

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. ЭЛЬПИНЕР и М. Д. СУРОВА

**ВЛИЯНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА РАСПАД
САХАРОЗЫ В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 IV 1953)

В поле ультразвуковых волн ряд органических соединений подвергается окислению или восстановлению, деполимеризации или полимеризации (1-3). Скорость этих процессов и их характер зависят не только от строения изучаемых веществ и от интенсивности применяемых ультразвуковых волн, но и от природы посторонних веществ, присутствующих в озвучиваемом водном растворе. Так, явление окисления не наступает, если до озвучивания ввести в соответствующий водный раствор вещество, отличающееся более высокой упругостью паров, чем вода. Подобный результат может быть получен и при введении в озвучиваемый раствор таких веществ, которые весьма чувствительны к химическому действию ультразвуковых волн,— так называемые конкурирующие или защитные вещества. Есть основание думать, что защитный эффект заключается в том, что вводимые посторонние вещества обладают большим

Таблица 1

Количество восстанавливающих веществ, появляющихся в буферном растворе сахарозы под влиянием ультразвуковых волн

5% раствор сахарозы в мл	Продолжит. озвучивания в мин	Восстанавливающие вещества в растворе сахарозы в %			
		до озвуч.	после озвуч.	после озвуч. в присутствии 0,02 мл CCl_4	после озвуч. в присутствии 0,02 мл CCl_4 и 0,06 мл этил. эфир
25	8	0,09	0,12	0,31	0,13
25	8	0,084	0,14	0,4	0,2
25	15	0,09	—	0,43	0,162
50	5	0,28	0,294	0,364	0,264
25	60	0,06	0,36	1,48	

средством к продуктам расщепления молекул воды ($H_2O \rightarrow OH + H$), имеющего, повидимому, место в кавитационных полостях озвучиваемого водного раствора (4). Наличие эффекта защиты свидетельствует о непрямом действии данного физического агента.

В настоящем сообщении приводятся данные, показывающие, что некоторые посторонние вещества, присутствующие в озвучиваемом растворе, не угнетают, но, наоборот, усиливают течение окислительных процессов в поле ультразвуковых волн. Такое усиление окислительных процессов наблюдалось нами при воздействии ультразвуковыми волнами на раствор сахарозы в присутствии даже незначительных количеств четыреххлористого углерода.

Озвучивание растворов производилось нами в стеклянных сосудах, которые погружались в так называемый ультразвуковой фонтан. Частота колебаний 1 200 000 гц, анодное напряжение 3000 в, анодный ток

200 мА. В качестве излучателя ультразвуковых волн применяли вогнутую пьезоэлектрическую кварцевую пластину с фокусным расстоянием 10 см.

Озвучиванию подвергались различные количества 5% раствора сахарозы до и после прибавления к нему четыреххлористого углерода. Как

Таблица 2

правило, озвучивание сопровождалось образованием густого белого тумана над поверхностью исследуемой жидкости.

Распад сахарозы под влиянием ультразвуковых волн в присутствии CCl_4 в зависимости от продолжительности озвучивания (10 мл 5% сахарозы.)

Продолжит. озвучивания в мин.	Распавшийся сахар до озвуч. в %	Распавшийся сахар в присутствии CCl_4 после озвуч. в %
10	0,024	0,384
20	0,024	0,422
30	0,024	0,610
60	0,060	1,480

О распаде сахарозы под влиянием ультразвуковых волн мы судили на основании появления в озвучиваемом растворе восстанавливающих веществ. Количество этих веществ определялось по методу Офнера (5). Основной реактив Офнера содержит в литре воды 5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 10 г Na_2CO_3 , 50 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 300 г сегнетовой соли. При наличии в растворе восстанавливающих веществ двухвалентная медь восстанавливается до закиси меди. Образовавшуюся закись меди определяют иодометрическим способом.

Из табл. 1 видно, что под влиянием ультразвуковых волн в водных растворах сахарозы действительно появляются восстанавливающие вещества. Появление восстанавливающих веществ наблюдается как в кислой, так и в щелочной среде; озвучивание сахарозы производили в ацетатной, фосфатной и других буферных смесях. В табл. 1 также показано, что количество восстанавливающих веществ значительно увеличивается, если озвучивание сахарозы производить в присутствии четыреххлористого углерода (0,01 мл CCl_4 на 15—25 мл раствора сахарозы).

С увеличением продолжительности озвучивания раствора сахарозы в присутствии CCl_4 увеличивается количество восстанавливающих веществ (табл. 2).

Присутствие в озвучиваемом буферном растворе указанного выше количества CCl_4 (при данной продолжительности озвучивания) не приводит к значительному сдвигу рН буферной среды (табл. 3).

При более продолжительном озвучивании буферных растворов сахарозы с CCl_4 отмечаются более заметные сдвиги рН среды.

Резким снижением рН исследуемого раствора сопровождается озвучивание дистиллированной воды в присутствии четыреххлористого углерода (рН исследуемых растворов определяли стеклянным электродом). Резкое снижение рН (до рН 2) наблюдалось даже при озвучивании дистиллированной воды в присутствии CCl_4 в течение 2 мин. При удли-

Таблица 3

рН озвученных буферных растворов до и после прибавления CCl_4

Буфер	рН озвученных буферных растворов до и после прибавления CCl_4		
	исходн. раствора	рН озвучен. раствора	рН озвучен. раствора в присутствии CCl_4
Ацетатный	3,71	3,69	3,47
"	5,01	4,95	4,78
Фосфатный	6,81	6,78	5,96
Боратный	7,80	7,74	7,32
"	8,58	8,53	8,42
Содовый	10,48	10,2	9,75
Содовый раствор в присутствии сахарозы (1 N)	9,84	9,81	9,05
Боратный буфер в присутствии сахарозы (1 N)	8,05	8,02	8,01

нении времени озвучивания рН воды больше не снижалось (рис. 1). Снижение рН отмечалось и при озвучивании больших количеств воды (100—150 мл) в присутствии лишь 0,01 мл CCl_4 .

Снижения рН воды в присутствии CCl_4 не наблюдалось, если под влиянием ультразвуковых волн подвергалось окислению растворенное в воде вещество. Так например, в поле ультразвуковых волн CCl_4 не снижал рН водного раствора иодистого калия (табл. 4), но вместе с тем значительно усиливал процесс окисления озвучиваемого иона иода (рис. 2).

На рис. 2 также видно, что количество выделившегося иода в присутствии CCl_4 увеличивается в 10—12 раз. Наряду с этим четко выявилось, что, начиная с определенной концентрации иодистого калия (0,5 N KJ), количество иода как в отсутствие, так и в присутствии CCl_4 остается постоянным. Это означает, что при одних и тех же физических условиях озвучивания в единице объема воды

образуется всегда одно и то же количество продуктов, способных окислить испытуемое вещество. На основании кривой 2 рис. 2 можно считать, что количество образующихся продуктов расщепления CCl_4 , усиливающих явления окисления, также остается постоянным при одних и тех же условиях озвучивания. К продуктам распада, вероятнее всего, относится атомарный хлор, отщепляющийся от CCl_4 в процессе озвучивания (6).

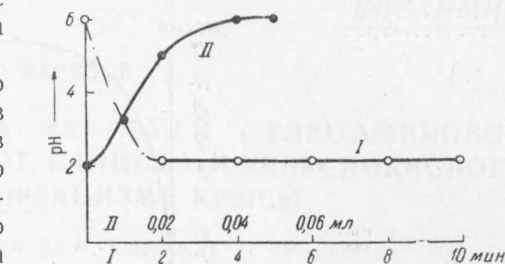


Рис. 1. I — изменение рН воды в присутствии CCl_4 в зависимости от продолжительности озвучивания; II — изменение рН воды в присутствии CCl_4 в зависимости от количества прибавляемого этилового эфира

Таблица 4

рН водного раствора KJ до и после озвучивания (озвучивалось 10 мл водного раствора в течение 5 мин.; количество CCl_4 0,02 мл, рН исходного раствора 6,78)

Нормальность KJ	рН озвучен. раствора	рН озвучен. раствора в присутствии CCl_4
0,1	6,74	6,66
0,5	6,32	6,30
1,0	6,04	6,00

образования о механическом разрыве молекул CCl_4 в поле ультразвуковых волн не нашли подтверждения в нашей работе. Достаточно сказать, что химические реакции, связанные с расщеплением CCl_4 под влиянием ультразвуковых колебаний, удается затормозить путем прибавления к озвучиваемому раствору некоторых посторонних веществ.

В табл. 1 приведены данные, показывающие, что прибавление этилового эфира к озвучиваемому раствору сахарозы в присутствии CCl_4 задерживает процесс распада сахарозы. Более того, прибавление нескольких капель эфира препятствует снижению рН озвучиваемого водного раствора, обычно имеющему место при воздействии ультразвуковыми волнами на воду в присутствии CCl_4 (рис. 1). Наличие эффекта защиты свидетельствует о непрямом действии ультразвуковых волн и в отношении CCl_4 .

Остается невыясненным, происходит ли распад CCl_4 в кавитационной полости вследствие непосредственного действия электрических напряжений, или расщепление этого соединения наступает в результате взаимодействия с продуктами распада молекул воды, возникающими

под влиянием ультразвуковых волн. Можно лишь указать, что расщепление CCl_4 не имеет места, если озвучивание происходит в неводной среде.

Если законно предположение, что расщепление CCl_4 вызвано прямым действием ультразвуковых волн, то четыреххлористый углерод должен обладать свойствами защитного вещества, т. е. вещества, обладающего большим средством к активным в химическом отношении про-

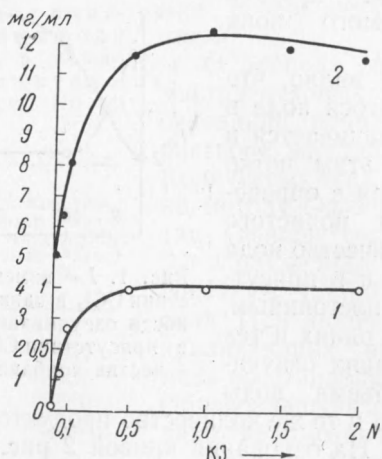


Рис. 2. Окисление йода в поле ультразвуковых волн. 1 — до прибавления CCl_4 , 2 — после прибавления CCl_4

дуктам, появляющимся в озвучиваемой водной среде. Однако CCl_4 , повидимому, вследствие взаимодействия в поле ультразвуковых волн с продуктами расщепления молекул воды сам становится источником химически активных веществ, усиливающих химические реакции.

Возможность такого механизма усиления химических процессов, безусловно, должна учитываться при анализе физико-химического и биологического действия ультразвуковых волн.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., **30**, 113 (1950). ² Л. Р. Соловьева, ЖФХ, **9**, 77 (1936). ³ И. Е. Эльпинер, ЖТФ, **21**, 1205 (1951). ⁴ И. Е. Эльпинер, М. Ф. Колесникова, ДАН, **75**, 837 (1950). ⁵ П. М. Силин, Химический контроль свеклосахарного производства, 1949. ⁶ V. Griffing, J. Chem. Phys., **20**, 6, 939 (1952).