

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

# **ВІСНИК**

**Східноукраїнського  
національного університету  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 5 (229)  
2016**

**НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ**

Сєверодонецьк 2016

# ВІСНИК

СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

**№ 5 (229) 2016**

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ  
ЗАСНОВАНО У 1996 РОЦІ  
ВИХІД З ДРУКУ - ВІСІМНАДЦЯТЬ РАЗІВ НА РІК  
Засновник

Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля

Журнал зареєстровано  
в Міністерстві юстиції України  
Свідоцтво про державну реєстрацію  
серія КВ № 15607-4079ПР  
від 18.08.2009 р.

# VISNIK

OF THE VOLODYMYR DAHL EAST  
UKRAINIAN NATIONAL UNIVERSITY

**№ 5 (229) 2016**

THE SCIENTIFIC JOURNAL  
WAS FOUNDED IN 1996  
IT IS ISSUED EIGHTEEN TIMES A YEAR  
Founder

Volodymyr Dahl East Ukrainian National  
University

Registered by the Ministry  
of Justice of Ukraine  
Registration Certificate  
KB № 15607-4079ПР  
dated 18.08.2009

Журнал включено до Переліків наукових видань ВАК України (Наказ ВАК №1328 21.12.2015 р.), (Наказ ВАК №515 16.05.2016 р.), (Бюл. ВАК №3 2010 р.), (Бюл. ВАК №11 2010 р.), (Бюл. ВАК №7 2011 р.) в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук з технічних, економічних, історичних, хімічних та фізико-математичних наук відповідно.

ISSN 1998-7927

## Головна редакційна колегія:

Поркуян О.В., докт. техн. наук (головний редактор),  
Голубенко О.Л., член-кор. Академії педагогічних наук,  
докт. техн. наук (заступник головного редактора),  
Марченко Д.М., докт. техн. наук (заступник головного  
редактора),  
Бузько І.Р., докт. екон. наук, (заступник головного  
редактора),  
Арлінський Ю.М., докт. фіз.-мат. наук, (заступник  
головного редактора),  
Михайлюк В.П., докт. іст. наук, (заступник головного  
редактора),  
Галстян Г.А., докт. хім. наук, (заступник головного  
редактора),  
Архипов О.Г., докт. техн. наук,  
Глікін М.А., докт. техн. наук,  
Горбунов М.І., докт. техн. наук,  
Кравченко О.П., докт. техн. наук,  
Носко П.Л., докт. техн. наук,  
Осенін Ю.І., докт. техн. наук,  
Рач В.А., докт. техн. наук,  
Рязанцев О.І., докт. техн. наук,  
Смолій В.М., докт. техн. наук,  
Соколов В.І., докт. техн. наук,  
Стенцель Й.І., докт. техн. наук,  
Суворін О.В., докт. техн. наук,  
Чернецька-Білецька Н.Б., докт. техн. наук,

Даніч В.М., докт. екон. наук,  
Заблудська І.В., докт. екон. наук,  
Козаченко Г.В., докт. екон. наук,  
Костирко Л.А., докт. екон. наук,  
Надьон Г.О., докт. екон. наук,  
Рамазанов С.К., докт. техн. наук, докт. екон. наук,  
Чернявська Є.І. докт. екон. наук,  
Чиж В.І., докт. екон. наук,  
Голубничий П.І., докт. фіз.-мат. наук,  
Ємець О.О., докт. фіз.-мат. наук,  
Татарченко Г.О., докт. техн. наук,  
Філоненко А.Д., докт. фіз.-мат. наук,  
Барабаш Ю.В., докт. іст. наук,  
Войтович Л.В., докт. іст. наук,  
Довжук І.В., докт. іст. наук,  
Дьомін О.Б., докт. іст. наук,  
Д'яконіхін А.В., канд. іст. наук,  
Сапицька О.М., канд. іст. наук,  
Сергієнко Ю.Г., докт. іст. наук,  
Стяжкіна О.В., докт. іст. наук,  
Чернявський Г.Й., докт. іст. наук,  
Голосман Є.З., докт. хім. наук,  
Кудюков Ю.П., докт. хім. наук,  
Новіков В.П., докт. хім. наук,  
Кондратов С.О., докт. хім. наук,  
Галстян А.Г., докт. хім. наук

## Відповідальний за випуск: к.т.н., доцент Кудрявцев С.О.

Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Протокол № 4 от 28.10.2016 р.)

Матеріали номера друкуються мовою оригіналу.

© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2016  
© Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2016

## ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 546.214:66.094.3+544.47:546.3

ОКИСНЕННЯ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ОЗОНОМ В РІДКІЙ ФАЗІ  
В ПРИСУТНОСТІ БРОМІДУ НАТРІЮ

Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П.

OXIDATION OF COMPOUNDS OF TRANSITION METALS OF OZONE  
IN THE LIQUID PHASE IN THE PRESENCE OF SODIUM BROMIDE

Andreiev P.Iu., Potapenko E.V., Isaienko I.P.

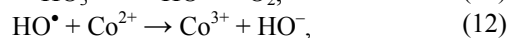
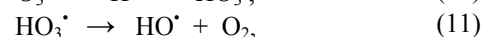
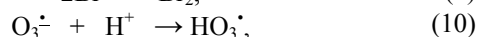
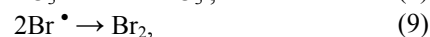
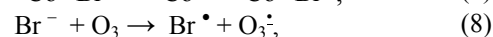
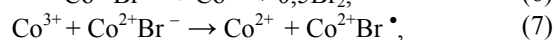
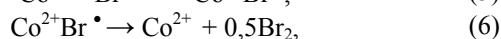
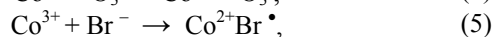
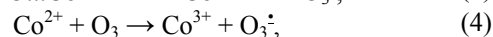
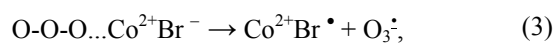
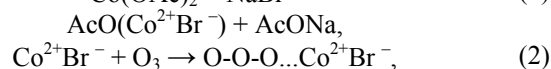
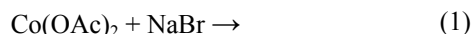
Досліджено реакцію окиснення сполук перехідних металів озоном в присутності броміду натрію в оцтовій кислоті і в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.

Ключові слова: озон, окиснення, бромід натрію, ацетат Со(II), оцтова кислота, ацетат Mn(II), метал(II)бромідний комплекс.

Здатність бромідів лужних металів позитивно впливати на швидкість та селективність каталітичного окиснення алкіларенів озоном як в оцтовій кислоті, так і в системі «оцтова кислота – сильна кислота» в присутності сполук перехідних металів (ПМ) було продемонстровано в ряді робіт [1 – 4]. На жаль в літературі недостатньо уваги приділено вивченню механізму окиснення сполук ПМ озоном в присутності бромідів лужних металів [5], тому дослідження зазначеної проблеми є актуальною задачею.

При подачі озону в розчин оцтової кислоти, що містить суміш ацетату Со(II) та броміду натрію, спостерігається швидка зміна кольору оксидату з рожевого на синьо-фіолетовий (озонований розчин Со(II) має зелений колір). В роботі [5] було відмічено, що спектр поглинання розчину кобальт(II)бромідного комплексу після взаємодії з озоном відрізняється від спектру до озонування і не містить області індивідуального поглинання, які характерні для Со(III).

Враховуючи наявні літературні дані [5 – 7] можна запропонувати наступну схему реакції озону з Со(II) в присутності NaBr:



Для розуміння механізму взаємодії озону з ацетатом Со(II) в присутності Br<sup>-</sup> було проведено кінетичні дослідження, які засвідчили наступні результати: швидкість поглинання озону при взаємодії з ацетатом Со(II) в оцтовій кислоті при 20 °С (при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л; [Со(II)] = 1,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л) складає 4,4 · 10<sup>-5</sup> моль/(л · с); з бромідом натрію – 1,5 · 10<sup>-4</sup> моль/(л · с) (при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л; [Br<sup>-</sup>] = 1,3 · 10<sup>-4</sup> моль/л, попередньо було встановлено, що як і взаємодія озону з ацетатом Со(II) [5], реакція має перший порядок по O<sub>3</sub> і перший порядок по Br<sup>-</sup> (рис. 1)), а з ацетатом Со(II) в присутності бромід-іону – 5,8 · 10<sup>-5</sup> моль/(л · с) (при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л; [Br<sup>-</sup>] = 1,3 · 10<sup>-4</sup> моль/л; [Со(II)] = 1,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л).

Таблиця

**Швидкість поглинання озону в реакції з компонентами метал(II)бромідного каталізатора при 20 °С  
в оцтовій кислоті в присутності сильних кислот**

Концентрація реагуючих сполук · 10 <sup>4</sup> , моль/л				Концентрація кислоти, моль/л		W <sub>O<sub>3</sub></sub> , моль/(л · с)	k <sub>O<sub>3</sub></sub> , л/(моль · с)
[O <sub>3</sub> ]	[Co(II)]	[Mn(II)]	[NaBr]	[CCl <sub>3</sub> COOH]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]		
4,00	1,20	–	–	1,50	–	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	5,2 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	–	1,30	1,50	–	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	2,1 · 10 <sup>3</sup>
4,00	1,20	–	1,30	1,50	–	3,1 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>
4,00	1,40	–	1,50	1,50	–	3,6 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>
4,00	1,10	–	1,20	1,50	–	2,8 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>
4,00	0,90	–	1,00	1,50	–	2,3 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>
4,00	0,65	–	0,70	1,50	–	1,7 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	1,20	–	–	1,20	6,2 · 10 <sup>-6</sup>	1,3 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	–	1,30	–	1,20	9,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,9 · 10 <sup>3</sup>
4,00	–	1,20	1,30	–	1,20	1,2 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	1,40	1,50	–	1,20	1,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	1,10	1,20	–	1,20	1,1 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	0,90	1,00	–	1,20	9,4 · 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>
4,00	–	0,65	0,70	–	1,20	6,8 · 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>

В присутності тригалогеноцтових кислот має місце зниження швидкості витрачання озону із зазначеними вище сполуками, однак загальні тенденції зберігаються (таблиця).

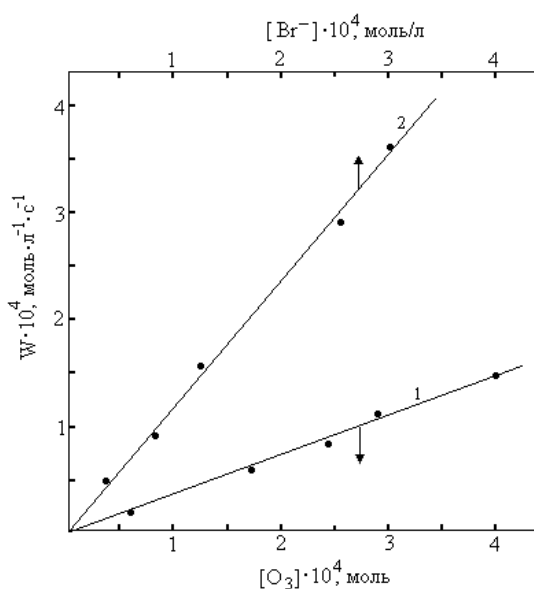
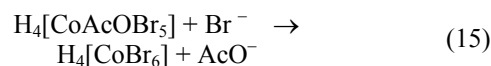
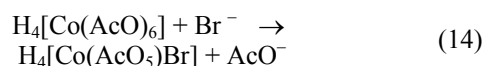


Рис. 1 Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Br<sup>-</sup> в оцтовій кислоті при 20 °С: від [O<sub>3</sub>] при [Br<sup>-</sup>] = 1,3 · 10<sup>-4</sup> моль/л (1) та від [Br<sup>-</sup>] при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л (2)

Аналіз отриманих кінетичних результатів вказує на високу вірогідність взаємодії озону не з індивідуальними сполуками Co(II) або Br<sup>-</sup>, а з комплексом Co(II)Br<sup>-</sup> (реакція 2), можливість утворення якого доведено в роботі [7] (реакція 1). Автори показали, що в оцтовій кислоті ацетат Co(II) з бромідами лужних металів в залежності від мольного співвідношення здатен утворювати ряд комплексів, в яких бром послідовно витісняє аніони оцтової кислоти із внутрішньої координаційної сфери кобальту у від-

повідності зі схемою (14 – 15). Причому максимальна активність притаманна моноброміду металу, оскільки такий комплекс має підвищену мобільність, яка полегшує заміщення AcO<sup>-</sup>, що знаходиться у внутрішній координаційній сфері.



В іншому випадку озон мав би реагувати з іонами броду (реакція (8)) (оскільки k<sub>(8)</sub> значно вище k<sub>(4)</sub>), особливо в присутності сильної кислоти), що свою чергу повинно приводити до утворення з самого початку реакції молекулярного броду (реакція 9), і зміна кольору розчину мала б місце лише після того, як прореагувала б значна частина Br<sup>-</sup>, оскільки лише в цих умовах можливе утворення кобальтбромідного радикалу за рахунок реалізації реакцій (4, 5, 7). Але на практиці Br<sub>2</sub> з'являється лише після вичерпного окиснення Co(II)Br<sup>-</sup> за рахунок реакції (6), а колір розчину змінюється з перших секунд подачі O<sub>3</sub>.

Отже, виходячи з припущень, що ацетат Co(II) утворює з NaBr монобромідний комплекс (реакція (1)), було досліджено вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість поглинання O<sub>3</sub> при взаємодії з Co(II)Br<sup>-</sup>. Отримані результати показали, що реакція перебігає за бімолекулярним законом і має перший порядок по озону і Co(II)Br<sup>-</sup> (рис. 2) (рівняння (16)). Значення констант швидкості наведено в таблиці.

$$W_{\text{O}_3} = k[\text{O}_3][\text{Co(II)Br}^-] \quad (16)$$

При взаємодії озону з ацетатом Mn(II) в присутності NaBr в системі «CH<sub>3</sub>COOH – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» с перших секунд реакції розчин набуває коричневого кольору, а кінетичні закономірності (таблиця), що спостерігаються, аналогічні вище наведеним. Це дає змогу стверджувати, що окиснення метал(II)бромідних комплексів відбувається за схожими механізмами:

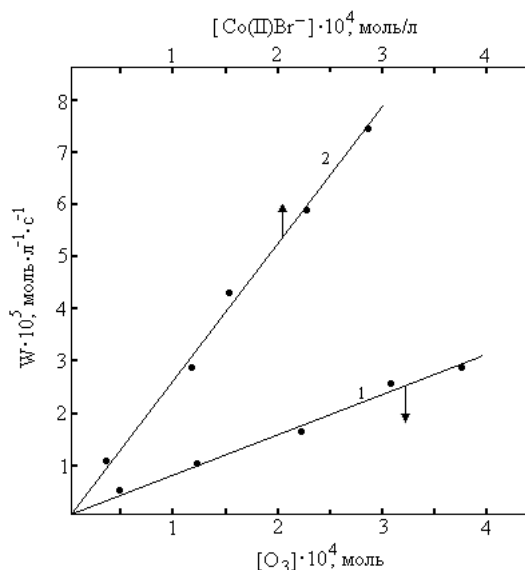
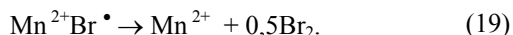
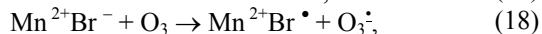
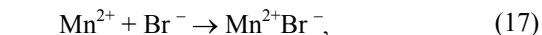


Рис. 2 Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Co(II)Br<sup>-</sup> в оцтовій кислоті при 20 °С в присутності CCl<sub>3</sub>COOH: від [O<sub>3</sub>] при [Co(II)Br<sup>-</sup>] = 1,2 · 10<sup>-4</sup> моль/л (1) та від [Co(II)Br<sup>-</sup>] при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л (2)

**Л и т е р а т у р а**

1. Каталітична оксидація 2-метилнафталіну озоніоповітряною сумішшю в середовищі льодяної оцтової кислоти / О.В. Мамчур, Г.А. Галстян, Е.В. Потапенко // Український хімічний журнал. – 2003. – Т.69, № 9. – С. 63 – 66.
2. Кинетика і механізм окислення 4-ацетокситолуола озonom в растворе уксусного ангидрида в присутствии марганецбромидного катализатора / А.Г. Галстян, А.А. Седых // Кинетика и катализ. – 2009. – Т.50, №5. – С. 698-702.
3. Каталітичне окиснення метилбензенів озonom в системі CH<sub>3</sub>COOH – CF<sub>3</sub>COOH / Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова // Вісник СХУ ім. В. Даля. – 2011. – № 15, Ч2. – С. 33 – 36.
4. Каталитическое окисление кумола озonom в уксусной кислоте / Э.В. Потапенко // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2011. – Т.16. – С. 40 – 46.
5. Галстян Г.А. Реакции окисления алкилбензолов и их кислородпроизводных с озonom: Дис... док. хим. наук: 02.00.03 / Галстян Генри Аршавирович – Львов: ЛПИ, 1992. – 368с.

6. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine / Gunten U. // Water Research. – 2003. – V.37. – P. 1469–1487.
7. Исследование состава и структуры кобальтбромидного катализатора жидкофазного окисления углеводов / В.Ф. Гаевский, Н.П. Евмененко, Л.Н. Бударин // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – №. 2. – С. 353 – 356.

**References**

1. Katalitychna oksydatsiia 2-metylnaftalinu ozonopovitrianoi sumishshiu v seredovyshchi lodianoї otstovoi kysloty / O.V. Mamchur, H.A. Halstian, E.V. Potapenko // Ukrainskyi khimichnyi zhurnal. – 2003. – T.69, № 9. – S. 63 – 66.
2. Kinetika i mekhanizm okisleniya 4-acetoksitoluola ozonom v rastvore uksusnogo ангидрида v prisutstvii marganecebromidnogo katalizatora / A.G. Galstyan, A.A. Sedyh // Kinetika i kataliz. – 2009. – T.50, №5. – S. 698-702.
3. Katalitychne okysnennia metylbenzeniv ozonom v systemi CH<sub>3</sub>COOH – CF<sub>3</sub>COOH / E.V. Potapenko, P.Iu. Andreiev, I.P. Pohorielova // Visnyk SNU im. V. Dalia. – 2011. – № 15, Ch2. – S. 33 – 36.
4. Kataliticheskoe okislenie kumola ozonom v uk-susnoj kislothe / Э.В. Потапенко // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2011. – Т.16. – С. 40 – 46.
5. Galstyan G.A. Reakcii okisleniya alkilbenzolov i ih kislorodproizvodnyh s ozonom: Dis... dok. him. nauk: 02.00.03 / Galstyan Genri Arshavirovich – L'vov: LPI, 1992. – 368s.
6. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine / Gunten U. // Water Research. – 2003. – V.37. – P. 1469–1487.
7. Issledovanie sostava i struktury kobal'tbro-midnogo katalizatora zhidkofaznogo okisleniya uglevo-dorodov / V.F. Gaevskij, N.P. Evmenenko, L.N. Budarin // Kinetika i kataliz. – 1976. – Т. 17. – №. 2. – S. 353 – 356.

**Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П. Окиснення сполук перехідних металів озonom в рідкій фазі в присутності броміду натрію**

*Досліджено реакцію окиснення сполук перехідних металів озonom в присутності броміду натрію в оцтовій кислоті і в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.*

**Ключові слова:** озон, окиснення, бромід натрію, ацетат Co(II), оцтова кислота, ацетат Mn(II), метал(II)бромідний комплекс.

**Andreiev P.Iu., Potapenko E.V., Isaienko I.P. Oxidation of compounds of transition metals of ozone in the liquid phase in the presence of sodium bromide**

*Investigated the oxidation of transition metal compounds with ozone in the presence of sodium bromide in acetic acid and in system «acetic acid – strong acid». Fitted kinetic parameters of the reaction and the proposed mechanism of oxidation.*

**Key words:** ozone, oxidation, sodium bromide, acetate Co(II), acetic acid, acetate Mn(II), metal(II)bromanil complex.

**Андрєєв Павло Юрійович** – к.х.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).  
*e-mail:* [panyaa1979@gmail.com](mailto:panyaa1979@gmail.com), [panyaa@rambler.ru](mailto:panyaa@rambler.ru)

**Потапенко Едуард Володимирович** - д.х.н., доцент, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля.

**Ісаєнко Ірина Петрівна** – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

*Рецензент:* д.х.н., професор **Кондратов С. О.**

Стаття подана 22. 09. 2016