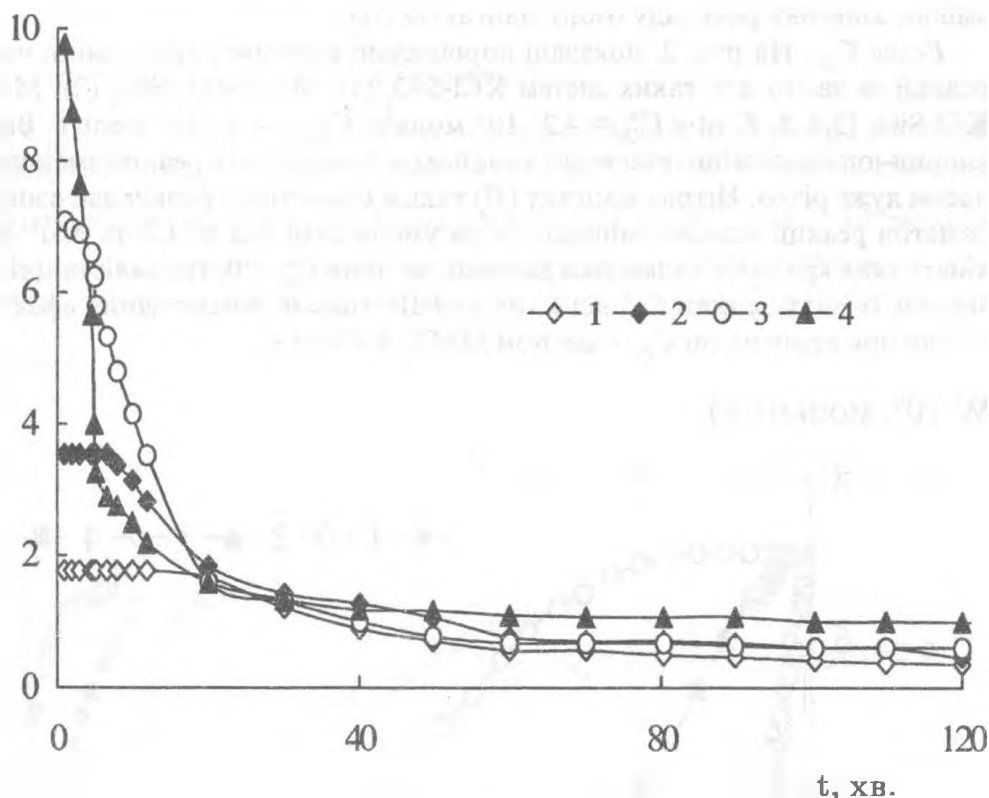
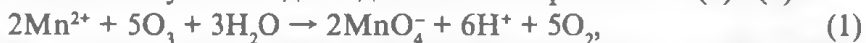


Рис. 3. Зміна швидкості реакції за часом при розкладі озону в системі $\text{MnCl}_2\text{-SiO}_2$ при $C_{\text{O}_3}^0 \cdot 10^6$ моль/л: 1 – 1,05; 2 – 2,1; 3 – 4,2; 4 – 6,3. ($C_{\text{MnCl}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г).

Аналіз показав, що кінетика розкладу озону ацидокомплексами Mn(II) , нанесеними на силікагель, досить складна. Складність цієї реакції обумовлена тим, що окиснення Mn(II) озоном відбувається через багатоелектронний шлях, тому залежно від умов продуктом реакції можуть бути Mn^{3+} , MnO_2 , MnO_4^- . Показано [3], що в нейтральному та оцтовокислому середовищі Mn(II) головним чином окиснюється до MnO_2 , а при довгочасовій дії озону до MnO_4^- . Автори [4] показали, що MnO_4^- утворюється переважно за умови $[\text{O}_3] > 0,5[\text{Mn}^{2+}]$. При варіюванні $C_{\text{Mn(II)}}$ (рис.1) ми встановили, що при $C_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г утворюється тільки MnO_4^- , а при $C_{\text{Mn(II)}} \geq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/г переважно MnO_2 , тому стехіометричний аналіз реакції між Mn(II) і озоном базувався відповідно хімічним рівнянням (1) і (2):



В присутності хлорид-іонів брали до уваги його взаємодію з озоном по реакції



В таблицях 1-3 наведено дані про кількість озону, що вступила в реакцію Q , теоретично розраховану Q_T , та співвідношення $n = Q/Q_T$.

Аналіз показав (табл. 1), що за умови $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г в обох системах озону вступило в реакцію набагато більше ніж за стехіометрією реакції (1). При подальшому зростанні $C_{Mn(II)}$ переважає реакція (2), але і у цих випадках $Q > Q_T$. Дані про вплив хлорид-іонів на стехіометрію розкладу озону у відповідних системах наведено в табл. 2. В системі $KCl-SiO_2$ із зростанням C_{Cl^-} кількість озону, що вступила у реакцію зростає тільки в 2,5 рази, але це складає 0,1 від стехіометрії (3). В системі $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ із збільшенням C_{Cl^-} дослідна кількість озону перевищує Q_T відповідно до реакції (1). В той же час, якщо розрахунки вести згідно реакції (3), то у разі $Mn(NO_3)_2-KCl-SiO_2$ співвідношення n (3) зменшується. Це однозначно вказує на те, що в сумісних $Mn(II)-Cl^-$ — системах хлорид-іон самостійно майже не розкладає озон. Про механізм дії Cl^- іону буде сказано далі.

Таблиця 1

Стехіометричний аналіз результатів дослідження взаємодії між $Mn(II)$ та озоном при різних концентраціях $Mn(II)$

($C_{O_3}^0 = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $U = 3,2$ см/с; $\tau = 0,62$ с; $T = 20^\circ C$; $\phi_{опс} = 63\%$).

A·10 ⁶ , моль/г	Q·10 ⁴ , моль O ₃	Q _T ·10 ⁴ , моль O ₃		n(1)= $\frac{Q}{Q_T}$	n(2)= $\frac{Q}{Q_T}$
		по (1)	по(2)		
Система Mn(NO ₃) ₂ -SiO ₂ ; A = C _{Mn(NO₃)₂}					
1,0	0,6	0,25	---	2,4	---
10,0	1,8	---	1,0	---	1,8
40,0	4,1	---	4,0	---	1,0
100,0	9,7	---	10,0	---	0,97
Система MnCl ₂ -SiO ₂ ; A = C _{MnCl₂}					
1,0	1,0	0,25	---	4,0	---
10,0	4,6	---	1,0	---	4,6
40,0	7,1	---	4,0	---	1,8
60,0	11,5	---	6,0	---	1,9
100,0	16,5	---	10,0	---	1,7

В таблиці 3 наведено результати кінетичного та стехіометричного аналізу при різних $C_{O_3}^0$, якщо для розкладу озону взяти систему $MnCl_2-SiO_2$.

Із збільшенням $C_{O_3}^0$ лінійно зростає початкова швидкість реакції (W_n) – швидкість реакції, заміряна через 60 с після початку досліду. Це вказує на перший порядок реакції по озону. Кількість озону, що вступила до реакції зростає. У всіх випадках $Mn(II)$ окиснювався до MnO_4^- (1); показник n також зростає. Таким чином, для усіх серій експериментів за умови $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л озону вступає до реакції набагато більше ніж за стехіометрією. Це свідчить про те, що в умовах експерименту реакція розкладу озону ацидокомплексами $Mn(II)/SiO_2$ не є стехіометричною. Відхилення від стехіометрії та збільшення на 5-10% кількості озону, що вступає до реакції, спостерігали автори [3] при вивченні окиснення $MnSO_4$ озоном у водному розчині. Вони пояснили цей факт як наслідок

Таблиця 2

Стехіометричний аналіз результатів дослідження взаємодії між $Mn(II)$ та озоном при різних концентраціях хлорид-іонів в системах $Mn(II)-SiO_2$,
 $(C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г, $U = 3,2$ см/с; $\tau' = 0,62$ с; $T = 20^\circ C$; $\varphi_{опс} = 63\%$).

C _{Cl⁻} ·10 ⁵ , моль/г	Q·10 ⁴ , моль O ₃	Q _τ ·10 ⁴ , моль O ₃		n(1)= $\frac{Q}{Q_{\tau}}$	n(3)= $\frac{Q}{Q_{\tau}}$
		по (1)	по(3)		
Система KCl-SiO ₂ ;					
0,1	0,4	---	0,1	---	4,0
1,0	0,6	---	1,0	---	0,6
10,0	1,0	---	10,0	---	0,1
Система Mn(NO ₃) ₂ -KCl-SiO ₂ ;					
0	0,6	0,25	---	2,4	---
1,0	1,0	0,25	1,0	4,0	1,0
4,0	1,4	0,25	4,0	5,6	0,35
10,0	1,8	0,25	10,0	7,3	0,18
40,0	3,5	0,25	40,0	14,0	0,087
Система MnCl ₂ -KCl-SiO ₂ ;					
0,2	1,0	0,25	0,2	4,0	5,0
10,0	1,7	0,25	10,0	6,8	0,17
40,0	3,3	0,25	40,0	13,2	0,08
100,0	4,9	0,25	100,0	19,6	0,05

Таблиця 3

Кінетичний та стехіометричний аналіз результатів взаємодії $Mn(II)$ з озоном при різних $C_{O_3}^n$,
 $(C_{MnCl_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $U = 3,2$ см/с; $\tau' = 0,62$ с; $T = 20^\circ C$; $\varphi_{опс} = 63\%$)

$C^n \cdot 10^6$, моль/л	$W_n \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹ по (4)	$Q \cdot 10^4$, моль O_3	$n = \frac{Q}{Q_T}$
1,05	1,8	2400	2,9	0,62	2,5
2,1	3,5	1320	5,2	0,87	3,5
4,2	7,1	660	10,0	0,97	3,9
6,3	9,8	260	26,0	1,09	4,4

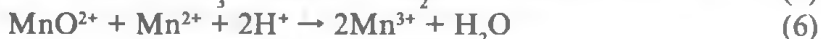
* $Q_T = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль O_3 , розраховано відповідно (1)

реакції відновлення Mn^{4+} водою або ланцюгового розкладу озону. Одним із кінетичних доказів розвитку радикально-ланцюгових реакцій є невиконання кінетичного рівняння першого порядку

$$k_1 = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \quad (4)$$

де $\tau_{1/2}$ – це час, за який в реакцію вступає 50% озону від його початкової концентрації. Результати розрахунків по рівнянню (4) (табл.3) свідчать про те, що константа k_1 не є сталою величиною, вона зростає майже в 10 разів із збільшенням

$C_{O_3}^n$. Треба зауважити, що дослідями з 0,1М трет-бутанолом автори [4] не виявили $OH^\bullet$ -радикали, які з точки зору авторів [3] окиснюють Mn (II) до Mn (III). Більш того, третбутилпероксорадикали не окиснюють Mn (II). На основі цих результатів автори [4] заключили, що процес відбувається по двоелектронному механізму з утворенням манганіл-іону MnO^{2+} :



Умови експерименту в роботі [4] такі: $C_{Mn^{2+}} (1,0 \div 2,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{O_3} = (3,5 \div 6,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 1÷3,2. Як бачимо вони значно відрізняються від умов нашого експерименту, тому ми не виключаємо участь $OH^\bullet$ -радикалів у реакції, а саме співвідношення $[O_3]/[Me^{n+}]$ ($Me^{n+} - Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$) визначає механізм реакцій за участю озону [1]. Нами встановлено, що при певних співвідношеннях $[O_3]/[Mn(II)]/[Cl^-]$ на початкових ділянках кінетичних кривих деякий час $C_{O_3}^k$ та W_n не змінюються. Тривалість цієї ділянки зростає із збільшенням $C_{Mn(II)}$ (рис.1) та C_{Cl^-} (рис.2), але скорочується з підвищенням $C_{O_3}^n$ (рис.3). Наші результати не є виключенням. На озonoграмах які отримали автори [3] при окисненні сульфату Mn (II) озоном (C_{O_3} від $5 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л і $C_{O_3}^n$ від $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) чітко виділяються ділянки, де концентрація озону не змінюється. На наш погляд, така кінетика пов'язана з сукупністю реакцій, характерних для мангану в різних ступенях окиснення.

Наведемо найбільш вагомі реакції, редокс-потенціали учасників реакції та константи швидкості (табл.4).

Таблиця 4

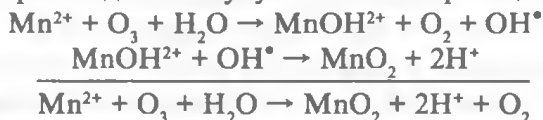
Кінетичні та термодинамічні характеристики реакцій Mn (II, III, IV)

Реакція	№ реакції	Редокс-потенціал, Mn^{n+1}/Mn^{n+} , В	Кінетична константа, л/моль·с
$Mn^{2+} + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{3+} + O_2 + OH^\bullet$	(7)	$\varphi_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = 1,51$ [10,11]	$k_7 = 3,8 \cdot 10^3$ [3] $k_7 = 1,8 \cdot 10^3$ [4]
$Mn^{3+} + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{4+} + O_2 + OH^\bullet$	(8)	$\varphi_{Mn^{4+}/Mn^{3+}} = 1,63$ [10,11]	$k_8 = 21,0$ [3] $k_8 = 50,0$ [4]
$Mn^{2+} + OH^\bullet + H^+ \rightarrow Mn^{3+} + H_2O$	(9)	$\varphi_{OH^\bullet/H_2O} = 2,81$ [12]	$k_9 = 1,4 \cdot 10^8$ [3]
$Mn^{3+} + OH^\bullet + H^+ \rightarrow Mn^{4+} + H_2O$	(10)		$k_{10} = 1 \cdot 10^8$ [3]
$2Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$	(11)		$K_{11} = 2 \cdot 10^3$ [3] $K_{11} = 1 \cdot 10^9$ [11]

Аналіз, представлених в табл. 4 даних, показує, що $k_7/k_8 > 10^2$ і це може бути пов'язано з більшим редокс-потенціалом пари Mn^{4+}/Mn^{3+} . Оскільки $OH^\bullet$ -радикал сильний окисник, то реакції (9) і (10) мають набагато вищі константи швидкості, ніж реакції (7), (8), тому можна вважати, що Mn^{4+} з'являється вже на початку реакції. Але за даними [3] в розчині манган (IV) виявляється тільки після того, як Mn(II) повністю прореагував, а концентрація Mn (III) досягла максимуму. На озonoграмі до цього часу спостерігалася стаціонарна ділянка ($C_{O_3}^k = \text{const}$).

Далі $C_{Mn^{2+}}$ зменшується, а $C_{Mn^{3+}}$ і C_{O_3} нарастають майже симбатно. Суттєве значення має реакція диспропорціювання Mn^{3+} в Mn^{2+} і Mn^{4+} (11), для якої константа рівноваги K_{11} має достатньо високе значення, але розбіжність в значеннях K_{11} досить вагома.

Відомо, що йон Mn^{4+} в розчині нестійкий і трансформується у MnO_2 . Утворення MnO_2 можна розглядати як сукупність таких реакцій:

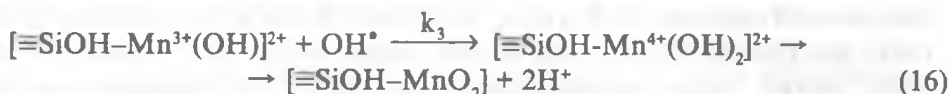
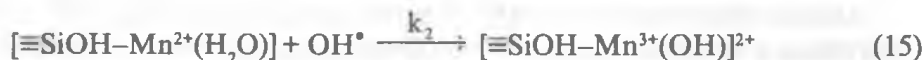
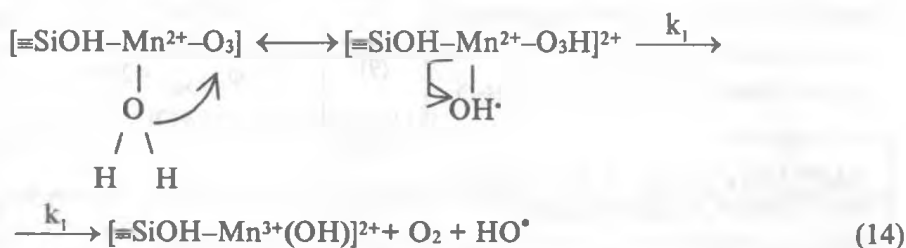
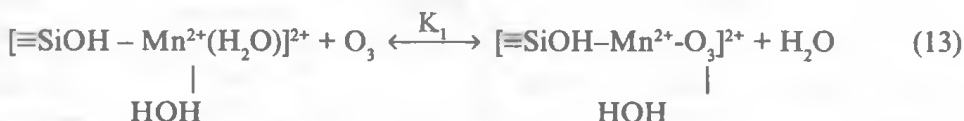


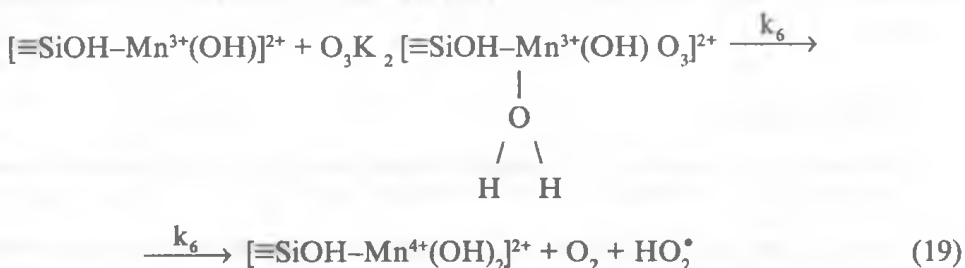
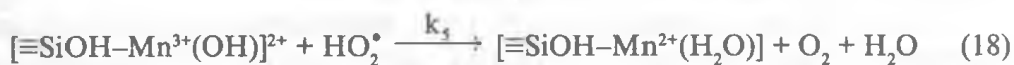
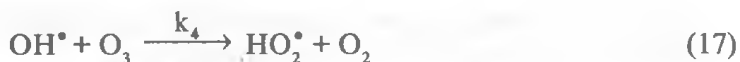
На погляд авторів [9] ця схема пояснює установлений факт, що до складу MnO_2 один атом кисню переходить від молекули озону, а другий – від молекули води. Далі Mn (IV) окиснюється озonom до Mn (VII):



Не виключається, що в кислому середовищі проміжний продукт Mn (IV) має таку форму $MnOOH^+$, яка далі взаємодіє з озonom [9]. На жаль кінетика реакції (12) не вивчена.

Як витікає з деяких літературних даних та результатів нашого аналізу механізмів окиснення йонів металів озonom [1] реакції (7), (8) не являються одностадійними, вони здійснюються внутрішньосферно через ряд проміжних стадій, в яких суттєву роль відіграють ліганди: вони виконують роль місткових лігандів, через які відбувається перехід електронів від відновника (Me^{n+}) до окисника (O_3). У разі $Mn(NO_3)_2$ нітрат-іон не приймає участь у передачі електрона, роль місткового ліганду виконує координувана молекула води. Такий механізм був запропонований нами для окиснення адсорбованих на силікагелі аквакомплексів кобальту (II) [13]. Стадії одноелектронного окиснення Mn (II) озonom можна записати так:

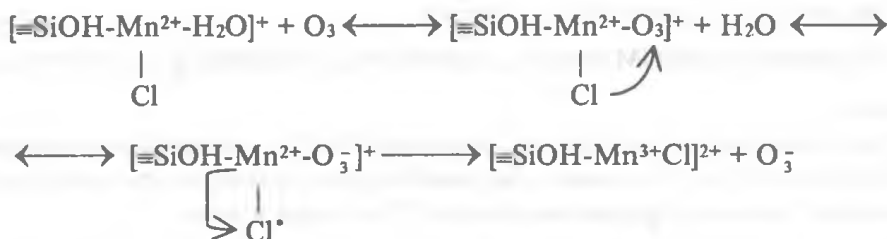




Представлений механізм відображає тільки ключові стадії. Згідно реакції (13) утворюється проміжний комплекс між Mn (II) і молекулою озону шляхом заміщення координованої молекули води. Молекула озону формує координаційний зв'язок з Mn (II) як за рахунок неподіленої електронної пари (σ -зв'язок) так і за рахунок прийняття електронної густини від центрального атома на антизв'язуючу π^* -орбіталь (π -дативний зв'язок), що забезпечує активацію озону. Координувана молекула води також активована, що полегшає відрив атому гідрогену і приєднання його до молекули озону (14). Це не суперечить уявленням про участь молекули води у внутрішньосферній передачі електрону [14]. Внутрішньосферний $\text{OH}^\bullet$ -радикал, який є сильним окиснювачем (табл. 4), окиснює Mn (II) до Mn (III), радикал $\text{HO}_2^\bullet$ покидає внутрішню сферу та розкладається на O_2 і $\text{OH}^\bullet$. Далі радикал $\text{OH}^\bullet$ окиснює Mn (II) до Mn (III) (15), а Mn (III) до Mn (IV) (16) і генерує $\text{HO}_2^\bullet$ -радикал (17), який відновлює Mn (III) (18). Не виключається, що Mn (III) окиснюється озоном за схемою (19). Відновлення Mn (II) відбувається не тільки за рахунок реакції (18), але і за рахунок реакції диспропорціювання Mn (III) (11). Поведінка хлорид-іонів при окисненні Mn (II) озоном аналогічна як і при окисненні Cu (II) [1]. В роботі [5] зазначено, що Cl^- -іони прискорюють окиснення озоном комплексів $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ (terpy – терпиридин) за рахунок появи $\text{Cl}^\bullet$ -радикалу:



Дотримуючись моделі внутрішньосферного механізму окиснення Mn (II) озоном участь хлорид-іонів можна взагалі представити таким чином:



Далі цей процес може розвиватися аналогічно реакціям (15)-(19). Не виклю-

чається, що із зростанням Cl формуються комплекси складу $[\equiv\text{SiOH-MnCl}_2]$, тобто у внутрішній сфері Mn (II) – два хлорид-іони.

Таким чином, окиснення Mn (II) озоном відбувається каталітичним шляхом; кількість озону, що вступила до реакції, значно зростає із збільшенням хлорид-іонів.

Література

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Раскола Л. А., Бандурко А. Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, вып. 4, С. 3-18.
2. Rakesh Radhakrishnan, S. ted. Oyama, Y. Ohminami, K. Asakura. Structure of $\text{MnOx/Al}_2\text{O}_3$ catalyst: a study using EXAFS in situ laser Raman spectroscopy and ab Initio calculations // J. Phys. Chem. B – 2001. – V. 105. – P. 9067-9070.
3. Тюпало Н. Ф., Якоби В. А.. Исследование реакций озона с ионами марганца (II) и (III) в серной кислоте. // Ж. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, вып. 6, С. 1557-1560.
4. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. Oxidation of manganese (II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution. // Int. J. Chem. Kinet. – 1998. – V. 30. – P. 207-214.
5. William P., Griffith. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances. // Coordination Chem. Rev. – 2001. – V. 219-221. – P. 259-281.
6. Rakitskaya T. L., Golub A. A., Ennan A. A., Raskola L. A., Paina V. Ya., Bandurko A. Yu. and Ped L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – part D. – P. 3879-3884.
7. Заявка 61-20329 [Япония]; Изобрет. стран мира, 1987, вып. 18, № 2, С. 3229-3233.
8. Ракитская Т. Л., Васильева Е. К., Бандурко А. Ю., Паина В. Я. Кинетика разложения озона активированными углями // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 1, С. 103-105.
9. Гринберг А. А., Шашуков Е. А., Попова Н. Н., Вяткина В. Е. Окисление Mn (II) озоном в азотнокислых растворах // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, вып. 2, С. 489-492.
10. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 218 с.
11. Сычев А. Я., Исак В. Г. Координационные соединения марганца в катализе. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 317 с.
12. Ivan V. Kozhevnikov. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid – phase reactions. // Chem. Rev – 1998. – V. 98. – P. 171-198.
13. Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Granatyuk I. V. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica // Catalysis Today. – 1999. – V. 53. – P. 715-723.
14. Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1971. – 592 с.

Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, А.Ю. Бандурко

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ МАРГАНЦА (II)

Резюме

Изучена кинетика и механизм окисления Mn(II) , нанесенного на пористый носитель силикагель. Установлен первый порядок реакции по озону и сложная зависимость от концентрации марганца (II) и хлорид-иона.

Ключевые слова: озон, марганец (II), оксидный носитель, силикагель, окисление озоном.

T.L. Rakitskaya, L.A. Raskola, A.Yu. Bandurko

Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,

Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

OXIDATION OF SILICA-SUPPORTED MANGANESE (II) BY OZONE

Summary

Kinetics and mechanism of the oxidation of Mn(II) supported on a porous carrier, namely silica, were studied. The first reaction order with respect to ozone and complicated dependencies on concentrations of manganese (II) and chloride-ions have been found.

Keywords: ozone, manganese (II), oxide support silica, oxidation.