

УДК 543.422.3-76

## Спектрофотометрическое изучение кислых сульфитных растворов

М.В. Васёха

Технологический факультет МГТУ, кафедра химии

**Аннотация.** Проведено спектрофотометрическое исследование водных сульфитных растворов в кислой среде. Изучен характер поглощения ионов  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , а также  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в УФ-диапазоне. Установлена степень димеризации гидросульфит-иона в зависимости от концентрации раствора, которая с увеличением содержания S(IV) от 0.03 до 0.2 моль·л<sup>-1</sup> соответственно увеличивается на величину от 4.75 до 25.86 %.

**Abstract.** Spectrophotometric studying of water acidic sulphite solutions has been executed. The character of absorption of ions  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  and  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in the UV-range has been studied. Degree of the dimerization of hydrosulphite-ion depending on solution concentration has been established. The latter increases from 4.75 to 25.86 % with increase of S(IV) from 0.03 to 0.2 mol·l<sup>-1</sup>.

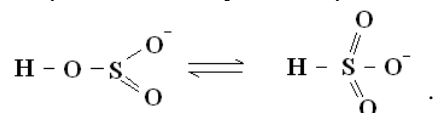
**Ключевые слова:** УФ-спектрофотометрическое изучение, сульфит натрия, пиросульфит натрия, метабисульфит натрия, гидросульфит-ион, степень димеризации

**Key words:** UV-spectrophotometric studying, sodium sulphite, sodium metabisulphite, sodium pyrosulphite, hydrosulphite-ion, degree of dimerization

### 1. Введение

Интерес к изучению кислых сульфитных растворов возник в связи с разработкой технологии сульфитной конверсии железогидратных отходов медно-никелевого производства (Мотов, Васёха, 2005), в основе которой лежит процесс восстановления Fe(III) сульфитными соединениями, в частности сульфитом натрия. Для установления механизма окислительно-восстановительной реакции необходима информация об ионном составе кислых сульфитных растворов.

Исследования, проведенные в данной области (Боголицын, Резников, 1994; Архипова, Чистякова, 1971), показывают, что в кислых сульфитных растворах при молярной концентрации сульфитной серы менее  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в УФ-спектрах наблюдается один пик поглощения в области 205 нм, характерный для  $\text{HSO}_3^-$ . При повышении концентрации растворов до  $10^{-2}$  моль/л он сдвигается до 220 нм. Происходит так называемый батохромный сдвиг, который соответствует изомеризации гидросульфит-иона:



При молярной концентрации  $\text{HSO}_3^-$  свыше  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л происходит его димеризация с переходом в пиросульфит-ион:



В результате появляется характерный для пиросульфита максимум поглощения при 255-258 нм.

Образование пиросульфит-иона может повлечь за собой изменение механизма сульфитной конверсии и привести к появлению новых продуктов.

Целью настоящей работы явилось определение степени димеризации гидросульфита в пиросульфит при различных концентрациях, а также изучение характера поглощения сульфитных растворов в кислой среде.

### 2. Экспериментальная часть

Растворы сульфита натрия готовились путем разбавления кристаллического  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (х.ч.) в обезгаженной дистиллированной воде. Для сопоставления содержания серы(IV) в изучаемых растворах выбрана молярная концентрация эквивалента (нормальность). Формулы эквивалентов сульфита натрия, сернистого газа и пиросульфита натрия равны соответственно  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_2$  и  $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

УФ-спектры снимались в диапазоне длин волн 190-350 нм на приборе T70 UV/VIS Spectrometer. Значение pH растворов устанавливалось добавлением серной кислоты.

Выявление характерных полос поглощения ионов гидросульфита и пиросульфита в УФ-диапазоне изучали при pH от 7.0 до 1.5. Переход в более кислую область сопровождается обильным

выделением из раствора  $\text{SO}_2$ , что не позволяет проводить точных измерений. Молярные концентрации эквивалента сернистых соединений изменялись от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $1.0$  моль·л<sup>-1</sup>. Заданное значение ионной силы поддерживалось введением сульфата натрия.

### 3. Результаты исследований

Из анализа распределительной диаграммы для сернистой кислоты (рис. 1) следует, что в исследуемом диапазоне pH преобладающей формой является гидросульфит-ион. При pH = 4.5 его мольная доля близка к 1, поэтому пики поглощения в УФ-диапазоне будут соответствовать только гидросульфиту.

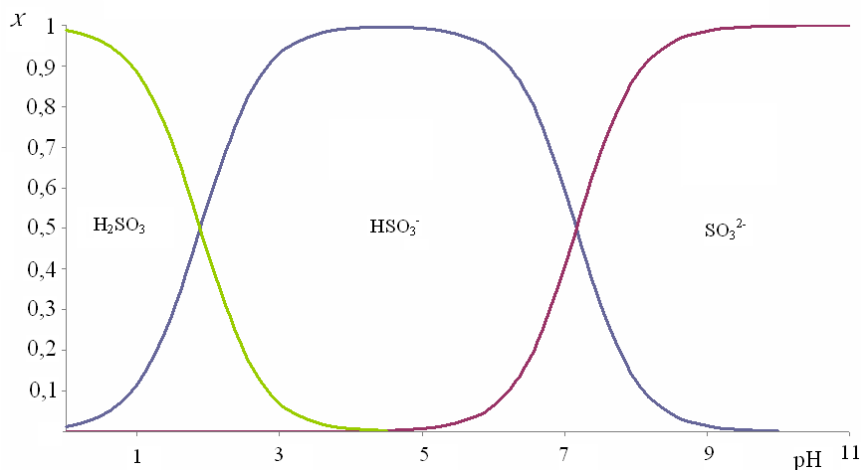


Рис. 1. Распределительная диаграмма для сернистой кислоты

При изучении зависимости оптической плотности (A) раствора сульфита натрия от длины волны ( $\lambda$ ) при pH = 4.5 для растворов с молярной концентрацией эквивалента  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)$  от 0.002 до 1.000 моль/л показано, что с ростом концентрации появляется пик при  $\lambda = 256$  нм (рис. 2).

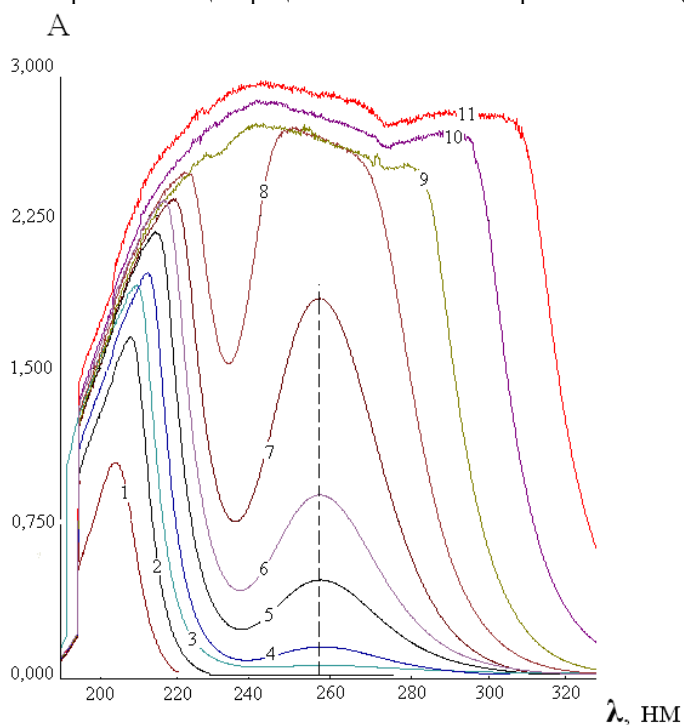


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора сульфита натрия от длины волны ( $\lambda$ ) при pH = 4.5 для растворов с молярной концентрацией эквивалента  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.002; 2 – 0.020; 3 – 0.030; 4 – 0.050; 5 – 0.100; 6 – 0.150; 7 – 0.200; 8 – 0.300; 9 – 0.500; 10 – 0.750; 11 – 1.000

В полосе поглощения пиросульфита 256 нм при pH = 4.5 в растворах с молярной концентрацией эквивалента сульфита натрия до 0.2 моль·л<sup>-1</sup> наблюдается незначительное отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера. Зависимость  $D_{256} = f(C(\frac{1}{2}Na_2SO_3))$  имеет линейный характер с коэффициентом корреляции 0.9652. Содержание пиросульфита при концентрациях, соответствующих кривым 3-7 (рис. 2), найдено по формуле:

$$C(\frac{1}{4} S_2O_5^{2-}) = 4D_{256} / \epsilon_{256}$$

Значение молярного коэффициента светопоглощения принято  $\epsilon_{256} = 143$  (Архинова, Чистякова, 1971). Результаты расчета концентрации пиросульфит-иона и степени димеризации гидросульфит-иона представлены в таблице.

Таблица. Степень димеризации гидросульфит-иона

$C_0(\frac{1}{2}Na_2SO_3)$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.030	0.050	0.100	0.150	0.200
$C(\frac{1}{4}S_2O_5^{2-})$ , моль·л <sup>-1</sup>	$1.426 \cdot 10^{-3}$	$3.804 \cdot 10^{-3}$	$1.303 \cdot 10^{-2}$	$2.464 \cdot 10^{-2}$	$5.172 \cdot 10^{-2}$
Степень димеризации гидросульфит-иона, %	4.75	7.61	13.03	16.43	25.86

Сдвиг пика в области длины волны 205-222 нм объясняется таутомерным переходом  $HOSO_2^- \rightarrow HSO_3^-$  со значением логарифма константы таутомеризации  $\log K_t = 1.6 \pm 1.4$  (Guthrie, 1979).

Теоретически в кислой среде пиросульфит-ион может протонироваться и приводить к образованию гидропиросульфит-иона и пиросернистой кислоты  $HS_2O_5^-$  и  $H_2S_2O_5$ . Доказать или опровергнуть наличие протонированных форм можно путем нахождения изобестической точки. Для этого сняты спектры с раствора сульфита натрия с фиксированной концентрацией и изменяющимся pH (рис. 3).

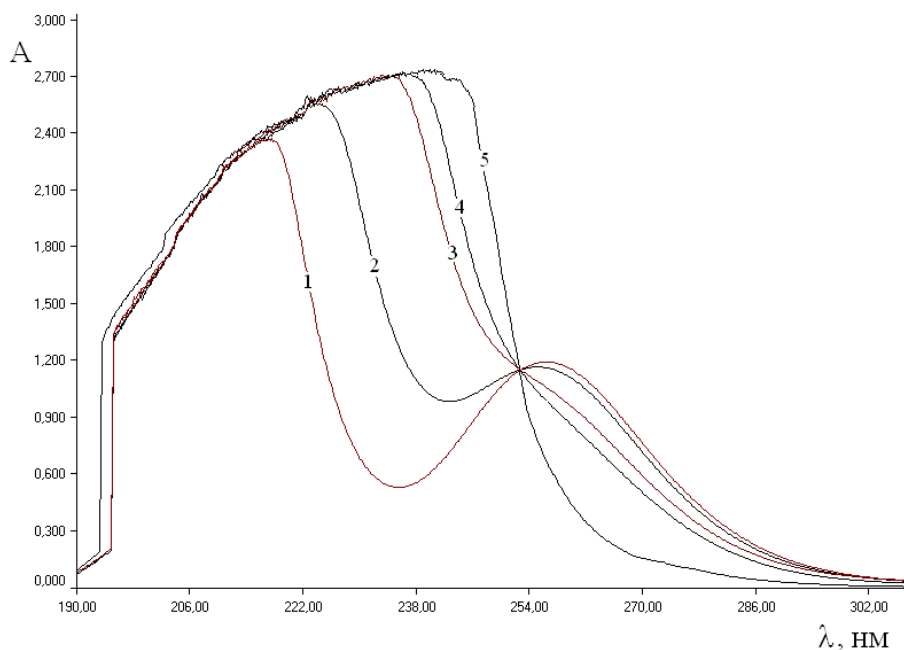


Рис. 3. Изобестическая точка в растворе сульфита натрия с молярной концентрацией эквивалента  $C(\frac{1}{2}Na_2SO_3)$  0,2 моль·л<sup>-1</sup> при значениях pH: 1 – 4.5; 2 – 5.2; 3 – 5.7; 4 – 6.2; 5 – 7.0

Наличие изобестической точки говорит о том, что при указанных условиях существует равновесие только между двумя спектральными состояниями, способными к взаимному переходу, а именно  $HSO_3^-$  и  $S_2O_5^{2-}$ . Можно утверждать, что протонированные формы  $HS_2O_5^-$  и  $H_2S_2O_5$  отсутствуют.

В изобестической точке при 252.8 нм и  $l = 1$  см молярные коэффициенты поглощения ионов  $HSO_3^-$  и  $S_2O_5^{2-}$  равны между собой и имеют значение:  $\epsilon_{252,8}^i = 11.52$ .

Оптическая плотность при этой длине волны не зависит от соотношения концентраций ионов. Дальнейший переход в кислую область сопровождается протеканием процесса, приводящего к трансформации пиросульфит-иона в гидратированный оксид серы(IV)  $SO_2 \cdot H_2O$ , смещению пиков, присутствующих пиросульфиту от 257 нм до 273 нм (рис. 4).

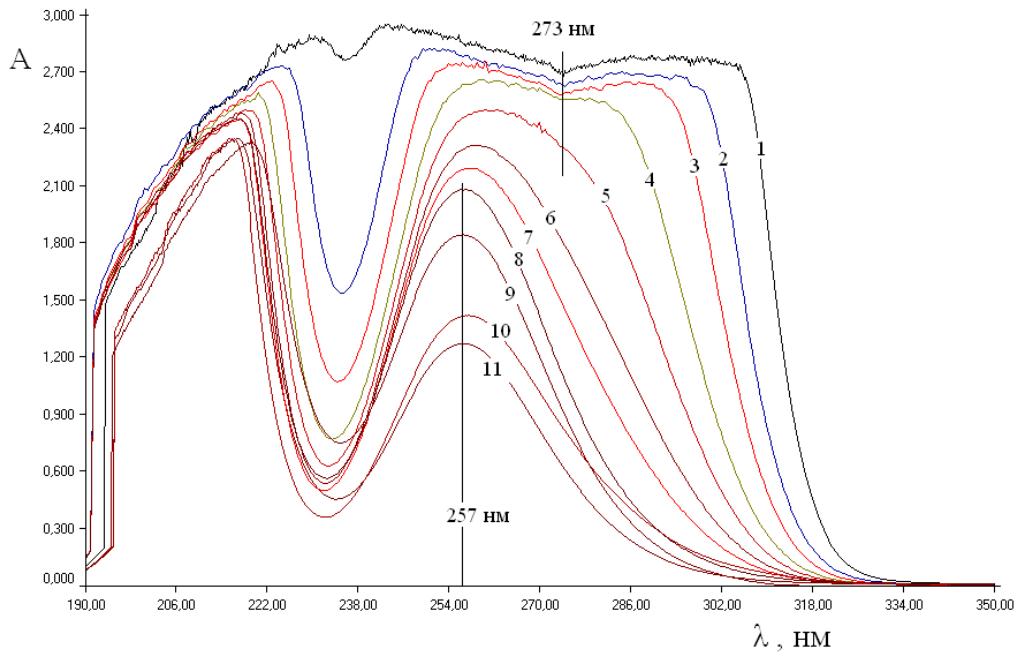


Рис. 4а. Сдвиг полосы поглощения пиросульфита в растворах с молярной концентрацией эквивалента  $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при значениях рН: 1 – 1.5; 2 – 1.75; 3 – 2.0; 4 – 2.25; 5 – 2.5; 6 – 2.75; 7 – 3.0; 8 – 4.5; 9 – 4.2500; 10 – 4.0; 11 – 3.5

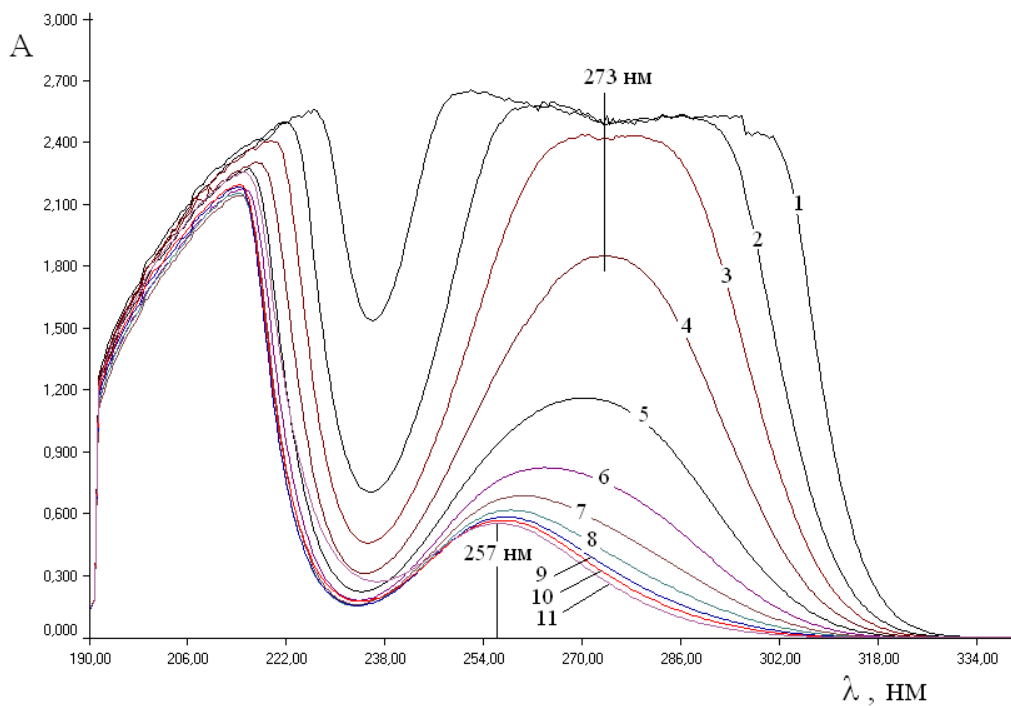


Рис. 4б. Сдвиг полосы поглощения пиросульфита в растворах с молярной концентрацией эквивалента  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при значениях рН: 1 – 1.5; 2 – 1.75; 3 – 2.0; 4 – 2.25; 5 – 2.5; 6 – 2.75; 7 – 3.0; 8 – 3.5; 9 – 4.0; 10 – 4.25; 11 – 4.5

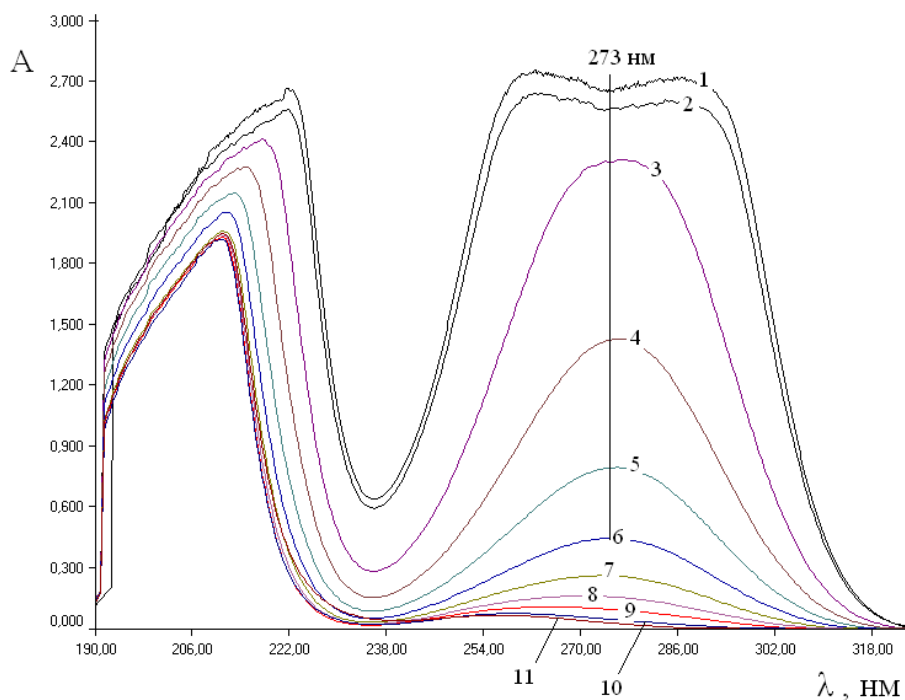


Рис. 4в. Сдвиг полосы поглощения пиросульфита в растворах с молярной концентрацией эквивалента  $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при значениях pH: 1 – 1.5; 2 – 1.75; 3 – 2.0; 4 – 2.25; 5 – 2.5; 6 – 2.75; 7 – 3.0; 8 – 3.5; 9 – 4.0; 10 – 4.25; 11 – 4.5

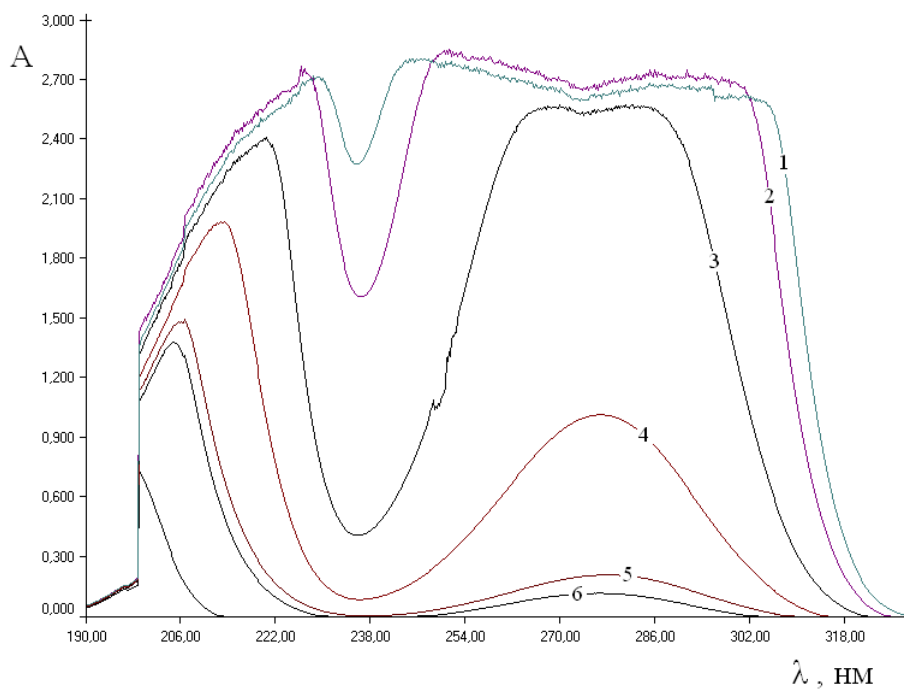


Рис. 5. Электронные спектры водного раствора сернистого газа при значениях молярной концентрации эквивалента  $C(\frac{1}{2}\text{SO}_2)$ ,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ : 1 – 0.25; 2 – 0.20; 3 – 0.10; 4 – 0.05; 5 – 0.025; 6 – 0.01

Авторы (Боголицын, Резников, 1994) связывают смещение пика поглощения пиросульфит-иона с протонированием иона  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  и образованием  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , а точнее  $\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , максимум поглощения которого 273-276 нм соответствует свободному  $\text{SO}_2$ . При увеличении концентрации раствора доля протонированных ионов снижается, и пик смещается в полосу поглощения, характерную для пиросульфита.

Для подтверждения того, что при 273 нм поглощает  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , были приготовлены растворы сернистого газа путем пропускания  $\text{SO}_2$  через дистиллированную воду с последующим снятием УФ-спектров. На рис. 5 показано, что независимо от степени насыщения раствора сернистым газом наблюдается единственный пик поглощения.

В разбавленных растворах сернистого газа пик при 276 нм восходящий, а при повышении концентрации становится нисходящим. Аналогичный пик наблюдается в сильноокислых растворах сульфита натрия.

#### 4. Заключение

В результате спектрофотометрического исследования водных сульфитных растворов в кислой среде в УФ-диапазоне изучен характер поглощения ионов  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , а также растворенного сернистого газа. Установлена степень димеризации гидросульфит-иона, которая с увеличением содержания S(IV) в растворе от 0.03 до 0.2 моль·л<sup>-1</sup> соответственно увеличивается на величину от 4.75 до 25.86 %.

Появление в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  дитионат-ионов приводит к тому, что окисление сульфитного раствора идет по двум механизмам. Сульфит-ионы окисляются до сульфата, а пиросульфит-ионы – до дитионата. Знание данного факта позволяет выбирать нужную концентрацию раствора восстановителя при сульфитной конверсии железистого кека медно-никелевого производства.

#### Литература

- Guthrie J.P.** Tautomeric equilibria and pKa values for "sulfurous acid" in aqueous solution: A thermodynamic analysis. *Canadian Journal of Chemistry*, v.57, N 4, p.454-457, 1979.
- Архипова Г.П., Чистякова И.И.** Спектрофотометрическое исследование водных бисульфитных и пиросульфитных растворов. *Журн. прикл. химии*, № 10, с.2193-2197, 1971.
- Боголицын К.Г., Резников В.М.** Химия сульфитных методов делигнификации древесины. *М., Экология*, 288 с., 1994.
- Мотов Д.Л., Васёха М.В.** К вопросу гидрометаллургии железистого кека. *Металлы*, № 1, с.42-47, 2005.