

УДК 543.422:543.361:546.15

О.М.Трохименко, А.Ю.Трохименко, О.А.Запорожец

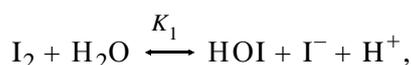
СОСТОЯНИЕ ИОДА В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ ИОДА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОМ

Систематизированы данные литературы по возможным равновесным процессам в системах I₂—вода и I₂—вода —NaI в слабокислых и нейтральных водных растворах. Изучено влияние кислотности среды, общей концентрации иода и концентрации галогенидов на состояние иода в водных растворах и его сорбцию пенополиуретаном. Показано, что в условиях, устраняющих потери иода вследствие его летучести, иод количественно сорбируется пенополиуретаном в более широком интервале рН, чем оптимальный рН его существования в водных растворах, а наличие NaI не влияет на сорбцию иода в форме I₂.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к химии водных растворов иода обусловлен проблемой иододефицита, промышленной добычей иода из высокоминерализованных геотермальных вод [1], разработкой иодсодержащих картриджей для дезинфекции питьевых и бытовых вод, а также широким применением иодометрии в аналитической химии [2—6]. В связи с этим возрастает роль надежных и доступных методик определения иода, в том числе с предварительным концентрированием, для разработки которых необходимо иметь четкое представление о возможных химических равновесиях с участием иода и воды.

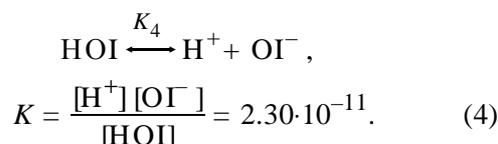
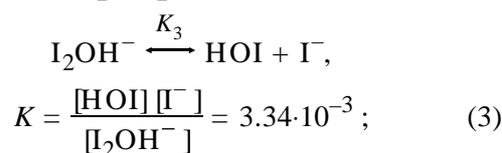
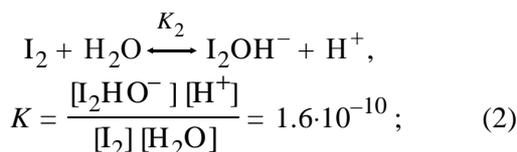
Иод в зависимости от кислотности, его общей концентрации, присутствия сопутствующих компонентов, температуры и других факторов среды образует в водных растворах ряд стабильных и малостабильных соединений. Пребывание в водной среде молекулярного иода I₂ как гидрофобного соединения, нарушающего структуру водородных связей растворителя, является энергетически невыгодным и характеризуется процессами гидролитического диспропорционирования и летучестью.

Процесс гидролитического диспропорционирования иода делят на две стадии, проходящие в несколько этапов и с разной скоростью [7 —9]. Начальная стадия является быстрым псевдо-равновесным процессом:

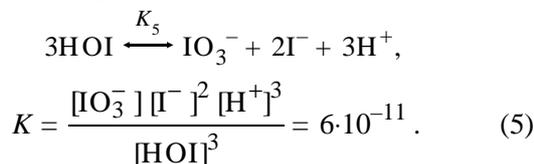


$$K = \frac{[HOI][H^+][I^-]}{[I_2][H_2O]} = 4.83 \cdot 10^{-13}. \quad (1)$$

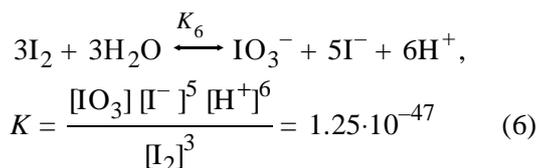
Диспропорционирование начинается с атаки молекул иода гидроксид-ионами [10, 11] с образованием интермедиата I₂OH⁻ (2), распадающегося на HOI и I⁻ (3) с последующей диссоциацией иодатной (I) кислоты (4):



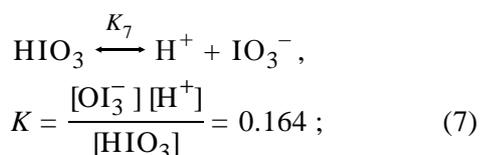
Вторая стадия гидролитического диспропорционирования является истинно-равновесным состоянием, которое описывается суммарной реакцией [8]:



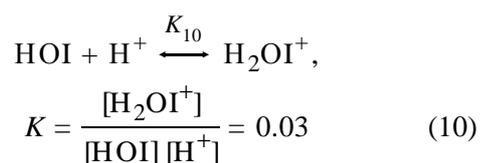
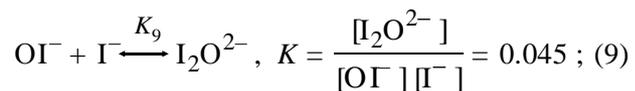
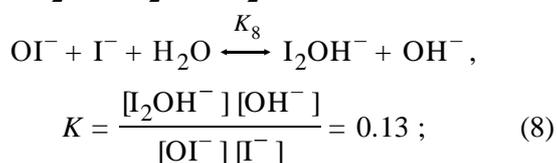
В ходе гидролитического диспропорционирования иода выявлены [12—16] другие превращения, например, с образованием микроколичеств иодата (V):



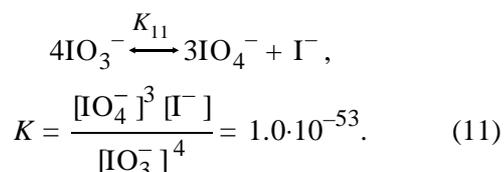
и иодатной (V) кислоты [17]:



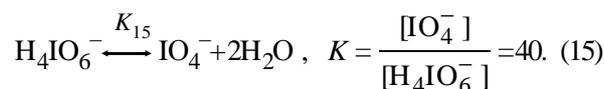
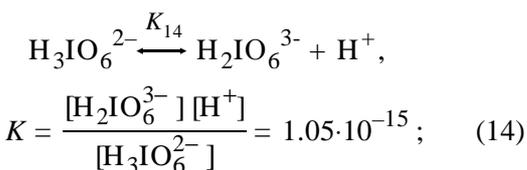
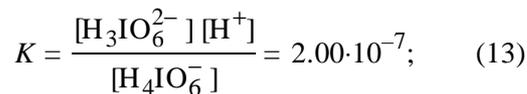
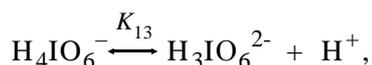
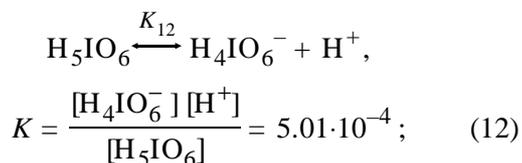
а также I_2OH^- , I_2O^{2-} , H_2OI^+ [3, 16]:



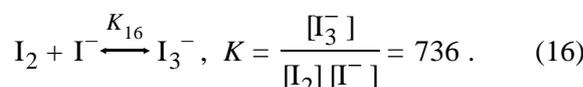
и иодата (VII) (IO_4^-) в результате диспропорционирования иодата (V) [18—20]:



Гидратированная форма H_5IO_6 иодатной (VII) кислоты слабо диссоциирует [5, 21, 22]:

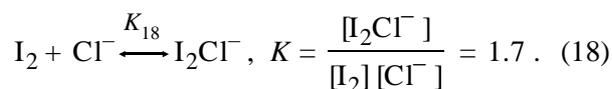
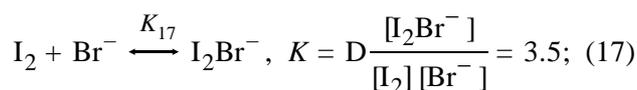


Стабилизирующее воздействие на состояние иода в водных растворах, как и положительное воздействие на его растворимость, оказывают комплексообразующие галогенид-анионы. Иодид образует с иодом трииодид-анион (16) [7, 23, 24]:



При увеличении концентрации иода и постоянной концентрации иодида возможно образование поли-иодидных анионов $\text{I}_3^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_5^-$, $\text{I}_5^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_7^-$ [25] и $2\text{I}_3^- \leftrightarrow \text{I}_6^{2-}$, $\text{I}_6^{2-} \leftrightarrow \text{I}_4^{2-} + \text{I}_2$, $\text{I}_3^- + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_4^{2-}$ [26—31].

Устойчивость иод-галогенидных комплексов уменьшается при переходе от иодида через бромид к хлориду [1, 32—36]:



Спектроскопические характеристики водных растворов иода, иодида и трииодида приведены в табл. 1.

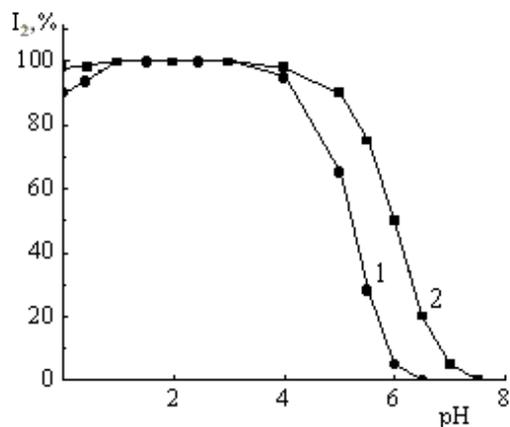
Цель работы — изучение влияния кислотности среды, общей концентрации иода, концентрации галогенидов на состояние иода в водных растворах и его сорбцию пенополиуретаном на основе простых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходные растворы иода готовили растворением точной навески металлического иода в сернокислых водных растворах либо под-

Т а б л и ц а 1

Спектрофотометрические характеристики некоторых форм иода

Форма иода	λ_{\max} , нм	ϵ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Литература
I_2	460	728	[30]
I^-	226	12600	[31]
I_3^-	290, 350	38970, 25750	[14]
I_2Br^-	270, 430	20750, 760	Данная работа
I_2Cl^-	250, 440	4716, 760	

Рис. 1. Влияние pH на степень диспропорционирования элементарного иода. Исходная концентрация $C(\text{I}_2)$ в водном растворе, мг/дм³: 1 — 2; 2 — 300–150.

кислением серной кислотой до pH~1 смеси растворов иодата и иодида, а растворы иодата (V) калия, иодида калия, серной кислоты и других реагентов необходимой концентрации — по общеизвестным методикам [37]. Рабочие растворы получали разбавлением дистиллированной водой исходных растворов и хранили в холодильнике в посуде из темного стекла. Все реагенты были марок ч.д.а. Сорбент пенополиуретан на основе простых эфиров марки М-40 (ППУ) производства Киевского завода “Радикал” нарезали в форме дисков диаметром 15 мм и высотой 5 мм (масса дисков 0.025 ± 0.002 г). Перед использованием диски промывали 0.5 моль/дм³ серной кислотой и водой до нейтральной реакции, а затем ацетоном. Сорбцию осуществляли в статическом и динамическом режимах.

Электронные спектры и оптическую плот-

ность растворов регистрировали соответственно спектрофотометрами UNICO 2800 UV/Vis spectrophotometer и СФ-26, pH растворов контролировали прибором pH-150М.

Процесс гидролитического диспропорционирования элементарного иода зависит, в первую очередь, от кислотности среды. Для экспериментального определения условий существования молекулярного иода в воде использовали серию растворов с концентрацией элементарного иода от ~300 мг/л (насыщенный раствор) до 1 мг/л (биоцидный уровень) и регулировали pH среды в пределах 0—7. Используя полученные значения оптической плотности растворов при λ_{\max} , соответствующие значения молярных коэффициентов светопоглощения разных форм иода (табл. 1) и закон Ламберта–Бугера–Бэра, рассчитывали концентрацию I_2 , I^- и I_3^- в каждом растворе в зависимости от кислотности среды и исходной концентрации иода. Видно (рис. 1), что в диапазоне $1 \leq \text{pH} \leq 3$ молекулярный иод в водном растворе стабилен независимо от его исходной концентрации, что совпадает с данными теоретического моделирования [5]. При $0 \leq \text{pH} \leq 1$ концентрация молекулярного иода уменьшается на 2—10 % в зависимости от его исходной концентрации (табл. 2), вероятно, вследствие кислотной гидролитической диссоциации и частичного превращения в H_2OI^+ (10) [3, 16]. При pH 5—7 молекулярный иод подвергается щелочному гидролитическому диспропорционированию

Т а б л и ц а 2

Равновесное содержание молекулярного иода (%) в водных растворах в зависимости от его исходной концентрации (C) и кислотности среды

$C(\text{I}_2)$, мг/л	pH 1–3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
300	100	98	90	50	5
150	100	98	90	50	5
100	100	97	87	40	2
50	100	97	82	32	1
20	100	96	76	21	< 0.01
10	100	96	70	13	< 0.01
5	100	95	65	10	< 0.01
2	100	94	61	5	< 0.01
1	100	94	60	2	< 0.01

с образованием HOI (1), вступающего в реакцию диспропорционирования (5) с образованием иодида и иодата (V). Иодид, получившийся вследствие диспропорционирования иода, реагирует с непрогидролизованным I_2 с образованием трииодида (уравнение (16)), что проявляется наличием в электронном спектре характерных полос с λ_{max} при 290 и 350 нм.

Изменение равновесного содержания молекулярного иода в водных растворах в зависимости от его исходной концентрации и кислотности среды иллюстрируют данные табл. 2, из которой следует, что с уменьшением исходной концентрации иода его равновесное содержание при постоянном значении pH уменьшается. Так, при pH 6 и исходной концентрации иода от 300 до 150 мг/л диспропорционирует 50 % молекулярного иода, при бицидном концентрационном уровне (2 мг/л) его равновесное содержание составляет 5 % от его исходной концентрации.

Опыты показали, что количественная сорбция микроколичеств иода на ППУ происходит в более широком диапазоне pH (0—5.5) по сравнению с областью pH его максимального существования в водных растворах, что обусловлено смещением равновесия (2) влево вследствие выведения I_2 из системы при протекании процесса сорбции.

Стабилизирующее воздействие галогенид-ионов на иод в водном растворе, как указывалось выше, заключается в образовании комплексов типа I_2NaG . Формирование межгалогенидных комплексных анионов происходит при определении иода в природных рассолах и иодированной кухонной соли, а также при добыче иода из высокоминерализованных подземных вод с относительно высоким содержанием галогенид-ионов [5].

Как и в случае трииодида, электронные спектры других межгалогенидных комплексных анионов имеют две характерные полосы поглощения, интенсивность которых уменьшается при переходе от иодида к хлориду. Прибавление к сернокислым растворам I_2 бромида и хлорида (рис. 2) вызывает образование межгалогенидных комплексов с заметно отличающимися спектрофотометрическими характеристиками. Так, полоса, отвечающая связи $\text{NaI}^- \text{I}$, в случае хлорида (рис. 2, кривая 2) имеет λ_{max} при 250 нм, а в

случае бромида (кривая 1) она bathochromно смещена до $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм. Полоса поглощения, отвечающая связи I-I в $\text{NaI}^- \text{I}_2$, в соответствии с меньшим сродством к бромиду по сравнению с иодидом, bathochromно сдвинута от 350 до 435 нм (рис. 2, кривая 1), а в случае хлорида — до 450 нм (кривая 2). Бромид, благодаря большему ионному радиусу, образует более симметричный, и, как следствие этого, более устойчивый комплексный анион с молекулярным иодом по сравнению с хлоридом, что проявляется более высоким светопоглощением I_2Br^- по сравнению с I_2Cl^- .

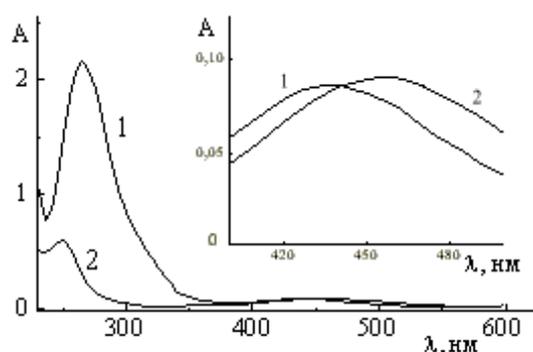


Рис. 2. Электронные спектры I_2Br^- (1) и I_2Cl^- (2). $C(\text{I}_2) = 1.06 \cdot 10^{-4}$ М; $C(\text{Br}^-) = C(\text{Cl}^-) = 0.109$ М.

Идентичность электронных спектров сорбции на поверхности ППУ ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм) при сорбции иода из сернокислых растворов, из растворов межгалогенидных комплексов и из газовой фазы подтверждает, что на ППУ аналит сорбируется в форме I_2 .

Можно предположить, что сорбция иода на ППУ происходит по экстракционному механизму и обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием иода с кислородом эфирных звеньев, являющегося донором электронов [38]. Вероятно, молекулы иода как акцепторы электронов образуют комплексы с переносом заряда с атомами кислорода эфирных групп сорбента. Донорно-акцепторное взаимодействие иода с матрицей ППУ возможно также с участием атомов азота аминогрупп, однако их относительное содержание в составе ППУ незначительно [39]. Сорбционный механизм косвенно подтверждается обратимостью связывания иода. Так, микроколичества иода практически количественно десорбируются ацетоном.

Летучесть молекулярного иода из водных растворов при выдерживании их в закрытых емкостях зависит от состава раствора, температуры, площади поверхности раздела фаз, объема водной и газовой фаз [40]. В случае открытых емкостей при объеме газовой фазы $V \rightarrow \infty$ она, очевидно, будет зависеть также от интенсивности перемешивания растворов. В аналитической практике сорбцию аналитов для, например, последующего твердофазно-спектрофотометрического определения осуществляют из 10—50 см³ водных растворов в стандартных стаканах на 50 см³ при перемешивании смеси на магнитной мешалке или при помощи механического встряхивателя [41]. Поэтому в данной работе изучена летучесть иода в условиях, приближенных к сорбционным исследованиям. Из водных растворов трийодид-крахмальных и иод-крахмальных комплексов потерь I₂ вследствие его летучести при комнатной температуре при выдерживании растворов без перемешивания в течение 30 мин не наблюдали (рис. 3, кривые 1,2). Однако в течение суток в изучаемых условиях иод из этих растворов улетучивается практически полностью. Относительная прочность галогенидных комплексов иода проявляется в уменьшении летучести иода при переходе от хлоридных к бромидным и иодидным комплек-

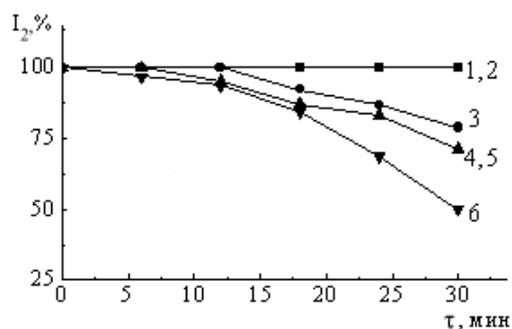


Рис. 3. Летучесть элементарного иода из водных растворов: 1 — комплекса I₃⁻ с крахмалом; 2 — комплекса I₂ с крахмалом; 3 — I₃⁻; 4 — I₂Cl⁻; 5 — I₂Br⁻; 6 — I₂. рН 1 по H₂SO₄; T=296 К; V=30 см³; S=12.5 см².

ксам иода (рис. 3, кривые 3–5). Наибольшую летучесть молекулярного иода наблюдали из его серноокислого раствора (кривая 6), вследствие отсутствия комплексообразователей, способных удерживать его в водной фазе. Как и следовало

ожидать, при повышении температуры и увеличении площади раздела жидкой и газообразной фаз, а также перемешивании растворов при сохранении постоянного их состава летучесть иода резко возрастает.

Таким образом, при работе с водными растворами иода или его комплексов с крахмалом или галогенидами (приготовление растворов путем разбавления более концентрированных растворов, изучение сорбционных процессов, использование иода как биоцидного реагента) необходимо принимать меры по предотвращению потерь иода вследствие его летучести. Изучение сорбционных равновесий с участием I₂ в статическом или динамическом режимах необходимо проводить в условиях, предотвращающих потери иода вследствие его летучести.

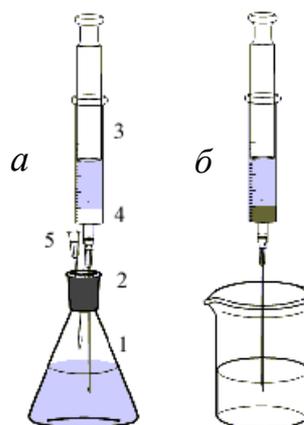


Рис. 4. Схема осуществления сорбции иода на ППУ: 1 — склянка с исследуемым раствором; 2 — мембрана; 3 — шприц; 4 — слой сорбента; 5 — компенсирующая игла-капилляр.

Для минимизации потерь молекулярного иода, обусловленных его летучестью, нами разработана схема осуществления сорбции иода на ППУ в динамическом режиме с использованием медицинского шприца. Для этого из закрытой емкости (1) через мембрану (2) шприцом (3) через слой сорбента (4) отбирали необходимый объем исследуемого раствора иода (рис. 4, а). При этом воздух в склянку (1) заходил через компенсирующую иглу-капилляр (5). Далее раствор иода из шприца с определенной скоростью продавливали через слой сорбента (рис. 4, б). Раствор отбрасывали, сорбент с сорбентом вынимали, просушивали между листами фильтровальной бу-

маги и фотометрировали. Опыты показали, что количественная сорбция микроколичеств иода достигается при пропускании исследуемого раствора через слой сорбента со скоростью 3.0 мл/мин.

Таким образом, равновесие между формами иода в водных растворах зависит от различных факторов среды и летучести I_2 . Количественная сорбция микроколичеств иода происходит в более широком диапазоне рН, чем оптимальное рН его существования в растворе. Изучение сорбционных равновесий с участием иода необходимо проводить в условиях, предотвращающих потери иода вследствие его летучести.

РЕЗЮМЕ. Систематизовано дані літератури з можливих рівноважних процесів у системах I_2 —вода і I_2 —вода— NaI у слабкокислих і нейтральних водних розчинах. Досліджено вплив кислотності середовища, загальної концентрації йоду і концентрації галогенідів на стан йоду у водних розчинах і його сорбцію пінополіуретаном. Показано, що в умовах, що усувають втрати йоду внаслідок його леткості, йод кількісно сорбується пінополіуретаном у ширшому інтервалі рН, ніж оптимальне рН його існування у водних розчинах, а наявність NaI не впливає на сорбцію йоду у формі I_2 .

SUMMARY. Systematized the literature on possible equilibrium processes in the system I_2 —water and I_2 —water— NaI in slightly acidic and neutral aqueous solutions. Effect of acidity, the total concentration of iodine and the concentration of halides were studied on the state of iodine in aqueous solutions and its adsorption on polyurethane foam. It was shown that under the conditions that eliminate losses iodine due to its volatility, iodine adsorbed quantitatively by polyurethane foam in a broader pH range than the pH optimum of its existence in the aqueous solution, and NaI -presence does not affect the adsorption of iodine in the form of I_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazantseva N.N., Ernepesova A., Khodjamamedov A. et al. // Anal. Chim. Acta. -2002. -**456**, № 1. -P. 105—119.
2. Трохименко О.М., Бойченко Д.С. // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол. -2012. -**55**, № 12. -С. 35—38.
3. Трохименко О.М. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 2. -С. 108—113.
4. Drozd A.V., Tishakova T.S. // Central Europ. J. Chem. -2011. -**9**, № 3. -P. 432—436.

5. Atwater J.E., Sauer R.L., Schultz J.R. // J. Environm. Science Health. -1996. -Pt A. -**31**, № 8. -P. 1965—1979.
6. Bichsel Y. // Dis. Doc. Nat. Sci. -Zurich, 2000.
7. Burger J.D., Liebhaufsky H.A. // Anal. Chem. -1973. -**45**, № 3. -P. 600—602.
8. Sammet V. // Z. Phys. Chem. -1905. -**53**, № 6. -P. 641—691.
9. Noda Y., Fujii S., Intern J. // Pharmaceutics. -2010. -**394**, № 1—2. -P. 85—91.
10. Lengyel I., Epstein I.R., Kustin K. // Inorg. Chem. -1993. -**2**, № 25. -P. 5880—5882.
11. Eigen M., Kustin K. // J. Amer. Chem. Soc. -1962. -**84**, № 8. -P. 1355—1361.
12. Skrdla P.J., Armstrong N.R., Saavedra S.S. // Anal. Chim. Acta. -2002. -**455**, № 1. -P. 49—52.
13. Thomas T.R., Pence D.T., Hasty R.A. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1980. -**42**, № 2. -P. 183—186.
14. Truesdale V.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1997. -**93**, № 10. -P. 1909—1914.
15. Urbansky E.T., Cooper B.T., Margerum D.W. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, №7. -P. 1338—1344.
16. Palmer D.A., Ramette R.W., Mesmer R.E. // J. Solution Chem. -1984. -**13**, № 9. -P. 673—683.
17. Palmer D.A., Ramette R.W., Mesmer R.E. // Ibid. -1984. -**13**, № 9. -P. 685—697.
18. Strong L.E., Pethybridge A.D. // Ibid. -1987. -**16**, № 10. -P. 841—855.
19. Haimovich O., Treinin A. // J. Phys. Chem. -1967. -**71**, № 6. -P. 1941—1943.
20. Buxton G.V., Mulazzani Q.G. // Radiation Phys. Chem. -2007. -**76**, № 6. -P. 932—940.
21. Buist G.J., Hipperson W.C. P., Lewis J.D. // J. Chem. Soc. (A). -1969. -№ 2. -P. 307—312.
22. Palmer D.A., Lietzke M.H. // Radiochim. Acta. -1982. -**31**, № 1. -P. 37—41.
23. Woolley E.M., Hill J.O., Hannan W.K., Hepler L.G. // J. Solution Chem. -1978. -**7**, № 5. -P. 385—393.
24. Ramette R.W., Sandford Jr.R.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 22. -P. 5001—5005.
25. Brion G.M., Silverstein J.A. // Water Res. -1999. -**33**, № 1. -P. 169—179.
26. Licht S., Myung N. // J. Electrochem. Soc. -1995. -**142**, № 3. -P. 845—849.
27. Myung N., Licht S. // Ibid. -1995. -**142**, № 8. -P. L129—L132.
28. Lin C.-C. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1981. -**43**, № 12. -P. 3229—3238.
29. Sano T., Hori H., Yamamoto M., Yasimaga T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 2. -P. 575—576.
30. Genser E.E., Connick R.E. // J. Chem. Phys. -1973. -**58**, № 3. -P. 990—996.
31. Wang Y.L., Nagy J.C., Margerum D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1989. -**111**, № 20. -P. 7838—7844.
32. Troy R.C., Kelley M.D., Nagy J.C., Margerum D.W. // Inorg. Chem. -1991. -**30**, № 25. -P. 4838—4845.
33. Margerum D.W., Dickson P.N., Nagi J.C. et al. //

-
- Ibid. -1986. -**25**, № 27. -Р. 4900—4904.
34. *Cason D.L., Neumann N.M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1961. -**83**. -Р. 1822—1827.
35. *Wei L., Xia Y.H., Bing L. et al.* // Chinese J. Anal. Chem. -2007. -**35**, № 4. -Р. 571—573.
36. *Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.
37. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
38. *Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.* // Вісн. Львів. націон. ун-ту ім. Івана Франка. Сер. хім. -2012. -**53**. -С. 185—191.
39. *Дмитренко С.Г., Апяри В.В.* Пенополиуретаны. -М.: Изд-во МГУ, 2007.
40. *Lin C.-C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1981. -**43**, № 12. -Р. 3229—3238.
41. *Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. -1997. -**66**, № 7. -С. 702—712.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 02.12.2013