

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. ЭЛЬПИНЕР и М. Ф. КОЛЕСНИКОВА

**О ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОДА
В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 X 1950)

Процессы окисления и восстановления в поле ультразвуковых волн наблюдались многими исследователями ⁽¹⁻³⁾. Так, установлено, что под влиянием ультразвука сера выделяется из сероводорода, свободный иод — из иодистого калия, сернокислая закись железа окисляется до сернокислой окиси железа и т. д. Явление окисления имеет место не только при воздействии ультразвука на растворы неорганических кислот и солей. Явление это обнаруживается при действии ультразвуковых колебаний и на органические соединения. Как показали предыдущие исследования ⁽⁴⁾, в поле ультразвуковых волн подвергается распаду ряд аминокислот. Среди них преимущественно разрушаются аминокислоты ароматического и циклического строения. Более того, в случае гистидина удалось обнаружить один из продуктов расщепления этой аминокислоты, а именно аспарагиновую кислоту. Последнее и дало нам основание высказать предположение, что распад названных аминокислот, повидимому, обусловлен процессами окисления, протекающими в озвучиваемом водном растворе.

Окислительное действие ультразвука обычно относят за счет появляющейся в растворе перекиси водорода. Однако выход H_2O_2 слишком мал для того, чтобы обусловить процессы окисления. Все же химические реакции в поле ультразвука являются, повидимому, вторичными в том понимании, что они тесно связаны с появлением в растворе активированных молекул воды и продуктов их распада, обладающих большим окисляющим действием. Об этом свидетельствуют полученные нами экспериментальные данные.

На рис. 1 дана кривая зависимости количества окисленного иода под влиянием ультразвука от концентрации иодистого калия в растворе. Раствор иодистого калия озвучивался в течение 30 мин. Частота колебаний пьезокварцевого генератора 600 000 герц. Подводимая к пьезокварцевой пластинке мощность была порядка 5 вт/см². Количество иода определялось до и после воздействия ультразвука путем титрования раствора гипосульфитом.

Приведенная кривая показывает, что при одних и тех же физических условиях озвучивания количество выделившегося иода увеличивается с увеличением концентрации только тогда, когда относительно низка концентрация иодистого калия в растворе. В более концентрированных растворах иодистого калия количество окисленного иода остается постоянным.

На рис. 2 дана кривая зависимости отношения количества выделившегося иода к содержанию ионов иода в растворе (в процентах) от

концентрации иодистого калия. Как видно, это отношение увеличивается с разбавлением раствора.

Кроме того, нами было обнаружено и другое явление, а именно защитного действия. Так например, в присутствии триптофана значи-

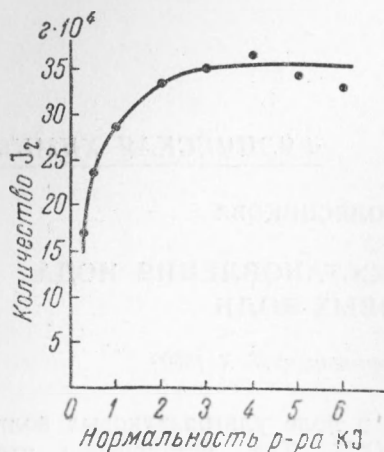


Рис. 1

тельно угнетается процесс окисления иода, вызываемый ультразвуком. Триптофан очень легко разрушается в поле ультразвуковых волн (4) и этим «защищает» ионы иода от окисления. Явление защиты четко выявляется уже при содержании 0,2% триптофана в растворе 2 N КJ даже при продолжительности озвучивания в 60—90 мин.

Следует еще отметить, что окисления иода в поле ультразвука не наступает, если раствор иодистого калия предварительно насытить водородом. В этих случаях даже при интенсивном озвучивании в течение нескольких часов нам не удавалось обнаружить свободного иода.

Далее, оказалось, что при озвучивании раствора, насыщенного газообразным водородом, имеет место про-

цесс восстановления присутствующего в растворе молекулярного иода. Таким путем почти полностью удалось восстановить $2,85 \cdot 10^{-4}$ г иода, растворенного в 1 мл водного раствора 2 N КJ. Следует подчеркнуть, что процесс восстановления иода в поле ультразвуковых волн протекает крайне медленно. Для восстановления указанного количества иода потребовалось озвучивать раствор в течение 4 час.

Процесс восстановления иода происходит, повидимому, в газовой фазе, т. е. в пузырьках газа, образующихся под влиянием ультразвуковых волн. При озвучивании соответствующего раствора, предварительно насыщенного водородом, в кавитированные полости будут диффундировать совместно с парами воды молекулярный водород и молекулярный иод. При этих условиях ионизация иода будет происходить параллельно процессу ионизации водорода.

Активацией и ионизацией молекул воды и появлением продуктов расщепления, повидимому, могут быть объяснены и описанные выше явления разбавления и явления защиты, установленные нами при изучении процессов окисления иода в поле ультразвуковых волн. Иными словами, наблюдающиеся под влиянием ультразвука химические процессы, вероятнее всего, обусловлены появлением в растворе продуктов распада воды, обладающих большой реакционной способностью (HO , H , HO_2 , H_2O_2 и т. д.).

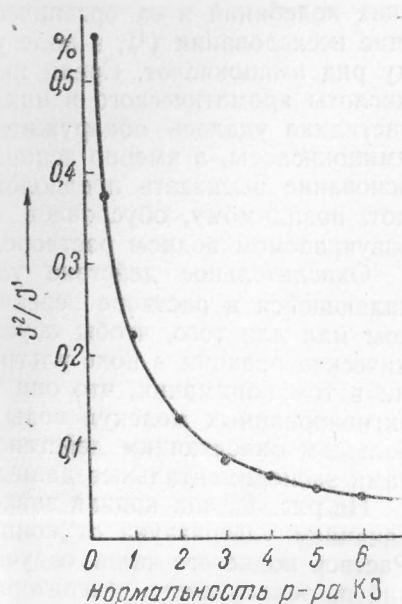


Рис. 2. Зависимость отношения количества окисленного иода (J^2) к содержанию ионов иода в растворе (J^1) от концентрации иодистого калия

Расщепление молекул воды происходит, повидимому, в газовой фазе — в газовых пузырьках. Быстрое захлопывание пузырька, его аннигиляция, способствует рассеиванию образующихся радикалов и молекул в жидкой фазе озвучиваемого раствора, где последние взаимодействуют с растворенными в нем веществами. (Образование продуктов расщепления воды под влиянием ионизирующих излучений большой энергии α -, β -частицы, γ -лучи и т. д., как известно, имеет место непосредственно в жидкой фазе облучаемого раствора.)

Если, действительно, образование свободных радикалов происходит при ультразвуке в кавитированных пузырьках газа, то в последних должны возникнуть свободные электрические заряды. На наличие больших электрических напряжений в кавитациях указывает ряд исследователей (⁶⁻⁸). Более того, в литературе приводятся экспериментальные данные, показывающие, что в поле ультразвуковых волн идет процесс разложения воды (⁹). При длительном воздействии этого физического агента на воду в атмосфере инертного газа авторам удалось обнаружить кислород и водород в молекулярном состоянии.

Представления о появлении в озвучиваемой жидкости продуктов разложения воды, обладающих окисляющим или восстанавливающим свойствами, удовлетворительно объясняют не только приведенные в этом сообщении экспериментальные данные, полученные нами. Под этим углом зрения становится понятным и ряд других химических процессов, протекающих в поле ультразвуковых волн.

Лаборатория биохимии рака
Академии медицинских наук СССР

Поступило
23 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Р. Соловьева, ЖТФ, 6, 12, 2059 (1936). ² И. Г. Полоцкий, ЖОХ, 17, 6, 1047 (1948). ³ И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., 25, 161 (1948). ⁴ И. Е. Эльпинер, И. Б. Збарский и В. Н. Харламова, ДАН, 73, № 6 (1950). ⁵ А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, изд. АН СССР, 1949. ⁶ В. Л. Левшин и С. Н. Ржевкин, ДАН, 16, № 8 (1937). ⁷ С. Е. Бреслер, ЖФХ, 14, 3, 309 (1940). ⁸ Я. И. Френкель, ЖФХ, 14, 3, 309 (1940). ⁹ P. Grabar et R. Prudhomme, C. R., 226, 1821 (1948).