

1. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* / Под ред. К. Миттела. -М.: Химия, 1980.
2. *Маркина З.Н., Рыбакова Э.В., Чинникова А.В.* // Докл. АН СССР. -1968. -**179**, № 4. -С. 918—920.
3. *Чинникова А.В., Маркина З.Н., Ребиндер П.А.* // Коллоид. журн. -1970. -**32**, № 2. -С. 288—292.
4. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // Там же. -1983. -**45**, № 3. -С. 403—408.
5. *Колтер Л.С.* Изучение солубилизирующего действия растворов некоторых коллоидных ПАВ и их смесей. -М.: Высш. шк., 1971.
6. *Шпензер Н.П., Антипова Л.Д., Талмуд С.Л.* // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 5. -С. 1043—1047.
7. *Шварц А., Перри Дж.* Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
8. *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов* / Под ред. В.М. Татевского. -М.: Изд-во нефт. и горно-топливн. лит., 1960.
9. *Sutton C., Calder J.* // Environ Sci. and Technol. -1974. -**8**, № 7. -Р. 654—657.
10. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Химия, 1966.
11. *Стрельцова О.О., Воловач О.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 5. -С. 46—50.
12. *Стрельцова О.О., Воловач О.В., Хромишева О.О.* // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2000. -**5**, № 2. -С. 51—55.
13. *Ding Hui-Jui, Wu Xian-Liang* // Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sin. -1985. -**43**, № 7. -Р. 603—610.
14. *Yang Wang-Sheng, Zhao Guo-Xi* // Ibid. -1985. -**43**, № 8. -Р. 705—711.
15. *Ковалева И.Н., Шпензер Н.П., Малиновская Г.К. и др.* // Журн. прикл. химии. -1984. -**57**, № 5. -С. 1098—1102.
16. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984.
17. *Плетнев М.Ю.* // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 60—82.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.04.2004

УДК 541.128

**В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов,  
И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова**

### **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Fe—Cu ОКСИДОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Изучены особенности структуры Fe—Cu оксидных систем и их каталитическая активность в реакции окисления СО. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что образование в оксидных Fe—Cu образцах кластеров Fe<sup>3+</sup>(магнитн.)-2 со значениями поля на ядре железа ( $H_{in}$ ) в интервале 47.1—49.5 Т благоприятно влияет на повышение каталитической активности этих образцов в реакции окисления СО.

Реакция окисления СО является одной из важных реакций экологического катализа. В то же время это очень удобная модельная реакция в гетерогенном катализе. Оксиды переходных металлов известны как эффективные катализаторы этой реакции [1—8]. Изучены, в основном, индивидуальные оксиды, двух и многокомпонентные образцы исследованы выборочно для отдельных составов. Но именно двухкомпонентные системы дают возможность осуществить плавный по физико-химическим характеристикам и активности переход от одного оксида к другому.

Целью данного исследования было систематическое изучение каталитической активности, фазового состава и структуры оксидных Fe—

Cu катализаторов в реакции окисления СО.

Для приготовления образцов смесь металлов в заданных соотношениях растворяли в концентрированной азотной кислоте, выпаривали и высушивали при 200 °С. Составы образцов приведены в табл. 1 и 2. Каталитическую активность изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Реакционная смесь составляла 20 % O<sub>2</sub>, 2 % СО и 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения СО в СО<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ).

Мессбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником <sup>57</sup>Со в матрице хрома при 27 °С. Изомерные

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова, 2005

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность ( $t^{100}$ ) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Cu системы ( $IS$  — изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe;  $QS$  — квадрупольный сдвиг в спектрах с магнитным расщеплением или квадрупольное расщепление в спектрах с "парамагнитными" компонентами;  $\Gamma$  — ширина линии;  $H_{in}$  — поле на ядре железа (Тесла))

Обра- зец	Fe/Cu, % мас.	$t^{100}$ , °C	Компонента	$IS$	$QS$	$\Gamma$	$H_{in} \pm 0.5$ , Т	Относительное содержание, $\pm 5\%$
				$\pm 0.03$ мм/с				
1	5/95	150	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.14	0.55	49.8	100
2	15/85	134	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.33	0.23	0.38	49.6	36
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.35	0.14	0.76	48.3	64
3	25/75	140	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.40	0.19	0.33	50.9	52
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.17	0.55	49.4	48
4	30/70	184	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	49.9	49
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.14	0.76	48.0	51
5	35/65	160	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.21	0.34	49.6	52
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.39	0.25	0.82	47.6	48
6	42/58	156	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.35	0.21	0.36	49.2	41
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.32	0.19	0.71	47.4	55
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.39	0.64	0.70	—	4
7	50/50	148	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.33	48.8	38
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.31	0.19	0.73	47.1	62
8	57/43	156	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.20	0.45	48.0	39
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.35	0.20	0.72	45.2	58
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.30	0.72	0.43	—	3
9	65/35	148	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	48.6	47
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.37	0.19	0.73	45.9	49
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.37	0.66	0.42	—	4
10	70/30	158	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.19	0.44	47.9	45
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.27	0.76	45.1	52
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.31	0.66	0.42	—	3
11	75/25	164	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.20	0.39	50.0	38
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.34	0.21	0.71	47.8	55
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.29	0.68	0.48	—	7
12	85/15	162	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.20	0.37	49.9	43
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.35	0.20	0.72	47.7	53
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.31	0.72	0.51	—	4
13	95/5	156	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	50.4	56
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.38	0.21	0.65	48.4	34
			Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.34	0.71	0.47	—	10
14	100/0	272	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.35	0.19	0.34	50.8	71
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.38	0.21	0.76	48.3	29

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность ( $t^{100}$ ) и параметры мессбауэровских спектров Fe—Cu оксидных катализаторов, прокаленных при 300 °С

Обра- зец	Fe/Cu, % мас.	$t^{100}$ , °С	Компонента	<i>IS</i>	<i>QS</i>	$\Gamma$	$H_{in} \pm 0.5$ , Т	Относительное содержание, $\pm 5\%$
				$\pm 0.03$ мм/с				
15	100/0	236	Fe <sup>3+</sup> (магнитн.)-2	0.36	0.21	0.40	51.1	100
16	42/58	156	Fe <sup>3+</sup> (магнитн.)-2	0.33	0.21	0.45	49.5	100
17	15/85	163	Fe <sup>3+</sup> (магнитн.)-2	0.33	0.23	0.55	50.0	100

сдвиги отсчитывали относительно  $\alpha$ -Fe. Спектры обрабатывали по стандартным программам МНК для мессбауэровского перехода  $3/2 \rightarrow 1/2$ . Рентгеновский фазовый анализ проводился на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного  $CoK_{\alpha}$ -излучения. Обработка дифракционных спектров (индексирование, фазовый анализ, определение периодов элементарных ячеек фаз) осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием оригинального пакета прикладных программ [9].

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы индивидуальных оксидов — это, соответственно: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a=0.50356$ ,  $b=0.50356$ ,  $c=1.37486$  нм) или CuO ( $a=0.46850$ ,  $b=0.51320$ ,  $c=0.34230$  нм). Образцы с избытком меди — это CuO, с избытком железа — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличенные параметры решеток свидетельствуют о частичном замещении атомов металла, который находится в избытке, на атомы металла, находящегося в образцах в небольшом количестве.

В табл. 1 приведены составы образцов и температуры 100 %-го превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ). На рис 1, а, б представлены характерные кривые зависимости степени превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $X$ ) от температуры эксперимента. Данные каталитической активности показали, что для индивидуальных оксидов и для образцов с большим содержанием оксида железа характерно наличие гистерезиса. Для других образцов гистерезисы отсутствуют. Согласно одной из гипотез, наличие гистерезисов объясняется образованием на поверхности оксидных катализаторов гидроксильных радикалов, которые выходят в объем и инициируют цепную реакцию окисления CO [10].

По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции образец, не содержащий меди (образец 14 в табл. 1), представля-

ет собой оксид трехвалентного железа со структурой корунда,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Компьютерный анализ показал, что минимальному значению параметра среднеквадратичного отклонения отвечает модель с двумя системами линий магнитных сверхтонких структур (СТС), Fe<sup>3+</sup>(магн.)-1 и Fe<sup>3+</sup>(магн.)-2, характерных для структуры гематита (рис.2). Компонента с более узкими линиями, Fe<sup>3+</sup>(магн.)-1, доминирует в спектре. Более детальный анализ ширины и формы линий магнитной СТС показал, что спектр образца скорее всего характеризует бимодальное распределение частиц гематита по размеру: для частиц большего размера, описываемых состоянием Fe<sup>3+</sup>(магн.)-1, характерно более узкое распределение со значением сверхтонкого поля  $H_{in} \sim 50$  Т, а для частиц меньшего размера, описываемых состоянием Fe<sup>3+</sup>(магн.)-2, — более широкое распределение кластеров по размеру с разбросом сверхтонких полей вблизи  $H_{in} \sim 48$  Т. Действительно, оксиды, получаемые соосажде-

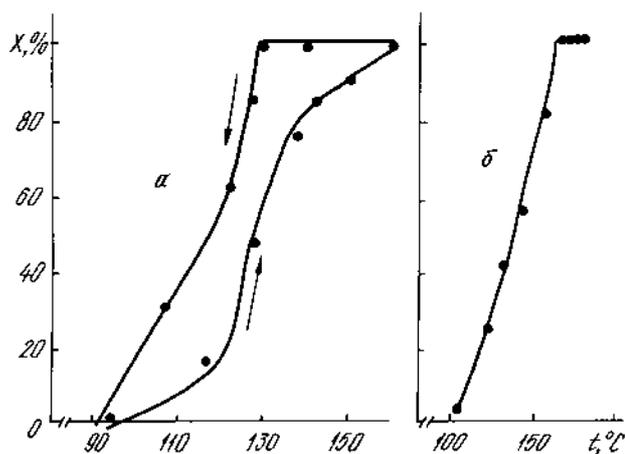


Рис. 1. Зависимость степени превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $X$ , %) от температуры для образцов 75 % мас. Fe—25 % мас. Cu (а) и 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu (б).

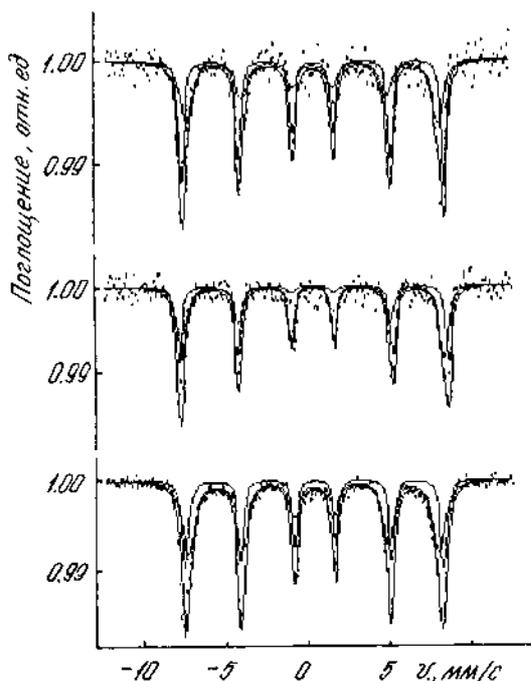


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Cu оксидов: *a* — 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu; *б* — 25 % мас. Fe—75 % мас. Cu; *в* — 50 % мас. Fe—50 % мас. Cu.

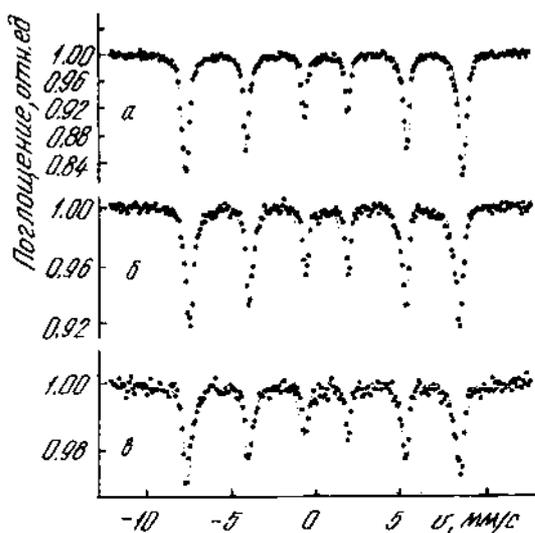


Рис. 3. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Cu оксидных катализаторов, прокаленных при 300 °С: *a* — 100 % мас. Fe; *б* — 42 % мас. Fe—58 % мас. Cu; *в* — 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu.

нием и прокалкой соответствующих солей, содержат, как правило, кластеры различных размеров, в том числе весьма малые [11].

В смешанных Fe—Cu оксидах наблюдается бимодальное распределение кластеров гематита по размеру, описываемое состояниями  $\text{Fe}^{3+}$  (магн.)-1 и  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2, практически во всех образцах, за исключением образца с минимальным содержанием железа. У образцов с содержанием железа больше 42 % (образцы 6—13) наблюдается "парамагнитный" сигнал, который можно приписать суперпарамагнитным кластерам гематита. У образца 2, который показал для данной системы самую высокую активность ( $t^{100}=134$  °С), по данным мессбауэровских спектров наблюдается максимальное количество кластеров  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 ( $H_{in}=48.3$  Т).

Для установления влияния структурных закономерностей на каталитическую активность Fe—Cu оксидов три образца — 100 % мас. Fe, 42 % мас. Fe—58 % мас. Cu и 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu — были прогреты при 300 °С в реакционной среде (табл. 2, рис. 3). Каталитическая активность чистого оксида железа (образец 15 в табл. 2) увеличилась ( $t^{100}=236$  °С), что, по-видимому, связано с наличием кластеров  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 и отсутствием кластеров  $\text{Fe}^{3+}$  (магн.)-1. Активность образца 16 увеличилась, но незначительно ( $t^{100}=156$  °С). У этого образца также остались только кластеры  $\text{Fe}^{3+}$  (магн.)-2. Активность образца 17 уменьшилась ( $t^{100}=163$  °С). Видимо, увеличение значений поля на ядре железа ( $H_{in}$ ) с 48.3 до 50.0 Т для кластеров  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 неблагоприятно влияет на каталитическую активность.

Таким образом, образование в оксидных Fe—Cu образцах кластеров  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 со значениями поля на ядре железа ( $H_{in}$ ) в интервале 47.1—49.5 Т благоприятно влияет на повышение каталитической активности этих образцов в реакции окисления CO.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено особливості структури Fe—Cu оксидних систем та їх каталітичну активність у реакції окиснення CO. Методом мессбауерівської спектроскопії показано, що утворення в оксидних Fe—Cu зразках кластерів  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 із значеннями поля на ядрі заліза ( $H_{in}$ ) в інтервалі 47.1—49.5 Т сприятливо впливає на підвищення каталітичної активності цих зразків у реакції окиснення CO.

**SUMMARY.** Catalytic activity of Fe—Co oxide system in CO oxidation and its structural properties are studied. It is shown by Mössbauer spectroscopy that the formation of clusters of  $\text{Fe}^{3+}$ (magn.)-2 phase with  $H_{in}$  in interval 47.1—49.5 T is favourable for increasing the activity of Fe—Co oxides.

1. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. - Киев: Наук. думка, 1977. - С. 360.
2. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. - М.: Химия, 1981. - С. 288.
3. *Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н.* // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. *Курина Л.П., Водянкин А.Ю.* // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. *Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н.* // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. *Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др.* // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. *Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
8. *Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
9. *Markiv V., Belyavina N.* // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials", Lviv, 14-16 October, 1997. -Р. 260.
10. *Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Болдырева Н.О. та інші.* // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А: природничі науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
11. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 547.943.7:542

**П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян**

## **КИНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ НІТРОТОЛУОЛІВ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Встановлено, що озон реагує з нітротолуолами по двох конкуруючих напрямках — по метильній групі і ароматичному кільцю. Досліджено вплив структури нітротолуолів та температури на селективність окиснення по метильній групі. Запропоновано механізм окиснення нітротолуолів озоном у розчині оцтової кислоти.

Озон в реакції з заміщеними толуолу проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними переважно по ароматичному кільцю з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи — пероксидів (табл. 1).

Введення в *n*-положення бензольного кільця толуолу електроноакцепторної нітрогрупи

сприяє зниженню реакційної здатності молекули у 20 разів, а в *o*-положення — приблизно у 30 разів. Введення другої нітрогрупи в молекулу нітротолуолу веде до подальшого зниження реакційної здатності молекули в реакції з озоном (табл. 1), при цьому реакційна здатність змінюється в послідовності: толуол > 4-нітрито-

Т а б л и ц я 1

**Продукти окиснення толуолу та його нітрозаміщених у розчині оцтової кислоти при температурі 303 К ( $W_{O_2} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ )**

Продукт заміщення	$[O_3]_0 \cdot 10^4$	$[ArH]_0$	$k_{\text{эф}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Селективність окиснення, %		Літера-тура
	моль·л <sup>-1</sup>			по метильній групі	по ароматичному кільцю	
Толуолу	3.5	0.500	$0.800 \pm 0.040$	16.0	80.1	[1]
4-Нітротолуолу	4.0	0.500	$0.038 \pm 0.003$	24.2	71.4	[2]
2-Нітротолуолу	4.0	0.500	$0.026 \pm 0.002$	8.2	86.3	[2]
2,4-Динітротолуолу	9.5	0.125	$0.016 \pm 0.001$	34.0	61.2	

© П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян, 2005