

Ф.А. ЧМИЛЕНКО, Т.М. ДЕРКАЧ, А.А. ПИВОВАРОВ

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ НА РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Обсуждается механизм воздействия плазмы на растворы солей марганца. Показано, что плазма генерирует частицы, благодаря которым происходят окислительно-восстановительные процессы и в результате сложных рекомбинационных процессов образуется пероксид водорода.

В продолжение исследований механизма воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления на водные растворы различных соединений марганца нами была изучена кинетика образования перекисных соединений в этом процессе.

Изучали поведение растворов перманганата калия и ацетата марганца с различной исходной концентрацией марганца. Зависимости изменения содержания марганца и pH растворов от времени обработки плазмой, а также химические качественные и количественные определения показали, что в случае перманганата калия происходит восстановление $Mn(VII)$ до Mn^{2+} через промежуточную стадию образования $Mn(IV)$ в виде осадка; в случае ацетата марганца - происходит окисление Mn^{3+} до $Mn(IV)$ в виде двуокиси. Обработку растворов производили в специальном реакторе. Концентрации марганца и калия контролировали атомно-абсорбционным методом, перекисные соединения количественно определяли перманганато- и йодометрическим титрованием.

Известно [1], что плазма генерирует радикалы, активные частицы, за счет которых протекают окислительно-восстановительные процессы. Такими радикалами могут быть HO , H и H_2O , которые хорошо известны как своеобразные «активные реагенты» в химии высоких энергий [2]. В низкотемпературной плазме основными частицами являются электроны [3]. В результате контактного действия плазмы образуются ионы, возбужденные молекулы воды, вторичные электроны, которые в результате рекомбинационных процессов приводят к образованию высокореакционных пероксида водорода и надперекисных соединений.

При определении перекисных соединений, образующихся в результате действия плазмы на раствор перманганата калия двумя различными методами было замечено, что количество перекисных соединений, найденных йодометрически в некоторые моменты времени резко отличается от концентраций, найденных перманганатометрически. Из рис.1 видно, что расхождения между результатами определения двумя методиками велики только в определенном интервале времени. Если нанести соответствующие изменения концентраций марганца и калия для растворов 1 и 2 на этот же рисунок (рис.2, пунктирные линии I, II и I', II' - соответственно), то можно увидеть, что указанный отрезок совпадает с временен перехода марганца в другую степень окисления в растворе через стадию образования

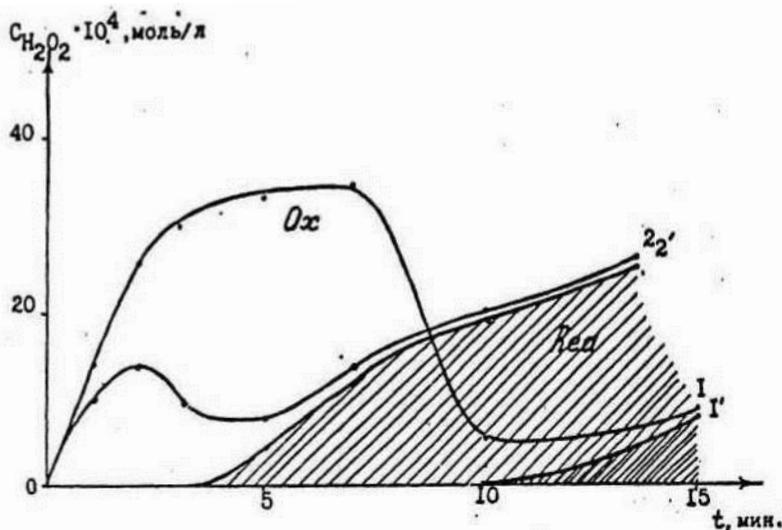


Рис. 1. Изменение содержания перекисных соединений, определенных йодометрически (кривые 1, 2) и перманганатометрически (кривые 1', 2' от времени обработки плазмой для растворов перманганата калия с исходной концентрацией марганца:

кривые 1, 1' - $33,6 \times 10^{-5}$ моль/л; кривые 2, 2' - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л

осадка как для раствора с большей исходной концентрацией марганца (кривая 1 - $33,6 \times 10^{-5}$ моль/л), так и для раствора с меньшей исходной концентрацией его (кривая 2 - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л).

Перекись водорода при определении йодометрическим методом выступает как окислитель, а перманганатометрическим - как восстановитель [4]. Очевидно, мы этими методами определяем не только пероксид водорода, но и любые, образованные под действием плазмы, частицы - окислители и восстановители. Частицы - восстановители вступают в реакцию с Mn (VII) и обнаружить их не удастся до тех пор, пока весь марганец не прореагирует, что подтверждается ходом кривых 1 и 1', а также кривых 2 и 2' на рис. 2. После восстановления марганца до Mn^{2+} избыток частиц-восстановителей вступает в реакцию с накопившимися частицами-окислителями. В результате образуется перекись водорода, которую мы затем и определяем как перманганатометрически, так и йодометрически, получая близкие значения. Как видно из кривых 1 и 1' на рис. 2, в растворах при воздействии в течение 1-3 минут происходит небольшое понижение концентрации калия. Такое снижение концентрации объясняется тем, что при образовании гидрат двуокиси марганца адсорбирует на себе ион калия [5], образующийся при обработке плазмой. Очевидно, химического связывания не происходит, так как в дальнейшем калий постепенно переходит в раствор. Изменение величины pH растворов 1 и 2 приведены на рис. 3.

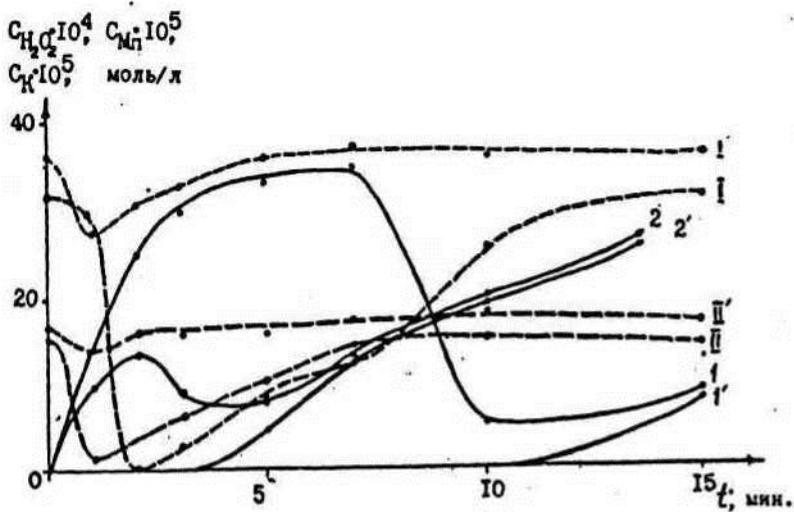


Рис. 2. Сравнительные кривые содержания перекисных соединений, определенных йодометрически (1, 2) и перманганометрически (1', 2') в растворах $KMnO_4$, от времени обработки плазмой с изменением в течение процесса концентраций марганца (I, II) и калия (Γ , Γ')

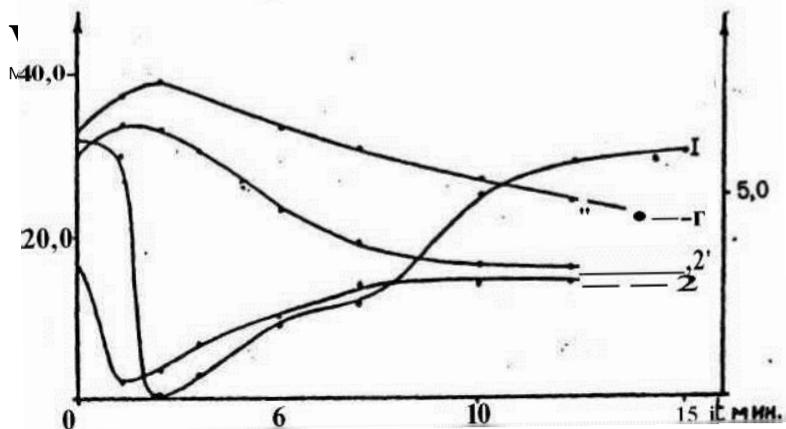


Рис. 3. Изменение содержания марганца (кривые I, 2) и величины pH (кривые 1', 2') от времени обработки плазмой для растворов $KMnO_4$ с различной исходной концентрацией марганца: кривые 1, 1' - $33,6 \times 10^{-5}$ моль/л; кривые 2, 2' - $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л

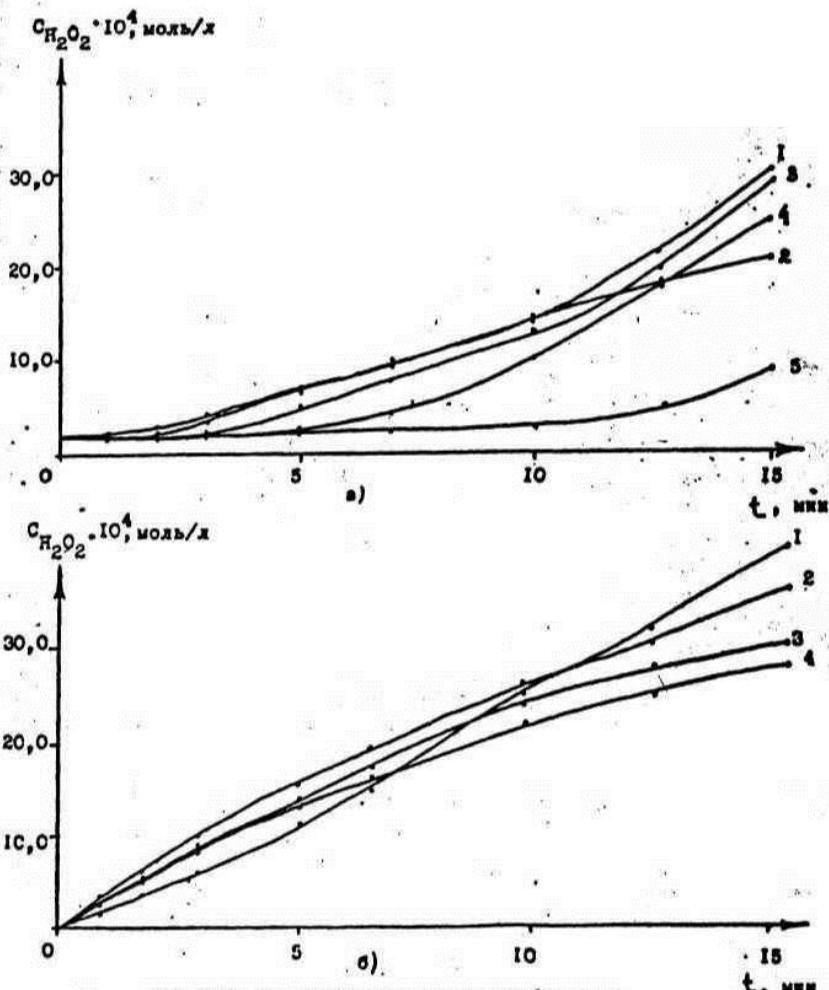


Рис. 4 Изменение содержания пероксида водорода, определенного перманганатометрически, от времени обработки плазмой (мин) для растворов перманганата калия (а) и ацетата марганца (б)

с различными исходными концентрациями марганца:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| а) 1 – $3,70 \times 10^{-5}$ моль/л; | б) 1 – $3,80 \times 10^{-5}$ моль/л; |
| 2 – $5,55 \times 10^{-5}$ моль/л; | 2 – $15,0 \times 10^{-5}$ моль/л; |
| 3 – $5,80 \times 10^{-5}$ моль/л; | 3 – $79,5 \times 10^{-5}$ моль/л; |
| 4 – $17,3 \times 10^{-5}$ моль/л; | 4 – $177,3 \times 10^{-5}$ моль/л; |
| 5 – $35,0 \times 10^{-5}$ моль/л | |

При обработке неравновесной низкотемпературной плазмой модельных растворов ацетата марганца Mn^{2+} окисляется до $Mn(IV)$. Можно ожидать, что в реакцию вступают частицы-окислители и, следовательно, частицы-восстановители, определяемые перманганатометрически, должны накапливаться в растворе с первых минут обработки. Это предположение косвенно подтверждается сравнением кривых зависимостей концентраций перекиси водорода, определенной перманганатометрически, от времени обработки плазмой для модельных растворов ацетата марганца и перманганата калия с различной исходной концентрацией марганца (рис.4 а,б). Из рис. 4а видно, что в первые моменты времени (от 1-5 минут) частицы-восстановители расходуются на взаимодействие с марганцем. Причем прослеживается зависимость сдвига момента времени, с которого начинается накопление восстановителей от исходной концентрации марганца в растворе.

Для ацетата марганца же (рис. 4б) накопление восстановителей начинается с первой минуты обработки.

Таким образом, нами показано, что в результате обработки неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления в растворе генерируются окислительные и восстановительные частицы, которые при определенных условиях либо восстанавливают марганец, либо окисляют его. В дальнейшем из этих частиц образуется высокорреакционный пероксид водорода.

Библиографические ссылки

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Подан Л.С. Химия высоких энергий. - М: Химия, 1988.-368с.
2. Brisse J.L, Dubreuil N., Lelievre J. I. J. Phys. Fr. - 1995, No5. - С.447-457.
3. Котельников Д.И. Сюрпризы плазмы. Киев: Техника, 1990. – 15 с.
4. И. Кальтгоф. Объемный анализ - Госхимиздат, 1952. - Т.2. – С.308.
5. Г. Реми. Курс неорганической химии. - М: Мир, 1974. - Т.2. - С.217

Поступила в редколлегию 8.06. 1998 г.