КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2021, том 62, № 5, с. 518–526

УДК 54-44,544.42,544.422

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА ИОНАМИ МАРГАНЦА(II). О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

© 2021 г. А. Н. Ермаков[a], *

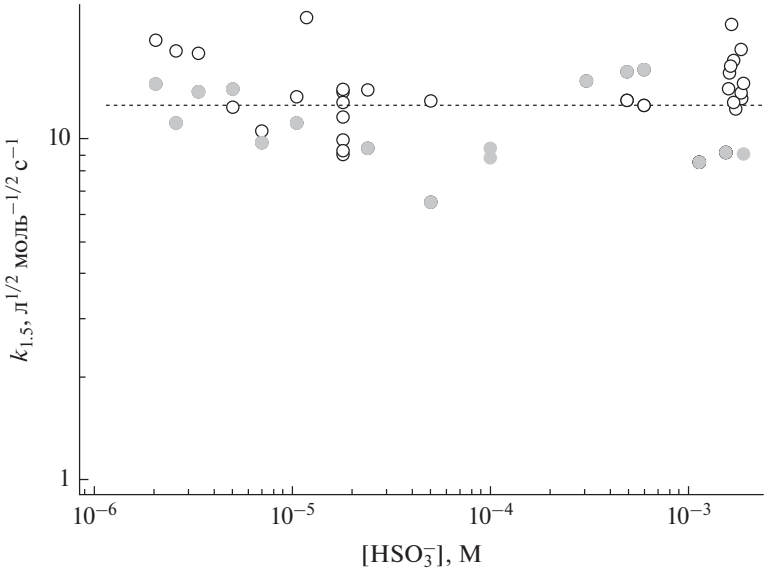
[a] *Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия*

**e-mail: polclouds@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.02.2021 г.
После доработки 26.05.2021 г.
Принята к публикации 02.06.2021 г.

В представленной работе приводится сводка данных о кинетике кислородного окисления сульфита при pH 2–4, температуре близкой комнатной и в присутствии солей марганца(II). По результатам их рассмотрения сообщается о выявленных противоречиях и ошибках квалификации частных порядков этой реакции в условиях избытка ионов металла над сульфитом. Показано, что окисление сульфита в таких условиях характеризует в действительности нулевой по ионам марганца и полуторный по сульфиту порядки реакции, а также слабая pH зависимость скорости реакции. При этом наблюдаемая константа скорости реакции по данным усреднения составила: 12 ± 4 л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$. Найденные новые порядки реакции согласуются с известным свободно-радикальным механизмом этой реакции (“*a common free radical mechanism*”). С использованием переопределенных в работе частных порядков по компонентам удается примирить между собой и данные многочисленных авторов по кинетике этой экологически значимой реакции.

Графический реферат



Влияние концентрации сульфита на наблюдаемую константу скорости каталитического процесса окисления сульфита ($k_{1.5}$, л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$) в изо-сериях ([Mn(II)] = 10^{-5}–10^{-3}), $T =$ 298 K, pH 2–4. Серым цветом выделены данные опытов по гетерофазному окислению сульфита.

Ключевые слова: гомогенный катализ, ионы марганца, диоксид серы, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881121050014

ВВЕДЕНИЕ

Кислородное окисление сульфита [1] в присутствии солей переходных металлов (ПМ) занимает одно из ведущих мест по показателю “тонн/год”. Миллионы тонн сульфита ежегодно окисляются в установках сероочистки дымовых газов (Flue Gas Desulphurization, FGD) [2–4] и в каплях атмосферных облаков [5].

В ряду активности ионов ПМ в отношении окисления сульфита ионы марганца(II) занимают

Сокращения и обозначения: ПМ – переходные металлы; FGD – Flue Gas Desulphurization; СР – свободно-радикальный (механизм).

одно из первых мест [6]. Сам факт ускорения ионами марганца(II) этой реакции установлен уже более века назад. Не вызывает сомнений и свободно-радикальный (СР) механизм этой реакции ("*a common free radical mechanism*" [7]) с участием SO_{3-5}^{-}-радикалов. Несмотря на это частные порядки по ионам металла и сульфиту, а также их отклик на изменения концентрационных условий, в работах разных авторов остаются зачастую противоречивыми [6, 8].

В [9, 10], например, с применением чувствительных оптических и электрохимических методик контроля [S(IV)] ($\alpha = [Mn(II)]/[HSO_3^-] \geq 10$, pH 2, $[Mn(II)] = 10^{-5}$ моль/л) в условиях избытка ионов Mn^{2+} были установлены первые по сульфиту и ионам металла порядки реакции: $w_{Mn} \sim$ $\sim [Mn(II)][S(IV)]$. Здесь $[S(IV)] = [SO_2] + [HSO_3^-] +$ $+ [SO_3^{2-}]$ – равновесные концентрации компонентов сульфита. В [11] при таких условиях (pH 2.4) и на порядок бóльших концентрациях сульфита ($[S(IV)] = 2.3 \times 10^{-5}$ моль/л) также говорилось о первом по сульфиту порядке реакции. Но порядок по ионам металла при $\alpha \geq 1.5$ в противовес найденному в [9, 10], оказывается нулевым: $w_{Mn} \sim$ $\sim [Mn(II)]^0$. На нулевой порядок реакции по ионам металла в их избытке ($\alpha = 1.7–35$, $[S(IV)] \approx$ $\approx 2 \times 10^{-3}$ моль/л) в согласии с [9, 11] указывалось и в [12, 13]. При этом в [12, 13] сообщалось и о нулевом по сульфиту порядке реакции: $w_{Mn} \sim$ $\sim [Mn(II)]^0[S(IV)]^0$.

Для толкования нулевого порядка реакции по ионам металла в их избытке в [11] было рассмотрено формирование металло-комплексов смешанного состава $MnHSO_3^+$, а позднее – $(OH)Mn^{II}HSO_3–OMn^{III}$ [14] с константами их стабильности $\beta \approx 3 \times 10^4$ л/моль. И хотя прямых свидетельств их образования в растворах нет, наблюдаемый в [11] нулевой по ионам марганца порядок реакции соотносился с полным переходом сульфита ($[MnHSO_3^+]/[HSO_3^-] \approx 1$ при $[HSO_3^-] \approx \beta^{-1}$) в эти комплексы. При этом неясным в этих терминах остается и происхождение второго по ионам металла порядка реакции. Участие в реакции вышеуказанных комплексов ставит под сомнение и данные [9] и [11] о соотношении скоростей реакций в этих работах ($w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]} \approx 180$). И это несмотря на одинаковый (1-й) по сульфиту порядок и лишь ~30-кратное превышение концентрации сульфита в [11] в сравнении с [9]. Здесь цифры в подстрочнике отражают номера ссылок на источники.

Отмеченные противоречия препятствуют оптимизации FGD технологии и затрудняют оценки скорости каталитического окисления диоксида серы в капельной влаге тропосферных облаков [15]. Актуальным остается выяснение и токсикологического действия сульфита, применяемого при консервации пищевых продуктов [16], а также при вдыхании диоксида серы [17]. Цель настоящей работы – на основе систематизации и обобщения имеющихся данных по кинетике этого масштабного редокс-процесса выявить частные порядки по компонентам в избытке ионов металла над сульфитом, т.е. в условиях, отвечающих наибольшей каталитической активности ионов марганца.

ОБ ИСТОЧНИКАХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Катализу ионами ПМ окисления сульфита в кислых и щелочных водных растворах посвящена в научной литературе значительная библиография (см. [6, 8] и многочисленные ссылки в этих работах). В последние годы к "классическим" публикациям [9–13, 19, 20] и др. прибавилось немало новых оригинальных работ (см., например, [21, 22] и ссылки в них). Их появление хотя и пополнило базу данных новыми сведениями о кинетике процесса, но не объяснило отмеченных противоречий и причин вариаций частных порядков реакции в рамках СР-механизма.

В настоящей работе к рассмотрению были привлечены результаты по кинетике реакции в кислых растворах (pH ~ 2–4) и при близких к постоянству температурах ($T \approx 298$ K), рис. 1. На различия скорости этой реакции в кислых (pH < 4) и щелочных (pH > 5) растворах указывалось в ряде исследований, например, [23]. Причиной является, по-видимому, не только участие в реакции сульфита в форме SO_3^{2-}, но и переход ионов примесного железа в микроколлоидную форму [24]. Их ключевая роль в каталитических процессах окисления сульфита с участием ПМ в деталях обсуждалась нами ранее в [24, 25].

Выбранный нами уровень кислотности рабочих растворов в большинстве опытов определяет близость к постоянству ионной силы растворов ($\mu \leq 10^{-2}$ моль/л), негативно сказывающейся на w_{Mn} [11, 20], а также близость $[HSO_3^-]$ к [S(IV)]. Небольшие различия pH в опытах из разных источников оставляли без внимания. О несущественности их влияния на скорость реакции в условиях избытка ионов металла говорят результаты и прямых опытов [26].

Данные о концентрационных условиях и др. заимствовались из экспериментов в статических и динамических (быстрый проток, барботаж) условиях. В дополнение к проточным экспериментам, позволившим исключить тормозящее влияние подвода в зону реакции кислорода (one

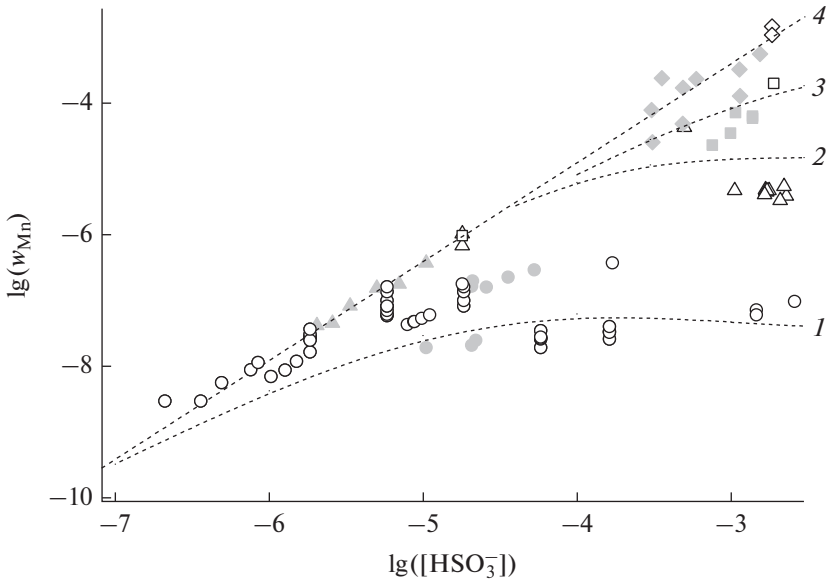


Рис. 1. Катализ ионами марганца окисления сульфита. Влияние концентрации сульфита (моль/л) на скорость каталитического окисления (моль $л^{-1}$ $с^{-1}$) в *изо*-сериях ионов марганца: $T \approx 298$ K, pH 2–4, ионная сила растворов $\mu \leq 0.02$ моль/л. *Изо*-серии ионов марганца: [Mn(II)] = 6×10^{-6}–1.3×10^{-5} (○), [Mn(II)] = 10^{-4} (△), [Mn(II)] = 6×10^{-4} (□) и [Mn(II)] = 10^{-3} моль/л (◇). Серым цветом показаны точки в этих *изо*-сериях в опытах по гетерофазному окислению сульфита в каплях.

phase bulk study) при больших [Mn(II)] и, как следствие, высоких w_{Mn}, к рассмотрению привлекались и результаты опытов по гетерофазному окислению SO_2 в каплях малых размеров. Эти опыты выполняли с растворами солей марганца (сульфаты, хлориды) и др., находившихся в контакте с воздухом, содержащем примесь диоксида серы [27–30]. Сформированный массив данных, охватывающий диапазон концентраций ионов металла (10^{-5}–10^{-3} моль/л) и сульфита (от ~3×10^{-7} до ~2×10^{-3} моль/л), был разбит на *изо*-серии с близкими концентрациями в растворах солей металла (~10^{-5}, ~10^{-4}, 6×10^{-4} и ~10^{-3} моль/л). В графическом виде разделенная на *изо*-серии сводка данных о кинетике реакции представлена на рис. 1, на котором показано, как сказывается влияние концентрации сульфита на скорость реакции в каждой из рассматриваемых здесь *изо*-серий.

Вопреки различиям условий, вычисленные по данным разных авторов скорости реакции в похожих условиях обнаруживают не только близость w_{Mn}, но и единый характер их изменений при вариациях концентрации сульфита. Внимание обращает также неплохое согласие в похожих концентрационных условиях результатов bulk опытов (светлые точки) с данными по гетерофазному окислению диоксида серы в капельной фазе (темные точки). Это исключает диффузионные ограничения в экспериментах по гетерофазному окислению и значительно расширяет массив опытных данных.

ЧАСТНЫЕ ПОРЯДКИ РЕАКЦИИ

Mn(II)

Общим в поведении массива данных о кинетике реакции при вариациях концентрации сульфита в *изо*-сериях (10^{-5}, 10^{-4} и 6×10^{-4} моль/л) оказывается рост w_{Mn} с увеличением $[HSO_3^-]$ и последующее достижение близкой к постоянству скорости реакции (w_{Mn_∞}), рис. 1. Особняком на этом фоне выглядят данные *изо*-серии с максимальным содержанием ионов металла (10^{-3} моль/л). Рост скорости реакции с повышением концентрации сульфита в этой *изо*-серии не прекращается, кажется, и при $[HSO_3^-]_{[Mn(II)]=10^{-3}} \approx 10^{-3}$ моль/л.

В *изо*-серии [Mn(II)] = 10^{-5} моль/л отмеченное выше возрастание w_{Mn} с увеличением $[HSO_3^-]$ прослеживается до $[HSO_3^-]_{[Mn(II)]=10^{-5}} \approx$ [Mn(II)] [9], т.е. до тех пор, пока в растворах еще остается избыток ионов металла над сульфитом. В этих пределах ($\alpha > 1$), т.е. в избытке ионов металла, прослеживается рост w_{Mn} с повышением $[HSO_3^-]$ и в *изо*-сериях с [Mn(II)] = 10^{-4} моль/л [29–31] и [Mn(II)] = 6×10^{-4} моль/л [27]. Оставаясь в этих рамках, следует ожидать подобной “остановки”

прироста скорости реакции с увеличением $[HSO_3^-]$ и в *изо*-серии с максимальным содержанием ионов металла.

О похожем поведении реакции, т.е. о возрастании и последующем достижении постоянства скорости реакции при наращивании содержания S(IV) от 10^{-6} до 6×10^{-4} моль/л ранее сообщалось и в опытах [9] при концентрации ионов металла 10^{-5} моль/л. В условиях избытка ионов металла было найдено $w_{Mn} = k_{2.0}[Mn(II)][S(IV)]$, где $k_{2.0} = 10^3$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ – наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка. По этим данным реакцию характеризуют первые по ионам металла и сульфиту порядки реакции. В этих рамках картина прослеживаемого на рис. 1 увеличения w_{Mn} с ростом $[HSO_3^-]$ в координатах рисунка должна была бы отображать серию параллельных прямых $\lg(w_{Mn}) \sim \lg([HSO_3^-])$, каждая из которых отвечает рассматриваемым здесь *изо*-сериям.

Принципиально иную картину изменения скорости реакции в таких условиях демонстрирует рис. 1. Видно, что данные о w_{Mn} в избытке ионов металла всех *изо*-серий, включая и результаты [9] (см. выделенные светлые кружки), группируются вдоль единой пунктирной линии *4*. И это несмотря на различия концентрации ионов металла в *изо*-сериях (2 порядка величины!). Такое их поведение с очевидностью демонстрирует *независимость* w_{Mn} от [Mn(II)], указывая одновременно на ошибочность квалификации первого порядка по ионам марганца в избытке ионов металла в [9].

Причину различия w_{Mn} в работах [9, 11] ($w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]} \approx 180$) следует искать в различии концентраций сульфита в этих опытах, т.к. по данным [26] снижение pH от 2.4 [11] до 2 [9] практически не сказывается на w_{Mn}. Но сказанное означает, что порядок по ионам металла в [9] оказывается в действительности *нулевым*, а не первым. Об этом и свидетельствует близость найденных по данным [9] значений w_{Mn} к линии *4* на рис. 1 (см. выделенные светлые кружки, примыкающие к этой линии).

Подытоживая, приходим к выводу о существования в кислых растворах и в избытке ионов марганца над сульфитом особого режима протекания каталитической реакции окисления, кинетика которого впервые была исследована в [9]. Однако в отличие от [9] указанный режим реакции по результатам проведенной нами систематизации данных характеризуется *нулевым*, а не первым по ионам металла порядком, демонстрируя при этом и неожиданно выраженную зависимость w_{Mn} от концентрации сульфита.

S(IV)

Для определения порядка по сульфиту в указанном выше режиме реакции вновь обратимся к [9, 11]. Выявленное по данным [9, 11] различие w_{Mn} невозможно объяснить, принимая первый порядок реакции по сульфиту, как сообщалось в этих публикациях. Из рис. 1 следует, что тангенс угла наклона линии *4*, вокруг которой группируются данные (светлые и темные точки) всех *изо*-серий о w_{Mn} в избытке ионов металла, оказывается равным не 1, а 3/2. Это значит, что рост скорости реакции с увеличением концентрации сульфита следует не первому, а *полуторному* по сульфиту порядку реакции; $w_{Mn} \sim [HSO_3^-]_0^{3/2}$.

Для концентрации сульфита по ходу реакции находим отсюда: $[HSO_3^-]_t = [HSO_3^-]_0/(1 + k_{3/2}[HSO_3^-]_0^{1/2}t)^2$, где $k_{3/2}$ – наблюдаемая константа скорости реакции полуторного по сульфиту порядка, л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$, а $[HSO_3^-]_t$ и $[HSO_3^-]_0$, соответственно, концентрации сульфита в момент времени t и в начальный момент, моль/л. Полуторный по сульфиту порядок реакции естественным образом разрешает необъяснимое в посылке о первом по сульфиту порядке реакции противоречие о соотношении w_{Mn} в цитировавшихся выше работах. Принимая это во внимание, для соотношения w_{Mn} в вышеуказанных работах будем иметь $w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]}$ $\left(\left([HSO_3^-]_{_[11]}/[HSO_3^-]_{_[9]}\right)^{3/2} = (1.8 \times 10^{-5}/6 \times 10^{-7})^{3/2} \approx \approx 170\ (\approx 180)\right)$.

Подобным образом подойдем к толкованию расхождения w_{Mn} ($\approx 10^3$!) в избытке ионов металла, выявленного нами и по данным работ [11] и [12]. Напомним, что, несмотря на избыток ионов металла, в [12] сообщалось не о первом, а о *нулевом* по сульфиту порядке реакции. Покажем, что порядок по сульфиту в таких условиях не является нулевым. Отметим, что при квалификации 0-го порядка реакции в [12] исходили из постоянства наблюдаемой скорости реакции по ходу кинетической кривой убыли сульфита при $[S(IV)]_0 = 2 \times 10^{-3}$ моль/л ($\alpha \approx 0.8$). Концентрационные условия, в которых проводили эти опыты, не вполне отвечают, таким образом, избытку ионов металла над сульфитом.

Для времени превращения сульфита наполовину по реакции 0-го порядка находим $\tau_{1/2_0} \approx \approx ([S(IV)]_0 - 0.5[S(IV)]_0)/k_{_0} \approx 0.8$ с. Здесь $k_{_0}$ – константа скорости реакции 0-го порядка по сульфиту, моль л$^{-1}$ с$^{-1}$. Но близкий результат получим, рассматривая и полуторный порядок реакции по сульфиту. В этом случае будем иметь: $\tau_{1/2_3/2} = (2^{1/2} - 1)/k_{3/2}[HSO_3^-]_0^{1/2} \approx 0.8$ с, где $_{1/2_0}$ и

$_{1/2—3/2}$ служат обозначениями реакции, протекающей по 0-ому и полуторному порядкам реакции.

Как отмечалось, в [12] были приведены также данные опытов по каталитическому окислению сульфита и при [Mn(II)], отвечающих избытку ионов марганца над сульфитом. Однако в виду быстроты реакции в таких условиях, в этих экспериментах контролировали лишь конечную концентрацию сульфита. Возможное объяснение, почему каталитической реакции приписывался при этом нулевой по сульфиту порядок, объясняется близостью глубин конверсии сульфита к ожидаемой при нулевом по сульфиту порядке. Проведенные нами расчеты скорости реакции при полуторном по сульфиту порядке ($w_{Mn_3/2}$) приводят, однако, к близким к приводимым в цитируемой работе значениям ($k_{_0}$) и глубинам конверсии сульфита. Так, при [Mn(II)] ≈ 1.6 × 10^{-2} моль/л (α ≈ 9), например, $w_{Mn_3/2}$ = 12 × (1.86 × 10^{-3})$^{3/2}$ ≈ 9.6 × × 10^{-4} моль л$^{-1}$ с$^{-1}$, а $k_{_0}$ ≈ 10^{-3} моль л$^{-1}$ с$^{-1}$ – измеренная в [12] константа скорости реакции (скорость реакции). Близость $w_{Mn_3/2}$ и $k_{_0}$, а вместе с этим и глубин конверсии сульфита обнаруживают и результаты опытов при других [Mn(II)], также отвечающих избытку ионов металла. Эти данные показывают, что порядок по сульфиту в условиях избытка ионов марганца в [12], как и в [11] и [9], оказывается в действительности не нулевым, а *полуторным*, что позволяет найти естественное объяснение различию w_{Mn} (≈10^3) в этих публикациях.

О НАБЛЮДАЕМОЙ КОНСТАНТЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Для предварительных оценок констант скорости применительно к рассматриваемому режиму реакции воспользуемся данными об их величинах, приводимых в работах с выявленными нами ошибками в квалификации порядков по компонентам. Так согласно [9], выражение для скорости реакции в избытке ионов металла: w_{Mn} = = $k_{2.0}$[Mn(II)][S(IV)], где $k_{2.0}$ = 10^3 л моль$^{-1}$ с$^{-1}$. В приближении $[HSO_3^-]$ ≈ [S(IV)] (pH 2) для наблюдаемой константы скорости реакции полуторного по сульфиту порядка будем иметь отсюда: $k_{3/2} = k_{2.0}$[Mn(II)]/[S(IV)]$^{1/2}$. При использованных в этих опытах [Mn(II)] = 10^{-5} и [S(IV)] = 6 × × 10^{-7} моль/л приходим к $k_{3/2}$ ≈ 13 л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$. В [11], как отмечалось выше, сообщалось о нулевом по ионам металла и первом по сульфиту порядке реакции; $w_{Mn} = k_{1.0}[HSO_3^-]$, где $k_{1.0}$ ≈ 0.06 с$^{-1}$. Для наблюдаемой константы скорости реакции полуторного порядка получаем отсюда: $k_{3/2}$ = = $k_{1.0}/[HSO_3^-]^{1/2}$ ≈ 14 л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$, что находится в согласии с подобной оценкой по данным [9].

На рис. 2 показано, как изменяются рассчитанные нами значения констант скорости $k_{3/2}$ при вариациях $[HSO_3^-]$ в рабочих растворах, содержащих избыток ионов металла, по результатам работ разных авторов. Их численные значения находили из выражения $k_{3/2} = w_{Mn}/[HSO_3^-]^{3/2}$. При этом исходили из рассчитанных по кинетическим данным w_{Mn}, а также данных о содержании в растворах Mn(II) и сульфита в рассматриваемых работах. Рассчитанные $k_{3/2}$ по результатам опытов по гетерофазному окислению диоксида серы выделены на рис. 2 серым цветом. В широком диапазоне концентраций сульфита $10^{-6} \le [HSO_3^-] \le$ ≤ 10^{-3} моль/л и ионов марганца 10^{-5} ≤ [Mn(II)] ≤ ≤ 10^{-1} моль/л рассчитанные $k_{3/2}$ остаются близкими к постоянству: 12 ± 4 л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$, подтверждая не только полуторный по сульфиту и нулевой по ионам металла порядки реакции, но и согласие между собой результатов этих работ.

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Нам остается связать найденные новые частные порядки по компонентам этой экологически значимой и цепной реакции с известным СР-механизмом. Цепной характер этой реакции был неоднократно подтвержден в прямых экспериментах с акцепторами радикалов [6, 8], а также при использовании внешнего (радиационного) инициирования [24, 25].

Ранее отмечалось [25], что ионы марганца в отсутствие ионов железа не проявляют каталитической активности в отношении окисления сульфита. Для активации ионов марганца достаточно присутствия в растворах ионов примесного железа [25]. Содержание примесных ионов даже в тщательно очищенной воде оказывается не ниже уровня ~2 × 10^{-8} моль/л [11]. Совокупное действие обоих этих ионов обусловлено (i) катализом ионами марганца лимитирующей стадии продолжения цепи окисления сульфита и (ii) смещением распределения примесных ионов железа по зарядовым формам в пользу Fe(III), вызванном этой реакцией [25].

В условиях избытка ионов металла лимитирующим звеном продолжения в цепном расходовании сульфита (XI, XII) (см. табл. 1, [24]) оказывается, очевидно, реакция (XI) [32], откуда w_{Mn} ~ ~ [Mn(III)]$[HSO_3^-]$. С увеличением содержания

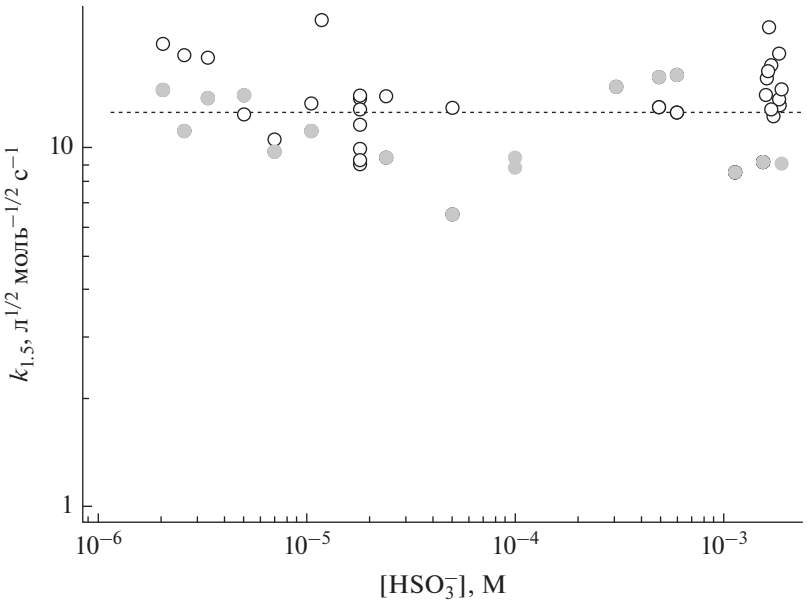


Рис. 2. Катализ ионами марганца окисления сульфита. Влияние концентрации сульфита на наблюдаемую константу скорость каталитического процесса окисления сульфита ($k_{1.5}$, л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$) в *изо*-сериях ([Mn(II)] = 10^{-5}–10^{-3} моль/л), $T \approx 298$ K, pH 2–4. Серым цветом показаны точки в этих *изо*-сериях в опытах по гетерофазному окислению сульфита в каплях.

сульфита в таких условиях нарастает и концентрации переносчиков цепи (Mn(III), SO_{3-5}^-). Их рост вызван ускорением образования промежуточного соединения HSO_5^- (*Caro's acid*) [25]. Этот полупродукт, накапливающийся в растворах при $\alpha > 1$ в значительных концентрациях (в [33] – до нескольких процентов от HSO_3^-!), участвует, как отмечалось, не только в окислении сульфита, но и в переводе ионов 2-х валентного железа в каталитически активную форму Fe(III) в реакции разветвления цепи (IX). В [34], например, сообщалось об удвоении концентрации 3-валентных ионов железа в аэрированных сульфитных растворах при прибавлении ионов марганца даже в избытке сульфита ($\alpha \ll 1$). И это в условиях быстрого параллельного расходования HSO_5^- в автокаталитической реакции (VI) [35].

Наряду с регенерацией активного Fe^{3+} в реакции разветвления возникают и SO_4^--радикалы, также участвующие в цикле реакций продолжения цепи $SO_4^- + HSO_3^- \xrightarrow{O2} SO_5^-$ ((II)–(IV)). В аэрированных сульфитных растворах реакция разветвления цепи (IX) конкурирует с расходованием промежуточного продукта HSO_5^- в автокаталитической реакции (VI). В кислых растворах их конкуренция сдвигается к разветвлению цепей лишь в избытке ионов металла над сульфитом, что приводит к перераспределению ионов примесного железа в форму Fe(III) [25]. При этом [Fe(III)] $\approx$ $[Fe]_0$. В таких условиях с ростом $[HSO_3^-]$ доля реакционных комплексов $(FeOHSO_3H)^+$ [6] в общем содержании Fe(III), а также скорость генерации переносчиков цепи (I) повышаются. В стационарных условиях гибель Mn(III) ($\alpha > 1$, $[Mn(III)]/[SO_5^-] \gg 1$ [36]) осуществляется по преимуществу в квадратичной реакции (XIII) [36]. Отсюда для скорости реакции будем иметь:

$$w_{Mn} = 2k_{XII}[HSO_3^-]^{3/2}\sqrt{\frac{[Fe]_0 k_I \chi^*}{k_{XIII}}}$$

или $w_{Mn} = k_{3/2}[HSO_3^-]^{3/2}$, где $\chi^* \approx \chi/[HSO_3^-] \approx$ ≈ 250 л/моль (для pH 2 и $[HSO_3^-] = 10^{-5}$ моль/л) и $\chi \approx [Fe(OH)SO_3H^+]/[Fe]_0$. При этом выражение для [Mn(III)] было получено, полагая равенство скорости обрыва (XIII) скорости разветвления цепей (IX) [25]. Отсюда находим, что $k_{3/2} =$ $= 2k_{XII}(k_{III}\chi^*[Fe]_0/k_{XIII})^{1/2} \approx 6 \times 10^4 \times \sqrt{[Fe]_o}$. Подставляя в это выражение $[Fe]_0 = 5 \times 10^{-8}$ моль/л [24], находим $k_{3/2} \approx 13$ л$^{1/2}$ моль$^{-1/2}$ с$^{-1}$. Рассчитанное значение наблюдаемой константы скорости практически совпадает со средним значением $k_{3/2}$, найденным по данным рис. 2.

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца окисления сульфита

№	Реакция	Константа скорости
I	$Fe(OH)SO_3H^+ \rightarrow Fe^{2+} + SO_3^{-\bullet} + H_2O$	*0.2
II	$SO_3^{-\bullet} + O_2 \rightarrow SO_5^{-\bullet}$	2.5×10^9
IIIa	$SO_5^{-\bullet} + HSO_3 \rightarrow HSO_5^- + SO_3^{-\bullet}$	3.4×10^3
IIIb	$SO_5^{-\bullet} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\bullet} + H^+$	2×10^2
IV	$SO_4^{-\bullet} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{-\bullet} + H^+$	7.5×10^8
Va	$SO_5^{-\bullet} + SO_5^{-\bullet} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{-\bullet} + O_2$	8.7×10^7
Vb	$SO_5^{-\bullet} + SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$	1.3×10^7
VI	$HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$	**10^7
VII	$Fe^{2+} + SO_5^{-\bullet} \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + HSO_5^-$	3.2×10^6
VIII	$Fe^{2+} + SO_4^{-\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	3.0×10^8
IX	$Fe^{2+} + HSO_5^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{-\bullet} + OH^-$	3.5×10^4
X	$Mn^{2+} + SO_5^{-\bullet} \xrightarrow{H^+} Mn(III) + HSO_5^-$	2.0×10^8
XI	$Mn(III) + HSO_3^- \rightarrow Mn^{2+} + SO_3^{-\bullet} + H^+$	1.3×10^6
XII	$Mn(III) + SO_5^{-\bullet} \xrightarrow{H^+} Mn(IV) + HSO_5^-$	$\approx 1 \times 10^8$
XIII	$Mn(III) + Mn(III) \rightarrow Mn^{2+} + Mn(IV)$	$\approx 1 \times 10^5$

* Константа скорости 1-го порядка, $с^{-1}$. ** Константа скорости 3-го порядка, $л^2$ $моль^{-2}$ $с^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе с привлечением большинства известных экспериментальных исследований критически рассмотрены данные по кинетике катализа ионами марганца реакции автоокисления водных растворов сульфита в кислых растворах. По результатам их разграничения в *изо*-сериях с близким содержанием ионов металла и при $T \approx 298$ K впервые выявлен режим каталитической реакции, который характеризуется полуторным по сульфиту и нулевым по ионам марганца порядки реакции $w_{Mn} = k_{3/2}[HSO_3^-]^{3/2}[Mn(II)]^0$. Усредненное значение наблюдаемой константы скорости реакции в этом режиме составило при этом: 12 ± 4 $л^{1/2}$ $моль^{-1/2}$ $с^{-1}$. Выявленный режим каталитического окисления растворов сульфита диоксида серы в присутствии ионов марганца согласуется со свободно-радикальным механизмом. Его ядром является конкуренция автокаталитической ($HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$) реакции и реакции разветвления цепей ($Fe^{2+} + HSO_5^-$) в аэрированных сульфитных растворах, которая определяет редокс-свойства сульфитных растворов в отношении ионов примесного железа. Несмотря на достаточно кислые растворы, в избытке ионов марганца над сульфитом достигаются условия почти полной конверсии ионов двухвалентного железа в активную трехвалентную форму. В сочетании с катализом ионами марганца лимитирующего звена цепного расходования сульфита это ставит ионы марганца на одно из первых мест в ряду других ПМ в отношении окисления сульфита. Переопределенные в работе частные порядки реакции по ионам металла и сульфита позволили также снять и имеющи-

еся противоречия в данных разных авторов по кинетике этой реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 19-05-50007 (Микромир), а также при финансировании Госзаданий ИНЭП ХФ им. В.Л. Тальрозе РАН (тема АААА-0047-2018-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Radojevic M.* // Environ. Tech. Lett. 1984. V. 5. № 12. P. 549.
2. *Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E.* // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. № 8. P. 2183.
3. *Lancia A., Musmarra D., Pepe F., Prisciandaro M.* // Chem. Eng. J. 1997. V. 66. № 2. P. 123.
4. *Srivastava R.K., Jozewicz W.* // J. Air and Waste Management Association. 2001. V. 51. № 12. P. 1676.
5. *Seinfeld J.H., Pandis J.H.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. N.Y.: John Wiley and Sons, 1998. P. 1326.
6. *Brandt Ch., van Eldik R.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 119.
7. *Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A., Eldik R. van, Vinckier C., Wannowius K.J., Zetsch C.* / Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP (Ed. P. Warneck), Heterogeneous and liquid phase processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. P. 7.
8. *Kuo D.T.F., Kirk D.W., Jia C.Q.* // J. Sulfur. Chem. 2006. V. 27. № 5. P. 461.
9. *Martin L.R., Hill M.W.* // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1987. V. 20. № 11. P. 1383.
10. *Martin L.R., Hill M.W.* // Atmos. Envir. 1987. V. 21. № 10. P. 2267.
11. *Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I.* // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. № 21. P. 4527.
12. *Coughanowr D.R., Krause F.E.* // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4. № 1. P. 61.
13. *Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T.* // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 1. P. 215.
14. *Fronaeous S., Berglund J., Elding L.I.* // J. Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4939.
15. *Kasibhatla P., Chameides W.L., John J.St.* // J. Geophys. Res. 1997. V. 102(D3). P. 3737.
16. *Jameton R.A., Muller J.G., Burrows C.J.* // Compt. Rendus Chim. 2002. V. 5. № 5. P. 461.
17. *Herbarth O., Fritz G., Krumbiegel P., Diez U., Franck U., Richter M.* // Environ. Toxicol. 2001. V. 16. № 3. P. 269.
18. *Hoather R.C., Goodeve C.F.* // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 1149.
19. *Johnstone H.F., Coughanowr D.R.* // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. № 8. P. 1169.
20. *Huss A., Jr., Lim P.K., Eckert C.A.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 21. P. 4224.
21. *Li-dong W., Juan W., Peiyao X., Qiangwei L., Wendi Zh., Shua C.* // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 508. № 1. P. 52.
22. *Zhou D.N., Chen L., Li J.J., Wu F.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 726.
23. *Hudson J.L., Erwin J., Catiopovich N.M.* Research Report. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in aqueous solutions. The University of Illinois Urbana. Illinois 61801. US Environmental Protection Agency EPA-600/7-79-030. January, 1979. 82 p.
24. *Yermakov A.N., Purmal A.P.* // Progr. React. Mech. 2003. V. 28. P. 189.
25. *Ermakov A.N., Purmal A.P.* // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 2. P. 249.
26. *Berglund J., Elding L.I.* In Laboratory Studies of the Aqueous Chemistry of Free Radicals, Transition Metals and Formation of Acidity in Clouds; Warneck P., Contract Coordinator. 1992. Final Report Contract № STEP – 0005 – C(MB). Report B. P. 27.
27. *Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C.* // Atmos. Envir. 1981. V. 15. № 5. P. 763.
28. *Johnstone H.F., Moll A.J.* // Ind. Eng. Chem. 1960. V. 52. № 10. P. 861.
29. *Matteson M.J., Stober W., Luther H.* // Ind. Eng. Chem. Fund. 1969. V. 8. № 4. P. 677.
30. *Barrie L.A., Georgii H.W.* // Atmos. Envir. 1976. V. 10. № 9. P. 743.
31. *Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J.* // Chem. Eng. Sci. 1985. 40. № 8. P. 1567.
32. *Berglund J., Elding L.I.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 21. P. 3309.
33. *Larson T.J., Horike N.R., Harrison H.* // Atmos. Envir. 1978. V. 12. № 8. P. 1597.
34. *Grgić I., Berčič G.* // J. Atmos. Chem. 2001. V. 39. № 2. P. 155.
35. *Betterton E.A., Hoffmann M.R.* // J. Phys.Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 5962.
36. *Yermakov A.N., Poskrebyshev G.A., Purmal A.P.* // Prog. React. Kinet. 1997. V. 22. № 2. P. 141.

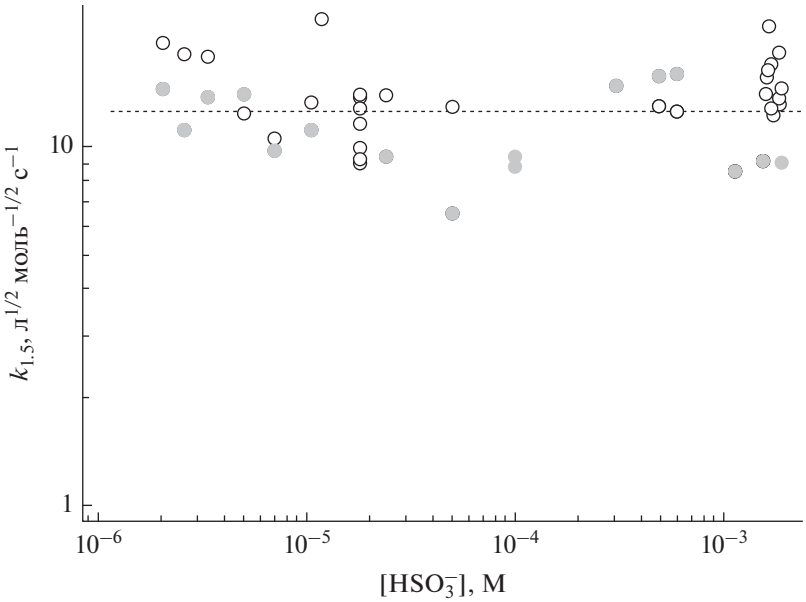
Sulfite Oxidation Catalyzed by Manganese(II) Ions. On the Kinetics of the Reaction in Excess of Metal Ions

A. N. Yermakov*

Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 38, Bld. 2, Moscow, 119334 Russia

**e-mail: polclouds@yandex.ru*

The paper presents a summary of data on the kinetics of oxygen oxidation of sulfite at pH 2–4, near room temperature, and in the presence of manganese(II) salts. Based on the results of their consideration, it is reported that contradictions and errors in the qualification of particular orders of this reaction are revealed in the conditions of an excess of metal ions over sulfite. It is shown that the oxidation of sulfite under such conditions actually characterizes the reaction orders zero for manganese ions and one and a half for the sulfite substrate, as well as a weak pH dependence of the reaction rate. At the same time, the observed reaction rate constant according to the averaging data was: 12 ± 4 $L^{1/2}$ $M^{-1/2}$ s^{-1}. The new reaction orders found are consistent with the known free radical mechanism of this reaction ("a common free radical mechanism"). Using the partial orders of components redefined in the work, it is possible to reconcile the data of numerous authors on the kinetics of this environmentally significant reaction.



Keywords: homogeneous catalysis, manganese ions, sulphur dioxide, kinetics