

OXIDATION
AND REDUCTION
OF SUBSTANCES
BY REDOXITES

T. A. KRAVCHENKO

An intense development of polymeric chemistry has come up with different chemical active polymers. Among them the polymers with oxidation-reduction properties called redoxites have found to be very important. The nature, behaviour peculiarities, advantages and lines of practical use of these materials are described.

Интенсивное развитие полимерной химии привело к созданию разнообразных по свойствам химически активных полимеров. Среди них важное место занимают полимеры с окислительно-восстановительными свойствами – редокситы. Описаны природа, особенности поведения, преимущества и направления практического использования этих материалов.

© Кравченко Т.А., 1997

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ РЕДОКСИТАМИ

Т. А. КРАВЧЕНКО

Воронежский государственный университет

В химической технологии ближайшего будущего намечается широкое использование функциональных полимеров в виде избирательных сорбентов, специфических катализаторов, селективных мембран. К ним относятся иониты, комплекситы, редокситы – материалы, способные соответственно к обмену ионами, реакциям образования комплексов и окислительно-восстановительным реакциям в контакте с жидкими и газообразными химическими системами. Из-за большой распространенности окислительно-восстановительных процессов в природе и промышленности особое значение среди реакционноспособных полимеров имеют редокситы. Они представляют собой высокомолекулярные вещества, содержащие функциональные группы окислительно-восстановительного действия.

Первые работы по синтезу полимерных материалов с окислительно-восстановительными свойствами относятся к началу XX века и связаны с именем русского ученого П.П. Шорыгина. Бурный расцвет исследований по синтезу самых разнообразных веществ приходится на вторую половину нашего столетия. Наряду с работами немецких, американских и английских ученых особенно следует отметить отечественную школу, благодаря которой были созданы высокоэффективные и химически стойкие материалы промышленного назначения.

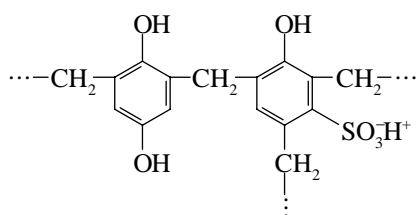
К настоящему времени синтезировано довольно большое число редокситов на органической и неорганической основе, линейных и трехмерных, в форме зерен, волокон и мембран. Значительную группу составляют металлсодержащие редокситы, в порах которых находится дисперсный металл. К редокситам причисляют многие вещества, выполняющие окислительно-восстановительную функцию в живых организмах. Проведены фундаментальные исследования основных физико-химических закономерностей поведения редокситов.

Достигнутый успех в области синтеза, исследования и применения редокситов в первую очередь связан с именами Г. Манеке, Г. Кассиди, К. Куна, Б. Сансони, Ф. Гельфериха, Г. Грегора, А.В. Кожевникова, Е.Е. Ергожина, Л.А. Вольфа, В.В. Вольхина, Н.И. Николаева, Б.П. Никольского и В.В. Пальчевского. Немалый вклад сделан научной школой Воронежского государственного университета, у истоков которой стоял А.Я. Шаталов.

ПРИРОДА И СТРУКТУРА РЕДОКСИТОВ

Различают три класса редокситов: редокс-полимеры, редокс-иониты, адсорбционные редокситы. Редокс-полимеры содержат активные группы в строго фиксированном положении. В качестве активных групп могут выступать гидрохинон, пирогаллол, пирокатехин, антрахинон, метилгидрохинон, винилгидрохинон и другие подобные вещества, связанные полимерной цепью. Классическим примером является гидрохинон-фенол-формальдегидный полимер, в котором восстановительную функцию выполняет гидрохинон.

Структурная химическая формула сульфированного гидрохинон-фенол-формальдегидного редоксита приведена ниже:



Необходимо обратить внимание на то, что наряду с окислительно-восстановительными свойствами редокситы обладают и ионообменными. Последние сообщаются им главным образом для улучшения набухаемости полимерного материала за счет гидратации ионов. Так, с этой целью гидрохинон-фенол-формальдегидный полимер сульфирован: в состав полимерной матрицы вводят сульфогруппы $-\text{SO}_3^-$, несущие отрицательный заряд. Эти группы фиксированы полимерной матрицей и не могут ее покинуть. Рядом с ними находятся положительно заряженные частицы, или так называемые противоионы, например ионы водорода H^+ . Таким образом, редоксит оказывается способным не только к окислительно-восстановительному превращению, но и к обмену ионами с окружающим его раствором. В рассматриваемом примере ионы водорода способны покинуть редоксит в обмен на положительно заряженные ионы раствора. Обозначив через R нефункциональную полимерную часть редоксита, в сокращенной форме гидрохинон-фенол-формальдегидный редоксит можно записать в виде $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. К редокс-полимерам относятся полихиноны, полиоксихинолины, полиаминохиноны, полиариленхиноны, политиолы, ферроцен-содержащие редокситы и др.

Второй класс редокситов составляют редокс-иониты. Ионит представляет собой полимер, несущий фиксированный ион и подвижный противоион. Образуются редокс-иониты путем введения в иониты в качестве противоионов таких ионов, которые способны изменять свою валентность за счет окислительно-восстановительных переходов. Например, иониты с катионами в качестве противоионов (катиониты) могут быть насыщены способными к

окислительно-восстановительным переходам ионами Fe^{3+} , Ce^{4+} , Cu^{2+} , Tl^{2+} , а иониты, роль противоионов в которых играют анионы (аниониты), — ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и т.п. В частности, сульфитсодержащий ионит может быть записан в сокращенной форме в виде $\text{R}^{2+} \cdot \text{SO}_3^{2-}$.

Особенностью третьего класса — адсорбционных редокситов — является наличие в них окислительно-восстановительных реагентов на поверхности и в порах ионитовой матрицы в виде мелкодисперсных частиц. Так, металлсодержащие редокситы получают введением в ионит ионов металлов переменной валентности и последующим их восстановлением до металлического состояния. Повторяя многократно такой процесс, можно получить материалы с высоким содержанием металла. Примером могут служить медь-, серебро- и висмутсодержащие редокситы $\text{R} \cdot \text{Me}$.

По пространственной структуре редокситы представляют собой линейные или трехмерные полимерные цепи. Линейные цепи хорошо растворимы и в растворах подвижны. Трехмерные цепи, напротив, представляют собой высокопористые ограниченно набухающие материалы. Схематически их можно представить в виде полимерного каркаса, фиксированных ионов, противоионов и окислительно-восстановительных групп, если последние сами не являются противоионами (рис. 1).

Естественно, что ионы сольватированы и поры редоксита заполнены растворителем. Полимерная матрица обладает эластичностью, поэтому способна набухать. Однако происходит это в ограниченной

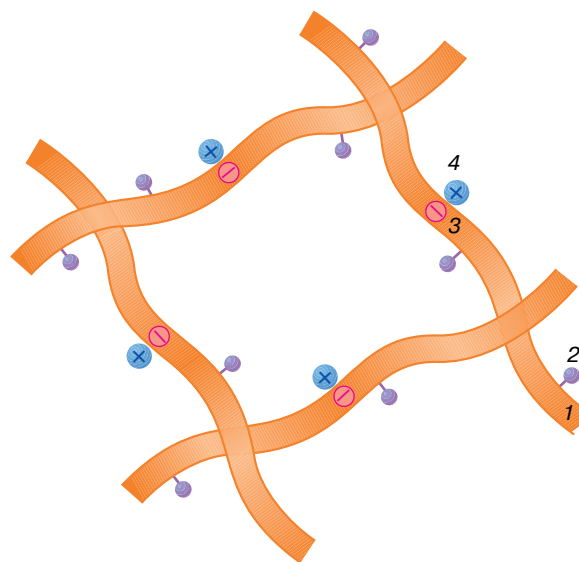


Рис. 1. Схематическое пространственное изображение трехмерного редоксита: 1 — полимерная цепь, 2 — редокс-группы, 3 — фиксированные ионы, 4 — противоионы

степени из-за наличия поперечных связей. Объем пор набухшего редоксита составляет примерно 30–50% всей массы, внутренняя поверхность пор чрезвычайно развита и составляет $10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3$ редоксита. Для практического использования наиболее пригодны трехмерные ограниченно набухающие материалы. Всем нерастворимым редокситам свойственна характерная особенность: вступая в окислительно-восстановительные реакции, они не изменяют своего состояния твердого геля, лишь в ограниченной степени подвергаясь набуханию.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДОКСИТОВ И МЕХАНИЗМ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ

Основной характеристикой способности вещества к окислению или восстановлению является его окислительно-восстановительный потенциал. Соответственно движущей силой окислительно-восстановительных реакций служит разность потенциалов реагирующих веществ: чем она больше, тем полнее происходит реакция. От того, что редокс-группы находятся в полимерной матрице, их потенциал может изменяться в довольно широких пределах в зависимости от присутствия различных групп в полимерной цепи, полисопряжения, степени сшивки отдельных звеньев. Из-за значительной разности потенциалов в подавляющем большинстве случаев окислительно-восстановительные реакции с участием редокситов идут в одном направлении практически до конца.

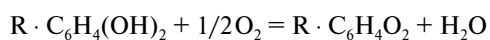
В простейшем виде потенциал редоксита E связан со степенью его превращения α соотношением

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

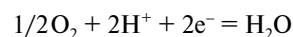
в котором $E_{1/2}$ – потенциал при $\alpha = 1/2$, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея, z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном превращении редоксита. Подсчет по уравнению (1) показывает, что при разности потенциалов $E - E_{1/2}$, равной всего лишь 0,1 В, степень превращения при 300 К и $z = 1$ достигает 98% и растет еще больше при дальнейшем увеличении разности потенциалов. Вследствие этого обычно весь редоксит полностью переходит в окисленную или восстановленную форму при наличии в растворе избытка окислителя или восстановителя. В противном случае, когда ограниченный объем раствора контактирует с достаточным количеством редоксита, в растворе полностью исчезает окисленная или восстановленная форма за счет взаимодействия с активными группами редоксита. Именно это обстоятельство дает возможность проводить, например, процесс глубокого удаления растворенного кислорода и других окислителей из водных растворов с помощью восстановленных форм редокситов.

Другой важной характеристикой редоксита является его окислительно-восстановительная емкость, определяемая по количеству редокс-групп, способных вступить в реакцию с эквивалентным количеством окислителя или восстановителя из раствора. Максимальная емкость известных редокситов достигает 10–12 мэкв/см³. Иными словами, каждый кубический сантиметр редоксита способен поглотить 10–12 мэкв окислителя или восстановителя, то есть эти материалы можно уподобить высококонцентрированным растворам редокс-агентов.

Итак, характерные особенности редокситов – варьируемый редокс-потенциал и высокая окислительно-восстановительная емкость. А теперь об отличительных признаках самой редокс-реакции. В полимерах функциональные редокс-группы прочно закреплены полимерной матрицей. Взаимодействуя с редокс-агентом, они переходят из восстановленной (окисленной) в окисленную (восстановленную) форму. Примером может служить реакция взаимодействия гидрохинонного редоксита с окислителем – молекулярным кислородом

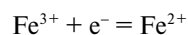


или в виде парциальных полуреакций



Дикислород как электрически незаряженная молекула поглощается редокситом из-за различия его концентраций в растворе и редоксите, а затем восстанавливается гидрохинонной формой редоксита. Результатом такого взаимодействия являются переход редоксита в хинонную форму и образование молекул воды в качестве единственного растворимого продукта. Молекулярный окислитель полностью выводится из раствора, давая взамен лишь воду.

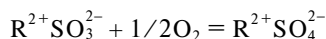
Аналогичным образом происходит восстановление гидрохинонной формой редоксита ионов трехвалентного железа до двухвалентного. Интересующая нас парциальная реакция превращения трехвалентного железа в двухвалентное



совершается несколько более сложным путем. Доставка ионов трехвалентного железа внутри редоксита происходит по ионогенным группам в качестве противоионов. Подходя к редокс-группам, ионы трехвалентного железа вступают с ними в реакцию с образованием двух растворимых продуктов, способных покинуть редоксит – ионов двухвалентного железа и ионов водорода. Поскольку ионы железа устойчивы в кислой среде, то некоторый приток водородных ионов не внесет существенных изменений в состав раствора, кислотность которого при необходимости несложно корректировать. Однако основной результат – получение ионов двухвалентного железа из трехвалентного – достигается без

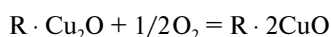
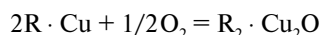
привнесения в раствор каких-либо посторонних веществ.

В отличие от окислительно-восстановительных полимеров в редокс-ионитах противоионы сами несут окислительную или восстановительную функцию и потому непосредственно участвуют в реакции. Примером может служить имеющая важное практическое применение реакция удаления молекулярного кислорода из воды на сульфитных формах анионитов



Противоион SO_3^{2-} окисляется до SO_4^{2-} и остается в фазе редоксита. В воду не попадает ни один компонент окислительно-восстановительной реакции. При других комбинациях редокс-ионитов и окислителей или восстановителей продукты их взаимодействия могут переходить в раствор.

Типичным примером участия адсорбционных редокситов в окислительно-восстановительных реакциях является их взаимодействие с растворенным кислородом. В частности, медьсодержащий редоксит $\text{R} \cdot \text{Cu}$ взаимодействует по реакциям



Металлическая медь переходит в оксиды (или смесь оксидов, поскольку у меди две степени окисления: закисная и окисная). Этому процессу во многом способствует наиболее активное – дисперсное состояние металла. Молекулярный кислород восстанавливается (уходит) из раствора, а продукты окисления меди, будучи труднорастворимыми соединениями, практически целиком остаются в твердой фазе.

Хотя уравнения окислительно-восстановительных реакций выглядят сравнительно просто, развитие реакций на самом деле происходит по сложному пути: это прежде всего доставка окислителя (восстановителя) к поверхности частицы редоксита, его перенос по внутренним порам и, наконец, собственно химическая реакция. Понятно, как и во всех многостадийных процессах, скорость окисления или восстановления веществ на редокситах зависит от самой медленной стадии, а это в большинстве случаев перенос вещества в объеме редоксита.

В условиях, когда наиболее медленной стадией является перенос вещества в редокситах, степень окислительно-восстановительного превращения редоксита α в функции времени t выражается системой уравнений

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\xi}{r_0}\right)^3,$$

$$t = K \left[2 \left(\frac{\xi}{r_0}\right)^3 - 3 \left(\frac{\xi}{r_0}\right)^2 + 1 \right], \quad (2)$$

где $K = r_0^2 \varepsilon / (6D\gamma C_0)$, r_0 – радиус сферического зерна редоксита, ξ – радиус непрореагировавшей части зерна (рис. 2), D и C_0 – коэффициент диффузии вещества в редоксите и его концентрация в растворе, γ – коэффициент распределения вещества между редокситом и раствором, ε – окислительно-восстановительная емкость редоксита. Система уравнений (2) служит для расчета коэффициента диффузии D по экспериментально найденной зависимости α от t . Зная D , можно оценить скорость процесса окисления или восстановления вещества в редокс-реакторах промышленного назначения.

Наиболее распространенными являются реакторы колоночного типа, заполненные зернистым редокситом (рис. 2). При пропускании раствора полнее всего окисляются (или восстанавливаются) зерна на входе реагента в колонку. Участок между отработанными слоями зерен и еще не вступившими в реакцию имеет конечную длину. Концентрация реагента плавно меняется вдоль этой длины от максимальной величины C_0 до $C = 0$. К моменту полной отработки лобового слоя устанавливается стационарный фронт распределения концентрации реагента длиной L , который постепенно перемещается к выходу из колонки. Первоначально реагент

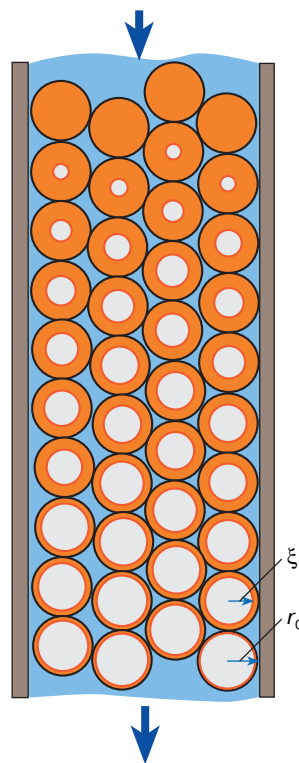


Рис. 2. Схема реактора колоночного типа, заполненного зернистым редокситом: r_0 – радиус зерна редоксита, ξ – радиус непрореагировавшей части зерна. Стрелками показано направление подачи раствора

поглощается полностью, но начиная с определенного момента он выходит в фильтрат. Типичный вид выходной кривой представлен на рис. 3. Время

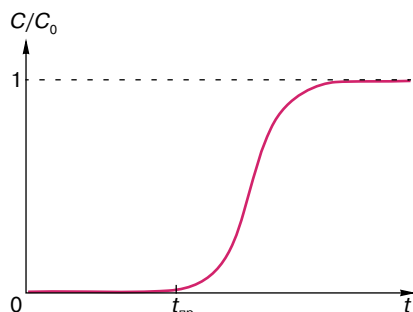


Рис. 3. Выходная кривая поглощения окислителя (восстановителя) редокситом в реакторе колонного типа: C_0 – концентрация реагента на входе в реактор, C – концентрация реагента на выходе из реактора (в фильтрате)

выхода вещества в фильтрат $t_{пр}$ определяется соотношением

$$t_{пр} = Al - \tau, \quad (3)$$

в котором $A = \chi \varepsilon / (C_0 u)$, $\tau = 0,080 r_0^2 \varepsilon / (D \gamma C_0)$, u – объемная скорость раствора через единичное сечение колонки, χ – доля объема колонки, занятая редокситом, l – длина колонки. Из данного уравнения видно, что время выхода вещества в фильтрат определяется, помимо прочих величин, кинетическим параметром D .

ПРЕИМУЩЕСТВА ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ РЕДОКСИТАМИ

Уникальность редокситов проявляется в широкой вариации окислительно-восстановительного потенциала за счет полимерного носителя и ионогенных групп, высокой редокс-емкости, обеспечиваемой значительным количеством функциональных групп, развитой внутренней реакционной поверхностью пор и фиксацией редокс-групп полимерной цепью. Эти свойства позволяют организовать окисление и восстановление веществ наиболее разумным способом. Варьируя величину редокс-потенциала введением различных заместителей в полимерную цепь можно изменить полноту редокс-превращения. Увеличивая количество редокс-центров в полимере можно повысить концентрацию твердого реагента и, следовательно, его поглощательную способность. Увеличивая внутренний объем пор можно повысить содержание раствора в них и тем самым облегчить транспорт реагента, то есть повысить скорость окислительно-восстановительного процесса в целом.

Главное преимущество твердых редокситов перед растворимыми редокс-агентами состоит в том,

что в ходе реакции редокситы не изменяют своего состояния геля и не привносят в раствор нежелательные продукты. Более того, на что особенно необходимо обратить внимание, под действием редоксита вещество в растворе окисляется или восстанавливается, а сопряженный с ним восстановитель или окислитель и продукт его превращения обычно не переходят в раствор и, следовательно, не вызывают нежелательных изменений в химическом составе раствора. Наконец, немаловажный аспект – многократность использования редоксита. Эти материалы могут быть регенерированы, то есть их можно вновь перевести в восстановленную или окисленную форму. Проводят такую операцию химически или электрохимически. В первом случае воздействуют на редоксит сильным окислителем или восстановителем, во втором – электрическим током катодного или анодного направления.

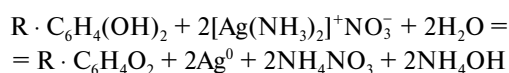
ПРИМЕНЕНИЕ РЕДОКСИТОВ

Способность редокситов к реакциям окисления и восстановления открывает широкие перспективы их использования в различных отраслях промышленности для проведения окислительно-восстановительных процессов, и в первую очередь обескислороживания водных и неводных растворов, инертных газов. Нет необходимости указывать на большой урон, наносимый кислородной коррозией, и доказывать важность получения обескислороженной воды для энергетических систем. Но традиционные химические, электрохимические и физические методы обескислороживания воды далеко не совершенны из-за неполного удаления растворенного кислорода или привнесения примесей. Редокситы же в восстановленной форме при их взаимодействии с водой, содержащей молекулярный кислород, способны удалять его с любой заданной глубины. Например, воду с исходным содержанием растворенного кислорода 7–9 мг/л, равновесным воздушной атмосфере, нетрудно довести до нормы, отвечающей требованиям к воде, используемой в электронной, атомной и других важных отраслях промышленности (0,005 мг/л). Технически процесс сводится к простому фильтрованию воды через колонку, заполненную зернистым редокситом в восстановленной форме. Чтобы достичь требуемой глубины очистки от кислорода, достаточно подобрать материал редоксита, зернение, высоту колонки, скорость течения воды. Пропускание при этом электрического тока через колонку дает возможность вести одновременно и непрерывно оба процесса: удаление кислорода и электрохимическую регенерацию редоксита.

С помощью редокситов возможно успешное решение и других проблем, например проведение самых разнообразных окислительно-восстановительных реакций для получения, очистки и удаления химических веществ. Целесообразно их применение

для синтеза неорганических и органических соединений, в электрохимии и аналитической химии.

В неорганической химии прежде всего следует назвать способ получения пероксида водорода как промежуточного продукта восстановления дикислорода. Редокситы рекомендуются для очистки конденсатов целлюлозного производства от сероводорода, для изменения валентности редкоземельных и других элементов при их извлечении из сложных по составу растворов. Осуществляются выделение и концентрирование больших количеств серебра, золота и других металлов на редокситах. Процесс сводится к восстановлению ионов металла до металлического состояния за счет активных групп редоксита. При этом концентрируется металл в количествах, примерно на порядок превышающих окислительно-восстановительную емкость редоксита. Рассмотрим в качестве примера процесс извлечения серебра из водного раствора аммиачно-серебряной соли и его концентрирования, оригинальная схема которого предложена А.Б. Даванковым с сотрудниками. Комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ восстанавливается гидрохиноновой формой редоксита до металлического серебра по реакции



Образующееся дисперсное серебро осаждается на поверхности и в порах зерен редоксита, а сам редоксит переходит из гидрохиноновой формы в хиноновую. Если его подвергнуть воздействию химических восстановителей или электрического тока, то хинонные группы перейдут в гидрохинонные и редоксит вновь окажется способным восстанавливать металл. Примерно за 10 таких циклов окисления и восстановления удается сконцентрировать весьма значительное количество серебра — более 400% веса редоксита.

В органической химии с помощью редокситов проводятся полное удаление карбонильных соединений (альдегидов, кетонов) из растворов, отделение перекисей от гидроперекисей, превращение карбонильных групп в пергидроксильные, дегидрирование, восстановление алкалоидов и т.д.

В электрохимии редокситы используются в качестве деполяризаторов в гальванических элементах. Уникальное сочетание химических и электрических свойств этих материалов при их относительно малой массе обеспечивает довольно значительную площадь для переноса электронов. Изготовлены катоды из редокситов, электролиз растворов хлоридов на них идет с высоким выходом по продуктам окисления. Редокситы используются при электрохимическом железнении и станнатном лужении, применяются в производстве графитированных электродов. Введение редокситов в состав ионселективных электродов повышает их стабильность.

В аналитической химии существенным достижением является создание окислительно-восстановительной хроматографии. Химия газов получила в виде редокситов эффективное средство для удаления различных веществ: очистки инертных газов от примесей кислорода, поглощения фосфина, сернистого ангидрида и т.д.

Столь совершенная техническая возможность удаления малых количеств кислорода и других окислителей и восстановителей из жидких и газообразных сред, несомненно, представляет интерес для процессов химической технологии, связанной с получением и использованием веществ высокой степени чистоты, для защиты окружающей среды от отходов химического производства.

Синтетические редокситы являются прямыми аналогами природным, поскольку живые организмы функционируют благодаря действию полимерных окислительно-восстановительных систем. Так, сульфгидрильные группы клеточных мембран взаимодействуют с поступающим в организм молекулярным кислородом.

Нетрудно согласиться с мнением Е.Е. Ергожина о том, что использование редокситов позволит создать прогрессивные схемы извлечения и разделения веществ. Точные границы применимости таких материалов в настоящее время трудно представить. Однако нет сомнения в значительной пользе их в решении многих задач химии, биологии, технологии и экологии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Кассиди Г.Д., Кун К.А.* Окислительно-восстановительные полимеры. Л.: Химия, 1967.
2. *Кравченко Т.А., Николаев Н.И.* Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982.
3. *Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А.* Редоксиониты. Алма-Ата: Наука, 1983.
4. *Даванков А.Б., Антова Т.А.* // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35, № 10. С. 2171–2175.
5. Ионнообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: ВГУ, 1984.

* * *

Тамара Александровна Кравченко, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета. Автор более 200 научных статей, монографии и учебного пособия. Основные направления научных исследований — термодинамика, кинетика и электрохимия окислительно-восстановительных реакций с участием сорбентов и металлов.