

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

SIDOROV Alexander Ivanovich – Candidate of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: sidorov_science@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Petrova A.I., Tsvetkov D.Yu., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I. Research of optimal methods for quantitative determination of polyphenol compounds in herbal branches // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 3 (27), pp. 86–95.

УДК 544.773.2

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

А.В. Старовойтов, А.И. Пичугина, В.Ю. Долуда, А.Е. Соболев
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Старовойтов А.В., Пичугина А.И.,
Долуда В.Ю., Соболев А.Е., 2025

Аннотация. Исследовано влияние органических добавок на скорость окисления сульфит-ионов кислородом воздуха в водных растворах. Отмечено, что органические добавки могут как ускорять, так и замедлять процесс окисления сульфит-ионов растворенным кислородом. Показано, что малые концентрации спирта способны полностью подавлять реакцию окисления сульфит-ионов растворенным кислородом воздуха.

Ключевые слова: сульфит натрия, реакция окисления, водно-спиртовой раствор.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-3-95-100

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач химической технологии является извлечение благородных металлов, в частности золота и серебра, из электронного лома или ювелирных изделий. Традиционные способы извлечения благородных металлов основаны на их растворении в водных растворах, которые содержат одновременно окислитель и комплексообразователь. Другой способ – это электролитическое анодное окисление, которое осуществляется без введения в раствор окислителя. Перспективным комплексообразователем в процессах электрохимического окисления благородных металлов является сульфит натрия. Потенциал сульфит-ионов в качестве комплексообразователя обусловлен тем, что они образуют прочные комплексы с ограниченным количеством металлов. Кроме того, сульфит можно использовать в щелочной среде, в которой многие другие переходные металлы образуют нерастворимые

гидроксиды. Все это позволяет ожидать высокой селективности при извлечении золота или серебра в раствор в присутствии других металлов. В то же время известно, что сульфит-ионы неустойчивы к действию кислорода воздуха. Вероятно, именно широко распространенное мнение о быстром окислении кислородом послужило препятствием для разработки методов, в рамках которых сульфит-ионы используются в качестве комплексообразователей. Кинетика и механизм окисления SO_3^{2-} в водных растворах достаточно подробно изучены в источниках [1–5]. Кроме того, в работах [1, 2] упоминается, что наличие в водном растворе даже следовых количеств спирта способствует резкому снижению скорости окисления сульфит-ионов растворенным кислородом. Поэтому основная цель данной работы состоит в получении количественных оценок устойчивости сульфитных сред к окислению в присутствии добавок различных органических веществ.

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

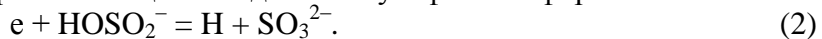
Эксперименты по изучению устойчивости растворов Na_2SO_3 проводили следующим образом. Свежеприготовленный водный раствор (объемом 250 мл), содержащий сульфит натрия ($C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1$ моль/л) и добавку органических веществ, помещали в стакан (диаметр открытой части, через которую осуществляется контакт раствора с атмосферой, равен 6 см). В течение всего эксперимента проводили продувку воздуха через раствор для насыщения его кислородом. Кроме специально оговоренных случаев, для всех растворов характерна естественная рН среды. Через заданные промежутки времени осуществляли отбор проб. Концентрацию сульфита в пробах определяли методом йодометрического титрования [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

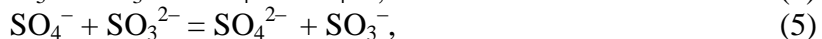
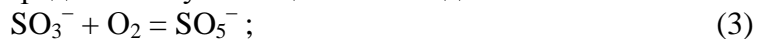
Система «вода – сульфит» довольно хорошо изучена. Окисление сульфит-ионов в водных растворах растворенным кислородом протекает по свободнорадикальному цепному механизму [1, 2]. После поглощения сульфит-ионом кванта света он превращается в свободный радикал SO_3^- :



Высвободившийся электрон поглощается одной из сульфитных форм:



После образования свободный радикал запускает цепь взаимодействий:



а также реакцию обрыва цепи.

Интересно, что в работе [2] исследование кинетики окисления сульфит-ионов кислородом проводилось в условиях полной темноты. При этом кинетические закономерности мало отличались от результатов, полученных при освещении. Авторы работы предполагают, что это связано либо с частичной засветкой на этапе приготовления растворов и значительным временем жизни радикалов (от момента приготовления растворов до начала эксперимента прошло порядка 30 мин), либо с иным способом инициации.

В работе [1] сообщается, что спирты поглощают свет в той же области излучения, которое требуется для инициации цепной реакции. Таким образом, при определенной концентрации спирта (или других веществ, обладающих аналогичными свойствами)

возможно полное поглощение иницирующей части спектра и, следовательно, полное подавление процесса окисления сульфит-ионов растворенным кислородом.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации сульфит-ионов от продолжительности продувки воздухом сульфитного раствора в присутствии добавок различных органических соединений и при различной рН среды. Начальная концентрация Na_2SO_3 для всех растворов равна 0,1 моль/л, концентрация добавок во всех растворах – 0,2 моль/л.

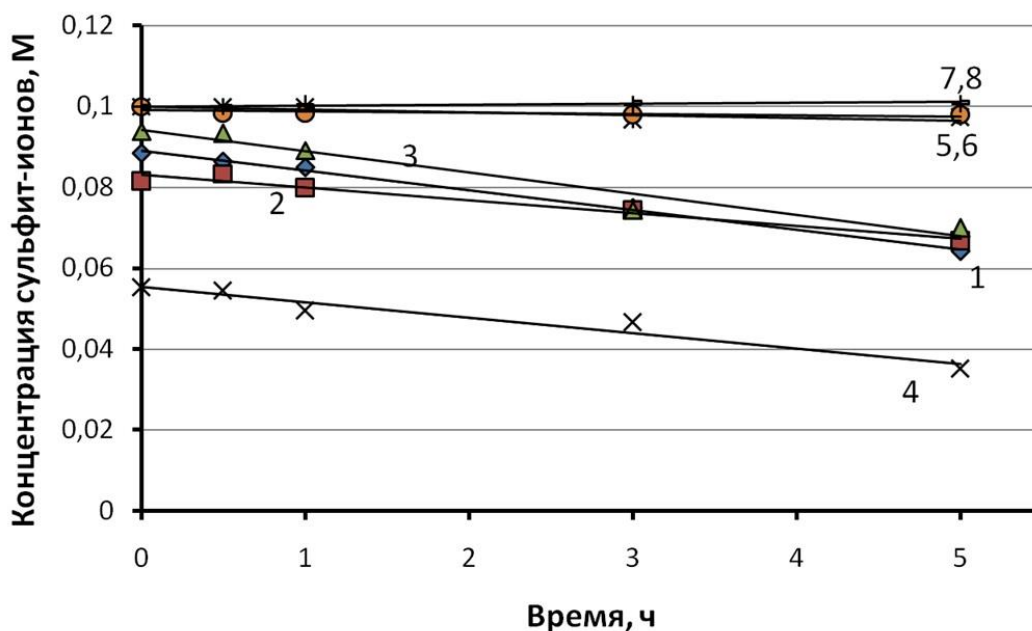


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации сульфит-ионов в растворе от продолжительности проведения эксперимента:
1 – без добавок при рН = 7; 2 – без добавок при рН = 10; 3 – с ацетатом натрия;
4 – с ацетоном; 5 – с этанолом; 6 – с изопропанолом;
7 – с бутанолом-1; 8 – с глицерином

Кривые 1 и 2 (см. рис. 1) показывают скорость окисления сульфит-ионов в растворах без добавок. Видно, что начало этих кривых лежит значительно ниже начальной концентрации 0,1 моль/л. Это связано с частичным окислением сульфита уже на этапе приготовления растворов. Некоторое расхождение в скорости окисления (наклоне кривых) из-за различий в величинах рН растворов согласуется с литературными данными. Зависимость скорости окисления сульфит-ионов от рН проходит через максимум в области рН = 6–8 [5].

Добавка ацетата натрия (кривая 3) не влияет на скорость окисления сульфита. Добавление ацетона (кривая 4) резко увеличивает скорость окисления на этапе приготовления растворов. Однако в дальнейшем наклон кривой мало отличается от наклонов кривых без добавки.

Все сульфитные растворы с добавлением спиртов (кривые 5–8) показали похожие результаты. Добавление любых спиртов повышает стойкость сульфитных растворов к окислению. Естественный рН среды для всех спиртовых растворов находился в интервале 7,5–8,5.

На рис. 2 представлена зависимость скорости окисления сульфит-ионов от концентрации спирта в растворе. Скорость окисления по своей сути характеризует степень наклона кривой окисления сульфитного раствора (примеры таких кривых с наклоном были представлены на рис. 1). Для исследования был выбран изопропиловый спирт. Кривая, на рис. 2 характеризуется перегибом при концентрации изопропилового спирта, равной 0,01 М. Для снижения скорости окисления сульфита натрия в 10 раз относительно раствора без добавок потребуется концентрация спирта, равная 0,03 М. При концентрации изопропанола более 0,2 М кривая пересекает ось концентраций и скорость окисления становится положительной. Это означает, что если окисление сульфита натрия проводится при концентрациях спирта выше 0,2 М, то концентрация Na_2SO_3 в растворе не убывает, а возрастает. Объяснение заключается в том, что растворитель испаряется быстрее, чем окисляется сульфит натрия.

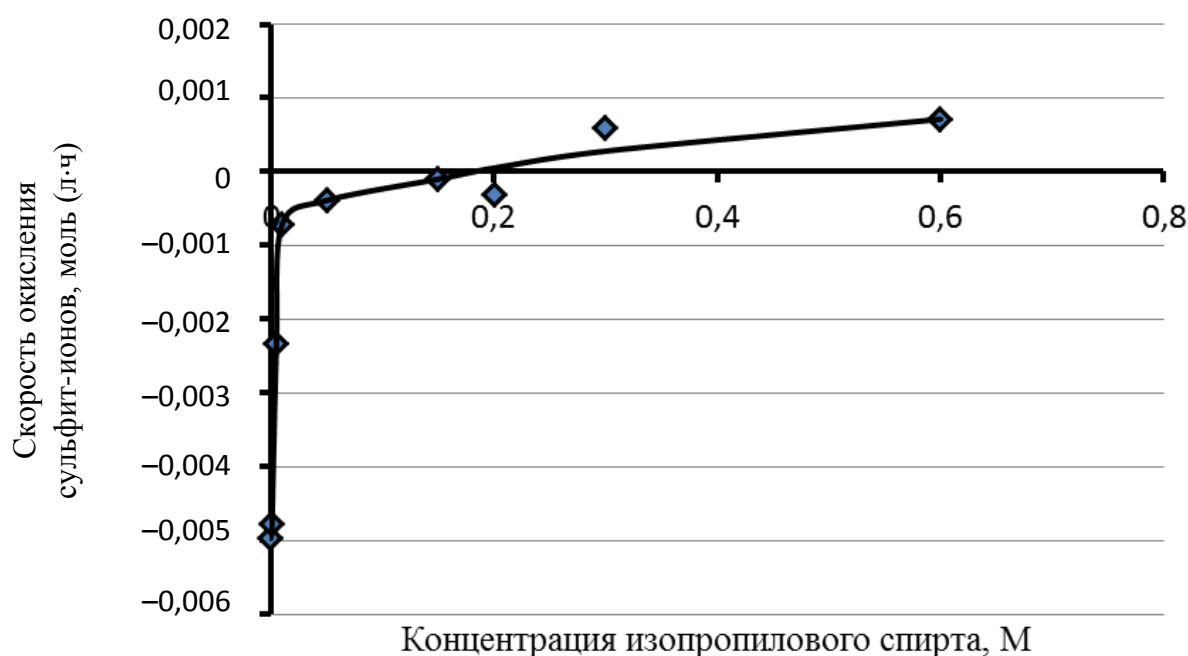


Рис. 2. Зависимость скорости окисления сульфит-ионов от концентрации спирта

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность повышения устойчивости сульфитных растворов к окислению растворенным кислородом воздуха за счет добавления небольшого количества спирта. Это может быть использовано для улучшения технологии электрохимического извлечения благородных металлов из электронного лома или для совершенствования технологии нанесения благородных металлов на металлические поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayon E., Treinin A., Wilf J. Electronic Spectra, Photochemistry, and Autoxidation Mechanism of the Sulfite-bisulfite-pyrosulfite Systems. The SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- Radicals // *Journal of the American Chemical Society*. 1972. No. 12. P. 47–57.
2. Hui P.K., Palmer H.J. Uncatalyzed Oxidation of Aqueous Sodium Sulfite and its Ability to Simulate Bacterial Respiration // *Biotechnology And Bioengineering*. 1991. Vol. 37. P. 392–396.
3. Guthrie J.P. Tautomeric Equilibria and pK_a Values for 'Sulfurous Acid' in Aqueous Solution: a Thermodynamic Analysis // *Canadian Journal of Chemistry*. 1979. Vol. 57. P. 454–457.
4. Васеха М.В. Спектрофотометрическое изучение кислых сульфитных // *Вестник МГТУ*. 2012. Т. 15. № 3. С. 562–567.
5. Zhang J.-Z., Millero F.J. The Rate of Sulfite Oxidation in Seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. Vol. 55. P. 677–685.
6. Луцик В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В. Физико-химические методы анализа. Тверь: ТвГТУ, 2021. 212 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – старший преподаватель кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

СОБОЛЕВ Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Старовойтов А.В., Пичугина А.И., Долуда В.Ю., Соболев А.Е. Влияние органических добавок на скорость окисления сульфита натрия // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 3 (27). С. 95–100.

**EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES
ON THE OXIDATION RATE OF SODIUM SULFITE**

A.V. Starovoytov, A.I. Pichugina, V.Yu. Doluda, A.E. Sobolev
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The effect of organic additives on the rate of sulfite ion oxidation in aqueous solutions by atmospheric oxygen was studied. It was noted that organic additives can both accelerate and slow down the oxidation of sulfite ions by dissolved oxygen. It was shown that low concentrations of alcohol can completely suppress the oxidation of sulfite ions by dissolved oxygen.

Keywords: sodium sulfite, oxidation reaction, aqueous-alcoholic solution.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

STAROVOYTOV Anatoly Vladimirovich – Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

SOBOLEV Alexander Evgenevich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Starovoytov A.V., Pichugina A.I., Doluda V.Yu., Sobolev A.E. Effect of organic additives on the oxidation rate of sodium sulfite // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 3 (27), pp. 95–100.