

Науч.- техн. реф. сб. / ВНИПИЭлеспром. - 1974. - № 7. - С. 7-8. [8]. Федоров В.А. и др. Хроматографический анализ в химии древесины. - Рига: Зинатне, 1975. - С. 243-248. [9]. Graham R.E., Bergougnou M.A., Overend R.P. Fast pyrolysis of biomass // J. Anal. and Appl. Pyroi. - 1984. - Vol. 6. - P. 95-135. [10]. Rodriguez R., Magne P., Deglise X. Sugar cane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development // J. Anal. and Appl. Pyrol. - 1987. Vol.12, N 3. - P. 301-308. [11]. Scott D.S., Piskorz J., Bergougnou M.A. The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood // Ind. and Eng. Chem. Res. - 1988. - Vol. 27, N 1. - P. 8-15. [12]. Sivell A., Beeckman J., Webster A. Uitrarapid pyrolysis of biomass using an efectrical discharge // J. Anal. and Appl. Pyrol. - 1984. - Vol. 7, N 1-2. - P. 185-191.

Поступила 5 ноября 1999 г.

УДК 543.257

А.М. АЙЗЕНШТАДТ, К.Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет



Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 80 печатных трудов в области теории растворов.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, член-корреспондент РИА и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРА В КОСВЕННОЙ ОКСРЕДМЕТРИИ

Спектрофотометрическим методом исследована устойчивость сернокислых растворов сульфатов железа (II, III). Изучено влияние ионной силы, соотношения концентраций Ox- и Red-форм на окислительный потенциал системы.

The stability of ferrum sulphate (II, III) solutions has been investigated by spectrophotometric method. The effect of the ionic strength, ratio of ox- and red- form concentration on the system's oxidation potential has been studied.

В настоящее время получили широкое применение в практике окредметрии окислительно-восстановительные системы (ОВС) на основе цианокомплексов железа (II, III) и сульфатов церия (III, IV) [2]. Однако эффективность использования той или иной системы для изучения окислительно-восстановительных реакций, лежащих в основе технологических процессов (например делигнификации древесины) и окислительных превращений компонентов природных или сточных вод, определяется в основном стандартным окислительно-восстановительным потенциалом ОВС и окислительно-восстановительным потенциалом объекта окисления.

При исследовании технологических сред предприятий химической переработки древесины, где потенциалопределяющими компонентами являются лигнин и его производные, установлено, что способность к окислению лимитируется величиной потенциала ионизации (ПИ) фрагментов их макромолекул [3]. Определение ПИ родственных лигнину соединений, выполненное авторами [3], показало, что снижение данного параметра повышает способность лигнинных фрагментов окисляться. Следовательно окислительно-восстановительные свойства лигнина как природного редокс-полимера функционально связаны с величиной ПИ. Авторами [1] установлена функциональная связь между ПИ и эффективным окислительно-восстановительным потенциалом E^*_0 модельных соединений структурного звена лигнина, которая выражается уравнением

$$E^*_0 = 501,6\text{ПИ} - 3407.$$

При этом E^*_0 рассчитывали по характеристикам неорганического медиатора.

В выполненных за последнее время многочисленных исследованиях по применению различных веществ в качестве катализаторов процесса делигнификации древесины основное внимание уделялось тем, которые обладают окислительно-восстановительными свойствами [4 – 9, 12 – 18]. Авторы [17, 18] предлагают для этой цели антрахинон как наиболее эффективный катализатор делигнификации, окислительно-восстановительный потенциал которого равен 0,154 В. В работе [12] отмечается, что эффективными катализаторами делигнификации являются органические соединения, у которых окислительно-восстановительный потенциал находится в пределах 0,10 ... 0,25 В.

Однако исследования [4–6, 13–15] показали возможность использования неорганических ОВС на основе металлов переменной валентности в качестве каталитических добавок при проведении управляемых редокс-превращений различных органических природных и синтетических полимеров.

Окислительно-восстановительные реакции, катализируемые ионами переходных металлов, характеризуются большой склонностью к образованию комплексных соединений, способных изменять степень окисления в растворе [7, 16]. Давно установлено катализирующее действие соединений переходных металлов в радикальных реакциях окисления [8]. Добавки солей металлов переменной валентности (марганца, железа, кобальта, меди), катализирующих реакции окисления, широко применяют в лабораторных исследованиях и технологических процессах. Для многих случаев было показано, что роль добавленных солей сводится к ускорению образования радикалов.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что активность лигнина (или его компонентов) в реакциях редокс-взаимодействия определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала как его макромолекулы, так и окислителя, а в случае использования при этом оксредметрического подхода – потенциала медиатора.

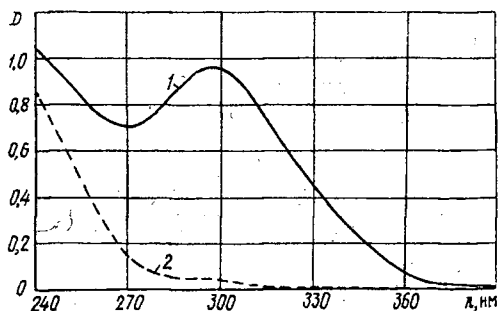
Одной из новых и, на наш взгляд, перспективных в плане каталитического ускорения процесса делигнификации и одновременного применения в качестве медиатора при разработке оксредметрического способа индикации оксред-превращений в реакционной среде является ОВС на основе сульфатов железа (II, III). Обладая термодинамической обратимостью и сравнительно высоким значением окислительного потенциала (0,771 В) [11], она доступна и проста в использовании.

Одно из основных требований, предъявляемых к ОВС, – устойчивость составляющих ее компонентов. Считается установленным фактом образование в водных растворах сульфата железа (III) моноядерного гексааквокомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который постепенно превращается в полиядерный гидроксокомплекс (ПЯГК) [10, 19], причем нестабильность состава растворов Fe^{3+} определяется кинетикой этого перехода. При этом скорость образования ПЯГК зависит от концентрации кислоты, используемой в качестве растворителя, поэтому одна из задач данного исследования – определить граничную концентрацию H_2SO_4 , при которой процесс образования ПЯГК можно считать остановленным.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка включала термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,2)$ °С стеклянную ячейку со встроенным платиновым (ЭПВ-1) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами, подключенными к номеру И-130. Измерение оптической плотности (процента пропускания) раствора, поступающего из реакционной ячейки в проточную кварцевую кювету толщиной 0,5 см с помощью перистальтического насоса, проводили на спектрофотометре Specord M-40. Концентрация сульфата железа (III) в ячейке составляла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для удаления кислорода из раствора в ячейку через систему очистки подавали аргон при постоянном перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки. Перед растворением навески соли сульфата железа (III) осуществляли продувку растворителя аргоном в

Рис. 1. Спектры поглощения сернокислых (концентрация кислоты 0,5 М) растворов сульфата железа: 1 – железо (III) концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – железо (II) концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (λ – длина волны)



течение 20 мин. Через 10 минут после внесения навески соли подачу инертного газа в раствор прекращали, и далее, в течение всего эксперимента, аргон подавали в реакционную ячейку над раствором. Оптическую плотность по характеристической полосе исследуемых растворов с различной (0,0 ... 0,1 моль/л) концентрацией серной кислоты $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ записывали на протяжении пяти часов.

Стабильность состава растворов сульфата железа (III) может быть подтверждена постоянством значений коэффициента молярного поглощения ϵ этих растворов при различной концентрации растворителя. На рис. 1 приведен общий вид спектров растворов сульфата железа (II, III), которые указывают на наличие характеристической полосы при 303 нм, причем, как показали эксперименты по определению ϵ , оптическая плотность при данной длине волны подчиняется закону Бугера–Ламберта–Беера. Рассчитанные по экспериментальным данным значения ϵ для 0,001 М растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при различной концентрации серной кислоты приведены в таблице.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, моль/л	ϵ , л/(моль · см)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, моль/л	ϵ , л/(моль · см)
0,000	3122 ± 52	0,010	2949 ± 28
0,001	2784 ± 15	0,020	2935 ± 17
0,002	2804 ± 24	0,050	2918 ± 16
0,005	2813 ± 19	0,100	2960 ± 47

На рис. 2 представлена зависимость $\epsilon = f([\text{H}_2\text{SO}_4])$. Аппроксимация линейных участков этой кривой уравнениями прямой линии показала, что общим решением для них является точка, соответствующая концентрации кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Аналитические уравнения данной зависимости для диапазонов концентраций серной кислоты имеют следующий вид:

при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (0,1 \dots 1,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$\epsilon = 17796[\text{H}_2\text{SO}_4] + 2757,4 \text{ (коэффициент корреляции } 0,91);$$

при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (1,0 \dots 10,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$\epsilon = 163[\text{H}_2\text{SO}_4] + 2933,2 \text{ (коэффициент корреляции } 0,73).$$

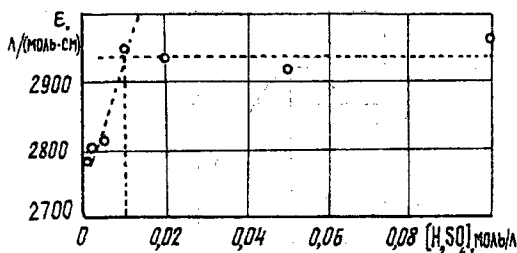


Рис. 2. Зависимость коэффициента молярного поглощения сернокислых растворов сульфата железа (III) от концентрации серной кислоты [H₂SO₄]

Полученные коэффициенты молярного поглощения растворов сульфата железа (III) при различной концентрации серной кислоты позволили рассчитать по спектральным данным изменение концентрации Fe₂(SO₄)₃ во времени. На рис. 3 представлено изменение относительной концентрации сульфата железа (III) через 30 мин (C₃₀ – концентрация при полном растворении навески Fe₂(SO₄)₃ с принудительным перемешиванием в течение 30 мин; C₀ – концентрация Fe₂(SO₄)₃, задаваемая навеской) после начала эксперимента ((C₀ – C₃₀)/C₀ – функция от концентрации серной кислоты, используемой в качестве растворителя).

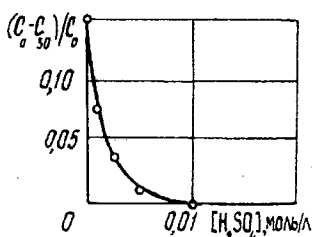


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации сернокислых растворов сульфата железа (III) от концентрации серной кислоты

Таким образом, растворы сульфата железа (III) в серной кислоте концентрацией не ниже $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л можно считать стабильными по составу.

Спектры раствора сульфата железа (II), записанные на спектрофотометре СФ-26 в воде и серной кислоте (концентрация кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), приведены на рис. 4. Полученные данные показывают, что сернокислые растворы FeSO₄ практически стабильны. Уменьшение поглощения водных растворов сульфата железа (II) связано, по всей видимости, с протеканием процесса гидролиза соли. Подтверждением данного факта является образование желтого кристаллического осадка основной соли.

Таким образом, проведенный эксперимент показал, что для создания устойчивой ОВС на основе сульфатов железа (II, III) концентрация серной кислоты, используемой в качестве растворителя, должна быть не ниже $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

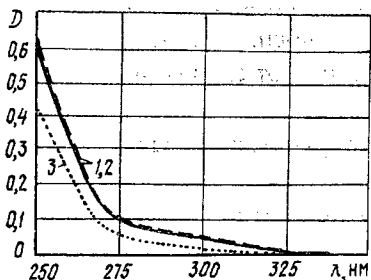
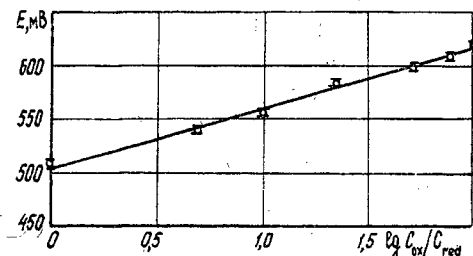


Рис. 4. Спектры поглощения растворов сульфата железа (II) концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1, 3 – в воде сразу после растворения навески соли и через 72 ч соответственно; 2 – в 0,01 М серной кислоте сразу после растворения навески соли и через 72 ч

Рис. 5. Зависимость потенциала E для ОВС на основе сульфатов железа (II, III) от $\lg(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$ ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ox}} + C_{\text{Red}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)



Другим критерием оценки эффективности использования ОВС в качестве медиатора для метода косвенной оксидометрии является подчиненность ее окислительного потенциала уравнению Нернста. Нами установлена зависимость $E = f(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$ для исследуемой системы. Эксперименты проводили на вышеописанной установке (без записи спектров) при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и температуре $t = (25,0 \pm 0,2)$ °С. Условие $C_{\text{Ox}} + C_{\text{Red}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л выдержано во всех экспериментах; диапазон соотношения концентраций Ох- и Red-форм составил от 100:1 до 1:1; точность измерения потенциала ± 2 мВ.

На рис. 5 приведена зависимость $E = f(\lg C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$, полученная на основании экспериментальных данных. Аналитическое выражение для нее имеет следующий вид:

$$E = 57,7 \lg(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}) + 502.$$

Здесь коэффициент корреляции равен 0,99. Значение углового коэффициента этого уравнения близко к теоретическому для данных условий эксперимента, что может свидетельствовать о существовании в исследуемой ОВС равновесия типа $\text{Ox} + e \leftrightarrow \text{Red}$. На рис. 6 представлена зависимость потенциала окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ от \sqrt{I} (I – ионная сила раствора). Ионную силу задавали путем добавки в раствор ОВС соответствующей навески сульфата натрия. Для исследований использовали ОВС с соотношением концентраций Ох- и Red- форм 1:1 ($C_{\text{Ox}} + C_{\text{Red}} = 2 \cdot 10^{-3}$), приготовленную на серной кислоте концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; температура эксперимента $(25,0 \pm 0,2)$ °С. Методом наименьших квадратов для данной зависимости получено аналитическое выражение: $E = -53,7 \sqrt{I} + 545$ (коэффициент корреляции 0,94).

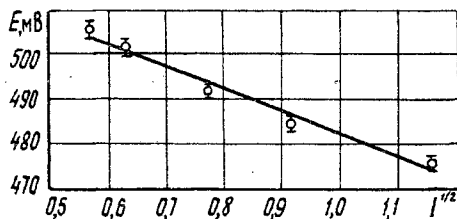


Рис. 6. Зависимость E для ОВС на основе сульфатов железа (II, III) от ионной силы раствора I ($C_{\text{Ox}} + C_{\text{Red}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}} = 1:1$)

Вывод

Окислительно-восстановительная система на основе сульфатов железа (II, III), приготовленная на H_2SO_4 концентрацией не ниже $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

подчиняется уравнению Нернста в диапазоне соотношения концентраций Ох- и Red-форм ОВС от 1 : 1 до 100 : 1 и может быть использована в качестве медиатора в методе косвенной оксредметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина // Лесн. журн. - 1998. - № 2-3. - С. 83-89. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Теория и практика применения оксредметрии в химии древесины // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 59-70. [3]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 68-71. [4]. Допкина Е.И. Ванадиевые катализаторы для окисления диоксида серы // ЖПХ. - 1996. - № 6. - С. 942-945. [5]. Каталитическое окисление древесины и ее компонентов в условиях окислительных способов делигнификации. I. Влияние феррицианида калия на скорость окисления древесины и ее компонентов/ Э.И. Чупка, С.Ж. Трофимова, С.В. Егорова, И.М. Лужанская // Химия древесины. - 1991. - № 5. - С. 19-25. [6]. Каталитический термолиз древесины осины в присутствии серной кислоты и сульфатов железа, кобальта и алюминия при повышенном давлении / А.А. Ефремов, Т.А. Слащигин, Е.Д. Корниец, Б.Н. Кузнецов // Химия древесины. - 1990. - № 5. - С. 57-60. [7]. Корнеева Г.А., Ежова Н.Н., Сливинский Е.В. Карбонилирование ацетальдегида в присутствии соединений переходных металлов // Изв. РАН (серия химическая). - 1995. - № 3. - С. 570-571. [8]. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В 2 т. - М.: Химия, 1990. - Т. 1. - 480 с. [9]. Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины / Р.Н. Ковалевская, Ю.А. Бойко, М.А. Иванов, В.М. Крюков // Химия древесины. - 1981. - № 2. - С. 7-19. [10]. Пыхтев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н. Двойные синхронные *d-d* переходы в полиядерных гидросокомплексах железа (III) // ЖНХ. - 1990. - Т. 35, вып. 7. - С. 1734 - 1736. [11]. Рябов В.Д., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. - Л.: Химия, 1977. - 389 с. [12]. Чудаков М.И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины. - 1981. - № 6. - С. 3-18. [13]. Чупка Э.И., Лужанская И.М. Изменение концентрации анион-радикалов при ингибированном окислении лигнина // Химия древесины. - 1990. - № 4. - С. 51-56. [14]. Чупка Э.И., Трофимова С.Ж., Сергеев А.Д. Эффективность кислотного-основного катализа при окислении древесины в водно-органических средах. 2. Каталитическое и ферментативное окисление древесины и ее компонентов // Лесн. журн. - 1995. - № 4-5. - С.85-93. - (Изв. высш. учеб. заведений). [15]. Dimmel D.R. Electron transfer in pulping systems // J. Wood Chem. and Technol. - 1985. - Vol. 5, N 1. - P.1-14. [16]. Fellrton T.T., Ahern S.P. Salcomines a catalyst for oxygen delignification // TAPPI. - 1978. - Vol. 61, N 12. - P. 37-39. [17]. Holton H., Chapman F.L. Kraft pulping with anthraquinone // TAPPI. - 1977. - Vol. 60, N 11. - P.121-125. [18]. Holton H. Soda additive softwood pulping: major new process // Pulp and Paper. Mag. Canada. - 1977. - Vol. 78, N 10. - P. 19-24. [19]. Wendt H., Strehlow H. Schnell Ionenreaktionen in Losungen. II. Die Bildung einiger einfacher Komplexe des Eisen-III-ions // Z. Elektrochem. - 1962. - 66, N 3. - S. 228-234.

Поступила 8 января 1999 г.