

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ОЗОНА С ХЛОРИД-ИОНАМИ

© 2019 г. А. В. Леванов^{а,*}, О. Я. Исайкина^а, В. В. Лунина^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

После доработки 27.12.2018 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

Обобщены и систематизированы результаты исследований сложной химической реакции озона с хлорид-ионами в водном растворе, в составе кристаллических солей, и в аэрозоле, представлено обобщение ее кинетики и механизма. Рассмотрена роль реакции в хозяйственной деятельности человека, в частности, при обработке воды, а также в природных процессах.

Ключевые слова: озон, хлорид-ионы, водный раствор, кинетика

DOI: 10.1134/S0044453719090115

Интерес к изучению реакции озона с хлорид-ионом обусловлен ее ролью в природе и некоторых технологических процессах. Как известно, озон широко используется в хозяйственной деятельности человека при обработке различных типов воды [1, 2]. Хлорид-ионы присутствуют во всех природных водах, причем в морской воде содержание хлорида весьма велико. Озонирование является весьма перспективным методом улучшения качества воды, но имеет один важный недостаток – возможность образования побочных продуктов, причем эти вещества могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека. Источником побочных продуктов при озонировании различных типов вод может являться химическое взаимодействие озона с хлорид-ионами, которое приводит, в частности, к образованию хлорат-ионов ClO_3^- , а также перхлорат-ионов ClO_4^- .

Токсические эффекты хлората привлекли к себе внимание в последние годы, и требуют дальнейшего исследования [3, 4]. Хлорат проявляет гематоксическое и нефротоксическое действие при острых отравлениях; хроническое воздействие хлората на организм человека приводит к подавлению функции щитовидной железы и влияет на гипофиз. При оценке опасности побочных продуктов дезинфекции питьевой воды, хлорат выделен в группу наибольшего потенциального риска [5]. Рекомендованный ВОЗ предел содержания хлората в питьевой воде составляет 0.7 мг/л (8.4 мкМ). Хлорат оказывает экотоксическое действие, причем некоторые морские водо-

росли к нему очень чувствительны [6], что имеет особое значение при озонировании судовых балластных вод. Вредное действие малых примесей перхлората в воде и продуктах питания заключается в угнетении работы щитовидной железы, причем проблема загрязнения окружающей среды перхлоратом усугубляется его химической инертностью.

В природе, сложная реакция озона с хлорид-ионами морского аэрозоля может приводить к образованию активных форм хлора, которые оказывают существенное влияние на химические процессы в атмосфере и, в определенных условиях, приводят к развитию цепных автокаталитических реакций разложения озона. Существуют и другие важные природные и технологические процессы, где большую роль играет взаимодействие O_3 с Cl^- . Например, при разработке методик озонотерапии, необходимо принимать во внимание генерацию побочных продуктов при озонировании растворов хлорида натрия, особенно если предполагается введение в организм человека физиологического раствора, насыщенного озоном. Окисление хлорид-иона озоном может применяться в промышленности для очистки различных кислотных растворов от примеси Cl^- . В частности, это актуально в некоторых процессах переработки материалов для ядерной энергетики с использованием азотной кислоты, поскольку примеси Cl^- в концентрированной HNO_3 вызывают коррозию нержавеющей стали. В производстве благородных металлов, кислотное выщелачивание разбавленной HCl в присутствии O_3

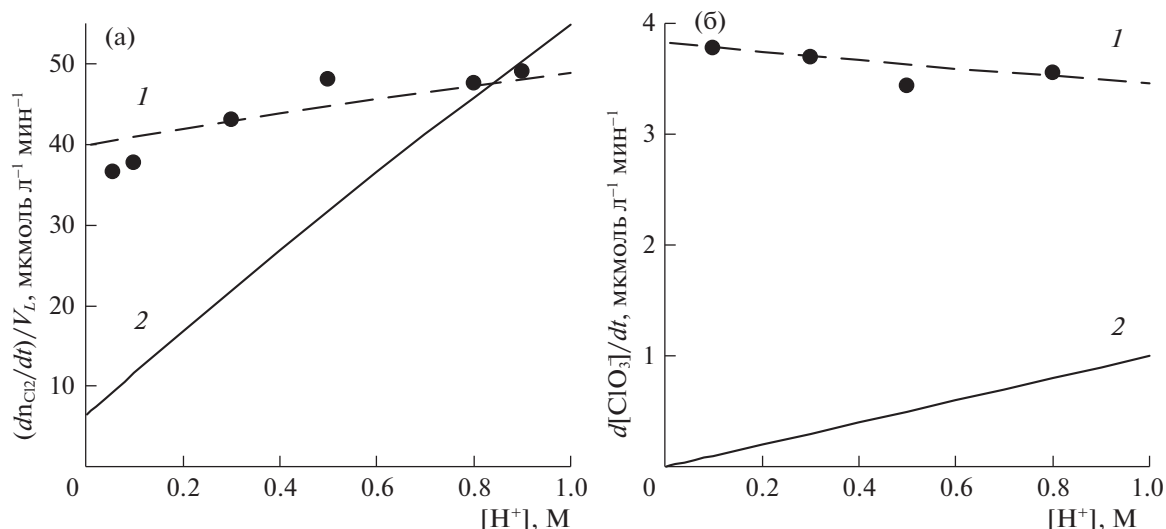


Рис. 1. Зависимости скорости выделения хлора (а) и образования хлората (б) от концентрации ионов H^+ при озонировании кислых растворов хлорида при 25°C ($C(\text{O}_3) = 10.4 \text{ г/м}^3$, растворы содержат NaCl и HCl , сумма концентраций равна 1 М); 1 – озонирование при УФ-облучении, $\lambda = 254 \text{ нм}$, скорость поступления фотонов в реакционный раствор 7.2×10^{-4} Эйнштейн $\text{л}^{-1} \text{мин}^{-1}$; точки – экспериментальные данные, линии – расчет по кинетической модели [12]; 2 – обычное озонирование без облучения; линии – расчет на основе значений констант скорости и растворимости озона [13].

можно использовать для их селективного извлечения из металлических отходов.

В настоящем обзоре критически рассмотрены практически все работы, посвященные химическому взаимодействию озона с хлорид-ионом в различных условиях.

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

Основными продуктами взаимодействия озона с хлорид-ионом в водном растворе являются молекулярный хлор Cl_2 [7, 8] и хлорат-ион ClO_3^- [9], причем их выходы существенно зависят от значения рН. Молекулярный хлор выделяется только из достаточно кислых растворов ($\text{pH} < 5$ [10]), причем при одной и той же концентрации озона, выход хлора намного больше, чем хлората (рис. 1). Скорость образования хлората в нейтральных растворах практически не зависит от рН, но имеет характерный максимум в щелочных растворах при рН 10 [9]. Ранние исследования реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ основаны на определении в ее продуктах именно молекулярного хлора.

Образование Cl_2 при реакции озона с парами хлороводородной кислоты в присутствии воды установлено еще в 19 веке [11]. В качестве селективного реагента на хлор использовали увлажненный тонкодисперсный порошок металлического золота; оно инертно по отношению к соляной кислоте и озону, однако растворяется в $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{Cl}_2$ с образованием золотохлороводородной кислотой HAuCl_4 , имеющей характер-

ный желтый цвет. Продукты реакции пропускали через ловушку с порошком Au , и наблюдали возникновение окраски HAuCl_4 , что свидетельствовало о присутствии Cl_2 [11].

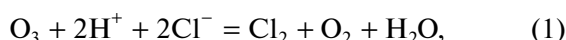
В статье [14] упоминается о том, что HCl очень медленно взаимодействует с озоном при 0 и 25°C в присутствии следов воды. Продуктами являются Cl_2 и, возможно, оксиды хлора, которые с водой образуют кислоты; реакция протекает не в газовой фазе, а на стенках реакционного сосуда. Образование Cl_2 при озонировании растворов HCl с концентрацией не менее 4.5 М , и катализ этого процесса ионами меди и марганца исследовали в работе [15]; при этом растворенные озон и хлор определяли методом [16].

Кинетика реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ в кислом в водном растворе впервые исследована в работе [16]. Определены значения констант скорости при 0 и 9.5°C , и обнаружен катализ реакции ионами H^+ и Co^{2+} . При более высокой температуре эксперименты не проводили, так как сильно возрастает скорость побочной реакции саморазложения O_3 . Недостатками работы [16] является то, что определение растворенных хлора и озона выполняли косвенным методом [17], и проводили эксперименты только в узком диапазоне изменения концентрации H^+ , что не позволило выявить некоторые важные кинетические особенности реакции.

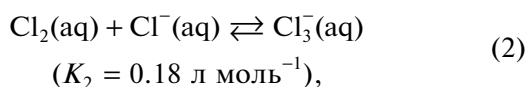
Наиболее подробные исследования сложной реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе (при обычных условиях озонирования, в отсутствии УФ-облучения), основанные на зависимо-

стях скорости выделения молекулярного хлора от значимых экспериментальных факторов, полученных в различных условиях, представлены в работах [7, 8, 10, 13, 18–24]. Они позволили подробно охарактеризовать кинетику окисления $\text{Cl}^-(\text{aq})$ молекулой O_3 . Выяснено, что в кислом водном растворе этот процесс катализируется ионами водорода, ускоряется с ростом ионной силы, и не-сколь-ко тормозится хлорид-ионами [7, 20, 24]. Обнаружен катализ ионами VO^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [19], MnO_4^- [21, 25], и некоторыми другими. На основе термодинамического анализа возможных первичных реакций, выдвинута обоснованная гипотеза о механизме взаимодействия Cl^- с молекулой O_3 в водном растворе [22, 23].

Однозначное подтверждение того, что в ходе реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ в кислой среде действительно образуется молекулярный хлор Cl_2 , а стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



представлено в работе [8]. Показано, что спектры выходящих из реактора газов и реакционного раствора в УФ- и видимой области содержат характерные полосы поглощения соответственно $\text{Cl}_2(\text{газ})$ и иона $\text{Cl}_3^-(\text{aq})$ [8]. Комплексный трихлорид-ион образуется по реакции



и является одной из форм существования молекулярного хлора в водных растворах хлоридов. Он обладает сильным поглощением в УФ-спектре с характерными максимумами при 220 и 320–325 нм ($\epsilon_{220} = (1 - 2) \times 10^4$, $\epsilon_{320-325} = 100 - 200 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), в том время как сигналы самого молекулярного хлора имеют низкую интенсивность ($\lambda_{\text{max}}(\text{Cl}_2, \text{aq}) = 324 \text{ нм}$, $\epsilon(\text{Cl}_2, \text{aq})_{324} = 70 - 75 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{Cl}_2, \text{газ}) = 330 \text{ нм}$, $\epsilon(\text{Cl}_2, \text{газ})_{330} = 66.82 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (ссылки см. в [8]). Вид спектра хлора в кислых растворах хлоридов определяется именно трихлорид-ионом.

Образование хлората ClO_3^- в качестве одного из основных продуктов взаимодействия озона с хлорид-ионом в различных условиях в водном растворе обнаружено сравнительно недавно. Накопление хлорат-иона в ходе термической (без облучения светом) реакции озона с хлорид-ионом в щелочных растворах (pH 8.4–10.8) впервые описано в статье [9]. Образование значительных количеств хлората при фотохимическом взаимодействии озона с хлорид-ионом в кислых водных растворах (pH 0–2; облучение УФ-светом с длиной волны 254 нм) впервые исследовано в работе [12]; при этом главным продуктом фотохи-

мической реакции является молекулярный хлор Cl_2 . Методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием найдено, что хлорат генерируется в ходе взаимодействия O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ при pH 5.6–9.2 [26, 27].

Образование хлорат-иона при окислении озоном сухого кристаллического хлорида натрия открыто в работе [28]. Истолченные кристаллы NaCl , предварительно выдержанные в вакууме при 700°C , обрабатывали озонированным кислородом (10% O_3), продукты определяли методом рентгеновской дифрактографии. Образцы, обработанные в течение 1.5 и 8 ч, давали хорошо выраженные дифракционные линии NaClO_3 , причем после обработки в течение 24 ч, кристаллиты NaClO_3 можно было наблюдать с помощью оптического микроскопа.

Побочным продуктом реакции озона с хлорид-ионом является перхлорат-ион ClO_4^- [26, 27, 29]. Для детектирования этого аниона, авторы [26, 27, 29, 30] использовали высокочувствительные методы ионной хроматографии. Возможность образования перхлората при озонировании водного раствора хлоридов впервые показана в работе [29]; при этом главным продуктом реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ (в нейтральных растворах при pH ~ 6.5) является хлорат-ион ClO_3^- [26]. Ион Cl^- в составе кристаллических хлоридов окисляется озоном в основном до перхлората ClO_4^- [26]. Исследование продуктов обработки озоном водных растворов анионов Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , а также диоксида хлора ClO_2 в нейтральной или слабощелочной среде показывает, что основным конечным продуктом окисления этих веществ является хлорат-ион ClO_3^- , который инертен по отношению к озону [27]. Также образуются примеси перхлората ClO_4^- , причем в случае ClO_2^- и ClO_2 , выход перхлората по отношению к исходным веществам достигает 3 и 0.7% соответственно [27]. Следует отметить, что выходы перхлората в ходе озонирования водных растворов хлорид-иона весьма малы, в сравнении с основными продуктами Cl_2 и ClO_3^- . В то же время, при гетерогенных реакциях газообразного O_3 с $\text{NaCl}(\text{кр.})$ или $\text{HCl}(\text{газ})$ в сухих условиях, выходы перхлората могут быть больше, чем хлората [30].

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Реакция озона с хлорид-ионом является сложным процессом и, в зависимости от условий осуществления, состав и выходы продуктов могут существенно варьироваться. Поэтому при система-

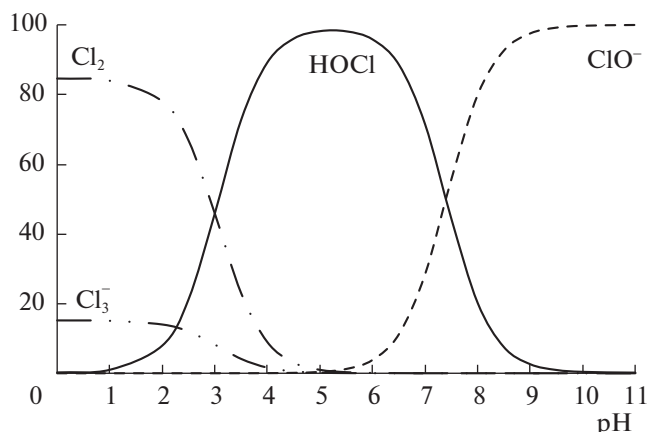


Рис. 2. Равновесный состав растворов активного хлора (мол. %) в зависимости от pH. Концентрация активного хлора $[ClO^-] + [HOCl] + [Cl_2] + [Cl_3^-] + 2[Cl_2O] = 1 \times 10^{-5}$ М, концентрация Cl^- 1 М, температура 25°C [8].

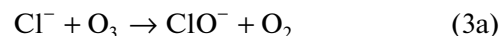
тическом описании закономерностей реакции O_3 с $Cl^-(aq)$, будем исходить из ее механизма.

В начале следует отметить, что во всех работах, посвященных реакции озона с растворами хлоридов, даже обладающих высокой кислотностью, имеет место окисление озонем хлорид-иона Cl^- , но не молекулы хлористого водорода HCl . Действительно, константа кислотной диссоциации $HCl(aq)$ столь велика, что даже в достаточно концентрированных растворах хлористоводородной кислоты, присутствие недиссоциированной HCl маловероятно. Кроме того, литературные данные [31–33] позволяют утверждать, что молекулы O_3 и HCl не вступают в химическое взаимодействие друг с другом. В ходе взаимодействия газообразных O_3 и HCl в ударных трубах при температуре 480–1300 К и давлении 4–8 атм, химической реакции между O_3 и HCl не происходит [31]. Установлено, что имеет место термический распад озона в соответствии с уравнением $O_3 + HCl \rightarrow O + O_2 + HCl$ (константа скорости $4 \times 10^{-10} \times \exp(-10408/T)$ см³ молек⁻¹ с⁻¹, что отвечает величине 1.6×10^{-4} л моль⁻¹ с⁻¹ при 298 К) [31]. При изучении релаксации колебательно-возбужденных молекул озона молекулами HCl , $O_3(001) + HCl \rightarrow O_3(000) + HCl$, химической реакции также не обнаружено [32]. В ходе исследования взаимодействия O_3 с HCl в газовой фазе, какие-либо продукты не найдены [33]. В то же время, в присутствии HCl наблюдается некоторое ускорение гомогенного разложения озона, которое соответствует величине кажущейся константы скорости реакции $O_3(газ) + HCl(газ)$ менее 3×10^{-3} л моль⁻¹ с⁻¹ (23°C) [33]. Необходимо отметить, что увеличение ско-

рости разложения O_3 может быть не связано с его взаимодействием с HCl .

В большинстве случаев, реакции окисления озонем в водном растворе протекают в соответствии с двумя схемами, которые можно назвать *молекулярным* и *радикальным* механизмами. В молекулярном механизме, окислителем на первичной стадии является сама молекула O_3 , а окисление происходит посредством переноса атома кислорода, через образование промежуточного комплекса субстрата с озонем [34]. При радикальном механизме, первичными окислителями являются свободные радикалы, в основном, очень активный гидроксильный радикал OH . Радикалы образуются в качестве интермедиатов цепной реакции саморазложения озона [34]. При окислении хлорид-иона озонем в водном растворе, основная доля продуктов образуется, как правило, по молекулярному механизму; преобладание радикального механизма наблюдается менее часто.

Первичной стадией молекулярного механизма окисления хлорид-иона озонем является перенос атома кислорода от молекулы O_3 к Cl^- , с образованием соединений хлора в степени окисления +1. Эта стадия является сложным процессом, на что указывает кислотный катализ реакции O_3 с $Cl^-(aq)$ [7]. Уравнение первичной стадии можно представить в виде

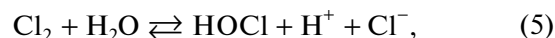


в щелочной и нейтральной среде, или



в кислой среде.

Вследствие очень быстрого установления равновесия в обратимых реакциях



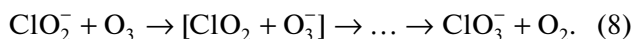
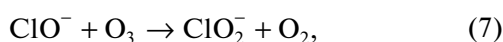
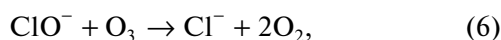
продукты первичной стадии присутствуют в растворе в виде ClO^- и/или $HOCl$ и/или Cl_2/Cl_3^- (как различные формы активного хлора, см. рис. 2).

Дальнейшие процессы зависят от кислотности среды и определяются тем, что хлорноватистая кислота $HOCl$ и молекулярный хлор Cl_2 с озонем не реагируют, в то время как гипохлорит-ион ClO^- и O_3 активно взаимодействуют.

Реакционная способность O_3 по отношению к $HOCl$ в водном растворе пренебрежимо мала [35]. Практическое отсутствие химического взаимодействия между O_3 и Cl_2 в газовой фазе установлено в работе [36], где в частности указывается, что, при наблюдении в течение 12 ч, при комнатной температуре реакция O_3 с Cl_2 не происходит. Для

температур 35–50°C, константе скорости реакции $O_3(\text{газ}) + Cl_2(\text{газ})$ приписывают чрезвычайно низкое значение 1.8×10^{-7} л моль⁻¹ с⁻¹ [36].

В щелочных растворах увеличивается доля гипохлорит-иона, который реагирует озоном с образованием конечного продукта хлорат-иона ClO_3^- :



Значения констант скорости реакций (6–7) при 25°C: $k_6 = 110$ л моль⁻¹ с⁻¹, $k_7 = 30$ л моль⁻¹ с⁻¹, отношение констант $k_6/k_7 = 3.4$ [35]. Кинетика сложной реакции (8) подробно исследована в работах [37, 38]; это быстрый процесс, и он не является лимитирующей стадией образования хлората. Хлорат-ион с озоном не взаимодействует [27, 35].

Если взаимодействие озона с хлорид-ионом происходит в проточном барботажном реакторе (это обычный метод осуществления реакций озона с жидкостями), то конечными продуктами окисления хлорид-иона озоном по молекулярному механизму будут, в зависимости от значения рН раствора, либо молекулярный хлор Cl_2 , либо хлорат ClO_3^- . Накопление $HOCl$, ClO^- , ClO_2^- , ClO_2 в реакционном растворе невозможно. В частности, в нейтральных растворах, где среди всех форм активного хлора преобладает хлорноватистая кислота $HOCl$, вследствие наличия равновесий (4), (5), всегда какая-то часть активного хлора будет существовать в виде Cl_2 или ClO^- . В результате, будет происходить либо выделение Cl_2 из раствора с потоком газа, либо окисление гипохлорита до хлората и накопление в растворе ClO_3^- ; $HOCl$ при этом выступает в роли промежуточного вещества.

В кислых растворах, основным продуктом реакции озона с хлорид-ионом является молекулярный хлор Cl_2 . Если отсутствует облучение активирующим излучением, окисление хлорид-иона происходит по молекулярному механизму, причем лимитирующей реакцией является первичная стадия (3). При проведении взаимодействия в барботажном реакторе, скорость первичной стадии можно с высокой точностью определить по концентрации Cl_2 в выходящих из реактора газах. Для измерения скорости выделения хлора, разработан чувствительный метод фотометрической иодометрии с предварительным термическим разложением озона [39]. В работе [24] скорость выделения хлора определена менее чувствительным методом прямой спектрофотометрии. Совпадение результатов прямого [24] и

косвенного [39] методов свидетельствует о том, что Cl_2 является единственным значимым газообразным продуктом реакции O_3 с кислыми растворами хлоридов. Для кинетических исследований предпочтительнее использовать косвенный метод фотометрической иодометрии, вследствие его существенно более высокой чувствительности и точности.

Детальные исследования кинетики выделения хлора при озонировании кислых растворов хлоридов выполнены в работе [7]. На основании ее результатов, в интервале температур 7–60°C и при ионной силе реакционного раствора 1 М, удельная скорость выделения хлора $R(Cl_2)$, равная отношению скорости выделения хлора к концентрациям хлорид-иона в растворе и озона в газовой фазе на входе в реактор, может быть представлена выражением

$$R(Cl_2)(\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}) = \frac{r_1 + r_{III}K_{II}[H^+]}{1 + K_{II}[H^+][Cl^-]}, \quad (9)$$

где $r_1 = 6.43 \times 10^5 \exp(-6260/T)$ л моль⁻¹ с⁻¹, $K_{II} = 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)$ л² моль⁻², $r_{III} = 1.70 \times 10^{-4} \exp(1640/T)$ с⁻¹, T – температура, К.

Деление $R(Cl_2)$ на коэффициент растворимости (кажущуюся константу Генри) озона L_{O_3} позволяет найти константу скорости реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе, $k(O_3 + Cl^-) = R(Cl_2)/L_{O_3}$. Определение достоверных значений растворимости озона в кислых растворах хлоридов является непростой задачей (см. обсуждение в [13]), вследствие разложения озона и образования Cl_2 и Cl_3^- , продуктов реакции O_3 с $Cl^-(aq)$, обладающих окислительными свойствами и интенсивным поглощением в области полосы Хартли озона. Надежные данные о растворимости O_3 в растворах хлоридов, при ионной силе 0–2 М и в интервале температур 20–40°C, приведены в работе [13]: коэффициент растворимости L_{O_3} (безразмерный), равный отношению концентраций озона в растворе и газовом потоке на входе в реактор, определяется равенством

$$\lg_{10} L_{O_3} = -4.66 + 1200/T - 0.236I,$$

где I – ионная сила раствора. Для растворов с $I = 1$ М, выражение коэффициента растворимости имеет вид

$$L_{O_3} = 1.26 \times 10^{-5} \exp(2760/T). \quad (10)$$

Разделив (9) на (10), получаем [13]

$$k(O_3 + Cl^-)(\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}) = \frac{k_1 + k_{III}K_{II}[H^+]}{1 + K_{II}[H^+][Cl^-]}, \quad (11)$$

где $k_1 = 5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T)$ л моль⁻¹ с⁻¹, $k_{III} = 13.5 \exp(-1120/T)$ с⁻¹. При температуре 20°C,

Таблица 1. Значения константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq), л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, в кислых растворах при 20°C

C_{HCl} , М	$k(O_3 + Cl^-)$	k_d
0.5	11.5×10^{-3}	11.0×10^{-3} [13]
0.1	4.1×10^{-3}	3.7×10^{-3} [13]
0.01	2.4×10^{-3}	$< 3 \times 10^{-3}$ (23 °C) [17]

Примечание. Величины k_d , определены на основе кинетики разложения озона в растворах хлоридов, $k(O_3 + Cl^-)$, вычислены из (11).

$$k_1 = 2.2 \times 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}, K_{II} = 0.065 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}, k_{III} = 0.30 \text{ с}^{-1}.$$

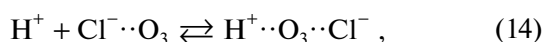
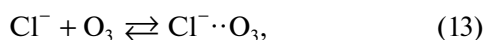
Влияние ионной силы I на величину константы скорости $k(O_3 + Cl^-)$ исследовано в работе [24]. Установлено, что при увеличении I , константа возрастает. Для количественного описания этого эффекта, предложено следующее выражение с эмпирической поправкой [24],

$$k(O_3 + Cl^-) (\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}) = \frac{1 + 0.8I}{1.8} \times \frac{k_1 + k_{III} K_{II} [H^+]}{1 + K_{II} [H^+] [Cl^-]} \quad (12)$$

Формула (12) описывает зависимость $k(O_3 + Cl^-)$ от всех значимых экспериментальных факторов: температуры, концентраций ионов водорода и хлорид-ионов, и ионной силы.

Константа $k(O_3 + Cl^-)$ представляет собой наблюдаемую константу скорости первичной стадии (3) окисления хлорид-иона молекулой O_3 по механизму переноса атома кислорода. Присутствие в выражениях (11), (12) концентрации ионов водорода отражает тот факт, что первичная стадия (3) ускоряется этими частицами. Хотя в суммарной реакции O_3 с Cl^- (aq) в кислой среде (1) и в первичной стадии (36), ионы H^+ безвозвратно расходуются, их можно назвать катализаторами [40]. Аналогичная терминология принята, например, в случае основного катализа реакции омыления сложных эфиров [40].

Вид выражения (11) соответствует следующей схеме первичной стадии реакции O_3 с Cl^- (aq) [22],



причем константа устойчивости комплекса $Cl^- \cdots O_3$ невелика. В этом случае константа k_1 равна произведению константы скорости стадии (14) и константы равновесия стадии (13). Величина K_{II}

имеет смысл константы равновесия образования комплекса $H^+ \cdots O_3 \cdots Cl^-$ (константы устойчивости), величина k_{III} – константы скорости его распада. Катализ ионами H^+ реакции O_3 с Cl^- (aq) объясняется прежде всего большей скоростью распада, а также большей устойчивостью протонированного комплекса $H^+ \cdots O_3 \cdots Cl^-$, по сравнению с $Cl^- \cdots O_3$. Приведенная схема (13)–(16) первичной стадии реакции O_3 с Cl^- (aq) соответствует общепринятым представлениям о характере реакций озона (образование промежуточного комплекса озона с субстратом при окислении по механизму переноса атома кислорода) и природе специфического кислотного катализа (его обусловленность повышенной реакционной способностью протонированных комплексов). Необходимо отметить, что значение параметра K_{II} достаточно велико (например, при 25°C, $K_{II} = 0.1 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$). Если K_{II} представляет собой константу устойчивости комплекса $H^+ \cdots O_3 \cdots Cl^-$, то его концентрация в некоторых случаях может быть не намного меньше концентрации растворенного O_3 . Однако до сих пор прямых экспериментальных свидетельств существования $H^+ \cdots O_3 \cdots Cl^-$ не получено.

Правильность выражения (11) константы скорости реакции озона с хлорид-ионом $k(O_3 + Cl^-)$ подтверждается результатами независимых экспериментов по кинетике разложения озона в растворах хлоридов [13, 17, 41, 42]. В частности, в статье [17] приведено значение константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq), определенное по кинетике уменьшения концентрации O_3 . Результаты работы [13] согласуются с представлением о том, что разложение озона происходит в двух параллельных процессах. Во-первых, это реакция самопроизвольного распада $O_3 \rightarrow 3/2 O_2$, во-вторых – взаимодействие озона с хлорид-ионом. Константу скорости реакции O_3 с Cl^- (aq) можно оценить как угловой коэффициент (k_d) зависимости константы скорости разложения озона от концентрации хлорид-ионов [13]. Данные [41, 42] можно проанализировать аналогичным образом.

Значения констант для кислых растворов ($pH < 2$), найденные по скорости выделения хлора, и оцененные из кинетики разложения растворенного O_3 , очень хорошо согласуются (табл. 1), так как в этих растворах гибель O_3 происходит в основном по реакции (1).

В нейтральных растворах NaCl ($pH 5-7$) при 20°C, величина k_d , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, принимает значения 5.5×10^{-3} ($pH 5-7$, $[Cl^-] = 0.01 - 2 \text{ М}$) [13], $\sim 3 \times 10^{-3}$ ($pH 6$, $[Cl^-] = 0.05 - 0.5 \text{ М}$) [41], 6×10^{-3} ($pH 6$, $[Cl^-] = 0 - 1.7 \text{ М}$) [42]. Они несколько превышают величину константы $k(O_3 + Cl^-) = k_1 = 2.2 \times 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, рассчитанную по формуле (11) для соответствующих концентраций H^+ . Связано это с тем, что в таких растворах, в допол-

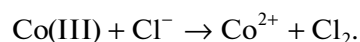
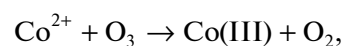
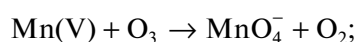
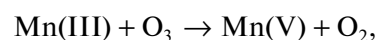
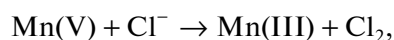
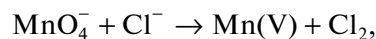
нение к окислению хлорид-иона по механизму переноса атома кислорода от молекулы O_3 , становится значимым еще один канал окисления Cl^- , который инициируется радикалами OH – интермедиатами цепной реакции саморазложения O_3 в водном растворе [9, 13].

Исследование первичной стадии реакции O_3 с Cl^- методами квантовой химии выполнено в работах [43] и [2] (С. 190). Расчеты [2, 43] показывают, что при взаимодействии хлорид-иона с озоном образуется комплекс $[Cl^{\cdot-} \cdot O_3]$, причем его энергия выше, чем исходных веществ. Энергия продуктов распада комплекса, гипохлорит-иона ClO^- и синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$, еще выше. Таким образом, если электронный спин исходных веществ и продуктов сохраняется, то процесс $Cl^- + O_3 \rightarrow [Cl^{\cdot-} \cdot O_3] \rightarrow ClO^- + O_2(^1\Delta_g)$ является энергетически невыгодным, что соответствует очень низкому значению константы скорости реакции озона с хлорид-ионом [2, 43]. Однако если промежуточный комплекс обладает достаточным временем жизни, то имеет место сохранение только его полного углового момента [44], а условие сохранения спина не обязательно должно выполняться. Поэтому может произойти обращение спина, и спин продуктов будет отличаться от спина исходных веществ. Если некоторая доля или даже весь молекулярный кислород образуется в основном триплетном электронном состоянии $O_2(^3\Sigma_g^-)$, то реакция хлорид-иона с озоном станет энергетически выгодной. Действительно, стандартная энергия Гиббса реакции $Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^- + O_2(^1\Delta_g)$ составляет 32 кДж/моль, а для процесса $Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^- + O_2(^3\Sigma_g^-)$ с выделением триплетного кислорода она равна –64 кДж/моль [22]. Отметим, что в этом разделе энергии Гиббса приведены для водного раствора при 25°C. Кроме того, в расчетах [2, 43] не рассматривалась возможность кислотного катализа первичной стадии, путем присоединения к промежуточному комплексу $[Cl^{\cdot-} \cdot O_3]$ иона H^+ . В то же время, простые оценки показывают, что окисление хлорид-иона озоном по механизму переноса атома кислорода с участием иона водорода, является энергетически выгодным даже при образовании O_2 в синглетном состоянии: $H^+ + Cl^- + O_3 \rightarrow HOCl + O_2(^1\Delta_g)$, $\Delta_r G^\circ = -11$ кДж/моль; $H^+ + Cl^- + O_3 \rightarrow HOCl + O_2(^3\Sigma_g^-)$, $\Delta_r G^\circ = -107$ кДж/моль. Таким образом, в расчетах [2, 43] сложная реакция O_3 с Cl^- рассмотрена при существенно ограничивающих допущениях, и поэтому результаты [2, 43] не отражают ее важнейшие кинетические особенности, в частности, кислотный катализ.

Помимо ионов H^+ , реакцию озона с хлорид-ионом в кислой среде катализируют ионы метал-

лов VO^{2+} , MnO_4^- , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [19, 21, 25, 45].

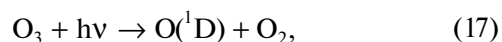
Наиболее эффективными из них являются MnO_4^- [21, 25] и Co^{2+} [19, 45], причем кинетические закономерности каталитических реакций могут быть описаны, для перманганата, с помощью переносного механизма катализа, для ионов кобальта – и переносного, и координационного механизмов. Переносный механизм заключается в окислении Cl^- ионами металлов в высокой степени окисления, и их регенерации озоном, согласно схемам [19, 21, 25, 45]:



Координационный механизм обусловлен образованием каталитического комплекса, содержащего Co^{2+} , H^+ , O_3 и Cl^- , и его распадом с образованием Cl_2 и регенерацией Co^{2+} [19].

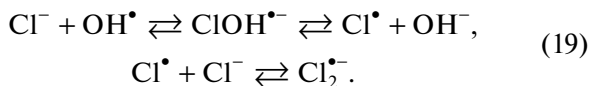
ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНА ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

В определенных случаях, в реакционной системе $O_3 - Cl^-(aq)$ существенную роль играют процессы окисления хлорид-иона по радикальному механизму. Это отражено в таких экспериментальных особенностях сложной реакции O_3 с $Cl^-(aq)$, как максимум образования хлората при рН 10 и возрастание скорости образования хлората в кислой среде при термическом взаимодействии, высокие выходы хлора и хлората при фотохимическом взаимодействии в кислой среде. Указанные явления связаны со сложным процессом окисления хлорид-ионов под действием гидроксильных радикалов OH^\bullet . Источником OH^\bullet в щелочных растворах является цепная реакция саморазложения озона, инициируемая взаимодействием O_3 с гидроксид-ионом [34]. В кислой среде также существует источник активных свободных радикалов, обусловленный термическим распадом озона, однако его природа окончательно не выяснена [46]. При фотоллизе водных растворов озона, источником радикалов OH являются процессы

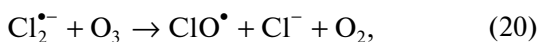


причем при длине волны излучения 254 нм, из 1 моль фоторазложившегося O_3 образуется около 0.1 моль OH^\bullet [47].

Радикал OH^\bullet окисляет хлорид-ион до атома хлора в быстрых обратимых реакциях [48, 49],

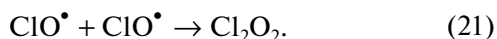


При этом основной формой существования атома Cl^\bullet в растворах хлоридов является относительно устойчивый комплексный ион $Cl_2^{\bullet-}$. Дальнейшее окисление анион-радикала $Cl_2^{\bullet-}$ до соединения хлора в более высоких степенях окисления происходит за счет реакции

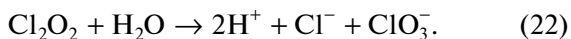


в результате которой в растворе образуется радикал монооксида хлора ClO^\bullet . Реакция (20) аналогична процессу $Cl^\bullet + O_3 \rightarrow ClO^\bullet + O_2$, играющему важную роль в химии атмосферы. Величина константы скорости (20) определена по убыли концентрации исходного вещества $Cl_2^{\bullet-}$ [50], продукты реакции экспериментально не идентифицированы.

В водном растворе радикал монооксида хлора ClO^\bullet подвергается очень быстрой димеризации с образованием частицы состава Cl_2O_2 [51, 52],



Реакции интермедиата Cl_2O_2 (или его гидратированной формы $H_2Cl_2O_3$), впервые предложенного в работе [53], играют ключевую роль во взаимопревращениях хлоркислородных анионов в присутствии хлорид-иона в кислой среде (см. обзор [54]). Начиная с основополагающей работы [53], и в последующих работах, посвященных кинетике реакций хлоркислородных частиц в водном растворе, например, [51, 55, 56], считается, что Cl_2O_2 имеет несимметричное строение ($ClClO_2$ или $ClOClO$, но не $ClOOC$ или $OClClO$). Гидролиз Cl_2O_2 приводит к образованию хлорид- и хлорат-ионов [53, 57–59],



Отличительной чертой радикального механизма является то, что образование его продуктов прекращается при добавлении в реакционный раствор ингибиторов свободно-радикальных реакций. Наиболее распространенным ингибитором являются *трет*-бутанол. Он очень быстро реагирует с гидроксильными радикалами OH^\bullet , а также атомами Cl^\bullet и анион-радикалами $Cl_2^{\bullet-}$, и та-

ким образом удаляет их из реакционной системы. В то же время, *трет*-бутанол не взаимодействует с озоном в водном растворе, а также с возможными продуктами окисления хлорид-иона – гипохлорит-ионом ClO^- , хлорноватистой кислотой $HOCl$, хлоритом ClO_2^- и диоксидом хлора ClO_2 . Добавление *трет*-бутанола полностью подавляет образование хлората в ходе термического взаимодействия O_3 с $Cl^-(aq)$, что свидетельствует об определяющей роли реакций свободных радикалов в этом процессе.

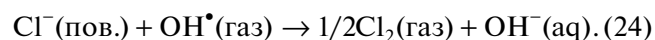
Радикальный механизм окисления хлорид-иона преобладает при фотохимическом взаимодействии O_3 с $Cl^-(aq)$ в кислой среде под действием УФ-излучения с длиной волны 254 нм [12]. При этом реакция (20) является единственным кинетически значимым каналом превращения $Cl_2^{\bullet-}$ в конечные продукты Cl_2 и ClO_3^- . Образование хлорат-иона из радикала монооксида хлора ClO^\bullet происходит по реакциям (21–22) [12]. Молекулярный хлор, генерируется в основном за счет реакции



и последующего протонирования $HOCl$ согласно (5). Меньшая доля хлорид-иона окисляется озоном по молекулярному механизму с образованием в конечном итоге Cl_2 .

При термическом взаимодействии O_3 с $Cl^-(aq)$, в общем случае доминирует молекулярный механизм, но некоторая часть Cl^- окисляется по радикальному механизму, особенно в щелочных растворах, и при этом реакция (20) также играет центральную роль.

Окисление хлорид-ионов морского аэрозоля активными интермедиатами, образующимися при фотолизе газообразного озона в присутствии паров воды, играет важную роль в химии тропосферы. Исследованию этих процессов посвящен обширный цикл работ [60–64]. Обнаружено выделение в газовую фазу молекулярного хлора, причем экспериментальные концентрации Cl_2 существенно (на три порядка) превышают значения, рассчитанные на основе известных химических реакций, которые могут быть значимы в рассматриваемой реакционной системе [62]. В качестве источника “избыточного” активного хлора рассматривается гипотетическая реакция радикала OH из газовой фазы с ионом Cl^- на поверхности аэрозоля



Предполагается, что она протекает с высокой скоростью из-за аномального повышения реакционной способности на межфазной границе [60–62, 64]. При этом другие возможные процес-

сы генерации активного хлора не принимаются во внимание. Имеются экспериментальные подтверждения того, что Cl_2 действительно является первичным продуктом взаимодействия OH (газ) с поверхностью NaCl в сухих или влажных условиях [65]. Радикалы OH образуются при фотолизе озона посредством процессов (17), (18), причем в газовой фазе в присутствии паров воды, квантовый выход OH больше, чем в жидком водном растворе.

Материал настоящего обзора показывает, что взаимодействие озона с хлорид-ионом является сложным многостадийным химическим процессом, приводящим, в зависимости от условий осуществления, к образованию различных продуктов, причем скорость их генерации может существенно варьироваться под влиянием внешних факторов. Всю совокупность данных по кинетическим особенностям и закономерностям этого взаимодействия можно представить в обобщенном виде с помощью механизма (совокупности значимых простых химических реакций) и основанной на нем математической кинетической модели.

В литературе представлены подробные и тщательно разработанные модели химических и фотохимических процессов в атмосфере с участием аэрозолей, содержащих хлорид-ионы (напр. [62, 66, 67]). Предполагается, что в эти модели включены практически все известные к настоящему времени значимые химические реакции и в газовой, и водной фазах, в том числе, достаточно подробный набор реакций с участием неорганических хлорсодержащих частиц. Однако такие механизм и математическая модель, которые достаточно полно отражали бы все основные экспериментальные особенности сложной реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ в жидкой фазе раствора, пока не созданы. Упомянутые модели атмосферной химии не могут объяснить образование значительных концентраций Cl_2 и других продуктов окисления хлорид-иона за счет каких-либо реакций в объеме водного раствора. Дело в том, что из всех потенциально значимых путей окисления Cl^- рассматривается только реакция (24). Но в реакционной системе $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{OH}(\text{aq})$, образование Cl_2 и других соединений хлора в положительных степенях окисления практически невозможно: в системе всегда присутствует перекись водорода H_2O_2 , продукт рекомбинации радикалов OH , которая эффективно восстанавливает Cl_2 и другие окисленные формы хлора обратно в хлорид-ион [48, 49]. Кроме того, в моделях атмосферной химии [62, 66, 67] не рассматриваются реакции соединений хлора в степени окисления больше +2. Поэтому эти модели не могут описать столь важные явления, как образование хлорат- и перхлорат-ионов при взаимодействии O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Таким

образом, задача построения адекватного и полного механизма сложной химической реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе является актуальной, и требует своего решения. Недавно опубликовано подробное исследование кинетики образования хлорат-иона в ходе озонирования растворов хлорида натрия [68].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
2. Von Sonntag C., Von Gunten U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
3. Alfredo K., Stanford B., Roberson J.A., Eaton A. // J. American Water Works Association. 2015. V. 107. № 4. P. E187.
4. Alexandrou L., Meehan B.J., Jones O.a.H. // Sci. Total Environ. 2018. V. 637–638. P. 1607.
5. Hebert A., Forestier D., Lenes D. et al. // Water Res. 2010. V. 44. № 10. P. 3147.
6. Van Wijk D.J., Hutchinson T.H. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 1995. V. 32. № 3. P. 244.
7. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
8. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 849.
9. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Там же. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271.
10. Лунин В.В., Леванов А.В., Кусков И.В. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 657.
11. Broek V.D. // J. Prakt. Chem. 1862. B. 86. № 1. S. 317.
12. Levantov A.V., Isaykina O.Y., Amirova N.K. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. № 21. P. 16554.
13. Levantov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355.
14. Lewis B., Feitknecht W. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 5. P. 1784.
15. Нецветаев О.Ю., Соломонов А.Б., Скудаев В.И., Стафейчук Я.П. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 10. С. 2169.
16. Yeatts L.R.B., Taube H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 12. P. 4100.
17. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
18. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2299.
19. Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.
20. Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др. // Там же. 2006. Т. 47. № 5. С. 705.
21. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 653.
22. Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Там же. 2012. Т. 86. № 3. С. 593.
23. Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Там же. 2012. Т. 86. № 4. С. 663.

24. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Там же. 2019. № 6. С. 835.
25. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 839.
26. Kang N., Jackson W.A., Dasgupta P.K., Anderson T.A. // Sci. Total Environ. 2008. V. 405. № 1–3. P. 301.
27. Rao B., Anderson T.A., Redder A., Jackson W.A. // Env. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 8. P. 2961.
28. Class W.H., Machlin E.S., Murray G.T. // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1961. V. 221. P. 769.
29. Dasgupta P.K., Martinelango P.K., Jackson W.A. et al // Env. Sci. Tech. 2005. V. 39. № 6. P. 1569.
30. Jackson W.A., Wang S., Rao B. et al // ACS Earth and Space Chemistry. 2018. V. 2. № 2. P. 87.
31. Park C. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 6. P. 499.
32. Gordon R.J., Brutto P., Moy J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 7. P. 3439.
33. Leu M.T., Hatakeyama S., Hsu K.J. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 15. P. 5778.
34. Von Gunten U. // Water Res. 2003. V. 37. № 7. P. 1443.
35. Haag W.R., Hoigné J. // Water Res. 1983. V. 17. № 10. P. 1397.
36. Bodenstein M., Padelt E., Schumacher H.-J. // Z. phys. Chem. 1929. B. 5. № 3/4. S. 209.
37. Klänning U.K., Sehested K., Holcman J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 5. P. 760.
38. Nicoson J.S., Wang L., Becker R.H. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 11. P. 2975.
39. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.
40. Laidler K.J. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 1. P. 149.
41. Sotelo J.L., Beltrán F.J., González M., Domínguez J. // J. Env. Sci. Health A. 1989. V. 24. № 7. P. 823.
42. Ershov B.G., Panich N.M., Seliverstov A.F., Belyaeva M.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 4. P. 723.
43. Naumov S., Von Sonntag C. // Env. Sci. Tech. 2011. V. 45. № 21. P. 9195.
44. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. М.: Интеллект, 2009.
45. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1791.
46. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 1005.
47. Reisz E., Schmidt W., Schuchmann H.P., Von Sonntag C. // Env. Sci. Tech. 2003. V. 37. № 9. P. 1941.
48. Yu X.Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. № 3. P. 747.
49. Yu X.-Y., Barker J.R. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 9. P. 1313.
50. Bielski B.H.J. // Rad. Phys. Chem. 1993. V. 41. № 3. P. 527.
51. Buxton G.V., Subhani M.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1972. V. 68. P. 947.
52. Klänning U.K., Wolff T. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1985. V. 89. № 3. P. 243.
53. Taube H., Dodgen H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 10. P. 3330.
54. Schmitz G. / Kinetics of the halates-halides-halogens reactions; apparent differences and fundamental similarities // Proceedings of the 5th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade, Yugoslavia: Society of Physical Chemists of Serbia. 2000.
55. Hong C.C., Rapson W.H. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 12. P. 2053.
56. Gordon G., Tachiyashiki S. // Env. Sci. Tech. 1991. V. 25. № 3. P. 468.
57. Quiroga S.L., Perissinotti L.J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2005. V. 171. № 1. P. 59.
58. Rabai G., Orban M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 22. P. 5935.
59. Jia Z., Margerum D.W., Francisco J.S. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 12. P. 2614.
60. Oum K.W., Lakin M.J., Dehaan D.O. et al. // Science. 1998. V. 279. № 5347. P. 74.
61. Knipping E.M., Lakin M.J., Foster K.L. et al. // Ibid. 2000. V. 288. № 5464. P. 301.
62. Knipping E.M., Dabdub D. // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. № D18. P. 4360.
63. Thomas J.L., Jimenez-Aranda A., Finlayson-Pitts B.J., Dabdub D. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 5. P. 1859.
64. Nissensohn P., Thomas J.L., Finlayson-Pitts B.J., Dabdub D. // Atm. Env. 2008. V. 42. № 29. P. 6934.
65. Park J.-H., Ivanov A.V., Molina M.J. // Microchem. J. 2013. V. 110. P. 695–701.
66. Bräuer P., Tilgner A., Wolke R., Herrmann H. // J. Atmos Chem. 2013. V. 70. № 1. P. 19.
67. Sander R., Baumgaertner A., Gromov S. et al. // Geosci. Model Dev. 2011. V. 4. № 2. P. 373.
68. Levantov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B. et al. // Atmosphere. 2019. V. 229. P. 68.