

УДК 547.992.3

Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошутина

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.



ИЗМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ПУТЕМ НИТРОЗИРОВАНИЯ

Изучена способность нитрозопроизводных лигносульфоновых кислот к комплексообразованию с катионами биогенных металлов.

лигносульфонаты, нитрозирование, биогенные металлы, комплексообразование.

Технические лигносульфонаты характеризуются широким диапазоном свойств: диспергирующих, клеящих, дубильных, комплексообразующих. По нашему мнению, наибольший интерес представляет способность их к образованию комплексов с катионами различных металлов. Это свойство лигносульфонатов можно использовать для получения органо-минеральных удобрений. Модификация лигносульфонатов в значительной степени усиливает эти свойства, тем самым улучшается и качество удобрений. Одним из перспективных методов модифицирования лигносульфонатов может стать реакция нитрозирования, широко используемая в органической химии [1, 4–7, 9]. В целлюлозно-бумажной промышленности нитрозирование применяют для количественного определения лигносульфоновых кислот (ЛСК) в щелоках и сточных водах [2, 3].

Цель настоящей работы состоит в определении возможности использования реакции нитрозирования лигносульфонатов для повышения их способности к комплексообразованию с катионами различных металлов.

В ходе эксперимента используют следующие реактивы: раствор лигносульфонатов готовили из лигносульфонатов Котласского ЦБК – концентрация 50 г/л; нитрит натрия (марка «ч.») – 50 г/л; раствор уксусной кислоты («ч.») – 10 %; водный раствор аммиака («ч. д. а.») получен из концентрированного разбавлением – 1:4; раствор гидроксида натрия («ч. д. а.») – 1М; растворы солей биогенных металлов ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $MnCl_2 \cdot H_2O$) в 1 %-й серной

кислоте – концентрация 1 мг катиона металла/мл, кроме $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 2 мг Cu^{2+} /мл.

Нитрозирование проводили азотистой кислотой, которая генерируется при подкислении реакционной среды, содержащей нитрит натрия. Для этого в мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой вносили 10 мл исходного раствора лигносульфонатов, приливали расчетные объемы растворов нитрита натрия и уксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали заданное время, затем объем доводили до метки дистиллированной водой.

Нитрозирование лигносульфонатов контролировали, фотометрируя щелочные растворы, которые имели ярко-желтую окраску. Нарастание оптической плотности при 440 нм свидетельствовало об увеличении степени нитрозирования лигносульфонатов. Для анализа отбирали 1 мл реакционной смеси и переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли 4 мл раствора аммиака, объем доводили до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре марки КФК-2МП в кюветках длиной 10 мм относительно дистиллированной воды.

Контроль за процессом комплексообразования осуществляли визуально по наличию (или отсутствию) осадка при подщелачивании растворов нитрозопроизводных лигносульфонатов с добавками расчетных количеств солей металлов. Для анализа в пробирку вносили 1 мл раствора исходных или нитрозированных лигносульфонатов, добавляли заданный объем раствора солей металлов (шаг 0,5 мл) и доводили до 4 мл дистиллированной водой. Тщательно перемешивали, добавляли раствор гидроксида натрия и снова перемешивали. (При работе с солями меди, марганца, кобальта, магния добавляли 4 мл NaOH , с солями цинка – 1 мл; для растворов солей железа использовали 4 мл раствора аммиака).

С целью получить более точные данные о расходе солей металлов, при котором образуется осадок, интервал разбивали с шагом 0,1 мл. За емкость лигносульфонатного комплекса по отношению к катиону металла принимали максимальный расход соли металла по отношению к лигносульфонатам, при котором не наблюдалось выделения осадка.

При фотометрическом определении ЛСК по методу Пирла–Бенсона берут избыток реагентов [8, 10]. Поэтому необходимо было подобрать такие их расходы и условия реакции, при которых образуются модифицированные лигносульфонаты, обладающие максимальной емкостью по отношению к катионам металлов. С этой целью было изучено влияние расхода нитрита натрия и кислотного реагента, определена минимально необходимая продолжительность реакции. Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент повторяли дважды (табл. 1). Как видно из табл. 1, результаты хорошо воспроизводятся, отклонение от средней величины оптической плотности не превышает 2 %. Максимальная степень нитрозирования достигается при 20 %-м расходе нитрата.

Для того, чтобы оценить влияние кислотности реакционной среды, были проведены опыты, в которых расход NaNO_2 оставался постоянным

(25 % от лигносульфонатов), а расход уксусной кислоты изменялся от 0 до 240 %.

В результате опытов установлено, что для достижения высокой степени нитрозирования расход уксусной кислоты должен составлять не менее 80 % от лигносульфонатов. Дальнейшее увеличение расхода кислоты практически не влияет на этот показатель.

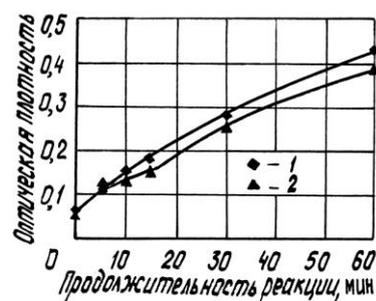
Было изучено влияние концентрации реагентов, которая задавалась изменением объема реакционной смеси (50 и 100 мл) и продолжительности реакции (от 5 до 60 мин).

Таблица 1

Оптическая плотность D щелочных растворов лигносульфонатов, нитрозированных при различных расходах нитрита натрия

Расход NaNO_2 , % к сухим веществам раствора лигносульфонатов	D_1	D_2	$D_{\text{ср}}$
0	0,065	0,063	0,064
5	0,314	0,300	0,307
10	0,541	0,518	0,530
15	0,608	0,606	0,607
20	0,660	0,657	0,659
25	0,647	0,659	0,653
50	0,648	0,640	0,644
100	0,654	0,639	0,647
200	0,620	0,607	0,613

Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов нитрозированных лигносульфонатов (ЛС) от объема реакционной смеси, мл:
1 – 50, 2 – 100



Как видно на рис. 1, где приведены результаты измерений, увеличение продолжительности реакции приводит к возрастанию степени нитрозирования. Изменение объема реакционной смеси в изученном диапазоне не оказывает существенного влияния на скорость реакции нитрозирования. По-видимому, это связано с тем, что двукратное изменение концентрации реагентов недостаточно сказывается на концентрации активных интермедиатов.

Таким образом, проведенные нами исследования позволили выбрать оптимальные условия для получения нитрозированных лигносульфонатов с максимальной степенью нитрозирования: расход нитрита натрия – 20 ...

25 %; расход уксусной кислоты – 80 % от лигносульфонатов; продолжительность реакции – не менее 1 ч.

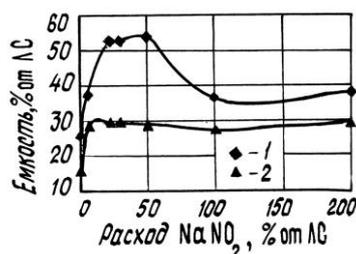
Комплексообразование с катионами биогенных металлов изучали на растворах лигносульфонатов, нитрозированных при 25 %-м расходе нитрита натрия в течение одних суток. Для сравнения проведены опыты с исходными растворами лигносульфонатов. Доступность биогенных металлов для растений является очень важным фактором, который во многом определяет нормальное развитие растений, способность их давать высокие урожаи при хорошем качестве продукции. Во многих регионах почвы щелочные, в этих условиях катионы биогенных металлов образуют труднорастворимые гидроксиды, которые не усваиваются растениями. Поэтому изменение комплексообразующих свойств модифицированных лигносульфонатов было изучено в щелочной среде. Значения емкости исходных и модифицированных ЛСК по отношению к различным катионам приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Емкость комплексов (%) на основе лигносульфонатов (ЛС)
по отношению к катионам различных металлов**

Катион	Исходные ЛС	Нитрозированные ЛС
Fe (III)	14	29
Fe (II)	26	52
Mn (II)	2	0
Co (II)	16	34
Cu (II)	40	96
Mg (II)	2	8
Zn (II)	16	16

Рис. 2. Зависимость емкости лигносульфонатных комплексов по отношению к катионам Fe^{2+} (1) и Fe^{3+} (2) от расхода нитрита натрия



Полученные результаты показали, что емкость нитрозированных лигносульфонатов, по отношению к катионам кобальта, меди, магния, Fe (II, III) значительно больше, чем у исходных лигносульфонатов. Комплексообразующая способность модифицированных и исходных лигносульфонатов по отношению к катионам марганца, цинка практически не изменилась.

Дополнительно проведено исследование влияния расхода нитрита натрия на емкость комплексов на основе ЛСК по отношению к катионам Fe (II, III).

Полученные результаты (рис. 2) показали, что лучше лигносульфонные кислоты связывают катион двухвалентного железа. Для трехвалентного железа емкость меньше примерно на 30 ... 40 %. Особенно сильно возрастает емкость комплексов при увеличении расхода нитрозирующего реагента от 0 до 20 %. Дальнейшее повышение расхода нитрита натрия не влияет на емкость модифицированных лигносульфонатов по отношению к катионам Fe(III) и снижает этот показатель для катионов Fe(II).

Это различие в емкости комплексов, полученных на основе модифицированных лигносульфонатов, по-видимому, связано с электронным строением катионов исследованных металлов, строением и прочностью гидратных оболочек катионов в водных растворах.

Таким образом, экспериментально доказано, что нитрозирование лигносульфонатов можно использовать для получения растворимых в щелочной среде комплексов с высоким содержанием биогенных металлов. Определен оптимальный расход нитрита натрия и кислоты, а также минимально необходимая продолжительность реакции нитрозирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каррер П.* Курс органической химии / Пер. с нем. В.Э. Вассерберга, Э.М. Левиной, Л.Д. Родионовой. – 2-е изд. – Л.: ГНТИХЛ, 1962. – 1216 с.
2. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
3. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1971. – 375 с.
4. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т.3. – 639 с.
5. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера; Пер. с англ. под ред. С.С. Новикова. – М.: Мир, 1972. – Том 1. – 536 с.
6. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера; Пер. с англ. под ред. В.А. Тартаковского. – М.: Мир, 1973. – Том 2. – 300 с.
7. *Cronheim G.* *o*-Nitrosophenols. II. New substituted *o*-nitrosophenols and characteristic properties of their inner complexes metal salts// *J.Org.Chem.* – 1947. – Vol. 12, N 1. – P. 7 – 19.
8. *Jayme G., Pohl E.* Nachweis der Ligninsulfonsaure in grosser Verdunnung (Abwasser von Sulfitzellstoff-Fabriken) // *Das Papier.* – Bd.21, N 10A. – S. 645–653.
9. *Maruyama K., Tanimoto I., Goto R.* Studies on the Baudisch reaction. I. The synthesis of *o*-nitrosophenols // *J. Org. Chem.* – 1967. – Vol. 32. – P. 2516–2520.
10. *Pearl I.A., Benson H.K.* A Nitrosolignin colorimetric test for sulfite waste liquor in sea water // *Paper Trade J.* – 1940. – Vol. 111. – P.235–236.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 21.01.01

Yu.G. Khabarov, N.N. Koshutina

Changing of Complexing Properties of Lignosulfonates by Nitrosing

The ability of nitrosoderivative lignosulfonic acids to complex with cations of biogenic metals has been studied.
