

ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ I^- В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ
В РАСТВОРЕ ИОДИДА КАЛИЯ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 X 2005

Изучено влияние ультразвуковых колебаний с частотой 22 кГц на раствор иодистого калия. Показано, что в случае возникновения кавитации происходит окисление иона I^- с выделением молекулярного иода. Установлено, что накопление иода в растворе происходит в колебательном режиме. При этом с изменением концентрации раствора в два раза скорость выделения иода практически не меняется.

Рис. 5, библи. ссылок 11.

Известно, что при возникновении кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворах, могут существенно меняться [1]. В ряде случаев возможно протекание процессов, не осуществимых в обычных условиях [1-3]. Примером одной из таких простейших реакций является превращение иодистого калия в водных растворах.

Превращение иодистого калия при воздействии ультразвуковых колебаний на его водные растворы исследовано в работах [4-6]. Показано, что, как правило, при возникновении кавитации происходит окисление ионов I^- с образованием молекулярного иода. В то же время отсутствует единая точка зрения на этот процесс. В частности, в работе [4] утверждается, что при частоте колебаний $\nu = 20$ кГц образования I_2 не происходит, а в работе [6] экспериментально обнаружен иод. Целью настоящего исследования было более подробное изучение процесса превращения KI при воздействии на его растворы ультразвуковых колебаний.

Методика эксперимента

Озвучивание водных растворов KI производилось в кварцевом реакторе при частоте ультразвука $\nu = 22 \text{ кГц}$ (рис. 1). Условия проведения процесса были подобраны близкими к [6], чтобы можно было проводить сравнение. Источником ультразвуковых колебаний служил диспергатор “УЗДН-2Т”.

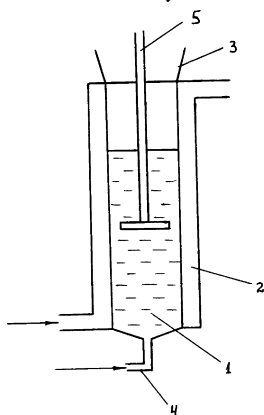


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 – реагирующая смесь, 2 – водяная рубашка, 3 – шлиф, 4 – капилляр для подачи газообразных реагентов, 5 – волновод.

Объем озвучиваемого раствора $V=28 \text{ мл}$. Перед приготовлением растворов производилась перекристаллизация KI марки “х.ч.” с целью его очистки от примесей йода.

За развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе молекулярного йода. Измерение концентрации йода в растворе проводили на фотоэлектроколориметре “КФК-2”. С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, из реактора отбиралась проба ($\sim 15 \text{ мл}$) и проводилось определение оптической плотности раствора (d) с использованием светофильтра в 440 нм . Чтобы подтвердить, что получаемое изменение d раствора соответствует изменению концентрации йода, в ряде случаев к отобранной пробе добавлялся специфический реактив – крахмал. В этом случае анализируемая проба содержала 5 мл реагирующей смеси, 8 мл дистиллированной воды и 1 мл 0,5% раствора крахмала. При колориметрировании таких проб использовали светофильтр в 540 нм .

Как было показано в работе [6], присутствие воздуха в растворе KI влияет на количество выделяемого йода. Поэтому с целью исключения влияния воздуха на процесс перед началом озвучивания через раствор в течение 10 мин барботировался аргон. Во время озвучивания подача аргона прекращалась. В связи с тем, что в условиях кавитации происходит выделение значительного количества тепла, во избежание перегрева реактор охлаждался с помощью водяной рубашки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При осуществлении химических процессов важно знать количество энергии, вводимой в реагирующую систему извне. Существуют различные способы оценки мощности, передаваемой источником ультразвука в озвучиваемый раствор: термоэлектрические, оптические, калориметрические, химические [4, 7-10] и т. д. В данной работе использовался метод измерения амплитуды колебания торца излучающего элемента. С этой целью была установлена зависимость между током возбуждающей обмотки излучателя и амплитудой колебания волновода, погружаемого в озвучиваемый раствор. Величину тока измеряли микроамперметром "М-102", а амплитуду колебаний определяли с помощью микроскопа "МБС-10", снабженного масштабной сеткой. Эксперименты показали, что существует линейная связь между током возбуждающей обмотки (i_b) и квадратом амплитуды (A) колебаний торца волновода. Полученные результаты приведены на рис. 2. Наличие столь простой зависимости позволило измерять излучаемую в раствор мощность (W) непосредственно во время озвучивания, поскольку известно [1, 11], что $W \sim A^2$.

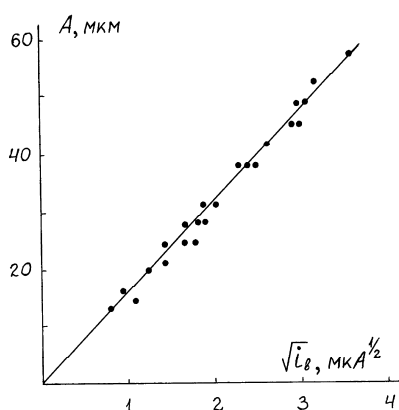


Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний торца волновода (A) от тока возбуждающей обмотки излучателя (i_b) при $\gamma = 0,5$.

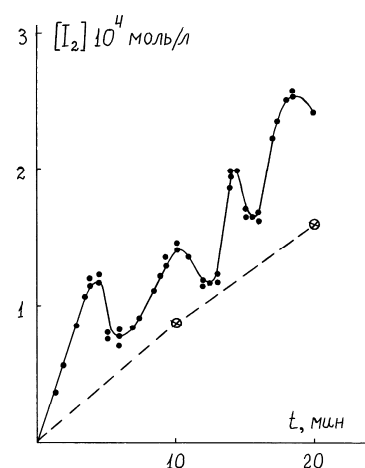


Рис. 3. Кинетика накопления молекул йода (I_2) при озвучивании раствора йодистого калия (KI) с $\gamma = 0,5$, $A = 31$ мкм. Крест, м, — экспериментальные данные; точка — расчет по [6].

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления I_2 , полученные при озвучивании 5% раствора KI при амплитуде колебания торца волновода $A = 31$ мкм. Для сравнения здесь же приведены данные [6]. Как видно из рис. 3, имеется неплохое качественное согласие в общем поведении системы: экспериментально определенные в [6] закономерности накопления I_2 близки к полученным в данной работе. Несовпадение абсолютных концентраций, очевидно, связано с различием подаваемых в раствор мощностей.

Существенным является то, что в наших экспериментах, в отличие от литературных данных, накопление иода в растворе протекает в колебательном режиме.

Для того, чтобы убедиться, что изменение оптической плотности раствора обусловлено именно молекулярным иодом, в ряде экспериментов использовался раствор крахмала, который является специфическим индикатором иода и позволяет проводить его количественное определение (рис. 4). Как видно из рисунка, характер кинетической кривой полностью соответствует зависимости, приведенной на рис. 3.

Причина кажущегося противоречия результатов данной работы и [4-6], очевидно, заключается в сильном различии частоты отбора проб на анализ. В частности, если в работе [6] пробы отбирались с интервалом 10 мин, то в настоящем исследовании отбор пробы проводился каждые 30 с.

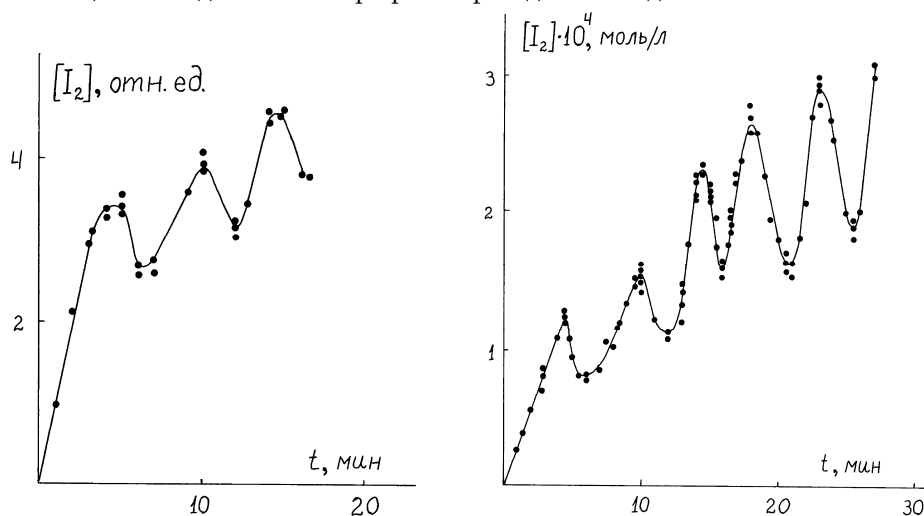


Рис. 4. Кинетика накопления молекулярного иода при озвучивании раствора иодистого крахмала. Концентрация иода $[I_2] = 10^{-4}$ моль/л, концентрация крахмала $[K] = 10\%$, температура $T = 22^\circ\text{C}$.

Р, с 5 я К, не 2, к-ян-к%лен, яам%ек3-лярн%б%д=пр, я%взч, в=н, , р=с2в%р-я, %д, с2%б%к=л, яя[KI]я=10%, явя=я22якГц, яАя=я31ямкмх

Обнаруженное явление наблюдалось также и при озвучивании раствора с более высокой концентрацией. Кинетика выделения иода при $[KI] = 10\%$ приведена на рис. 5. Следует отметить, что кинетические кривые накопления иода, приведенные на рис. 3 и 5 для концентраций KI, различающихся в два раза, практически совпадают. Столь необычный факт требует специального изучения. Можно предположить, что скорость процесса в условиях эксперимента лимитируется не концентрацией реагента, а скоростью генерации активных частиц в парогазовых пузырьках, образующихся в растворе в результате кавитации. В этом случае при значительном понижении концентрации

иодистого калия возможна реализация условий, при которых скорость процесса будет зависеть от его концентрации.

Таким образом, установлено, что процесс выделения молекулярного йода при озвучивании водных растворов KI может протекать в колебательном режиме. При этом скорость процесса в интервале $[KI]=5-10\%$ не зависит от концентрации раствора.

Ի-ԻՈՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՅՈՂԻՂԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ, ԿԱՎԻՏԱՅԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է 22 կՀց հաճախականությամբ ուլտրաձայնային տատանումների ազդեցությունը կալիումի յոդիդի ջրային լուծույթի վրա: Ցույց է տրված, որ ուլտրաձայնի, կավիտացիայի առաջացման համար բավարար հզորությունների դեպքում, տեղի է ունենում I^- - իոնների օքսիդացում, մոլեկուլյար յոդի գոյացմամբ: Բացահայտվել է, որ յոդի կուտակումը լուծույթում տեղի է ունենում տատանողական ռեժիմում: Ընդ որում, երկու անգամ լուծույթի կոնցենտրացիայի փոփոխության դեպքում յոդի առաջացման արագության փոփոխություն գործնականում չի դիտվել:

OXIDATION OF I⁻ IN SOLUTION OF KI UNDER THE EFFECT OF CAVITATION

S. D. ARSENTIEV

The conversion of KI dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. To determine iodine concentration the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for photocolorimetric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides cavitation appearance then the transformation of KI is observed. At this the oxidation of I^- takes place and molecular iodine is formed. It was found out that formation of iodine might occur in oscillatory mode. Under studied conditions ($[KI]=5-10\%$) the rate of iodine formation was found not to depend on initial reagent concentration.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маргулис М.А. Основы звукохимии. М., Высшая школа, 1984, 272 с.
- [2] Сокольская А.В., Зельдович Н.М. // ЖФХ, 1974, т. 48, с. 2792.
- [3] Маргулис М.А., Грундель М.А., Шнейдер И.А. // ЖФХ, 1986, т. 60, с. 513.
- [4] Weissler A., Cooper H. // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [5] Renaud P. // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [6] Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А. // ЖФХ, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [7] Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., ИЛ, 1957.
- [8] Маргулис М.А., Мальцев А.Н. // ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1055.
- [9] Маргулис М.А. // ЖФХ, 1976, т. 50, с. 2531.
- [10] Маргулис М.А., Маргулис И.М. // ЖФХ, 2003, т. 77, №7, с. 1318.
- [11] Маргулис М.А. // Успехи физических наук, 2000, т. 43 (3), с. 259.