

УДК 541.8:546.214

РАСТВОРИМОСТЬ ОЗОНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2019 г. Н. М. Панич, Б. Г. Ершов*

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр. 31/4, Москва, 119071 Россия
e-mail: erшов@ipc.rssi.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2018 г.

После доработки 12 июля 2018 г.

Принято к печати 16 июля 2018 г.

Показана возможность применения спектрофотометрического метода для оценки растворимости озона в высококонцентрированных растворах при измерении его поглощения в оптической зоне Шаппю непосредственно в жидкой фазе. Определена растворимость озона в органических растворителях различной природы, рассчитана его предельная растворимость. Обнаружена зависимость коэффициента молярного поглощения длинноволновой полосы озона от природы растворителя.

Ключевые слова: растворимость, озон, закон Генри, органические растворители, спектры поглощения, коэффициент молярного поглощения

DOI: 10.1134/S0044460X19020021

Данные о растворимости озона в жидкостях, помимо научного интереса, связанного с особенностями состояния химически активного газа в жидкой фазе, имеют важное практическое значение, обусловленное широким использованием его в качестве эффективного дезинфектора, а также мощного окисляющего реагента в химических технологиях [1–4]. Растворимость озона в воде и в водных растворах солей и кислот изучена достаточно подробно [5, 6], тогда как в органических жидкостях его растворимость изучена существенно в меньшей степени. Это вызвано трудностями проведения исследований, вызванными низкой устойчивостью озона в растворителях, ограниченным выбором средств анализа, осложнениями, вызванными нарушением равновесия между фазами при измерениях, и другими факторами [7]. В индивидуальных органических соединениях растворимость озона существенно выше, чем в водных растворах [5–8]. Тем не менее, количественные показатели растворимости достаточно неопределенны, и в ряде случаев не в полной мере охарактеризованы условия, при которых они были получены.

Недавно нами была изучена растворимость озона при низких температурах в концентрированных неорганических кислотах (серной и

хлорной) [9], а также проведено концентрирование озона в CCl_4 [10]. В обеих работах была зафиксирована малоинтенсивная полоса поглощения озона в оптической области, известной как зона Шаппю (450–740 нм). В отличие от хорошо известной полосы поглощения при 258 нм ($\epsilon = 2900 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [11]) в зоне Хартли–Хаггинса (180–350 нм), полоса в зоне Шаппю характеризуется низким коэффициентом молярного поглощения озона 4.5–5.0 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [9, 12] и 8.0 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [10]. Эти данные могут быть успешно применены для спектрофотометрического определения растворенного озона. Прямое определение озона в растворе позволяет исключить трудности химического анализа, связанные с отбором аликвот растворов и определением концентрации озона в его реакциях с реагентами. Особенно важно, что оптический метод позволяет определять высокие концентрации озона в органических средах, не нарушая распределения газа между фазами.

Нами определена предельная растворимость озона при низких температурах в органических соединениях, имеющих низкую температуру замерзания и различную диэлектрическую проницаемость (углеводороды, спирты и другие жидкости). Используемые вещества – токсичные загрязнители атмосферы, где на них при низких

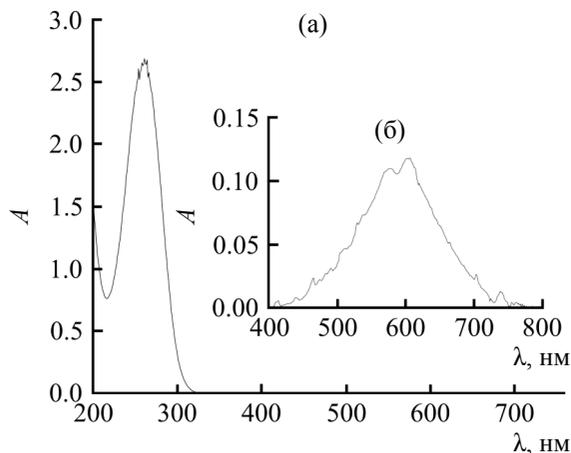


Рис. 1. Спектр поглощения озона в гексане при 201 К на стадии насыщения. Концентрация O_3 в озон-кислородной смеси 16.4 мг/л. Толщина оптической ячейки – 0.2 (а) и 3 см (б).

температурах оказывает разрушающее влияние озон. Кроме того, исследуемые соединения широко используются при проведении реакций в качестве органической среды для окисления растворенных веществ озонем [13–15]. Некоторые из реакций проводят, например, в двухфазном режиме (известном как метод загрузки озона) [15]. Данные по растворимости газов необходимы при проектировании и проведении различных технологических процессов [16]. Предлагаемый нами оригинальный метод определения растворимости озона основывается на определении концентрации озона непосредственно в изучаемом растворителе по его поглощению в оптической зоне Шаппю

при низкой температуре для снижения скорости его разложения.

Спектры оптического поглощения озона в органических соединениях. Электронный спектр озона характеризуется двумя полосами поглощения, резко различающимися по своей интенсивности. Это интенсивная полоса в УФ области Хартли–Хаггинса (180–350 нм) и малоинтенсивная полоса в видимой области Шаппю (450–740 нм). На рис. 1 показано поглощение раствора озона в гексане. Интенсивность поглощения в УФ области примерно в 350 раз больше интенсивности полосы в видимой области.

На рис. 2а, показаны спектры поглощения озона в органических растворителях в УФ области в относительных единицах. Они сопоставлены со спектрами поглощения озона в 5 М. растворе H_2SO_4 и в газовой фазе. Спектры поглощения в жидкостях практически совпадают. Максимум наблюдаемой полосы поглощения находится при 258 нм. Полосы поглощения озона в водной и в органических средах сдвинуты в красную область относительно полосы поглощения озона в газовой фазе. Таким образом, различная диэлектрическая проницаемость жидкостей (см. таблицу) не оказала существенного влияния на форму и максимум полосы поглощения озона в области Хартли–Хаггинса.

Высокие концентрации растворенного озона в органических растворителях приводят к появлению синей окраски раствора и увеличению интенсив-

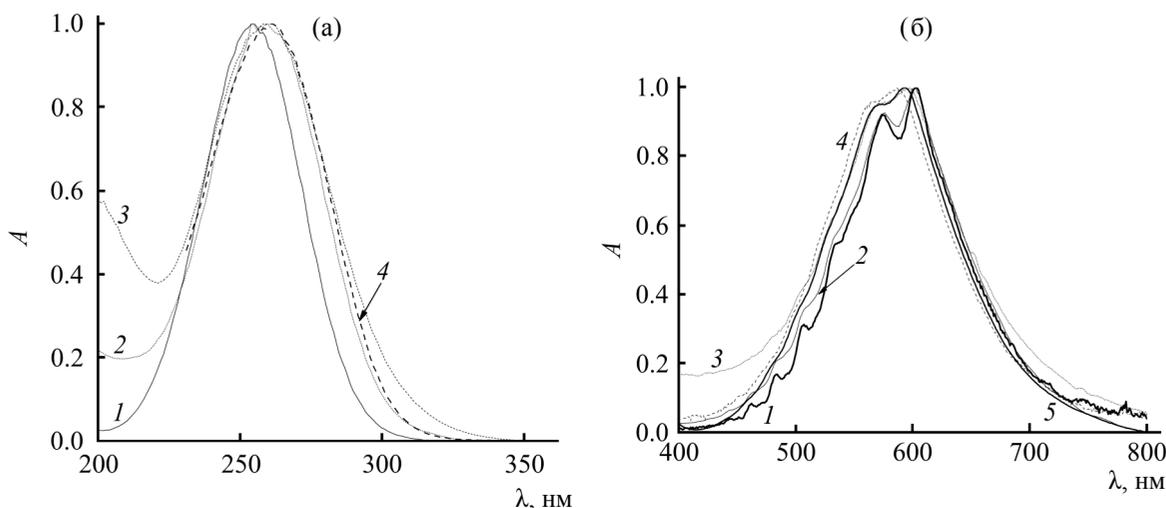


Рис. 2. (а) Нормированные спектры поглощения растворов озона (УФ область) в озон-кислородной смеси (1, 20°C, $\lambda_{max} = 255$ нм), 5 М. водного раствора H_2SO_4 (2, –50°C), метаноле (3, –72°C), гептане (4, –72°C) и (б) нормированные спектры поглощения растворов озона при различной длине волны (λ_{max} , нм): 1 – озон-кислородная смесь (603), 2 – гексан (601), 3 – хлороформ (597), 4 – 5 М. водный раствор H_2SO_4 (588), 5 – метанол (592).

Растворимость озона в различных растворителях

| Растворитель | ϵ (при 20°C) | T , К | α | $[O_3]$, г/л (при $p = 760$ мм рт. ст.) | ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ (при λ_{max} 450–740 нм) |
|---|-----------------------|---------|-----------|--|--|
| CCl ₄ [11] | 2.23 | 273 | 4.4 | 9.4 | 8.0 |
| CCl ₄ [11] | | 245 | 7.0 | 15.0 | 8.0 |
| CCl ₄ [11] | | 298 | 2.6 | 5.6 | 8.0 |
| CCl ₄ | | 293 | 2.9 | 6.3 | 8.1 |
| CCl ₄ | | 263 | 5.1 | 10.5 | 8.2 |
| Хлороформ | 4.8 | 213 | 17.7 | 37.9 | 7.8 |
| | | 243 | 6.7 | 14.3 | 7.8 |
| Гексан | 2.0 | 201 | 14.2 | 30.4 | 7.9 |
| Гептан | 1.9 | 201 | 13.4 | 28.7 | 8.0 |
| Изооктан | | 201 | 15.0 | 32.1 | 8.2 |
| Метанол | 33.1 | 201 | 14.3 | ≥30.6 | 5.3 |
| Ацетон | 20.7 | 201 | 26.5–22.5 | ≥56.8–48.2 | 4.5–5.3 |
| Вода | 80.4 | | | | |
| H ₂ SO ₄ (конц.) | 101 | | | | |
| 18 М. H ₂ SO ₄ [10] | | 223 | 1.5 | 3.2 | |
| 5 М. H ₂ SO ₄ [10] | | 203 | 1.47 | 3.2 | 4.5 |
| 5 М. HClO ₄ [10] | | 223 | 1.3 | 2.8 | 4.5 |

ности полосы поглощения в области Шаппюи. На рис. 2б приведены спектры поглощения озона в органических жидкостях, а также в водном растворе и в газовой фазе. В растворах предельных углеводородов (гексане, гептане, изооктане) и CCl₄ сохраняется колебательная структура, характерная для озона в газообразном состоянии, хотя она выражена несколько слабее. Положения полос тонкой структуры практически совпадают. В конденсированных средах наблюдается сдвиг максимума полосы в коротковолновую область относительно поглощения газообразного озона: для предельных углеводородов ~1–2 нм, для полярных сред (метанол, хлороформ, ацетон, водный раствор) ~6–15 нм.

Положение полос поглощения озона и их интенсивность не зависят от температуры как в области Хартли–Хаггинса, так и в области Шаппюи.

Оптимальный способ измерения растворимости озона в жидкостях – спектрофотометрический метод измерения его поглощения. На основе закона Ламберта–Бера с учетом установленного значения коэффициента молярного поглощения можно измерять концентрацию озона в растворе. В этом

случае можно избежать многих трудностей, связанных с химическим анализом неустойчивого соединения, каким является озон. Однако прямое измерение растворимости озона по поглощению в УФ области ограничивается его высоким коэффициентом молярного поглощения ($\epsilon = 2900$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [11]). Предельная измеряемая концентрация озона даже при использовании тонких оптических кювет (0.1 см) составляет всего $\sim 3 \times 10^{-3}$ моль/л. Однако растворимость озона в органических средах может достигать 0.1–1.0 моль/л. Переход в видимую область поглощения озона – в область Шаппюи – позволяет применить спектрофотометрический метод для измерения больших концентраций озона, что объясняется низким значением коэффициента молярного поглощения озона в этой области (рис. 1).

Основываясь на данных предшествующих работ [9, 10], мы предположили, что озон в органических растворителях в ультрафиолетовой области сохраняет спектральные характеристики, свойственные его растворам в CCl₄ и воде. Коэффициент молярного поглощения озона для многих органических жидкостей в области Шаппюи определяли путем сопоставления с

характеристиками поглощения в УФ области. Интенсивная полоса поглощения озона при длине волны 258 нм принята в качестве базовой для всех исследованных органических соединений с одинаковым для всех молярным коэффициентом поглощения и использована для оценки концентрации озона в них. В качестве базовой величины коэффициента был взят коэффициент молярного поглощения, рассчитанный нами для раствора озона в CCl_4 с использованием в качестве индикаторов KI и индиго [10] и равный $2900 \pm 150 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В диапазоне концентраций озона в CCl_4 от 8×10^{-4} до 3×10^{-3} моль/л коэффициент $\epsilon = 2900 \pm 150 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с коэффициентом молярного поглощения в воде, и по данным обзорных статей [12, 17], разные авторы, действительно, оценивают его в диапазоне 2600–3300 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Далее при сопоставлении полосы поглощения озона в УФ области (с максимумом при длине волны 258 нм и известным коэффициентом молярного поглощения $2900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с полосой поглощения в видимой области (с максимумом в видимой области) определяли ее коэффициент молярного поглощения. Рассчитанные таким образом коэффициенты молярного поглощения озона в видимой области приведены в таблице. Для различных жидкостей они находятся в диапазоне $4.5\text{--}8.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что позволяет применять оптический метод для измерения растворимости озона в органических жидкостях вплоть до концентраций 0.1–1.0 моль/л.

Ранее мы определили коэффициент молярного поглощения озона в видимой области в CCl_4 аналитическим способом с применением иода и индиго [10]. Он оказался почти в ~ 2 раза выше измеренной величины в водных растворах [9, 12]. Среднее значение $\epsilon_{\lambda, \text{max}} = 8.0 (\pm 10\%) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для CCl_4 и углеводов, имеющих близкие к CCl_4 величины диэлектрической проницаемости, и $5.3 (\pm 10\%) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для метанола. Согласованность результатов данной работы и ранее проведенных измерений [10] позволяет сделать вывод о правомерности предложенной методики определения коэффициента молярного поглощения.

Растворимость озона в жидких органических соединениях. Насыщение растворителей озоном происходило достаточно быстро (обычно за 8–12 мин). Для предельных углеводов (гексана, гептана, изооктана), четыреххлористого углерода и

хлороформа скорость растворения существенно больше скорости его разложения. Время полураспада озона при температуре эксперимента (К) составляло 2.6 (298), 3.2 (201), 4.0 (201), 2.9 (201), 5.1 ч (223) соответственно. Устойчивость озона в кислородсодержащих растворителях значительно ниже. Время полупревращения в ацетоне и метаноле (201 К) равно 0.5 и 0.3 ч соответственно. Органические растворители, используемые в данной работе, при взаимодействии с озоном образуют продукты окисления (альдегиды, кислоты и др.), поглощающие свет в оптической области поглощения озона (УФ диапазон).

При низких температурах скорость разложения озона заметно снижается. Поэтому измерения проводили при низких температурах, в ряде случаев практически при температуре сухого льда.

Изучена зависимость концентрации озона в растворителях, определенная по поглощению в области Шапнюи, от концентрации O_3 в озон-кислородной смеси. Линейный характер зависимости подтверждает, что растворимость озона подчиняется закону Генри в широком интервале температур и диапазоне концентраций O_3 в озон-кислородной смеси.

Коэффициент растворимости α определяли как безразмерную величину (1).

$$\alpha = [\text{O}_3]_{\text{ж}} / [\text{O}_3]_{\text{окс}}. \quad (1)$$

Здесь $[\text{O}_3]_{\text{ж}}$ и $[\text{O}_3]_{\text{окс}}$ – концентрации озона в жидкости и в озон-кислородной смеси, соответственно (см. таблицу). Изменение концентрации озона в озон-кислородной смеси при различных температурах проведения эксперимента учитывали по уравнению (2).

$$[\text{O}_3]_{(T, K)} = [\text{O}_3]_{298} \times 298/T, \text{ К}. \quad (2)$$

Рассчитана предельная растворимость озона в заданных условиях. Заметим, что явной тенденции в изменении предельной растворимости от числа углеродных атомов или от структуры растворителя при одной и той же температуре не наблюдается.

Теплота растворения озона определена по тангенсу угла наклона зависимости в координатах уравнения Аррениуса $\ln \alpha$ от $1/T$. Она составила 9.3 (гексан), 10.5 (изооктан), 11.2 (CCl_4), 13.2 (хлороформ) кДж/моль. Полученные величины по порядку величины близки к теплотам растворения других трехатомных газов. Так, теплота раство-

рения CO_2 в толуоле, метилэтилкетоне, этил-ацетате в зависимости от его мольной доли в растворе находится в пределах 13.5–16.5 кДж/моль [18], а теплота растворения озона в CCl_4 , декане, гексане оценена равной ~ 8 кДж/моль [8].

Определение коэффициента молярного поглощения полосы поглощения в длинноволновой области спектра позволило измерить концентрацию озона по длинноволновому поглощению озона в растворах. Из данных таблицы видно, что значения ϵ изменяются с изменением природы среды. Значение $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ для метанола близко к величине, полученной для озона в водных растворах кислот, и значительно выше коэффициента молярного поглощения газообразного озона ($\epsilon_{602} = 1.4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [19]. Действительно, в конденсированной среде межмолекулярное взаимодействие молекул газа и молекул растворителя оказывает заметное влияние на оптические характеристики растворенного газа по сравнению с его состоянием в газообразной среде. В жидкостях появляются дополнительные типы поляризации, и локальное поле, действующее на атом озона в конденсированной среде, не равно внешнему полю. Мы полагаем, что существует определенное влияние диэлектрической постоянной среды на указанный параметр полосы в низкочастотной области спектра. Рискнем предположить величину предельной растворимости озона в ацетоне. Спектр поглощения ацетона в УФ области покрывает зону поглощения озона и не представлялось возможным оценить α только на основании спектров. В то же время на основании поглощения в области Шапнюи можно оценить величину предельной растворимости, если принять, что значение ϵ в максимуме полосы близко к величине ϵ метанола или воды и может составлять $\sim 4.5\text{--}5.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. таблицу).

Таким образом, применение метода спектроскопии позволило определить растворимость озона в органических растворителях разной природы при низких температурах на основании измерения поглощения озона в жидкой фазе в области 450–740 нм и рассчитать предельную растворимость озона в них при 760 мм рт. ст. чистого (100%) O_3 . Обнаружена зависимость коэффициента молярного поглощения длинноволновой полосы озона от природы растворителя. Коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы поглощения в видимой области для углеводородов оказался равным $8.0 (\pm 10\%) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученная

величина в пределах ошибки эксперимента близка к величине ϵ_{601} , определенной аналитическими методами для раствора озона в CCl_4 при 25°C , т. е. величина параметра $\epsilon_{258}/\epsilon_{601} \sim 330\text{--}360$ для растворов озона в CCl_4 , гексане, гептане, изооктане хлороформе и ~ 550 – в метаноле, тогда как для водных растворов – 640.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы марки ХЧ (гексан, хлороформ), ОСЧ (ацетон, метанол), эталон (гептан, изооктан) (Химмед). Хлороформ, стабилизированный этанолом, перед использованием промывали водой с последующей осушкой.

Для проведения экспериментов в низкотемпературном интервале была специально разработана ячейка – криостат с окнами из оптического кварцевого стекла, соединенными параллельно друг другу дьюаровским спаем одновременно с кварцевой трубкой, служащей для загрузки исследуемого вещества, и внешней оболочкой собственно криостата. Сконструированный реактор позволял проводить контроль температур в объеме сосуда Дьюара и в объеме оптической ячейки. Длина оптического пути составила 3.0 см. Конструкция реактора позволяла использовать кюветы с меньшей длиной пути.

Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через капиллярную разрядную камеру. Концентрация озона в озono-кислородной смеси достигала 150 мг/л. Кроме того, для получения озono-кислородной смеси с заданной концентрацией озона в диапазоне от 10 до 100 мг/л использовали автоматическую установку YOTA-60-01. Состав озono-кислородной смеси на входе в реактор контролировали с помощью анализатора Медозон.

Температуру в криостате поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для создания низких температур наиболее удобными оказались смеси на основе спирта и сухого льда. Эксперимент начинали после установления стационарного температурного состояния (обычно в течение 30 мин).

Растворы озона в растворителях получали при барботировании озono-кислородной смеси со скоростью 2 мл/с и периодическим определением количества озона в растворе по его спектру поглощения до прекращения нарастания полосы поглощения. Измерения проводили без нарушения

равновесия по распределению газа в жидкости и в свободном объеме.

Оптические спектры регистрировали на спектрофотометре Cary 50.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00336).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.
2. Böhme A. // *Ozone Sci. Eng.* 1999. Vol. 21. N 2. P. 163. doi 10.1080/01919519908547250
3. Rice R. G. // *Ozone Sci. Eng.* 1999. Vol. 21. N 2. P. 99. doi 10.1080/01919519908547244
4. Le Paulouë J., Langlais B. // *Ozone Sci. Eng.* 1999. Vol. 21. N 2. P. 153. doi 10.1080/01919519908547249
5. Александров Ю.А., Тарунин Б.И., Переплетчиков М.Л. // *ЖФХ.* 1983. Т. 57. № 10. С. 2385.
6. Вий А.К. // *Ozone Sci. Eng.* 2006. Vol. 28. N 2. P. 67. doi 10.1080/01919510600558635
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
8. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1971. № 47. С. 686; *Razumovskii S.D., Zaikov G.E. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1971. Vol. 20. N 4. P. 616. doi 10.1007/BF00853885
9. Ершов Б.Г., Панич Н.М. // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 190; *Ershov B.G., Panich N.M. // Doklady. Phys. Chem.* 2015. Vol. 465. Pt 1. P. 279. doi 10.1134/S0012501615110068
10. Панич Н.М., Ершов Б.Г. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 889; *Panich N.M., Ershov B.G. // Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 6. P. 1071. doi 10.1134/S1070363218060038
11. Bader H., Hoigne J. // *Ozone Sci. Eng.* 1982. Vol. 4. N 4. P. 169. doi 10.1080/01919518208550955
12. Hart E.J., Sehested K., Holoman J. // *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. N 1. P. 46. doi 10.1021/ac00252a015
13. Раковский С.К., Аначков М., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Софина С.Ю. // *Вестн. Казанск. технол. унив.* 2013. Т. 16. № 4. С. 11.
14. Бородин А.А., Разумовский С.Д. // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 3. С. 406; *Borodin A.A., Razumovskii S.D. // Kinetics and Catalysis.* 2009. Vol. 50. N 3. P. 385. doi 10.1134/S0023158409030070
15. Shiyin L., Yiping Zh., Xiaorong L., Guoxiang W., Lixiao N. // *Bull. Env. Contamin. Toxicol.* 2011. Vol. 87. N 3. P. 297. doi 10.1007/s00128-011-0352-6
16. Голованов И.Б., Женодарова С.М. // *ЖОХ.* 2005. Т. 75. Вып 11. С. 1879; *Golovanov I.B., Zhenodarova S.M. // Russ. J. Gen. Chem.* 2005. Vol. 75. N 11. P. 1795. doi 10.1007/s11176-005-0512-7
17. *Ershov B.G., Gordeev A.V., Seliverstov A.F. // Ozone Sci. Eng.* 2017. Vol. 39. N 2. P. 69. doi 10.1080/01919512.2016.1262239
18. Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С. // *Научные труды ДонНТУ. Сер. Хим. хим. технол.* 2008. Вып. 134 (10). С. 32.
19. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. *Физическая химия озона.* М.: МГУ, 1998. 480 с.

Solubility of Ozone in Organic Solvents

N. M. Panich and B. G. Ershov*

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31/4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: ershov@ipc.rssi.ru*

Received July 12, 2018; revised July 12, 2018; accepted July 16, 2018

The possibility of applying the spectrophotometric method to evaluate the solubility of ozone in highly concentrated solutions when measuring its absorption in the Chappuis optical zone directly in the liquid phase was shown. The solubility of ozone in organic solvents of various nature was determined, its limiting solubility was calculated. The dependence of the molar absorption coefficient of the long-wavelength ozone band on the solvent nature was found.

Keywords: solubility, ozone, Henry's law, organic solvents, absorption spectra, molar absorption coefficient