

- С. 3—15. [3]. Количественная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  лигнина / Л. В. Каницкая, Н. П. Дейнеко, Д. Ф. Кушнарв и др. // Химия древесины.— 1989.— № 6.— С. 17—24. [4]. Количественная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  лигнинов ели (*Picea obovata*), ольхи (*Populus tremula*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) / Л. В. Каницкая, И. Д. Калихман, С. А. Медведева и др. // Химия древесины.— 1992.— № 4—5.— С. 73—80. [5]. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена, К. К. Людвиг; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 629 с. [6]. Определение содержания фрагментов С, СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> методом спинного эха / В. М. Полонов, Г. А. Калабин, Д. Ф. Кушнарв, В. П. Лытшиев // Химия твердого топлива.— 1984.— № 4.— С. 5—15. [7]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Акимов и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 411 с. [8]. Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  как метод идентификации гидроксилсодержащих фрагментов лигнина / Л. В. Каницкая, С. А. Медведева, С. З. Иванова и др. // Химия древесины.— 1987.— № 6.— С. 3—10. [9]. Чудаков М. И. Хромофоры компонентов древесины // Химия древесины.— 1978.— № 2.— С. 3—16. [10]. Valley C. W., Denice C. W. Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-ground wood lignin and spruce groundwood // TAPPI.— 1969.— Vol. 52, N 3.— P. 491—492. [11]. Hoffer N.-S., Glasser W. On possible chromophoric structures in wood and pulps. A survey of the present state of knowledge // Polym. Plast. Technol. Eng.— 1979.— Vol. 12, N 2.— P. 159—179. [12]. Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S. Carbon-13 spectroscopy.— N. Y., Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley Song Shicheste, 1988.— 776 p. [13]. Kringslad K. P., Morck R. NMR spectra of Kraft lignin // Holzforschung.— 1983.— Bd. 37, N. 5.— S. 237—244. [14]. Yiyama K., Nagamoto K. Effects of chromophoric groups on the color of various lignins // TAPPI.— 1978.— Vol. 27, N 11.— P. 530—535.

Поступила 30 июня 1993 г.

УДК 546.655.3/4

## ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ СУЛЬФАТОВ ЦЕРИЯ (III, IV) В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

О. С. БРОВКО, К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. М. АЙЗЕНШТАДТ,  
К. А. БУРКОВ

Архангельский лесотехнический институт

Способность солей церия активно вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с различными соединениями, которые подвергаются окислению более «мягкими» системами, открывает возможности для использования редокс-системы церий (IV), церий (III) с целью определить компонентный состав технологических растворов предприятия химической переработки древесины. Поэтому понятен интерес, проявляемый в последнее время различными исследователями [3, 6] к решению подобных аналитических задач. Однако в этих работах не учитывается состав сернокислых растворов церия, что определяет характер взаимодействия в системе. Решение каждой конкретной задачи требует создания оптимальных условий, что невозможно без изучения состояния и устойчивости солей церия (III, IV) в растворе.

Согласно [2, 7], растворы солей церия (IV) являются достаточно устойчивыми соединениями, причем реакция разложения воды ускоряется под воздействием катализаторов либо УФ-облучения. Этот процесс в заметной степени протекает лишь в растворах церия (IV) в азотной и хлорной кислотах, тогда как титр его сернокислых растворов не меняется даже после продолжительного кипячения. Этот факт может быть объяснен усиленным ацидокомплексобразованием в сернокислых растворах церия (IV). Однако, как установлено нашими исследованиями [3], наряду с этим процессом, даже в достаточно кислом растворе солей

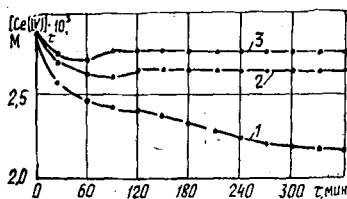
церия (IV) активно протекают процессы гидролиза, способные приводить к образованию гидроксосолей. Конкурирование этих двух процессов и определяет картину ион-молекулярных равновесий в сернокислом растворе солей церия (IV). Кроме того, не исключена возможность протекания процесса самопроизвольного перехода окисленной формы окислительно-восстановительной системы (ОВС) в восстановленную, что имеет место, например, для ОВС феррицианид-ферроцианид калия в щелочной среде [8].

Для проведения экспериментов по изучению устойчивости и состава сернокислых растворов солей церия использовали УФ- и КР-спектроскопию, потенциометрию и вискозиметрию. В качестве реагентов применяли серную кислоту марки «х. ч.», тетрагидрат сульфата церия (IV) марки «ч. д. а.» и сульфат церия (III) марки «ч. д. а.». Концентрацию ионов церия (IV) определяли титрометрически с солью Мора, церия (III) — перманганатом калия. В ходе работы также использовали сульфаты натрия, калия и аммония марки «о. с. ч.», хлорную кислоту и гидроксид натрия марки «х. ч.».

Изменение оптической плотности сернокислых растворов церия (III, IV) фиксировали с помощью спектрофотометра «Specord-M40», изменение ЭДС — иономера И-120. Исследуемый раствор солей церия помещали в стеклянную термостатируемую ячейку, изолированную от доступа света и воздуха, снабженную измерительным (платиновым) и вспомогательным (хлорсеребряным) электродами. Из ячейки раствор перистальтическим насосом подавали в проточную кювету спектрофотометра.

Проведенные исследования позволили установить, что оптическая плотность в области 200... 500 нм и ЭДС сернокислых растворов солей церия (III) не изменяются в течение 20 ч, тогда как для сернокислых растворов церия (IV) они уменьшаются. Этот факт свидетельствует о стабильности растворов церия (III) и об интенсивном протекании в растворах церия (IV) процессов гидролиза, комплексобразования и диспропорционирования. С целью оценить вклад каждого из возможных процессов в общую картину самопревращений и зависимость их как от концентрации растворителя, так и от исходной концентрации окислителя, проведен эксперимент с варьированием этих параметров. Установлено, что с уменьшением концентрации серной кислоты (1,00; 0,68; 0,28 М) в растворе интенсивнее протекают процессы, приводящие к снижению концентрации окислителя. (Концентрацию определяли по изменению оптической плотности раствора при характеристической полосе поглощения церия (IV) 320 нм.) При этом концентрация церия (IV) в первых двух растворах через 1 ч после приготовления стабилизируется, тогда как процессы, идущие в растворе церия (IV) в 0,28 М серной кислоте полностью не завершаются в течение всего эксперимента (рис. 1). Незначительное уменьшение концентрации церия (IV) в 0,68 и 1,00 М серной кислоте (4 и 1 % соответственно) может быть объяснено переходом  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  до установления равновесия в растворе. Это предположение подтверждается тем, что добавление равновесного

Рис. 1. Изменение во времени ( $\tau$ ) молярной концентрации церия (IV) в растворах серной кислоты различной концентрации: 1 — 0,28; 2 — 0,68; 3 — 1,00 М



количества церия (III) в исходный раствор приводит к стабилизации системы по контролируемому параметру. Повышение исходной концентрации окислителя, как и увеличение концентрации серной кислоты, также способствует стабилизации процессов, протекающих в растворе (рис. 2).

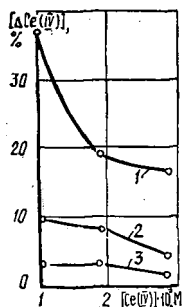


Рис. 2. Относительное изменение молярной концентрации церия (IV) в зависимости от исходной концентрации окислителя в растворах серной кислоты различной концентрации: 1 — 0,28; 2 — 0,68; 3 — 1,00 М

Таким образом, для повышения устойчивости сернокислых растворов церия (IV) следует использовать в качестве растворителя серную кислоту, имеющую концентрацию больше 0,3 М, и готовить растворы церия (IV) с концентрацией, превышающей  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М.

Помимо рассмотренных процессов диспропорционирования, в сернокислом растворе церия (IV) активно протекает комплексобразование. Согласно [4, 9, 10], церий (IV) способен образовывать с сульфат-ионом комплексы следующего вида:  $\text{CeSO}_4^{2+}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ . Приведенные данные о величинах констант нестойкости и областям существования комплексных соединений противоречивы. Сложность состава сернокислых растворов церия (IV), содержащих ацидо- и гидроксокомплексы, подтверждается наличием нескольких минимумов в спектре второй производной (рис. 3). Этот факт может свидетельствовать о существовании нескольких форм церия (IV), поглощающих в области характеристической полосы при длине волны  $\lambda = 320$  нм.

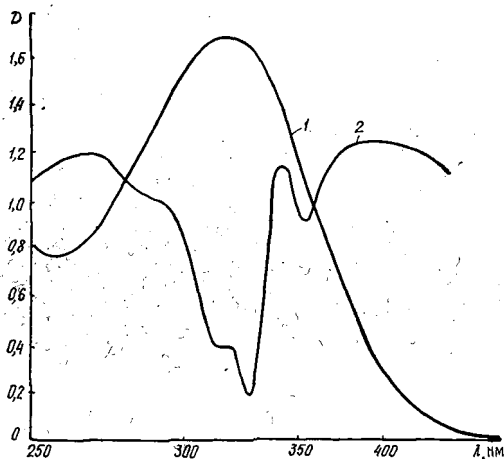


Рис. 3. Спектр  $2,8 \cdot 10^{-3}$  М раствора церия (IV) в 1 М серной кислоте (1) и его вторая производная (2)

Для описания картины межчастичных взаимодействий в тройном растворе  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{H}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  использовали метод вискозиметрии. Динамическую вязкость  $\eta$  растворов измеряли методом избыточного внешнего давления [1], в основе которого лежит закон Пуазейля для вязкого течения:

$$\eta = kP\tau,$$

где  $k$  — константа, определяемая характеристиками вискозиметра;  
 $P$  — прилагаемое давление;  
 $\tau$  — время истечения жидкости.

На основании экспериментальных данных строили реологические кривые  $F = f(1/\tau)$  для исследуемых растворов и воды, а относительную динамическую вязкость растворов  $\eta_{отн}$  рассчитывали по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_p}{\eta_{H_2O}} = \frac{\text{tg } \alpha_p}{\text{tg } \alpha_{H_2O}}.$$

Здесь  $\alpha$  — угол наклона реологической прямой.

Избыточную вязкость определяли по следующей зависимости:

$$\Delta\eta^e = \eta_{т.р} - \eta_{H_2SO_4},$$

где  $\eta_{т.р}$  — вязкость тройного раствора;  
 $\eta_{H_2SO_4}$  — вязкость бинарного раствора серной кислоты такой же концентрации.

С целью изучить влияние концентрации ионов церия (IV),  $SO_4^{2-}$  и кислотности среды на процессы, протекающие в изучаемой системе, были определены величины относительной динамической вязкости растворов, имеющих следующие концентрации компонентов:  $[H_2SO_4] = 0,5$  М,  $[Ce(SO_4)_2] = 1,100 \dots 0,625$  М;  $[H_2SO_4] = 0,5 \dots 5,0$  М,  $[Ce(SO_4)_2] = 0,2$  М при 25 и 50 °С. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 4 и в табл. 1.

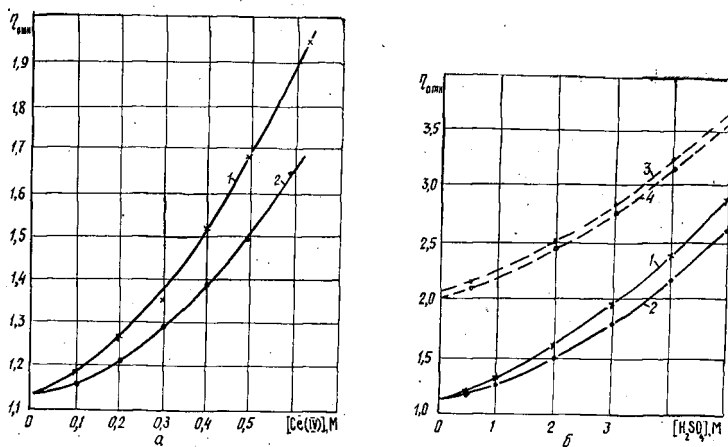


Рис. 4. Зависимость относительной динамической вязкости от концентрации Ce (IV) (а) и серной кислоты (б) для растворов церия (IV) (1, 2) и серной кислоты (3, 4) при различной температуре: 1, 3 — 25; 2, 4 — 50 °С

Анализ температурной зависимости вязкости тройных растворов позволяет качественно оценить влияние температуры на протекающие процессы. Увеличение температуры в 2 раза приводит к уменьшению вязкости тройного раствора примерно на 10 % (рис. 4), тогда как в аналогичных системах без комплексообразования вязкость уменьшается не более чем на 3...5 %. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры происходит усиление процессов, деструктурирующих раствор, т. е.

Таблица 1

Изменение вязкости сернокислых растворов церия (IV)  
в зависимости от концентрации кислоты

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], моль/л	[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], моль/л	$\eta_{\text{отн}}$	$\Delta\eta^e$
0,50	0,100	1,216/1,156	—
0,50	0,200	1,284/1,207	+0,15/+0,07
0,75	0,200	1,336/1,281	+0,15/+0,04
1,00	0,200	1,338/1,352	+0,15/+0,13
2,00	0,200	1,604/1,513	+0,10/+0,07
3,00	0,200	1,984/1,616	+0,13/+0,04
4,00	0,200	2,406/2,195	+0,17/+0,02
5,00	0,200	2,953/2,642	+0,29/—0,03
0,50	0,300	1,345/1,291	—
0,50	0,400	1,536/1,401	—
0,50	0,500	1,660/1,506	—
0,50	0,625	1,917/1,730	—

Примечание. В числителе приведены данные для температуры 25 °С, в знаменателе — 50 °С.

интенсификация ацидокомплексобразования, и уменьшение избыточной вязкости. Анализ изменения избыточной вязкости при варьировании концентрации серной кислоты показал, что при добавлении серной кислоты в тройном растворе будут одновременно наблюдаться подавление гидролиза иона  $\text{Ce}^{4+}$  и усиление ацидокомплексобразования. Первый процесс приводит к исчезновению крупных слабогидратированных гидроксокомплексов, а второй — к образованию ацидокомплексов, сопровождающемуся освобождением воды из гидратной сферы сильногидратированных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Преобладание положительных значений избыточной вязкости указывает на доминирование в изученных растворах вклада первого из указанных процессов. (Лишь при температуре 50 °С в исследуемой области концентраций при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 4,5 \text{ M}$  начинает преобладать вклад усиления комплексобразования.) Немонотонный харак-

Таблица 2

Отнесение полос в КР-спектрах  
сернокислого раствора церия (IV)

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Отнесение	Частица
375	$\nu_{\text{Me-O}}$	$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$
415 ... 420	$\delta_{\text{OSO}}$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$
420 ... 430	$\delta_{\text{OSO}}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$
520, 650	$\nu_{\text{Me-O}}$ , $\delta_{\text{OSO}}$	Бидент. коор. $\text{SO}_4^{2-}$
590	$\delta_{\text{OSO}}$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$
890	$\nu_{\text{S-O}}$	$\text{HSO}_4^-$
980	$\nu_{\text{S-O}}^s$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$
1050	$\nu_{\text{S-O}}$	$\text{HSO}_4^-$
1165	$\nu_{\text{S-O}}^{as}$	$\text{HSO}_4^-$
1165	$\nu_{\text{S-O}}^s$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$
1180	$\nu_{\text{SO}}^{as}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$
1200 ... 1210	$\nu_{\text{SO}}^{as}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$

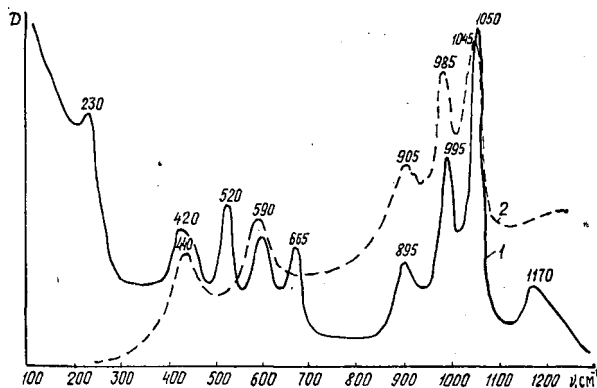


Рис. 5. Спектры КР систем  $0,1 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2 + 3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (1) и  $0,1 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (2)

тер концентрационной зависимости избыточной вязкости связан, по-видимому, с перераспределением форм комплексов в растворе.

Эти выводы подтверждаются характером изменения КР-спектров солей церия (III, IV) в зависимости от концентрации церия и растворителя. КР-спектры растворов сульфатов церия (III, IV), серной и хлорной кислот, сульфата и бисульфата калия в воде и  $\text{D}_2\text{O}$  измерены на спектрофотометре ДФС-52 с аргоновым лазером ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) при комнатной температуре. КР-спектры сульфатов церия (III, IV) приведены на рис. 5. Отнесение наблюдаемых в спектрах полос к тем или иным колебаниям выполнено на основании литературных данных [5] и наших исследований зависимости относительной интенсивности полос от концентрации добавляемой серной кислоты, измеренных значений изотопного сдвига  $\nu_n/\nu_D$  и степени деполяризации  $\rho$  (табл. 2).

Установлено, что КР-спектры растворов сульфата церия (III) не имеют новых полос по сравнению с серной кислотой и сульфатами, что может служить свидетельством отсутствия процессов комплексобразования в данной системе.

В целях использования интенсивности полос при интерпретации данных, КР-спектры сернокислого церия (IV) были нормированы. Рассчитаны величины относительных интенсивностей. За 20 условных единиц принята интенсивность полосы деформационного колебания иона

Таблица 3

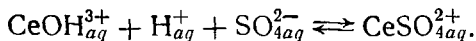
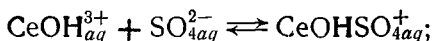
Изменение относительной интенсивности полос КР-спектров в сернокислом растворе церия (III) и (IV) в зависимости от состава раствора

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Интенсивность полос раствора $0,1 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3 : 0,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	Относительная интенсивность полос в растворе, имеющем состав $X \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2 : Y \text{ M H}_2\text{SO}_4$						
		0,0 : 1,0	0,2 : 0,5	0,2 : 1,0	0,2 : 2,0	0,2 : 3,0	0,2 : 4,0	0,2 : 5,0
415	20*	20*	20	20	20	20	20	20
520	—	—	113	89	68	44	35	28
590	22	23	26	23	25	23	23	25
665	—	—	85	67	52	33	28	23
900	11	20	15	23	22	23	24	23
980	70	50	51	63	58	57	58	56
1050	60	86	79	121	102	98	101	93
1165	—	—	54	57	36	31	26	22

\* В этих растворах аналогичные колебания имеют частоту  $430 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{SO}_4^{2-} - \delta_{\text{OSO}}$  (табл. 3), максимум которой в церий (IV)-содержащих растворах находится при  $415 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2). Как видно из табл. 3 и рис. 5, КР-спектры церий (IV)-содержащих систем имеют полосы собственных колебаний сульфат- и бисульфат-ионов, как координированных, так и свободных ( $415, 590, 900, 980$  и  $1050 \text{ см}^{-1}$ ). Эта группа полос имеет практически постоянные относительные интенсивности, тогда как для другой группы полос ( $520, 650, 1165 \text{ см}^{-1}$ ), существующих только в системе  $\text{Ce}^{4+}, \text{H}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , интенсивность уменьшается при повышении концентрации серной кислоты. Полосы в области до  $400 \text{ см}^{-1}$  относят к полносимметричному колебанию аква-иона церия (IV). Определяя изотопный сдвиг и степень деполяризации для этой полосы и сравнивая с подобными показателями для перхлоратной системы, устанавливаем, что аква-комплексы церия (IV) в сульфатной и перхлоратной системах имеют различную природу. Следует предположить, что в сульфатных системах внутренняя координационная сфера иона церия содержит сульфат- или гидроксил-ионы. Наличие сильных полос при  $520$  и  $650 \text{ см}^{-1}$ , деполяризованных с  $\nu_n/\nu_D = 1$ , позволяет предположить существование в сульфатном растворе гидросульфатного комплекса церия (IV) с бидентантной координацией сульфат-иона.

Следовательно, в системе  $\text{Ce}^{4+}, \text{H}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  возможно существование различных равновесий с участием гидроксо-, кислородо- и смешанных гидросульфатных комплексов, в которых ион  $\text{SO}_4^{2-}$  координирован бидентантно:



Полученные экспериментальные данные позволили, оценив устойчивость и состав сернокислых растворов солей церия, подобрать оптимальные условия приготовления равновесной системы, а также установить, что состав сернокислых растворов церия (IV) зависит от концентрации растворителя, а ион-молекулярная картина равновесий в системе определяется вышеприведенной схемой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Барр Г. Вискозиметрия.—Л.: Изд-во АН СССР, 1938.—238 с. [2]. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии.—М.: Химия, 1968.—318 с. [3]. Боголицын К. Г., Бровко О. С. Оценка устойчивости водных растворов солей церия, используемых для характеристики редокс-свойств компонентов технологических растворов ЦБП // Лесн. журн.—1987.—№ 2.—С. 80—82.—(Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Бондарева Т. Н., Барковский В. Ф., Великанова Т. Ф. Комплексные соединения церия (IV) с сульфат-ионами // Журн. неорг. химии.—1965.—Т. 10, вып. 1.—С. 127—131. [5]. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.—М.: Химия, 1991.—536 с. [6]. Потенциометрический анализ с использованием растворов сульфатов церия / Г. В. Дугин, А. М. Писаревский, И. П. Полозова, М. М. Шульц // Журн. прикладной химии.—1986.—Т. 79, № 1.—С. 22—27. [7]. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1.—М.: Мир, 1979.—480 с. [8]. Устойчивость циано-комплексов железа (II) и (III) в водных растворах / К. Г. Боголицын, А. М. Айзенштадт, Г. М. Полторацкий, В. Г. Крунчак // Журн. прикладной химии.—1987.—№ 9.—С. 1965—1969. [9]. Bhanjali G. R., Mathur D. L., Rao S. P. Oxidimetric determination of sugar with vanadium (V) and cerium (IV) // Indian J. Chem.—1967.—Vol. 5, n. 9.—P. 454—455. [10]. Hardwick T. J., Robertson E. Association of ceric ions with sulphate (a spectral study) // Can. J. Chem.—1951.—Vol. 29.—P. 828—837.