

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ
И МОЩНОСТИ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ I⁻
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ**

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 23 III 2006

Изучено влияние концентрации раствора иодида калия на закономерности выделения иода при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц в условиях кавитации. Установлено, что зависимость скорости накопления иода от концентрации KI наблюдается только при [KI] < 2%. Обнаружено существенное влияние интенсивности ультразвука на скорость выделения иода.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 4.

Известно, что при возникновении кавитации в растворах иодистого калия происходит окисление иона I⁻, сопровождающееся накоплением в реакционном объеме молекулярного иода [1-3]. Механизм процесса в настоящее время неизвестен. Возможно, что образующиеся при диссоциации KI в водных растворах анионы в условиях высоких давлений и температур, достигаемых в парогазовых пузырьках, теряют электрон с образованием атомов иода, которые при рекомбинации образуют молекулярный иод.

Ранее нами было обнаружено, что в определенных условиях накопление иода в растворе может протекать в колебательном режиме [4]. При этом было установлено, что скорость выделения иода не зависит от концентрации иодида калия в интервале [KI] = 5-10%. В данной работе была поставлена задача изучения зависимости скорости накопления молекулярного иода от исходной концентрации раствора KI и мощности ультразвука в условиях кавитации.

Методика эксперимента

Методика измерений подробно описана в [4]. Реактором служила цилиндрическая ($d=2,5$ см, $l=15$ см) кварцевая кювета с водяным охлаждением. С целью измерения концентрации иода в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, из реактора отбиралась проба и определялась оптическая плотность раствора (d). При использовании растворов KI с концентрацией менее двух процентов количество йода, образующегося в результате реакции, оказывалось недостаточным для прямого колориметрирования. В этом случае концентрация иода определялась в присутствии специфического индикатора – крахмала, значительно понижающего порог определения концентрации иода.

В ряде случаев с целью изучения кинетики выделения иода в ходе одного и того же эксперимента озвучивание водных растворов KI производилось в кварцевой кювете, схематически представленной на рис. 1. В отличие от реакционной кюветы, использовавшейся в [4], данная кювета снабжена цилиндрической ($d=1,8$ см, $l=3,5$ см) камерой с плоскими торцами. Камера помещалась в измерительный отсек фотоэлектроколориметра "КФК-2", что позволяло непрерывно измерять оптическую плотность раствора. Поскольку в зоне кавитации оптическая плотность раствора существенно возрастает из-за появления кавитационных пузырьков, то измерительный отсек прибора "КФК-2" размещался на некотором расстоянии (~ 1 см) от визуально наблюдаемой границы зоны кавитации. Объем раствора иодистого калия при этом составлял $V = 36$ мл.

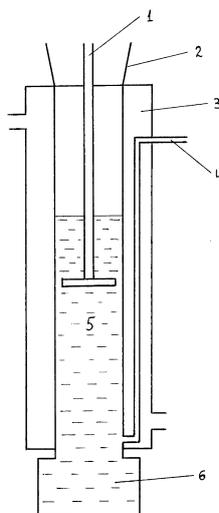


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 – волновод, 2 – шлиф, 3 – водяная рубашка, 4 – капилляр для подачи газообразных реагентов, 5 – зона кавитации, 6 – измерительная камера.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления I_2 , полученные при озвучивании растворов KI разных концентраций в реакторе с непрерывным измерением оптической плотности. Как видно из рисунка, наблюдается периодическое изменение скорости накопления иода во времени. Однако, в отличие от [4], происходит непрерывное накопление иода без уменьшения его концентрации. Отсутствие спадов на кинетической кривой накопления иода обусловлено тем, что его концентрация измеряется в камере, удаленной от зоны кавитации, где происходит образование иода. В результате определяется концентрация не образовавшегося иода, а диффундировавшего из реакционной зоны в измерительную камеру, что приводит к сглаживанию кинетической кривой. Несмотря на искажения кинетики выделения иода, полученной в кювете с непрерывным измерением оптической плотности, подтверждается сделанный ранее [4] вывод о том, что колебания концентрации иода являются реальным фактом, а не ошибкой эксперимента, проводимого с прерыванием озвучивания и новой порцией раствора для получения каждой точки на кинетической кривой. Кроме того, видно, что, как и в [4], кинетические кривые, полученные при $[KI] = 5$ и 10% , практически совпадают, что говорит о независимости процесса от концентрации иодистого калия в данном диапазоне концентраций. В то же время при достаточно низких $[KI]$ уменьшение концентрации иодистого калия приводит к снижению скорости процесса и количества выделяемого иода (пунктирная линия на рис. 2).

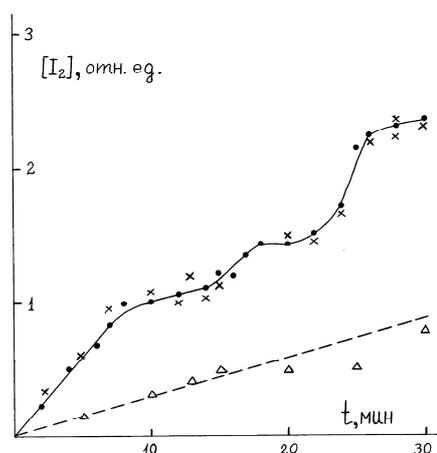


Рис. 2. Кинетика накопления молекулярного иода при озвучивании растворов иодистого калия с непрерывной фиксацией оптической плотности раствора. ● — $[KI] = 5\%$, × — $[KI] = 10\%$, Δ — $[KI] = 0,5\%$, $v = 22 \text{ кГц}$, $A = 31 \text{ мкм}$.

В дальнейших экспериментах проводилось прерывание озвучивания для определения концентрации иода и каждый опыт проводился с новой порцией раствора.

В связи с тем, что накопление иода в условиях кавитации протекает в колебательном режиме, нет возможности однозначно выявить зависимость скорости этого процесса от концентрации исходного реагента. Поэтому в качестве критерия принималась максимальная концентрация иода, достигаемая в промежутке времени 120-130 мин. Предварительно специальными опытами было показано, что кинетическая кривая накопления иода достигает стационарного уровня за 100-110 мин, т. е. при временах, превышающих ~1,5 ч, концентрация иода в ходе продолжающегося озвучивания не меняется. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость максимальной концентрации молекулярного иода от исходной концентрации KI. $A = 31$ мкм, $\nu = 22$ кГц

[KI], %	0,5	1	2	5	7	10	12	15
$[I_2]_{\max} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	1,6	2,9	4,0	4,3	4,5	4,4	4,4	4,6

Как видно из данных таблицы, скорость накопления иода зависит от исходной концентрации иодида калия только при $[KI] < 2\%$.

Поскольку при $[KI]=5-15\%$ ход процесса не зависит от концентрации исходного реагента, было сделано предположение [4], что скорость процесса в условиях эксперимента лимитируется не концентрацией KI, а скоростью генерации активных частиц в парогазовых пузырьках, образующихся в растворе в результате кавитации. Исходя из того, что интенсивность процесса кавитации зависит от мощности ультразвука, можно было ожидать, что в указанном диапазоне концентраций скорость выделения молекулярного иода будет зависеть от амплитуды колебаний торца волновода. Данные по влиянию интенсивности кавитации на максимальную концентрацию иода, образовавшегося в растворе KI, подтверждающие такое предположение, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость максимальной концентрации молекулярного иода от амплитуды колебания торца волновода. $[KI] = 5\%$, $\nu = 22$ кГц

A, мкм	10	17	24	31	34
$[I_2]_{\max} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	0,6	1,8	3,0	4,3	4,7

Из данных таблицы следует, что количество выделяемого иода действительно возрастает с ростом интенсивности кавитации.

Таким образом, установлено, что скорость окисления ионов I⁻ при озвучивании водных растворов KI при концентрациях иодистого калия, превышающих 2%, не зависит от концентрации раствора, но возрастает с увеличением интенсивности кавитации.

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՅՈՂԻՂԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԵՎ ՈՒԼՏՐԱՉԱՅՆԻ
ՀԶՈՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ Ի ԻՈՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԿԱՎԻՏԱՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է կալիումի յոդիդի լուծույթի կոնցենտրացիայի և ուլտրաձայնի հզորության ազդեցությունը յոդի անջատման օրինաչափությունների վրա, 22 կՀց հաճախականությամբ ուլտրաձայնային տատանումների ազդեցության դեպքում, կավիտացիայի պայմաններում: Բացահայտվել է, որ յոդի կուտակման պրոցեսը ընթանում է տատանողական ռեժիմում, իսկ նրա կինետիկական բնութագիրը $[KI] = 5 - 15\%$ սահմանում KI-ի կոնցենտրացիայից կախված շե: Յոդի կուտակման արագության կախումը KI-ի կոնցենտրացիայից դիտվում է միայն $[KI] < 2\%$ -ի դեպքում: Հայտնաբերվել է ուլտրաձայնի ինտենսիվության զգալի ազդեցությունն յոդի առաջացման արագության վրա:

**THE INFLUENCE OF KI CONCENTRATION AND ULTRASOUND
INTENSITY ON THE KINETICS OF I⁻ OXIDATION UNDER THE EFFECT
OF CAVITATION**

S. D. ARSENTIEV

The effect of KI concentration and cavitation intensity on the molecular iodine formation during 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 photocolometric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides the appearance of the cavitation 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 the rate of iodine formation was found not to depend on initial reagent concentration if $[KI]=5-15\%$. The decrease of initial reagent concentration in the range $[KI] < 2\%$ results in deceleration of iodine formation rate. At this the increase of cavitation intensity raises the rate of iodine formation and its maximal concentration reached in the process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Weissler A., Cooper H.* // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [2] *Renaud P.* // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [3] *Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А.* // ЖФХ, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [4] *Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.