

УДК 541.13

РАСТВОРИМОСТЬ И КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ОЗОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

А.В. Леванов, И.В. Кусков, А.В. Зосимов, Э.Е. Антипенко, В.В. Лунин

(кафедра физической химии; факс: (095) 939 4575. E-mail: levanov@kge.msu.ru)

Определена растворимость озона в водных растворах серной и фосфорной кислот при комнатной температуре. Установлено, что в достаточно концентрированных растворах кислот константа скорости реакции гибели озона резко возрастает. Это явление объясняется в предположении образования протонированного озона.

Исследования растворимости и реакционной способности озона в кислых и сильноокислых средах представляют значительный интерес для поиска условий, при которых химическая активность озона возрастает, а также с точки зрения атмосферной химии. В настоящей работе приведены результаты исследований растворимости и кинетики гибели озона в водных растворах серной и фосфорной кислот с концентрацией до 10 М при комнатной температуре (24°).

Эксперименты проводили следующим образом. Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрация озона на входе в реактор контролировалась с помощью фотометра Медозон-254/5 и составляла во всех экспериментах 10,0 г/м³. Реактор для растворения озона представлял собой стеклянный цилиндр с впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступал озонированный кислород. Перед началом эксперимента в реактор заливалось 100 мл раствора кислоты. Было установлено, что стационарная концентрация озона в растворе устанавливается за время менее 10 мин. Через 10 мин после начала пропускания озонированного кислорода из реактора отбиралась проба раствора. Оптическую плотность озона в пробе измеряли в зависимости от времени при 258 нм на спектрофотометре СФ-26. Для расчета концентрации по закону Бугера–Ламберта–Бера использовалось значение коэффициента экстинкции озона $\epsilon_{258} = 3000$ л/(моль·см). Момент отбора пробы из реактора являлся началом отсчета времени. Типичная зависимость концентрации растворенного озона от времени приведена на рис. 1.

Для всех исследованных растворов кинетические кривые гибели растворенного озона наилучшим образом спрямляются в координатах $\ln[O_3] - t$, соответствующих первому порядку реакции (константу скорости реакции гибели озона в растворе определяли по величине наклона зависимости $\ln[O_3]$ от времени). Экстраполируя зависимость $\ln[O_3]$ на время $t=0$ (момент отбора пробы), определяли концентрацию озона в растворе в реакторе. Кажущуюся константу Генри определяли как отношение концентрации озона в растворе к концентрации в газовой фазе: $H^* = [O_3]/C_{O_3}$. Полученные результаты приведены на рис. 2, 3.

Уменьшение кажущейся константы Генри с ростом концентрации кислоты объясняется в основном эффектом высаливания, характерным для растворимости практичес-

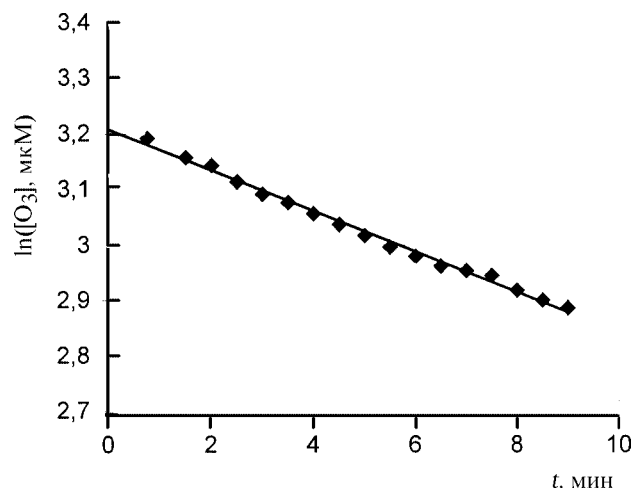


Рис. 1. Зависимость натурального логарифма концентрации озона (в мкМ), растворенного в 6,07 М серной кислоте, от времени после отбора пробы

ки всех газов в растворах электролитов. В случае фосфорной кислоты падение растворимости озона меньше, чем для серной кислоты.

Минимальное значение константы гибели озона, равное 0,006 мин⁻¹, наблюдалось в растворе с концентрацией серной кислоты 1,4 М и увеличивалось при дальнейшем росте ее концентрации. В растворах фосфорной кислоты также происходило увеличение константы гибели озона с ростом концентрации кислоты.

Известно, что в щелочных, нейтральных и слабокислых водных растворах гибель озона происходит в цепной радикальной реакции, стадией инициирования которой является взаимодействие озона и гидроксил-аниона [1–4]. При уменьшении pH концентрация гидроксил-анионов падает, соответственно падает и константа гибели озона. Согласно доступной нам информации кинетику разложения озона в водных растворах изучали при pH ≥ 2, а наименьшее значение константы гибели озона в этом диапазоне составило примерно 0,02 мин⁻¹ (при pH 2) [5, 6]. В нашем случае кислотность среды весьма велика. Концентрация гидроксил-анионов пренебрежимо мала, и упомянутый механизм разложения озона не может иметь место. Увеличение константы гибели озона с ростом концентрации кислоты объясняется существованием иного механизма разложения озона, который реализуется только в сильноокислых средах.

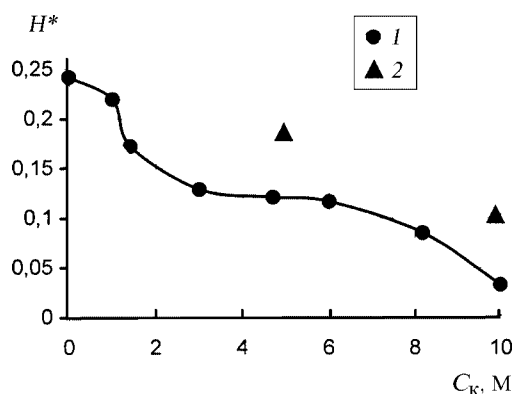


Рис. 2. Зависимость кажущейся константы Генри от концентрации кислоты: 1 – серной, 2 – фосфорной

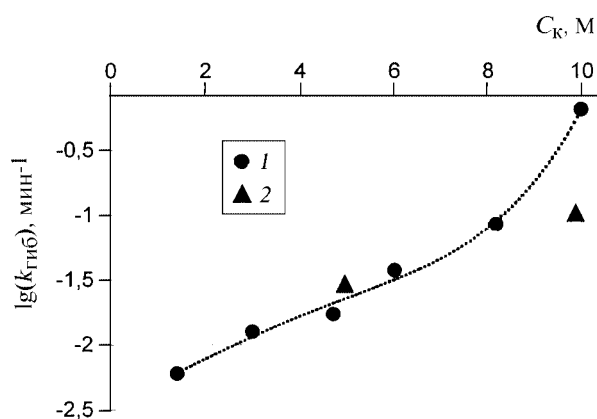


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма константы гибели озона от концентрации кислоты: 1 – серной, 2 – фосфорной

Ускорение разложения озона в растворах серной и фосфорной кислот является частным случаем явления повышения реакционной способности озона в сильнокислых средах. Литературных данных, посвященных изучению химических реакций озона в достаточно кислых средах, немного, но все они свидетельствуют об увеличении реакционной способности озона. Так, обнаружено, что реакции озона с хлоридами [7,8] и бромиды [9,10] катализируются ионами H⁺. Установлено, что в присут-

ствии сверхкислот [11–14], а также и концентрированной серной кислоты [11] значительно возрастает реакционная способность озона по отношению к связи С–Н в углеводородах и других органических соединениях. Механизм взаимодействия озона с органическими соединениями в присутствии сверхкислот объясняется в предположении образования протонированного озона – интермедиата, обладающего очень сильными электрофильными свойствами [11–14].

Таким образом, наши результаты, а также результаты работ [7–14] показывают, что в достаточно кислых средах наблюдается специфический кислотный катализ реакций с участием озона. Известно, однако, что молекула O₃ в водных растворах реагирует с протонированными формами соединений намного медленнее, чем с депротонированными [15, 16]. Поэтому специфический кислотный катализ реакций с участием озона объясняется в предположении образования именно протонированного озона (а не протонированной формы иного субстрата), который обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с обычным озоном O₃. Это предположение позволяет с единых позиций объяснить все упомянутые явления.

До настоящего времени в конденсированной фазе не удалось наблюдать протонированный озон. В газовой фазе протонированный озон HO₃⁺ является термодинамически устойчивым, его наблюдали в масс-спектрометрических экспериментах [17]. Газофазное сродство озона к протону принимает значения, промежуточные между величинами сродства к протону СО и SO₂ [17]. Можно заключить, что и в растворах, обладающих достаточной кислотностью, возможно образование протонированного озона.

Таким образом, в настоящей работе определена растворимость озона в водных растворах серной и фосфорной кислот. Установлено, что в достаточно концентрированных растворах кислот константа скорости реакции гибели озона резко возрастает при увеличении концентрации кислоты. Ускорение разложения озона в кислотах является частным случаем явления повышения реакционной способности озона в сильнокислых средах. Для объяснения этого явления постулируется образование в сильнокислых средах протонированного озона, обладающего большей химической активностью, чем озон O₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. P. 2560.
2. Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. P. 5450.
3. Staehelin J., Bühler R.E., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. P. 5999.
4. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. // Inorg.Chem. 1985. **24**. P. 2962.
5. Huang T.C., Chen D.H. // J. Chin. Inst. Chem. Eng. 1993. **24**. P. 207.
6. Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltrán-Heredia J. // Water Research. 1989. **23**. P. 1239.
7. Yeatts L.R.B., Taube H. // J.Am.Chem.Soc. 1949. **71**. P. 4100.
8. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. (в печати).
9. Haruta K., Takeyama T. // J. Phys. Chem. 1981. **85**. P. 2383.
10. Liu Q., Schurter L.M., Muller C.E. // Inorg.Chem. 2001. **40**. P. 4436.
11. Olah G.A., Yoneda N., Parker D.G. // J. Am. Chem. Soc. 1976. **98**. P. 5261.
12. Yoneda N., Olah G.A. // J.Am.Chem.Soc. 1977. **99**. P. 3113.
13. Yoneda N., Kiuchi T., Fukuhara T., Suzuki A., Olah G.A. // Chem. Lett. 1984. P. 1617.
14. Jacquesy J.-C., Jouannetaud M.-P., Martin A. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1997. **134**. P. 425.
15. Hoigné J., Bader H. // Water Research. 1983. **17**. P. 185.
16. Hoigné J., Bader H., Haag W.R. // Water Research. 1985. **19**. P. 993.
17. Cacace F., Speranza M. // Science. 1994. **265**. P. 208.

Поступила в редакцию 01.06.02