

ной силы, магнитной энергии и температуры Кюри. По методике [2] были приготовлены также изделия другого типа — на основе прокаленных порошков наполнителя и связки (поливиниловый спирт). Отпрессованные изделия спеканию не подвергали, а лишь сушили при температуре  $120 \pm 10^\circ$  в течение 20—24 ч, после чего измеряли их магнитные параметры. Максимальная и остаточная магнитная индукция этих образцов составляла 11 550—12 810 и 1260—1705 Гс соответственно, коэрцитивная сила 1020—1270 Э, а магнитная энергия 0,34—0,51 Мгс·Э.

Таким образом, изучены области образования Со- и Ва-содержащих ферритовых фаз при термообработке совместно осажденных их труднорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов), исследованы свойства и показана возможность их использования в качестве наполнителей для эластичных магнитов и других материалов с высокой магнитной энергией.

1. Преображенский А. А. Магнитные материалы и элементы.— М.: Высш. школа, 1976.— 336 с.
2. Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Эластичные магнитные материалы.— М.: Химия, 1976.— 200 с.
3. Чалый В. П., Новосадова Е. Б., Гуторова Е. В. Исследование условий образования ферритов со структурой шпинели в четырехкомпонентной системе гидроксидов металлов.— В кн.: Методы получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических материалов. М.: Изд-во ВНИИрактивэлектрон, 1975, с. 21—27.
4. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Лелюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов.— М.: Металлургия, 1979.— 472 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
23 марта 1982 г.

УДК 541.124:546.214

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

В. А. Луненюк-Бурмакина, Т. М. Франчук,  
Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов

В большинстве работ предполагается, что в реакциях с участием озона промежуточно образуется озонидный радикал-ион. Последний содержит 19 валентных электронов, парамагнитен и распадается на  $O_2$  и  $O_3^-$  [1]. Скорость распада озонидного радикал-иона обратно пропорциональна концентрации гидроксильных ионов. Повышение стабильности  $O_3^-$  при высоких концентрациях щелочи объясняют образованием ионной пары указанных выше продуктов распада. Для начальной стадии разложения озона в щелочной среде на основании стабильности озонидного радикал-иона предполагается реакция с переносом заряда и образованием  $O_3^-$ :



Обе образовавшиеся частицы могут принимать участие в дальнейших реакциях, приводящих в случае отсутствия восстановителя к выделению кислорода. Для выяснения источника выделения кислорода был применен изотопный метод [2]. Мы использовали тяжелоокислородную воду с высоким содержанием  $^{18}O$  (молярная доля  $U_1 = 16,1\%$ ), что дало возможность провести анализ распределения изотопных разновидностей в выделяющемся кислороде. Масс-спектрометрически определяли в этом кислороде величины пиков масс 36 ( $^{18}O^{18}O$ ), 34 ( $^{16}O^{18}O$ ), 32 ( $^{16}O^{16}O$ ) и рассчитывали в нем молярную долю  $^{18}O$  ( $U_2$ ):

$$U_2 = \frac{2,36 + 34}{2(32 + 34 + 36)} \quad (2)$$

При выделении кислорода с разрывом O—O-связи значение экспериментальной величины [36] равно значению, рассчитанному по формуле статистического распределения изотопных разновидностей [2]:

$$[36] = U_2^2. \quad (3)$$

В случае выделения O<sub>2</sub> без разрыва кислород-кислородной связи величину [36] в изотопно-неравновесной смеси рассчитывали по формуле

$$[36] = U_1 \cdot U_2. \quad (4)$$

Опыты проводили следующим образом: ампулы, содержащие около 2 мг замороженного озона, воду, меченную тяжелым изотопом <sup>18</sup>O, с добавкой NaOH откачивали, после чего в некоторые ампулы (табл. 1, опыт 3) добавляли O<sub>2</sub> природного изотопного состава, запаивали и оставляли при температуре 20 ± 1° на 5—20 ч. Затем определяли изотопный состав выделившегося кислорода с точностью до 3 %.

Таблица 1

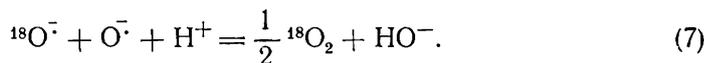
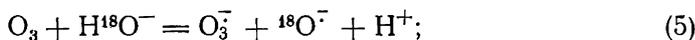
**Изотопный состав кислорода, выделившегося при разложении озона в слабощелочном тяжелоокислородном водном растворе**

Номер опыта	Условия разложения		U <sub>2</sub> , %	Молярная доля <sup>18</sup> O— <sup>18</sup> O, %		
	Время опыта, ч	Молярная концентрация NaOH, моль/л		экспериментальная	рассчитанная	
					по (3)	по (4)
1	5	0,1	3,8	0,23	0,15	0,61
2	17	0,1	6,0	0,41	0,34	0,97
3*	19	0,1	3,2	0,17	0,10	0,52
4**	96	2	0,01	0,00	0,00	0,00

\* Добавляли O<sub>2</sub> природного изотопного состава; \*\* изучали изотопный обмен O<sub>2</sub> природного изотопного состава с H<sub>2</sub><sup>18</sup>O в отсутствие озона.

Как видно из табл. 1 (опыты 1, 2), молярная доля кислорода из воды в выделившемся за 5—20 ч кислороде при концентрации гидроксильных ионов 10<sup>-1</sup> моль/л составляла от 24 до 33 %. Молярная доля <sup>18</sup>O—<sup>18</sup>O в выделившемся кислороде несколько большая, чем при статистическом распределении, но значительно меньшая, чем при изотопно-неравновесном распределении, рассчитанном при допущении, что легкий кислород из озона утяжеляется кислородом из H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

Полученные данные можно объяснить приведенной ниже схемой разложения озона в щелочной среде:



По этой схеме O<sub>2</sub> выделяется по уравнению (7) при диспропорционировании образовавшихся из воды по уравнению (5) радикал-ионов кислорода O<sup>-</sup> (в такой форме находятся в растворе при pH выше 12 гидроксильные радикалы [3]) и из озонидного радикал-иона по уравнению (6). Молярная доля тяжелого кислорода в O<sub>2</sub>, образующемся по уравнениям (5) — (7), должна составлять 1/6 от молярной доли его в воде. В наших опытах наблюдалась большая молярная доля кислорода из воды в O<sub>2</sub>. Этот факт мог бы быть объяснен изотопным обменом озона с кислородом воды. Для проверки этого допущения мы провели опыт с добавлением в реакционную смесь кислорода природного

изотопного состава в количестве, примерно эквивалентном количеству  $O_3$  (табл. 1, опыт 3). При этом не было обнаружено дополнительного утяжеления  $O_2$ . Кроме того, в отсутствие озона не обнаружен изотопный обмен кислорода природного изотопного состава с кислородом воды (табл. 1, опыт 4). Следовательно, утяжеление выделившегося кислорода объясняется изотопным обменом воды с  $O_3^-$ .

Для подтверждения образования гидроксильных радикалов при разложении озона в слабощелочной среде был использован также метод конкурирующих реакций. Он применяется для обнаружения короткоживущих радикалов, в частности  $HO\cdot$ -радикалов, образующихся в промежуточных стадиях реакции [4]. В качестве первого акцептора гидроксильных радикалов был использован *n*-нитрозодиметиланилин (ПНДМА), второго — ацетат натрия, метанол или бензол. В мерной колбе готовили смеси, содержащие  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л ПНДМА,  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л тетрабората натрия и  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л озона. pH растворов оставался постоянным (равным 9). Через 15 мин после приготовления смеси на спектрофотометре МОМ-202 при  $\lambda = 440$  нм определяли концентрацию ПНДМА, которая, как показали опыты, уменьшалась вследствие взаимодействия ПНДМА с промежуточными продуктами реакции в изучаемой системе. В других опытах наряду с ПНДМА в систему озон — тетраборат натрия вводили вещества, которые могут конкурировать с ПНДМА за предполагаемые в промежуточных стадиях гидроксильные радикалы, то есть вторые акцепторы — ацетат натрия, метанол или бензол. Концентрации указанных вторых акцепторов в системах изменяли в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  моль/л. Растворы всех веществ, кроме ПНДМА, каждый в отдельности и при сочетании друг с другом в различных комбинациях, не поглощали свет в той области, где проводились измерения.

По методу наименьших квадратов на ЭВМ МИР-1 [4] были рассчитаны величины относительных констант  $k_2/k_1$  скорости реакций:



где А — ацетат натрия, метанол или бензол.

В табл. 2 представлены найденные отношения  $k_2/k_1$  и вычисленные из них абсолютные значения  $k_2$ , для чего использовали величину  $k_1$ , приведенную в литературе [5] ( $k_{1HO\cdot + \text{ПНДМА}} = 7,5 \cdot 10^9$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ).

Таблица 2

Константы скорости реакции промежуточных продуктов, образующихся при разложении озона, с ПНДМА и вторыми акцепторами

Второй акцептор	$k_2/k_1$	$k_2 \cdot 10^{-8}$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	
		В системе озон-тетраборат натрия	Литературные данные
Ацетат-ион	$0,0098 \pm 0,0012$	0,74	0,53 [5]
Бензол	$0,6384 \pm 0,1024$	47,9	43 [6]
Метанол	$0,1028 \pm 0,0245$	7,71	6,9 [6]; 8,6 [7]

Как видно из приведенных данных, величины констант скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся при разложении озона, со вторыми акцепторами ( $k_2$ ) близки приведенным в литературе значениям констант скорости реакций тех же веществ с гидроксильными радикалами. Это подтверждает, что окисление ПНДМА, ацетата натрия, метанола, бензола происходит главным образом не молекулами озона, а гидроксильными радикалами, которые образуются при разложении озона в слабощелочной среде.

1. Горбенко-Германов Д. С. Распад и окислительное действие озона в водных растворах.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: 1975, с. 161—172.
2. Луненок-Бурмакина В. А. Зависимость механизма реакций с участием неорганических перекисей от строения реагирующих веществ.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: 1975, с. 27—38.
3. Rabani J., Matheson M. S. Pulse radiolytic determination of pH for hydroxyl ionic dissociation in water.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 15, p. 3175—3176.
4. Изучение каталитического разложения перекиси водорода четырехокисью осмия методом конкурирующих реакций / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др.— Журн. физ. химии, 1974, 48, вып. 1, с. 197—198.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций.— М.: Наука, 1971.— 712 с.
6. Sholes G., Willson R. L. *j*-Radiolytic of aqueous thymine solutions. Determination of relative reaction rate of OH radical.— Frans. Faraday Soc., 1967, 63, pt 12, p. 2983—2993.
7. Kraljic I., Trumbore C. N. *p*-Nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 12, p. 2547—2550.

Киевский  
медицинский институт

Поступила  
17 марта 1982 г.

УДК 542.953.7:542.973

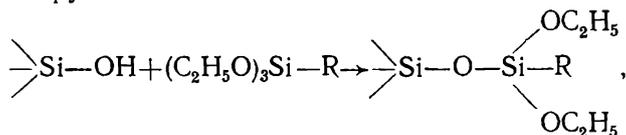
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕОКИСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ АМИННЫМИ И ФОСФОРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

С. Б. Гриненко, В. М. Белоусов, А. М. Носков, Н. Н. Лысова,  
Е. Ф. Бугеренко, Е. А. Чернышев

В последнее время интенсивно развивается новый метод приготовления гетерогенных катализаторов для жидкофазных реакций — химическое присоединение каталитически активных комплексов металлов к поверхности носителей [1, 2].

Важным этапом в процессе приготовления таких катализаторов является подготовка носителя, состоящая в создании на их поверхности функциональных групп, химически связанных с поверхностью и способных образовывать координационные связи с переходными металлами. Одним из наиболее часто применяемых для этих целей классов носителей являются кремнеземы, в частности силикагели [3]. Они содержат равномерно расположенные у каждого второго поверхностного атома кремния —ОН-группы [4], используя реакционную способность которых можно проводить самые разнообразные реакции [3, 5, 6].

В данном сообщении описано получение силикагелей с закрепленными на поверхности группами, способными к образованию координационных связей с металлами, — аминными и фосфорильными [7]. Для этой цели использовали реакцию триэтоксисиланов с поверхностными силанольными группами:



где  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  — поверхностный атом кремния;  $\text{R} = \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  
 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$   
 $\text{XNHCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

В работе использованы два образца крупнопористых силикагелей. Силикагель № 1 был синтезирован путем смешения растворов серной кислоты и силиката натрия. Полученный гидрогель промывали дистиллированной водой в течение двух недель и затем высушивали, после