

УДК 542.943.5

ХИМИЯ

Д. С. ГОРБЕНКО-ГЕРМАНОВ, И. В. КОЗЛОВА

О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ОЗОНА В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 4 I 1973)

Озон является одним из наиболее перспективных и энергичных окислителей. Реализация окислительного действия озона в водных растворах тесно связана с условиями и механизмом его распада. Известно, что распад озона катализируется OH^- -ионами, однако до сих пор отсутствует единое мнение о механизме его распада. Приведенные в литературе отдельные элементарные акты предложенных механизмов (^{1, 2}) не были подтверждены экспериментально.

Целью данной работы было выяснение механизма распада озона в щелочных водных средах на основе идентификации образующихся промежуточных продуктов и исследования кинетики их превращения. В 1969 г. впервые спектрофотометрическим методом по полосе поглощения λ_{max} 4380 Å был идентифицирован озонидный ион-радикал O_3^- в озонированных при -50°C 8 М растворах КОН (³) *. Препимущество этой системы состоит в том, что процессы распада промежуточных частиц в ней достаточно замедлены, и это позволило применить для их идентификации методы э.п.р. и полярографии. Существенно также, что в этой системе может быть достигнута концентрация промежуточных частиц порядка 10^{-3} – 10^{-4} мол/л, т. е. на 2–3 порядка больше, чем в системах флеш-фотолиза и импульсного радиоллиза окисгенированных щелочных растворов, в которых с помощью спектрофотометрической импульсной техники были зафиксированы короткоживущие частицы $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, $\text{O}_3^\cdot$ (^{3, 6}).

В данной работе применялся озонированный кислород с концентрацией 50–70 мг O_3 на 1 л O_2 . Предварительные опыты, проведенные на спектрофотометрах Шимадзу MPS-50L и Перкин – Эльмер-450, показали,

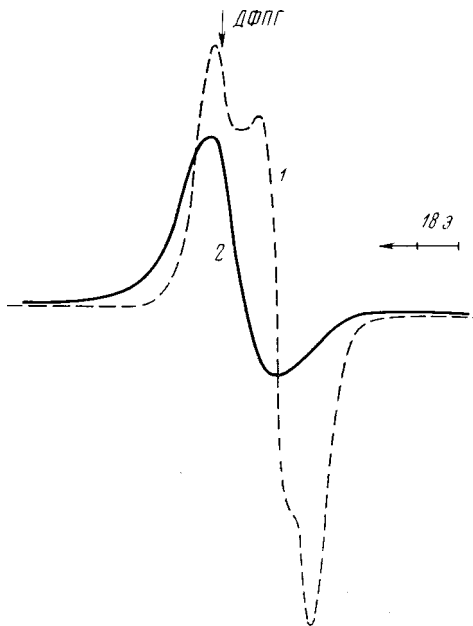


Рис. 1. Спектры э.п.р. озонидного иона O_3^- (1) после озонирования 8 М раствора КОН при -50° и супероксидного иона $\text{O}_2^\cdot$ (2) после распада O_3^- при -50° (спектры образцов снимались при -196°C)

окисгенированных щелочных растворов, в которых с помощью спектрофотометрической импульсной техники были зафиксированы короткоживущие частицы $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, $\text{O}_3^\cdot$ (^{3, 6}).

В данной работе применялся озонированный кислород с концентрацией 50–70 мг O_3 на 1 л O_2 . Предварительные опыты, проведенные на спектрофотометрах Шимадзу MPS-50L и Перкин – Эльмер-450, показали,

* Вайсс, наблюдавший в подобных системах поглощение в видимой области, ошибочно приписал его супероксидному иону $\text{O}_2^\cdot$ и предложил схему распада озона через HO_2 и $\text{O}_2^\cdot$: $\text{O}_3 + \text{OH}^- = \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^\cdot$ (⁴).

что озонированные при -50° 8 М растворы КОН имеют поглощение в у.-ф. ($\lambda_{\max}$ 2550 Å) и видимой ($\lambda_{\max}$ 4350 Å) областях. Для одновременной регистрации этих спектральных областей в дальнейшем использовалась скоростная спектрофотометрическая установка СП-127М с термостатируемым кюветным отделением. Кювета одновременно служила и реакционной ячейкой. Регистрация спектров осуществлялась фотографическим методом. В качестве источника света применялась ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12; измерение оптических плотностей проводилось на линиях ртути 2537 и 4358 Å.

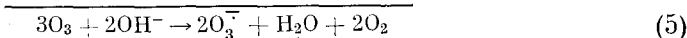
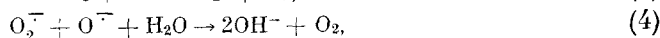
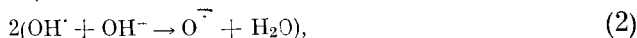
Было найдено, что в процессе озонирования наблюдается одновременный рост поглощения в обеих областях с постоянным отношением $D_{4358\text{Å}} / D_{2537\text{Å}} = 7 \pm 1$, обусловленного накоплением O_3^- . Распад O_3^- после окончания озонирования определялся по уменьшению поглощения при 4358 Å ($\epsilon_{\text{O}_3^-}^{4358} = 1770 \pm 70 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и протекал по реакции I порядка ($k = 0,054 \pm 0,004 \text{ мин}^{-1}$; $t_{1/2} = 13,0 \pm 1,0$ при $-50,0 \pm 0,2^\circ$). Поглощение при 2537 Å после прекращения озонирования сначала возрастало по мере распада O_3^- , а затем (после исчезновения O_3^-) оставалось постоянным в течение 60–70 мин., что свидетельствовало о накоплении продукта, стабильного в этих условиях. Спектры э.п.р. замороженных исследуемых растворов (прибор РЭ-1301, температура -196°) показали, что желтые растворы сразу после озонирования имели сигнал, характерный для O_3^- (^{7, 8}); после полного распада O_3^- и обесцвечивания раствора форма сигнала изменялась и становилась характерной для O_2^- (^{7, 9}) (рис. 4). Дополнительное подтверждение было получено при съемке спектров э.п.р. модельных растворов KO_3 или KO_2 в 8 М КОН, идентичных соответственно спектрам 1 или 2 на рис. 1.

На рис. 2 представлены кинетические кривые распада O_3^- и накопления его продукта O_2^- , поглощающего при 2537 Å ($\epsilon_{\text{O}_2^-}^{2537} = 980 \pm 140 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (¹⁰)), после вычитания поглощения, обусловленного O_3^- ($\epsilon_{\text{O}_3^-}^{2537} = 250 \pm 40 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Исходя из значений $\epsilon_{\text{O}_3^-}^{4358} = 1770 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\epsilon_{\text{O}_2^-}^{2537} = 980 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, были рассчитаны концентрации O_3^- (в момент окончания озонирования) и O_2^- (после полного распада O_3^- при -50°); $[\text{O}_3^-] / [\text{O}_2^-] = 2,5 \pm 0,5$. В связи с относительной устойчивостью в этих условиях супероксидного ион-радикала O_2^- кинетика его распада исследовалась при комнатных температурах. На рис. 3 представлен распад O_2^- в 8 М КОН при $27,5 \pm 0,5^\circ$ (реакция II порядка, $k = (6,9 \pm 1,0) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $C_0 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}$). После полного распада O_2^- при комнатной температуре в области 2537 Å оставалось поглощение, обусловленное его продуктом распада. Этот продукт далее распадался в 8 М КОН по реакции I порядка ($k = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $t_{1/2} = 115 \pm 15 \text{ мин.}$ при $27,5 \pm 0,5^\circ \text{ C}$) и является перекисью водорода. Идентификация осуществлялась спектрофотометрическим изучением кинетики распада перекиси водорода в модельных растворах 8 М КОН ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2537} = 295 \pm 5 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $27,5 \pm 0,5^\circ$) и полярографическим методом. После полного распада O_2^- (отсутствие сигнала э.п.р.) раствор закислялся серной кислотой до pH 9,5, при охлаждении до 0° и интенсивном перемешивании, и в нем полярографическим методом определялась концентрация перекиси водорода. Было найдено, что $[\text{O}_3^-] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 5,5 \pm 0,5$.

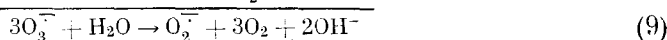
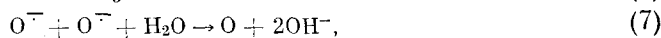
На основании полученных данных о последовательном превращении OH^-
 $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2$ и соотношений $[\text{O}_3^-] / [\text{O}_2^-] = 2,5 \pm 0,5$, $[\text{O}_3^-] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 5,5 \pm 0,5$ может быть предложен следующий механизм распада озона, катализируемый OH^- -ионами *

* В сильнощелочных средах HO_2 , OH и H_2O_2 существуют соответственно в виде $\text{O}_2^{\cdot-}$, O^- и HO_2^- .

I стадия (озонирование; -50°)

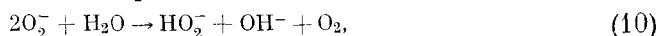


II стадия (распад O_3^- ; -50°)



$$[\text{O}_3^-]/[\text{O}_2^-] = 3$$

III стадия (распад O_2^- ; $27,5^\circ$)



$$[\text{O}_3^-]/[\text{HO}_2^-] = 6,$$

IV стадия (распад HO_2^- ; $27,5^\circ$)

Суммарная реакция



При сложении уравнений (5), (9) (10) и (11) получим



Согласно приведенному механизму, в процессе распада озона генерируются гидроксильные радикалы $\text{OH}^\cdot (\text{O}^-)$, которые в присутствии окисляющихся веществ расходуются на окисление, а не на рекомбинацию. Поскольку распад озона катализируется ионами OH^- , естественно полагать, что в относительно слабощелочных средах (pH 10–12) и при комнатных

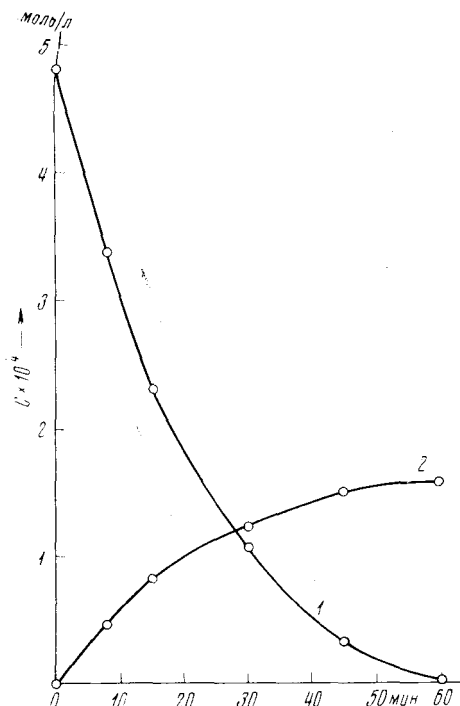


Рис. 2. Кинетика распада O_2^- (1) и накопления O_2^- (2) после озонирования 8 M раствора КОН при -50°C

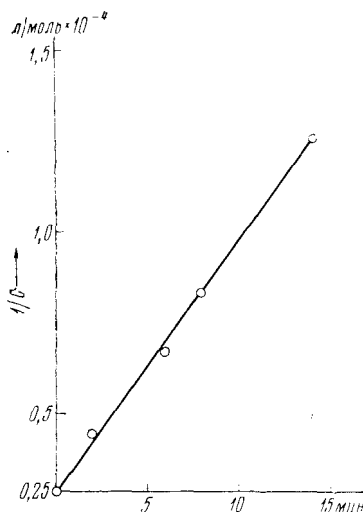


Рис. 3. Кинетика распада O_2^- в 8 M растворе КОН при $27,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$

температурах распад идет по тому же механизму, но с разными скоростями протекания элементарных актов. Образование гидроксильных радикалов при распаде озона (рН 12, температура 20–25°) подтверждается энергичным окислением предельных органических соединений в этих условиях по механизму отрыва водорода ⁽¹¹⁾.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
16 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Alder, G. Hill, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1884 (1950). ² E. Abel, Monatsh. Chem., **86**, № 1, 44 (1955). ³ И. А. Казарновский, Д. С. Горбенко-Германов, И. В. Козлова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 197. ⁴ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., **31**, 668 (1935). ⁵ L. M. Dorfman, R. F. Firestone, Ann. Rev. Phys. Chem., **18**, 177 (1967). ⁶ D. Behar, G. Czapski, Isr. J. Chem., **6**, 43 (1968). ⁷ П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., 1970. ⁸ Ning-Bew Wong, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., **56**, № 6, 2664 (1972). ⁹ Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 922 (1964). ¹⁰ G. Czapski, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., **68**, 1169 (1964). ¹¹ Д. С. Горбенко-Германов, Н. М. Водопьянова и др., ДАН, **210**, № 5 (1973).