

УДК 546.655.3/4

## ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЦБП

К. Г. БОГОЛИЦЫН, О. С. БРОВКО

Архангельский лесотехнический институт

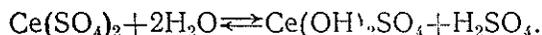
Редокс-свойства неорганических и органических компонентов технологических растворов химической переработки древесины изменяются в очень широком диапазоне. Естественно, что для их изучения не удастся ограничиться одной-двумя индикаторными редокс-системами [5]. Требуется большой набор редокс-систем, в том числе и с потенциалами, приближающимися к потенциалу разложения воды. Рассмотрим систему на основе солей церия. Стандартный окислительный потенциал ее в растворах различных минеральных кислот составляет 1,44...1,61 В.

Одно из основных требований, предъявляемых к редокс-системе, используемой для окисления различных веществ,—устойчивость ее и составляющих компонентов. Рассматривая устойчивость солей церия, составляющих систему, следует отметить, что  $\text{Ce}^{4+}$  в виде растворов солей сульфата, нитрата и перхлората в сильноокислой среде устойчив в течение продолжительного времени, причем по степени увеличения устойчивости соли церия (IV) можно расположить в следующий ряд: сульфаты > нитраты > перхлораты [4].

Анализ литературных данных по использованию серноокислых растворов солей церия в аналитических целях выявил ряд противоречий. Так, в статьях [2, 3] в качестве растворителя для приготовления растворов солей церия использовали 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В работе [5] нижний предел варьирования концентрации ограничен уже 1,0 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Очевидно, это связано с устойчивостью растворов солей церия. Поскольку от концентрации кислоты зависит окислительный потенциал редокс-системы, то определение оптимального диапазона варьирования ее—актуальная задача.

Цель настоящей работы—изучить влияние кислотности растворителя на устойчивость солей церия в водных растворах.

В работе [1] отмечается, что из раствора  $\text{Ce}^{4+}$  при сильном разбавлении выделяется светло-желтый осадок основной соли  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , растворимый в серной кислоте. Процесс образования основной соли можно представить следующим уравнением:



Соли  $\text{Ce}(\text{III})$  достаточно устойчивы, хорошо растворяются в воде и кислотах, осадков основной соли не образуют [1].

Растворы сульфата церия (IV) и хлорида церия (III) готовили растворением  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (марка «ч») и  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (марка «ч. д. а.») в серной кислоте определенной концентрации. Исследуемый раствор помещали в термостатируемую ячейку с постоянным перемешиванием, снабженную измерительным (Pt) и вспомогательным (хлорсеребряный) электродами, подключенными к иономеру И-120. С помощью перистальтического насоса раствор подавали в проточную кювету спектрофотометра СФ-26. В процессе проведения эксперимента записывали спектры в УФ и видимой области при  $\lambda = 200 \dots 440$  нм, одновременно фиксируя ЭДС гальванического элемента.

Установлено, что растворы солей церия (III) ( $[Ce^{3+}] = 2,0 \times 10^{-3}$  моль/л) в серной кислоте 0,01...4,5 н. концентрации устойчивы в течение длительного времени: оптическая плотность в области 200...350 нм и величина потенциала этих растворов остаются неизменными в течение 12 ч. Поэтому основное внимание в работе уделено устойчивости солей церия (IV).

С целью изучения устойчивости растворов солей церия (IV) провели две серии экспериментов. В первой, при контакте исследуемого раствора с кислородом воздуха, концентрация сульфата церия (IV) составила 0,1 моль/л, концентрация серной кислоты, используемой в качестве растворителя, — 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 н. Во второй серии экспериментов концентрация сернокислого церия (IV) 0,01 моль/л, серной кислоты — 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 н. Реакционная ячейка изолирована от доступа света, растворенный кислород удален с помощью предварительной отдувки кислоты аргоном в течение 20 мин с последующим внесением навески соли.

Изменение процента пропускания ( $\lambda = 440$  нм) растворов сульфата Ce (IV) в течение 6—7 ч представлено на рис. 1, а, б. Обнаружено, что чем меньше концентрация серной кислоты, используемой в качестве растворителя, тем раньше начинаются и интенсивнее протекают в растворе процессы, приводящие к выпадению осадка основной соли Ce (IV), и тем меньше время стабильности раствора. Растворы сернокислого церия (IV) в 0,5 н. серной кислоте стабильны во времени, и выпадения осадка основной соли не происходит (рис. 1, б). Влияние воздействия света и растворенного кислорода выражается в том, что во второй серии экспериментов (рис. 1, а) стабильны растворы сульфата церия (IV) при более низкой концентрации кислоты (0,25 н. и выше). Кроме того, скорость протекания процессов, приводящих к образованию осадка основной соли, судя по величине изменения процента пропускания за одно и то же время, под влиянием света и кислорода увеличивается.

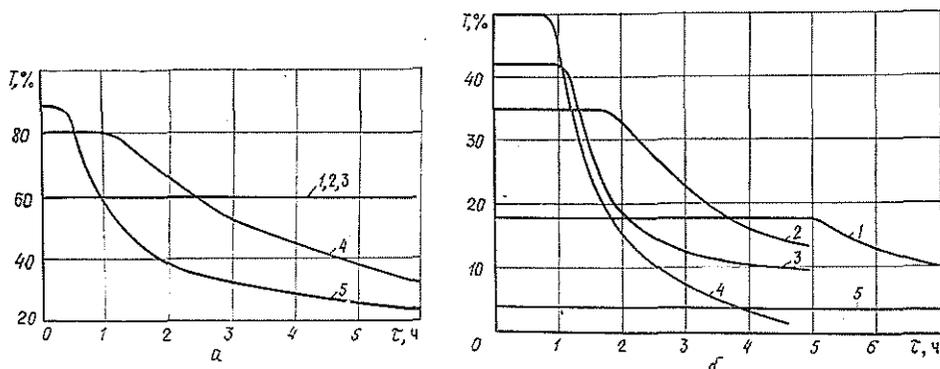


Рис. 1. Изменение процента пропускания ( $\lambda = 440$  нм) растворов сульфата церия (IV) во времени: а — реакционная ячейка изолирована от доступа света ( $[Ce^{4+}] = 0,01$  моль/л; 1, 2, 3 — растворитель соответственно 1,0; 0,5; 0,25 н.  $H_2SO_4$ ; 4 — 0,1 н.  $H_2SO_4$ ; 5 — 0,05 н.  $H_2SO_4$ ); б — открытая реакционная ячейка ( $[Ce^{4+}] = 0,1$  моль/л; 1 — растворитель 0,25 н.  $H_2SO_4$ ; 2 — 0,1 н.  $H_2SO_4$ ; 3 — 0,05 н.  $H_2SO_4$ ; 4 — 0,01 н.  $H_2SO_4$ ; 5 — 0,5 н.  $H_2SO_4$ )

Из растворов солей церия (IV) в серной кислоте концентрацией  $\leq 0,25$  н. были выделены фильтрованием на стеклянном фильтре (пористость 16) светло-желтые осадки основной соли церия (IV). Осадки промыты ацетоном (ч. д. а) и высушены в течение 4 ч в сушильном шкафу при 150 °С. Записаны их ИК-спектры в вазелиновом масле на SPECORD-75IR (см. рис. 2).

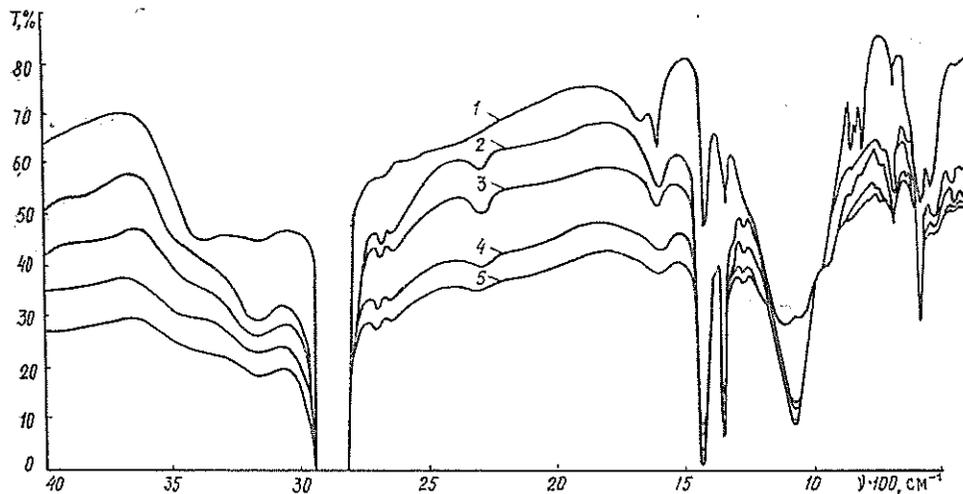


Рис. 2. ИК-спектры основных солей церия (IV), выделенных из растворов  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в серной кислоте разной концентрации: 2—0,25 н.; 3—0,1; 4—0,05; 5—0,01 н.; 1—спектр  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Наибольшие изменения интенсивности спектральных полос, отмечаются в области  $3600 \dots 3000 \text{ см}^{-1}$ , относимой к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям ОН-группы. Выбирая за базовые полосы с  $\nu = 3630 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 1830 \text{ см}^{-1}$ , рассчитано отношение интенсивностей полос  $3180 \text{ см}^{-1}$  к  $3400 \text{ см}^{-1}$ . Для исходной соли сульфата Ce (IV) это отношение равно 1, для всех выделенных основных солей оно составляет  $2,0 \pm 0,1$ . Увеличение относительной интенсивности полосы вдвое при  $\nu = 3180 \text{ см}^{-1}$  ( $D_{3180 \text{ см}^{-1}}/D_{3400 \text{ см}^{-1}}$ ) и исчезновение полос в области  $1720 \text{ см}^{-1}$  и  $800 \dots 900 \text{ см}^{-1}$  указывает на образование нового соединения Ce (IV), которое может быть представлено как основная соль церия состава  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  [1].

Проведенная работа позволила определить границы устойчивости солей церия (III, IV) в кислых растворах. Соли церия (III) устойчивы в широком диапазоне изменения концентрации серной кислоты, используемой в качестве растворителя. Для растворов сульфата Ce (IV) граница устойчивости составляет  $0,5 \text{ г} \cdot \text{экв/л}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— 4-е изд., перераб. и дополн.— М.: Химия, 1974.— 408 с. [2]. Крупенский В. И., Корольков И. И., Микуш Н. П. Окисление ксилозы и фурфурола ионами  $\text{Ce}(\text{IV})$ // Лесн. журн.— 1975.— № 4.— С. 163—165. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Крупенский В. И., Корольков И. И., Долгая Т. В. Определение состава и устойчивости комплекса Ce (IV) с глюкозой и ксилозой// Лесн. журн.— 1977.— № 1.— С. 102—105. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия (La—Lu, Y).— М.: Наука, 1966.— 380 с. [5]. Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Теория и практика.— Л.: Химия, 1984.— 164 с.

Поступила 22 октября 1986 г.