



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.084.2

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА***Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.; ResearcherID: [P-1802-2015](#),**ORCID: [0000-0001-8392-0985](#)**В.А. Вешняков, канд. хим. наук; ResearcherID: [E-3882-2017](#),**ORCID: [0000-0002-8278-5053](#)**Н.Ю. Кузяков, аспирант; ResearcherID: [F-6918-2017](#), ORCID: [0000-0002-2193-5118](#)**Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: khabarov.yu@mail.ru*

Лигносульфонаты и лигносульфовые кислоты являются основным товарным продуктом на мировом рынке лигнинов, который находит применение в металлургии, добыче полезных ископаемых, производстве бетона, сельском хозяйстве. В обзоре представлены результаты изучения строения и свойств лигносульфонатов, получения и применения комплексов лигносульфовых кислот с катионами железа. Лигносульфонаты обладают уникальными физико-химическими свойствами, которых нет у других видов лигнинов. При взаимодействии с катионами железа и других биогенных металлов они образуют хелатные комплексы, которые могут быть использованы в сельском хозяйстве для устранения хлороза растений. Это заболевание особенно сильно проявляется примерно на 30 % мировых сельхозгодий с большим содержанием карбоната кальция. С помощью модификации удастся целенаправленно изменять свойства лигносульфовых кислот и лигносульфонатов. Нитрование и нитрозирование усиливает комплексобразующие свойства, что обусловлено возможностью образования хелатных комплексов с катионами железа. Хелаты железа с нитрованными и нитрозированными лигносульфонатами проявляют сильные антихлорозные свойства. Применение их позволяет полностью нормализовать содержание хлорофилла в фотосинтетических структурах. Модифицированные за счет нитрования и нитрозирования лигносульфонаты при синтезе магнитных жидкостей на водной основе проявляют свойства пептизирующего агента, способствующего образованию устойчивых магнитных жидкостей магнетитного типа. Лигносульфонаты оказывают сильное влияние на синтез магнитоактивных соединений с помощью парциального окисления катионов железа(II) хромат ионами или аммиаком гидроксида серебра. В первом случае образуется компактное магнитоактивное соединение, во втором – магнитная жидкость (если конденсация проводится в присутствии тетраалкиламмониевых гидроксидов).

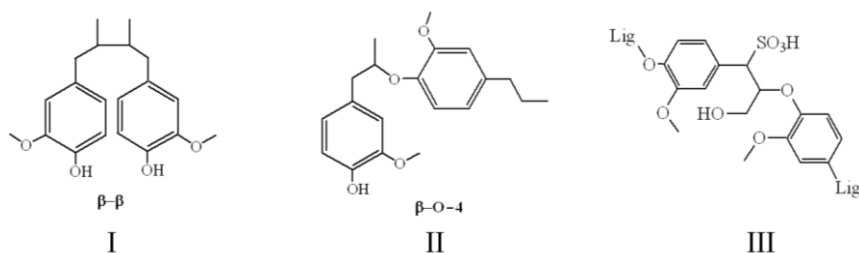
Для цитирования: Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Кузяков Н.Ю. Получение и применение комплексов лигносульфовых кислот с катионами железа // Лесн. журн. 2019. № 5. С. 167–187. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167

Ключевые слова: лигносульфовые кислоты, лигносульфонаты, их свойства и применение, железо, хелаты, электрохимический синтез, гальванохимический синтез, нитрование, нитрозирование, магнитные жидкости, хлороз растений.

Объем производства сульфитной целлюлозы в мире составляет всего несколько процентов, однако лигносульфонаты являются основным товарным продуктом на рынке технических лигнинов [41]. Свойства и применение лигносульфонатов (LS) и лигносульфовых кислот (LSA) широко изучаются в настоящее время. Примерами недавних исследований применительно к различным отраслям от металлургии до сельского хозяйства являются работы [48, 61, 81, 89, 91, 92].

Сельское и лесное хозяйство – одно из важных направлений использования LS. Сульфитные щелока позволяют готовить качественные, хорошо сохраняющиеся корма для животных [25]. Порошкообразные LS улучшают гранулирование комбикормов и не оказывают негативного воздействия при скармливании животным, птице и рыбе [22]. LS могут использоваться при производстве крупнотоннажных минеральных удобрений, в том числе калийных, азотных и фосфорных [77].

LSA представляют собой многофункциональный полидисперсный ароматический полимер нерегулярного строения. Структурными единицами всех лигнинов являются *p*-гидроксифенильные, гваяцильные и сирингильные, связанные несколькими типами углерод–углеродных и простых эфирных связей, например β – β (схема I) или β –O–4 (II). Сульфирование лигнина при сульфитной варке целлюлозы протекает не в ароматических ядрах, а в пропановой цепочке у углеродных атомов α -, β - или γ -положений. В большей степени оно происходит у α -углеродного атома (III).



Сульфогруппы придают LSA поверхностную активность, сильные кислотные свойства, растворимость в водных растворах в широком диапазоне pH, способность образовывать комплексы с катионами металлов. Изучение элементного и функционального состава LSA различного происхождения обобщено в ряде монографий, например в [12].

Рассматривая свойства, необходимо учитывать молекулярную массу и конформации макромолекул в растворах, так как эти факторы определяют стерическую доступность функциональных групп. Теоретические представления о строении гибкоцепных полимеров являются основой большого числа моделей, описывающих структуру макромолекул LSA с учетом их полидисперсности и функциональной неоднородности. Кроме того, в работе [8] рассматривается строение макромолекул лигносульфонатов как жесткоцепных полимеров.

Одной из первых моделей LSA являлась модель макромолекулы нитеобразной формы [1]. Затем появился целый ряд работ, посвященных этой тематике, в которых LSA представляются как нитеобразные макромолекулы с разветвлениями, сферические или дискообразные микрогели, компактные микросферы, эллипсоидальные структуры с короткими отходящими цепями,

нежесткие разветвленные полимеры, сольватированные и случайным образом свернутые в вытянутые сфероиды или компактные несвободно-протекаемые, частично набухающие микрогели.

Конформация LS в растворе является средней между сферой Эйнштейна и несвободно-проницаемой спиралью. В работе [73] высказана гипотеза о том, что макромолекулы LS представляют собой случайно разветвленный полиэлектролит.

Гупта и Маккарти [51] с использованием вискозиметрии определили диаметр молекул LS натрия ($M_w = 1 \dots 60$ кДа): 1,0...6,9 нм в дистиллированной воде и 0,7...3,7 нм в 0,1 М растворе NaCl. Это соответствует размерам, вычисленным по седиментационным данным (4,9 нм). С помощью лазерной корреляционной спектроскопии установлено, что размер большинства макромолекул LS не превышает 4,5 нм [5], а присутствие частиц с размером до 150 нм объясняется ассоциацией [6].

Потребительские свойства LS зависят от химического строения, функциональных групп и молекулярной массы. Например, диспергирующие свойства усиливаются при увеличении молекулярной массы LS [20]. Диапазон молекулярных масс LS в основном составляет от 2 до 150 кДа [52, 53].

Для использования лигнинов часто требуется функционализация. Реакция LSA с катионами железа имеет как научное, так и практическое значение для получения ценных продуктов.

Комплексообразование. Катионы переходных металлов, реагируя с LSA, образуют комплексы [14], что приводит к изменению их конформации и функционального состава. В составе комплекса конформация макромолекул из гибкой структуры изменяется на жесткую, сетчатую [7].

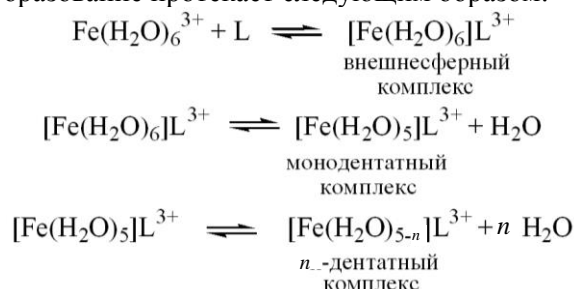
При введении солей Fe(III) в раствор LS отмечается снижение pH с 5 до 2. В растворе комплекс находится практически в изоэлектрическом состоянии, значительно уменьшается скорость электрофореза. После растянутой во времени скрытой стадии, когда комплекс высокомолекулярных фракций LS находится в растворе, наступает стадия коагуляции из-за снижения устойчивости коллоидных растворов [7].

Гангарчик [22] синтезировал комплексное соединение LS с катионами железа и отметил, что катион железа в нем находится в слабо- и прочносвязанной форме. В слабосвязанном комплексе роль лиганда выполняют фенольные группы.

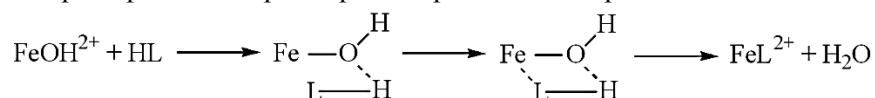
Спектрофотометрическое изучение систем Fe(II)–LS и Fe(III)–LS [36] показало, что катионы Fe(II) не влияют на электронные спектры раствора LS, что указывает на отсутствие значимого комплексообразования. В реакции с катионами Fe(III) электронные спектры значительно изменяются, однако седиментационная устойчивость комплекса невелика и с повышением pH он разрушается.

Взаимодействие Fe(III) с фенолами приводит к получению комплексов, состав и константы устойчивости которых зависят от соотношения реагентов, pH, температуры и строения фенола. Комплексообразование полимерных лигандов с ионами металлов отличается тем, что оно проходит ступенчато и по мере протекания реакции микроокружение функциональных групп и конформация полимерного лиганда изменяются [32]. Высокомолекулярные лиганды, являясь полидентатными, открывают дополнительные возможности при получении водорастворимых соединений Fe(III) в широком диапазоне pH среды

[24]. В водных растворах в соответствии с гипотезой Эйджена и Вилкинса [46] комплексообразование протекает следующим образом:



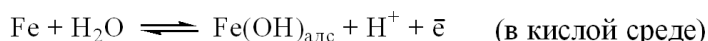
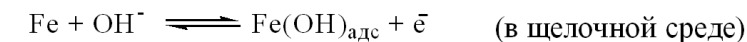
Механизм включает быстрое образование ионной пары, а скорость определяется стадией вытеснения лигандом (L) первой молекулы воды из внутренней координационной сферы металла. Приведенная схема может усложняться под влиянием свойств лиганда. Скорость взаимодействия органических лигандов с FeOH^{2+} больше, чем с $\text{Fe}(\text{III})$, так как гидролиз ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$) протекает быстрее, чем комплексообразование [49, 68, 69], которое проходит через перенос протона в интермедиате:



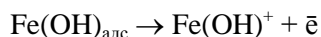
LS как высокомолекулярные лиганды, имеющие различные функциональные группы, взаимодействуют с катионами железа по более сложным механизмам.

Электрохимические методы позволяют функционализировать лигнин, вводя в его структуру различные функциональные группы [10, 11, 72]. В сульфитцеллюлозном производстве электрохимическая обработка щелоков рассматривалась как путь решения проблемы регенерации химикатов и очистки сточных вод. В зависимости от условий электролиз приводит к значительным изменениям LS, при электрохимическом воздействии может протекать как деструкция, так и конденсация макромолекул LS.

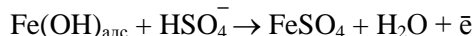
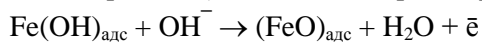
Особенности анодного растворения железа. В реальных системах анодное растворение может отличаться от теоретического представления процесса из-за кинетических особенностей, так как устанавливаются не равновесные, а стационарные потенциалы, зависящие от природы металла и условий электрохимического процесса. Анодное растворение железа определяется температурой, диффузией, наличием пассиваторов и депассиваторов в составе электролита [40]. Первой стадией растворения железа является равновесная адсорбция ионов OH^- на железе:



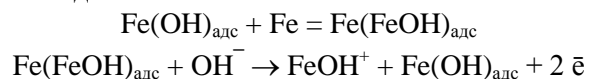
Окисление $\text{Fe}(0)$ – вторая стадия, которая может протекать по простому механизму:



или с участием анионов в электролите (для щелочных растворов):



В кислой среде в последующих стадиях растворения железа могут участвовать еще один атом железа и гидроксильный ион, при этом происходит регенерация исходного комплекса:



Образование комплексных интермедиатов может осуществляться с участием других анионов [85]. При анодном окислении железо переходит в раствор в виде катиона Fe(II). Причиной присутствия в растворе катиона Fe(III) является окисление катиона Fe(II) или образование его непосредственно в анодном процессе. Процессы анодного растворения и катодного осаждения металлов группы железа необратимы. Уменьшить негативное влияние этого можно механическим обновлением поверхности анода или сильным повышением температуры и давления, благодаря которому относящиеся к ионам металла анодные и катодные процессы очень сильно ускоряются [26].

Кроме электрохимического механизма, растворение железного анода может протекать по химическому механизму. Вид металла, температура, приложенное на электроды напряжение и состав электролита определяют соотношение скоростей этих процессов. Этим объясняется нарушение закономерностей электрохимической кинетики при растворении железа. Наиболее характерными признаками химического механизма растворения металла являются независимость скорости процесса от потенциала и отсутствие фарадеевского соответствия между количеством пропущенного электричества и количеством растворившегося металла [23]. Скорость анодного растворения металла зависит от его электрохимической обрабатываемости в растворе электролита [15], условий конвективной диффузии катионов металла и анионов соли [9], а также от действия внешнего магнитного поля и пластической деформации анода [50]. Активирующая способность анионов специфична для каждого металла. Кроме того, активирующее действие на анодное растворение железа при pH 2...4 оказывает растворенный кислород и кислородсодержащие окислители.

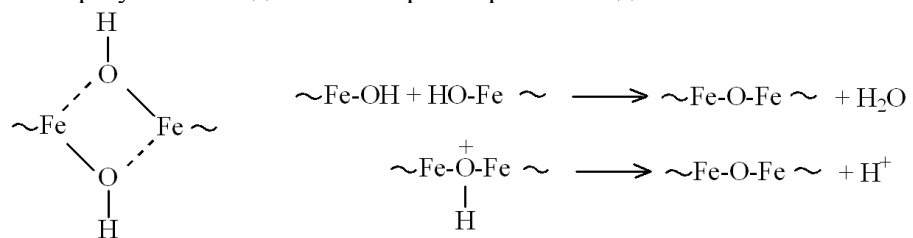
Пассивирующее действие анионов обычно связано с их окислительной способностью, а иногда с образованием защитных слоев на поверхности анодно-растворяющегося металла [60]. Пассиватором анодного растворения железа служат небольшие количества гидроксид- и нитрат-ионов, активатором – хлорид- и сульфат-ионы, влияние которых изменяется в зависимости от pH среды.

Значение катионов железа в жизнедеятельности растений и пути устранения его дефицита. Среди микроэлементов, незаменимых для нормального развития растений (Fe, Zn, Co, Cu, Mo, B), железо является одним из самых важных [79]. По сравнению с катионами многих металлов катион Fe(III) образует более стабильные комплексы и участвует в окислительно-восстановительных реакциях, определяющих фотосинтез и дыхание растений [13].

В естественных условиях дефицит микроэлементов у растений часто наблюдается на засоленных и карбонатных почвах с высокой концентрацией бикарбонат-анионов в почвенном растворе [65] и pH 7,5...8,5 [67]. Если почва хорошо аэрируется, то Fe(II) будет окисляться. Катионы Fe(III) осаждаются в виде нерастворимых гидроксидов в кислой среде при pH выше 3. Поэтому в

карбонатных почвах железо находится в виде нерастворимых соединений и недоступно для питания растений.

Нерастворимые соединения биогенных металлов образуются при оляции и оксоляции. Оляция – обратимое образование биядерных гидроксокомплексов за счет гидроксильных мостиков. Необратимая оксоляция происходит в результате дегидратации, отщепления протона от гидроксомостика, роста полимерных цепочек и конденсации их в трехмерные структуры. При оксоляции образуются сферические частицы с минимальной поверхностной энергией Гиббса, стерической защитой оксогрупп и высокой степенью координации атомов кислорода, связывающих полимерные цепочки. Полимер построен из структурных октаэдрических единиц Fe (O, OH, H₂O), соединенных друг с другом ребрами или вершинами. Связующие звенья – оксо- или гидроксомостики. В результате выделяются нерастворимые соединения железа.



Главной причиной такого заболевания растений, как карбонатный хлороз, является недостаток доступных форм железа. Кроме того, ему может сопутствовать недостаток меди, марганца, цинка и других микроэлементов.

Однако в почве с высоким содержанием карбоната кальция (CaCO₃) эти элементы питания недоступны для растений. Подробное рассмотрение вопросов биохимических превращений, нарушения функций и структуры хлоропластов при карбонатном железодефицитном хлорозе проведено в обзоре [17]. Карбонатный хлороз – болезнь железной недостаточности, приводящая к пожелтению листьев и снижению урожайности из-за уменьшения концентрации фотосинтетического пигмента [37], он проявляется более чем на 30 % сухопутной поверхности Земли [70]. Карбонатные почвы в аридных и полуаридных климатических зонах составляют значительную часть сельхозугодий, и хлороз появляется у выращиваемых растений, в особенности у многолетних [16]. Плодовые деревья, ячмень, кукуруза, сорго, соя, фасоль очень чувствительны к высокому уровню карбонатности почвы. По мнению американских исследователей, карбонатный хлороз является проблемой мирового масштаба [70]. Борьба с хлорозом очень важна для тех регионов, где содержание CaCO₃ в почве составляет 10...20, а иногда и 60 % [17]. У некоторых растений хлороз проявляется уже при содержании карбоната кальция 10 % [62]. В России карбонатный хлороз распространен в Поволжье, Крыму. Внесение микроэлементов требуется на 95 % из обследованных в России 40 млн га сельскохозяйственных угодий [34].

Начиная с середины XIX в., для устранения хлороза стали использовать внекорневую обработку растений разбавленными растворами солей железа, однако эффективность этого метода невелика. Неэффективно также и внесение в почву неорганических солей железа, так как железо переходит в нерастворимую и недоступную для растений форму. Лучшие результаты достигаются с помощью железных солей органических кислот. Наиболее эффектив-

ными препаратами при лечении карбонатного хлороза растений являются комплексонаты металлов [47, 88].

На состояние соединений биогенных металлов в почве влияет уровень рН и окислительный потенциал (E_h), при высоких значениях которых ионы осаждаются в виде трудно растворимых гидроксидов. В песчаных почвах, бедных органическим веществом, биогенные металлы находятся в виде ионов. Большинство микроэлементов, особенно железо и медь, образуют комплексные соединения с гуминовыми кислотами, корневыми выделениями растений, продуктами деятельности почвенных микроорганизмов, например аминокислотами [43].

Для растений в качестве источников железа в почве выступают содержащие железо продукты разложения растительных и микробных остатков, а также прочные комплексы с гуминовыми кислотами и сидерофорами. Например, феррихром – сидерофор на основе гидроксамовых кислот, образует Fe-комплекс с константой стабильности 29,1 [78]. Содержание сидерофоров гидроксаматного и фенолятного типов в обычных почвах достаточно велико.

Катионы железа легко участвуют в окред-превращениях. В почве наблюдается подвижное равновесие Fe(II)/Fe(III), зависящее от рН и E_h почвы. Fe(OH)₃ осаждается при рН около 3. Так как Fe(II) и другие металлы образуют гидроксиды при более высоких значениях рН, то Fe(III) выводится из почвенного раствора раньше других металлов. В корневую систему растений железо поступает в виде Fe(II) [4]. Катионы других биогенных металлов за счет конкуренции с железом за лиганды могут подавлять его поступление.

Синтез комплексов LSA с катионами железа для борьбы с хлорозом.

Комплексонаты на основе синтетических комплексонатов имеют большую стоимость и не всегда биоразлагаемы. Поэтому важными являются исследования, направленные на разработку биоразлагаемых комплексонатов [87]. Комплексы LSA и LS с биогенными металлами могут быть использованы в различных отраслях сельского хозяйства [33]. Микроудобрения на основе LSA и LS представляют собой комплексы с катионами биогенных металлов. Синтез железных производных LSA можно осуществить различными способами [74, 75].

Синтез железозлигносульфонатного хелата из ЛСК и оксида Fe(III) был предложен Беннетом [42]. Содержание железа в комплексонате достигает 5 %. Железистый комплекс, полученный по способу [84], устраняет хлороз, стимулирует биосинтез хлорофилла в листьях. Применение смеси из тонко измельченной чугушной стружки, LS кальция и глюкогептоната натрия ускоряет рост растений на карбонатных почвах [58].

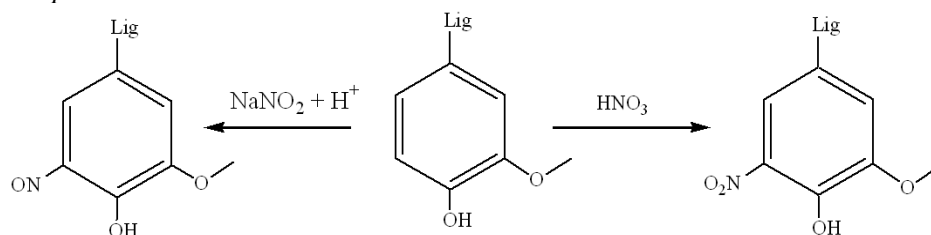
Гранулированная смесь гумата железа (80 %) и LS железа (20 %) является эффективным удобрением [86]. Другой способ синтеза железозлигносульфонатного комплекса осуществляется путем смешения водного раствора сульфата железа(II) и предварительно приготовленного в 10 %-м растворе NaOH раствора LS кальция [21]. LS аммония являются эффективным удобрением для овса и ржи [66], а их железный комплекс успешно устраняет хлороз при внекорневой обработке фруктовых деревьев [33]. По способу [83] стабилизированные LS железа получают путем медленного добавления при повышенных температурах раствора FeSO₄ к подготовленному раствору сульфитного щелока.

Обычно в устойчивой к щелочной среде форме железозлигносульфонатного комплекса содержится до 5...6 % железа. Увеличить емкость комплексов по отношению к железу и их устойчивость в нейтральных и щелочных растворах можно, подавив процессы оляции и оксоляции.

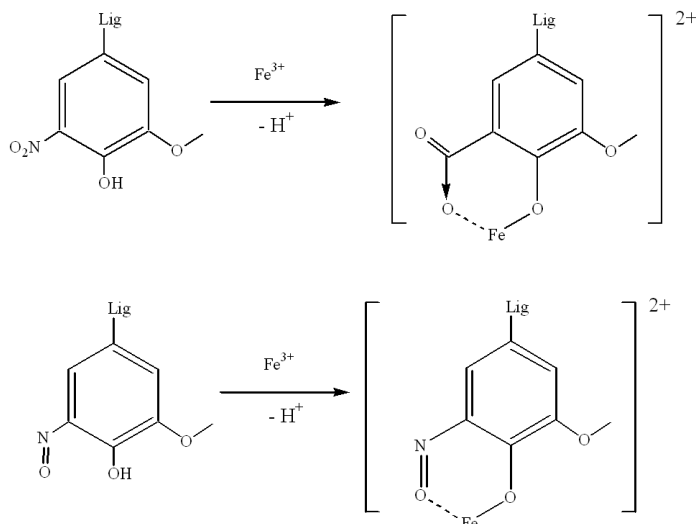
Катионы железа способны к разнолигандной координации, поэтому, если на стадии синтеза в реакцию систему вводить лиганды, замещающие часть молекул воды в координационной сфере катиона железа, можно предотвратить оляцию и оксоляцию. Например, применение сульфит-анионов при синтезе железозлигносульфонатного комплекса позволило существенно увеличить емкость по железу без потери растворимости [3].

Эффективным путем повышения комплексообразующих свойств LS является рост дентатности и способности к хелатообразованию, за счет чего они занимали бы несколько мест в координационной сфере катиона. Циклические структуры (хелаты) легко образуются в том случае, когда циклы состоят из 5 или 6 атомов.

Для реализации этого подхода использованы нитрозирование [28, 30] или нитрование [18, 31] LSA. Обе реакции проходят в мягких условиях и относятся к реакциям электрофильного замещения атомов водорода бензольного ядра. В фенолпропановых единицах лигнина со свободными фенольными группами нитрозо- (NO) или нитрогруппы (NO₂) появляются преимущественно в *орто*-положении:



Такие структуры легко образуют хелатные комплексы с катионами железа:



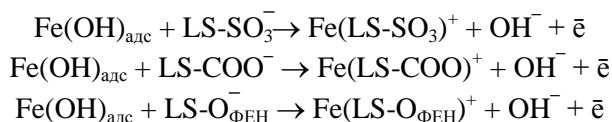
Нитрозирование [28] или нитрование [18, 56] позволяет значительно увеличить устойчивость комплексов в щелочной среде и емкость модифицированных LSA по отношению к катионам биогенных металлов. В зависимости

от расхода реагентов емкость нитрозированных LSA достигала 30...40 % (железа от массы LS), у нитрованных LS – 60 %.

В составе комплексов, полученных химическими способами, содержатся балластные ионы, не усваиваемые растениями. При внесении в почву они будут оказывать негативное влияние на растения. Свести к минимуму содержание балластных ионов в комплексе можно, если проводить реакцию LSA с гидроксидами железа. Необходимо, чтобы все реагенты не приносили экологического вреда и ассимилировались растениями. Идеальным можно считать синтез, исключая введение в конечный продукт балластных соединений. Синтез железолигносульфонатного хелата из лигносульфоновых кислот и оксидов и гидроксидов биогенных металлов отвечает этим требованиям. Однако у большинства биогенных металлов оксиды и гидроксиды являются труднорастворимыми веществами, получение их в чистом виде затратно, а растворение в лигносульфонатных растворах проходит с большим трудом.

Перевести металлическое железо в раствор можно в результате анодного растворения [35]. При реализации этой концепции возможно два варианта процесса: анодное растворение под действием внешнего источника напряжения и под действием напряжения, возникающего в короткозамкнутой гальванической паре, в которой железо выступает в качестве анода, а катодом служит материал с более высоким, чем у железа, стандартным электрохимическим потенциалом. Преимущество гальванохимического синтеза – отсутствие внешних источников энергии и экономичность, электрохимического – высокая производительность.

При анодном растворении железа в переносе электронов могут участвовать также полианионы LS:



В процессе электрохимического синтеза может происходить окислительно-радикальное сочетание LS, и на поверхности анода депонируется пленка высокомолекулярных продуктов, в результате чего скорость растворения железа резко снизится. Можно ускорить анодный и катодный процессы, повысив температуру или обновив поверхность анода.

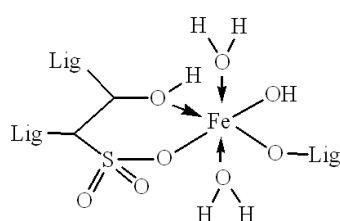
На начальных стадиях электролиза LSA не окисляются. Условия для окисления LS создаются по мере углубления электрохимической обработки, в результате чего LS могут адсорбироваться на аноде, а катионы железа – участвовать в редокс-превращениях.

Наряду с низкомолекулярными анионами LS полианионы могут участвовать в окислительно-восстановительных процессах, осуществляя перенос электронов. При электролизе в растворе LS в результате одноэлектронного окисления образуются свободные радикалы, при рекомбинации которых увеличивается молекулярная масса продуктов.

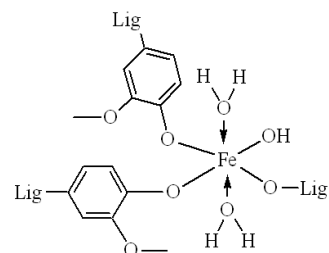
В растворах LSA с низкими значениями pH электрохимическая подвижность протона высока, поэтому скорость растворения анода намного выше, чем в растворах LS. В этих условиях возможно образование активных феноксильных катионов за счет последовательного переноса 2 электронов и накопление в продукте низкомолекулярных соединений, которые появляются

в результате расщепления простых эфирных связей под действием феноксильных катионов.

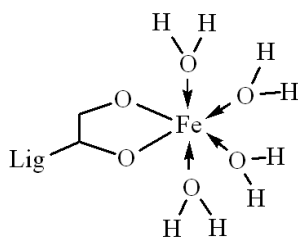
Катионы железа в растворе LSA будут координировать с различными лигандами, как низкомолекулярными (молекулы воды, гидроксид-анионы, сульфат-анионы), так и самими лигносульфовыми кислотами с участием спиртовых и фенольных гидроксильных групп, карбоксильных и сульфогрупп [80]. Координационное число катионов Fe^{+2} и Fe^{+3} равно 6, поэтому строение фрагментов LS железа можно представить следующими схемами:



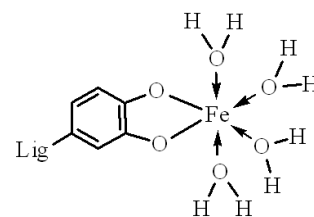
IV



V



VI



VII

При проведении экспериментов с постоянным током анодный ток быстро снижается и на аноде образуется пленка, что приводит к прекращению анодного растворения железа [19]. Для решения этой проблемы анодное растворение проводили при изменении полярности электродов. Экспериментально установлено, что оптимальная величина периода переключения полярности электродов (ПППЭ) в растворе LS уменьшается с увеличением продолжительности электролиза и температуры. При температуре 80 °С через 20 мин ПППЭ для раствора LS необходимо уменьшить с 40 с до 14...20 с, для раствора LSA этот параметр остается неизменным – 7...8 с.

В гальванохимическом процессе [29] растворение железа происходит в результате работы короткозамкнутых гальванических пар, в которых железо выступает в качестве анода, медь – катода. Образовавшиеся ионы железа переходят в раствор LS или LSA, образуя комплексные соединения с присутствующими в растворе молекулами или анионами. Часть освободившихся электронов перемещается к катоду. Анодное растворение железа будет происходить, если электроны, перешедшие на катодный материал, будут с него удаляться. Отвод электронов с катода (деполяризация) осуществляется при участии веществ-деполяризаторов. Наиболее известны водородная и кисло-

родная деполяризации. Водородная деполяризация встречается в растворе LSA, кислородная – в растворе LS. В кислородной деполяризации участвует растворенный в электролите молекулярный кислород. Схема короткозамкнутого гальванического элемента и реакций, протекающих на электродах, приведены в таблице.

Характеристика короткозамкнутого гальванического элемента и электродных процессов

| Деполяризация | Схема короткозамкнутого гальванического элемента | Уравнение реакций | |
|---------------|--|--|---|
| | | на аноде | на катоде |
| Водородная | A (-) Fe LSA Cu (+) K | $\text{Fe} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ | $2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ |
| Кислородная | A (-) Fe LS, H ₂ O, O ₂ Cu (+) K | $\text{Fe} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ | $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \bar{e} \rightarrow 4 \text{OH}^-$ |

Исследования, проведенные в динамическом и статическом режимах, показали сходные тенденции. Наиболее эффективно гальванический процесс происходит в динамическом режиме при использовании пары Fe–Cu при повышенных температурах в растворе LSA. Растворение железа при синтезе железозлигносульфонатного хелата является гетерогенным процессом, включающим как химический, так и гальванохимический процесс. За 4 ч синтеза в раствор LS переходит примерно 2 %, а в раствор LSA – 10 % металлического железа. При синтезе в растворе LSA влияние температурного фактора проявляется примерно в 5 раз сильнее, чем в растворе LS. Комплексы, синтезированные с помощью электро- и гальванохимических методов, оказались эффективными средствами для устранения хлороза растений, произрастающих на карбонатных почвах. За небольшой промежуток времени фотосинтетический аппарат растения приходит в норму, увеличивается масса до урожайности, получаемой при выращивании растений на здоровой почве.

Синтез магнитоактивных соединений. Синтез магнитоактивных соединений является еще одним направлением применения LSA. К настоящему времени результаты этих исследований не вошли в монографии и обзоры. Известно, что все вещества, помещенные в неоднородное магнитное поле, взаимодействуют с ним [82]. Одни (диамагнитные) тела выталкиваются из поля, другие (парамагнитные) втягиваются в него. Магнитное поле в отличие от электрического не влияет на покоящийся электрический заряд, а взаимодействует только с движущимся зарядом. Движущиеся вокруг ядра электроны придают атому свойства маленького магнита. Величина и направление намагничивания атома характеризуются магнитным моментом, который направлен по оси вращения и пропорционален скорости движения и радиусу вращения заряда. Магнитный момент определяется орбитальным вращением и спиновым эффектом электрона. У многоэлектронных систем суммарный магнитный момент является векторной суммой отдельных магнитных моментов.

В отличие от диамагнетиков атомы и молекулы парамагнитных веществ имеют неспаренные электроны, которые создают некомпенсированные магнитные поля. В обычных условиях вследствие хаотического теплового движения атомов суммарный магнитный момент парамагнитного вещества равен нулю, магнитные свойства вещества проявляются лишь при воздействии внешнего магнитного поля, когда происходят частичная ориентация атомов и сложение их магнитных полей с внешним полем. Тепловое движение препят-

ствуется этому, в результате парамагнетизм уменьшается с ростом температуры. Среди парамагнетиков имеются ферромагнитные вещества, которые обладают нескомпенсированными магнитными полями, создаваемыми отдельными электронами, и после прекращения действия магнитного поля сохраняют намагниченность. Ферромагнитные свойства, как правило, характерны для веществ с незаполненными *d*- и *f*-орбиталями. Из-за сильного взаимного влияния атомов наблюдаются параллельное упорядочение соседних спинов электронов и высокая ориентация магнитных полей, сохраняющаяся в отсутствие внешнего поля. Ферромагнитные свойства этих веществ убывают с повышением температуры сначала слабо, а затем все сильнее, и в точке Кюри вещество становится парамагнитным.

В настоящее время большое значение приобрели исследования имеющих широкое практическое применение магнитных жидкостей (МЖ), которые представляют собой стабильные коллоидные системы наноразмерных магнитоактивных частиц с покрытием в жидкости-носителе – дисперсионной среде [38, 71]. МЖ обычно синтезируют в несколько стадий: получение коллоидного раствора магнетита; стабилизация частиц; перевод магнитной жидкости в дисперсионную среду.

Дисперсионной фазой МЖ являются магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ферриты некоторых металлов состава MeFe_2O_4 , где $\text{Me} - \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ или Cu^{2+} [64]. В настоящее время широко применяется метод химической конденсации солей Fe(II) и Fe(III) гидроксидами натрия [63] или аммония [2].

Важной особенностью МЖ магнетитного типа на водной основе является безвредность для человеческого организма, поэтому они представляют интерес для использования в медицинских целях [45, 90]. Феррожидкости могут играть значительную роль в диагностике и терапии. Эти материалы интересны в задачах биоанализа, при магнитной сепарации, доставке лекарственных средств, лечение гипертермии, магнитно-резонансной томографии и магнитной маркировке. Из-за контролируемых размеров частицы МЖ могут взаимодействовать с клетками (10...100 мкм), вирусами (20...450 нм), белками (5...50 нм) или генами (2 нм в ширину и 10...100 нм в длину). Это определяет возможности для разработки эффективных МЖ для применения в биомедицине [76].

При синтезе МЖ на водной основе в качестве стабилизаторов используют водорастворимые поверхностно активные вещества. Другая существенная особенность состоит в том, что необходимо принимать специальные меры для защиты частиц от окисления в воде. В качестве стабилизатора МЖ на водной основе могут быть использованы LS [44, 74, 75].

Особыми свойствами обладают нитрозированные LSA, которые приобретают свойства пептизатора [28, 39]. Их применение позволяет осуществлять синтез МЖ на основе солей железа(II) [27].

При проведении с помощью щелочных реагентов конденсации раствора, содержащего катионы железа(II) и нитрозированные лигносульфоновые кислоты, выделяется сложный органоминеральный комплекс, в котором происходят окислительно-восстановительные превращения. В результате выпадает осадок крупных частиц магнитоактивного соединения. Затем происходит самопроизвольная пептизация и образуется МЖ с частицами магнитоактивного соединения наноразмерного диапазона.

При нитровании LSA протекает совокупность химических реакций с образованием различных производных, в том числе с нитрогруппами в ароматическом ядре фенилпропановых единиц лигнина. Как и в случае нитрозирования, появление нитрогруппы в *o*-положении по отношению к фенольным гидроксильным группам создает предпосылки для проявления хелатирующих свойств и усиливает комплексообразующие свойства LSA по отношению к катионам железа(II). Синтез нитрованных LSA, обладающих пептизирующими свойствами, при синтезе МЖ магнетитного типа на водной основе необходимо проводить при температуре 25...50 °С в течение 15...60 мин и расходе азотной кислоты не более 0,2 моль HNO₃/г LS, расход Fe(II) должен составлять 0,23...0,27 ммоль Fe(II)/г LS [55]. Относительная магнитная восприимчивость достигает 120...130 г/г Fe. МЖ остается стабильной в течение 2 лет.

LS оказывают влияние на синтез магнитоактивного соединения за счет парциального окисления катионов Fe(II) хромат ионами [57, 59]. В присутствии LS образуется смешанное соединение, обладающее большей магнитной активностью. При синтезе из раствора полностью удаляются токсичные ионы хрома.

Еще одним примером синтеза магнитоактивного соединения за счет парциального окисления катионов Fe(II) аммиаком гидроксида серебра является работа [54]. При проведении реакций окисления и конденсации в присутствии LS и тетраалкиламмониевых оснований образуется устойчивая МЖ, диапазон размеров частиц которой составляет 30...40 нм.

Таким образом, благодаря особенностям строения и функционального состава лигносульфоновые кислоты и лигносульфонаты обладают уникальными физико-химическими свойствами. При взаимодействии с катионами железа они образуют хелатные комплексы, которые могут быть использованы в сельском хозяйстве для устранения хлороза растений, произрастающих на почвах с большим содержанием карбоната кальция. Нитрование и нитрозирование усиливают комплексообразующие свойства, что обусловлено возможностью образования хелатных комплексов с катионами железа. Нитрованные и нитрозированные лигносульфонаты образуют хелаты с катионами железа, проявляющие сильные антихлорозные свойства, что позволяет полностью нормализовать содержание хлорофилла в фотосинтетических структурах растительных клеток. При синтезе магнитных жидкостей на водной основе нитрованные и нитрозированные лигносульфонаты проявляют свойства пептизирующих агентов, способствующих образованию устойчивых магнитных жидкостей магнетитного типа. Лигносульфонаты оказывают сильное влияние на синтез магнитоактивных соединений с помощью парциального окисления катионов железа(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Авербух С., Жигач К. К вопросу о физико-химических свойствах сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот // Лесохим. пром-сть. 1936. № 9. С. 14–17. [Averbukh S., Zhigach K. To the Issue of Physicochemical Properties of Sulphite Liquors and Lignosulphonic Acids. *Lesohimicheskaya promyshlennost'*, 1936, no. 9, pp. 14–17].

2. А.с. 978860 СССР, МКИ³ А61К 33/26. Рентгеноконтрастное вещество: № 3320141/28-13: заявл. 18.05.1981; опубл. 07.12.1982 / А.Ф. Цыб, И.С. Амосов, Е.Е. Бибик, Н.М. Грибанов, Р.Г. Никитина, М.М. Рожинский, М.К. Кугельмас, К.С. Шаназаров, И.С. Слюсаренко, Е.М. Граник. [Tsyb A.F., Amosov I.S., Bibik E.E.,

Gribanov N.M., Nikitina R.G., Rozhinskiy M.M., Kugel'mas M.K., Shanazarov K.S., Slyusarenko I.S., Granik E.M. *Radiopaque Substance*. Authorship Certificate USSR, no. 978860, 1982].

3. А.с. 988823 СССР, МКИ³ C07G 1/00, C07F 15/02. Способ получения железолигносультфонатного комплекса: № 3282864/23-04: заявл. 23.03.1981; опубл. 15.01.1983 / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Г.Ф. Прокшин. [Khabarov Yu.G., Komarova G.V., Prokshin G.F. *The Method for Producing Iron-Lignosulfonate Complex*. Authorship Certificate USSR, no. 988823, 1983].

4. Акатнова А.Г., Губарева Д.Н. Почвенные условия, известковый хлороз и корневая система винограда // Почвоведение. 1981. № 8. С. 68–76. [Akatnova A.G., Gubareva D.N. Soil Conditions, Calcinosis and Grape Root System. *Pochvovedenie* [Soviet Soil Science], 1981, no. 8, pp. 68–76].

5. Афанасьев Н.И., Иванова М.И., Форофонтובה С.Д. Гидродинамические свойства лигносульфонатов // Химия древесины. 1993. № 5. С. 42–51. [Afanas'yev N.I., Ivanova M.I., Forofontova S.D. Hydrodynamic Properties of Lignosulfonates. *Khimiya drevesiny*, 1993, no. 5, pp. 42–51].

6. Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Форофонтובה С.Д., Дятлова О.В. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов // Лесн. журн. 1996. № 1-2. С. 142–148. (Изв. высш. учеб. заведений). [Afanas'yev N.I., Korobova E.N., Forofontova S.D., Dyatlova O.V. Intermolecular Interactions in Solutions of Lignosulfonates. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 1996, no. 1-2, pp. 142–148].

7. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М., Соколова А.А., Филиппов Б.С., Мариев А.А., Тиранов П.П., Третьяков С.И., Новожилов Е.В., Гельфанд Е.Д., Селянина Л.И., Борисов Г.В. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учеб. для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с. [Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M., Sokolova A.A., Filippov B.S., Mariyev A.A., Tiranov P.P., Tret'yakov S.I., Novozhilov E.V., Gelfand E.D., Selyanina L.I., Borisov G.V. *Sulphate and Sulphite Liquor Processing*: Textbook for Universities. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 360 p.].

8. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамины // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 29–36. [Brovko O.S., Palamarhuk I.A., Makarevich N.A., Boitsova T.A. Polymolecular Characteristics of Sodium Lignosulfonate, Chitozane and Polyethylenpolyamine. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* [Chemistry of plant raw material], 2009, no. 1, pp. 29–36].

9. Давыдов А.Д., Кащеев В.Д., Кабанов Б.Н. Закономерности анодного растворения металлов при высоких плотностях тока. I // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 2. С. 221–225. [Davydov A.D., Kashcheyev V.D., Kabanov B.N. Patterns of Anodic Dissolution of Metals at High Current Densities. I. *Elektrokhimiya* [Soviet Electrochemistry], 1969, vol. 5, no. 1, pp. 221–225].

10. Евстигнеев Э.И. Электрохимические реакции лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 5–42. [Evstigneev E.I. Electrochemical Reactions of Lignin. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* [Chemistry of plant raw material], 2014, no. 3, pp. 5–42]. DOI: [10.14258/jcprm.1403005](https://doi.org/10.14258/jcprm.1403005)

11. Коваленко Е.И., Попова О.В., Александров А.А., Галикян Т.Г. Электрохимическая модификация лигнинов // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 7. С. 796–802. [Kovalenko E.I., Popova O.V., Aleksandrov A.A., Galikyan T.G. Electrochemical Modification of Lignins. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2000, vol. 36, no. 7, pp. 796–802].

12. Лигнины (Структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М.: Лесн. пром-сть, 1975. 632 с. [*Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Ed. by K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 632 p.].

13. Мецлер Д. Биохимия: химические реакции в живой клетке: в 3 т. Т. 3. М.: Мир, 1980. 488 с. [Metzler D. *Biochemistry: The Chemical Reactions of Living Cells*: in 3 vol. Vol. 3. Moscow, Mir Publ., 1980. 488 p.].

14. Морехин М.Г. Лигнино-минеральные хелаты как средство очистки и обессоливания сточных вод // Химия древесины. 1978. № 4. С. 68–71. [Morekhin M.G. Lignine-Mineral Chelates as a Means of Wastewater Purification and Desalination. *Khimiya drevesiny*, 1978, no. 4, pp. 68–71].

15. Мороз И.И., Алексеев Г.А., Водяницкий О.А., Волков Ю.С., Исакова Р.Б., Кузнецов Б.В., Моница М.А. Электрохимическая обработка металлов /под ред. И.И. Мороза. М.: Машиностроение, 1969. 208 с. [Moroz I.I., Alekseyev G.A., Vodyanitskiy O.A., Volkov Yu.S., Isakova R.B., Kuznetsov B.V., Monina M.A. *Electrochemical Processing of Metals*. Ed. by I.I. Moroz. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1969. 208 p.].

16. Островская Л.К. Комплексоны и комплексоны металлов и их значение для питания растений металлами-микроэлементами // Физиология и биохимия культурных растений. 1986. Т. 18, № 6. С. 591–602. [Ostrovskaya L.K. Complexons and Their Significance for Plant Nutrition with Trace Element Metals. *Fiziologiya i biokhimiya kul'turnykh rasteniy*, 1986, vol. 18, no. 6, pp. 591–602].

17. Островская Л.К. Дефицит железа в растениях и фотосинтез // Журн. общей биологии. 1990. Т. 51, № 4. С. 513–527. [Ostrovskaya L.K. Iron Deficiency in Plants and Photosynthesis. *Zhurnal obshchey biologii* [Biology Bulletin Reviews], 1990, vol. 51, no. 4, pp. 513–527].

18. Патент № 2007414 Российская Федерация, МПК 5C07G. Способ получения антихлорозного средства на основе железолигносульфонатного комплекса: № 4755065/04: заявл. 03.11.1989; опубл. 15.02.1994 / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Л.М. Софрыгина, И.С. Образцов, Н.А. Зайцева. [Khabarov Ju.G., Komarova G.V., Sofrygina L.M., Obratsov I.S., Zajtseva N.A. *Method of Synthesis of Antichlorosis Agent on the Basis of Iron-Lignosulfonate Complex*. Patent RF, no. 2007414, 1994].

19. Патент № 2100365 Российская Федерация, МПК C07F 15/02, C07G 1/00. Способ получения антихлорозного препарата: № 95110383/04: заявл. 20.06.1995; опубл. 27.12.1997 / Ю.Г. Хабаров, Г.В. Комарова, Н.А. Зайцева, А.Е. Шергин, Л.М. Софрыгина. [Khabarov Ju.G., Komarova G.V., Zajtseva N.A., Shergin A.E., Sofrygina L.M. *Method for Producing Antichlorosis Preparation*. Patent RF, no. 2100365, 1997].

20. Попова В.Л., Грибанова Н.В., Гимашева Р.З. Изменение диспергирующих свойств лигносульфонатов в процессе переработки сульфитного щелока // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1977. № 4. С. 13–14. [Popova V.L., Gribanova N.V., Gimasheva R.Z. Change of the Dispersing Properties of Lignosulfonates in Sulphite Liquor Processing. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1977, no. 4, pp. 13–14].

21. Саипов Э.К., Хамидов М., Абдуазимов Х.А. Азотсодержащие производные лигнина – стимуляторы роста хлопчатника // Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976. С. 203–205. [Saipov E.K., Khamidov M., Abduazimov Kh.A. Nitrogen-Containing Lignin Derivatives – Growth Stimulators of *Gossypium*. *Proceedings of the 6th All-Union Conference on Chemistry and Lignin Use*. Riga, Zinatne Publ., 1976, pp. 203–205].

22. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1981. 222 с. [Sapotnitskiy S.A. *The Use of Sulfite Liquors*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1981. 222 p.].

23. Саушкин Б.П. Анодное растворение железа, хрома и хромистых сталей в нейтральных растворах хлорида и хлората натрия при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1974. № 6. С. 5–9. [Saushkin B.P. Anodic Dissolution of Iron, Chromium and Chromium Steels in Neutral Solutions of Sodium Chloride and Sodium Chlorate at High Current Densities. *Elektronnaya obrabotka materialov*, 1974, no. 6, pp. 5–9].

24. Сибикина О.В., Новикова Е.В., Иозеп А.А., Иозеп Л.И., Тихомирова Н.Г., Кожевникова Л.С. Исследование реакции декстранполиальдегида с железом(III) // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, вып. 2. С. 342–344. [Sibikina O.V., Novikova E.V., Iozep A.A., Iozep L.I., Tikhomirova N.G., Kozhevnikova L.S. Reaction between Dextran Polyaldehyde and Iron(III). *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2007, vol. 80, iss. 2, pp. 342–344]. DOI: [10.1134/S1070427207020356](https://doi.org/10.1134/S1070427207020356)

25. Смирнов А.Д. Использование технических лигносульфонатов для консервирования зеленых кормов при производстве молока и мяса крупного рогатого скота: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. СПб., 1997. 20 с. [Smirnov A.D. *The Use of Technical Lignosulfonates for the Conservation of Green Fodder for the Production of Milk and Cattle Meat*: Cand. Agric. Sci. Diss. Abs. Saint Petersburg, 1997. 20 p.]

26. Толстая М.А., Анисимов А.П., Щербак М.В., Постагонов В.Х. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1981. 263 с. [Tolstaya M.A., Anisimov A.P., Shcherbak M.V., Postagonov V.Kh. *Fundamentals of the Theory and Practice of Electrochemical Processing of Metals and Alloys*. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1981. 263 p.]

27. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Влияние условий нитрозирования лигносульфонатов на синтез магнитоактивного соединения // Журн. приклад. химии. 2012. Т. 85, вып. 4. С. 576–580. [Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A. The Influence of the Nitrosation Conditions of Lignosulfonates on the Synthesis of Magnetoactive Compound. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, iss. 4, pp. 576–580]. DOI: [10.1134/S1070427212040106](https://doi.org/10.1134/S1070427212040106)

28. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Синтез магнитоактивного соединения на основе сульфата железа(II) // Журн. приклад. химии. 2012. Т. 85, вып. 6. С. 900–904. [Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A. Synthesis of a Magnetoactive Compound Based on Iron(II) Sulfate. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, iss. 6, pp. 900–905]. DOI: [10.1134/S1070427212060080](https://doi.org/10.1134/S1070427212060080)

29. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Шергин А.Е. Электрохимический синтез и биологическая активность лигносульфоната железа // Изв. Акад. наук. Сер.: Химическая. 2019. № 5. С. 1081–1087. [Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Shergin A.E. Electrochemical Synthesis and Biological Activity of Iron Lignosulfonate. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* [Russian Chemical Bulletin], 2019, vol. 68, iss. 5, pp. 1081–1087]. DOI: [10.1007/s11172-019-2523-2](https://doi.org/10.1007/s11172-019-2523-2)

30. Хабаров Ю.Г., Кошутина Н.Н. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования // Лесн. журн. 2001. № 5-6. С. 134–139. (Изв. высш. учеб. заведений). [Khabarov Yu.G., Koshutina N.N. Changing of Complexing Properties of Lignosulfonates by Nitrosing. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2001, no. 5-6, pp. 134–139]. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/a76/a76753d9399b3fe9780e6e74cb37fb2f.pdf>

31. Хабаров Ю.Г., Онохина Н.А., Гусаков Л.В. Получение железо-лигносульфонатных комплексов при обработке лигносульфоновых кислот железом в присутствии азотной кислоты // Лесн. журн. 2003. № 5. С. 112–117. (Изв. высш. учеб. заведений). [Khabarov Yu.G., Anokhina N.A., Gusakov L.V. Producing Iron-lignosulphonate Complexes under Iron Treatment of Lignosulfonic Acids in Nitric Acid Environment. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2003, no. 5, pp. 112–117]. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/6f1/6f132afad05c0cdc614717d932770d1e.pdf>

32. Хамдо Д.Ю., Ханларов Т.Г., Гамбаров Д.Г. Комплексообразование полимерного лиганда на основе сополимера малеиновой кислоты и винилацетата с ионами металлов // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37, вып. 12. С. 2755–2757. [Khamdo D.Yu., Khanlarov T.G., Gambarov D.G. Complexation of a Polymer Ligand Based on a Copolymer of Maleic Acid and Vinyl Acetate with Metal Ions. *Zhurnal neor-*

ganicheskoy khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1992, vol. 37, iss. 12, pp. 2755–2757].

33. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. 3-е изд., испр. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 200 с. [Chudakov M.I. *Industrial Use of Lignin*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983. 200 p.].

34. Чумаченко И.Н., Прошкин В.А., Войтович Н.В. Перспективы применения микроудобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 22–26. [Chumachenko I.N., Proshkin V.A., Voytovich N.V. Prospects for the Use of Microfertilizers. *Khimiya v sel'skom khozyaystve*, 1995, no. 6, pp. 22–26].

35. Шергин А.Е. Исследование и разработка способов получения комплексонов железа на основе технических лигносульфонатов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 1998. 19 с. [Shergin A.E. *Research and Development of Methods for Producing Iron Complexonates Based on Technical Lignosulfonates*: Cand. Chem. Sci. Diss. Abs. Arkhangelsk, 1998. 19 p.].

36. Яров А.Н., Стерник Б.А. Комплексообразование в системах Fe^{2+} –лигносульфонат и Fe^{3+} –лигносульфонат // Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1974. № 5. С. 10–11. [Yarov A.N., Sternik B.A. Complexation in the Systems Fe^{2+} –Lignosulphonate and Fe^{3+} –Lignosulphonate. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1974, no. 5, pp. 10–11].

37. Abadía J. Leaf Responses to Fe Deficiency: A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 1992, vol. 15, iss. 10, pp. 1699–1713. DOI: [10.1080/01904169209364432](https://doi.org/10.1080/01904169209364432)

38. Ashtiani M., Hashemabadi S.H., Ghaffari A. A Review on the Magnetorheological Fluid Preparation and Stabilization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 374, pp. 716–730. DOI: [10.1016/j.jmmm.2014.09.020](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.020)

39. Babkin I., Brovko O., Iakovlev M., Khabarov Yu. Ferrofluid Synthesis Using Nitrosated Lignosulfonates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, iss. 23, pp. 7746–7751. DOI: [10.1021/ie400531f](https://doi.org/10.1021/ie400531f)

40. Bagotsky V.S. *Fundamentals of Electrochemistry*. New Jersey, NJ, John Wiley & Sons, 2006. 752 p. DOI: [10.1002/047174199X](https://doi.org/10.1002/047174199X)

41. Bajpai P. Chapter 8 – Wood-Based Products and Chemicals. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper. Vol. 1: Raw Material and Pulp Making*. Amsterdam, Elsevier, 2018, pp. 233–247. DOI: [10.1016/B978-0-12-814240-0.00008-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00008-2)

42. Bennett J.P. *Composition and Method of Correcting Nutrient Deficiency in Plants*. Patent US, no. 2929700, 1960.

43. Bertini I., Gray H.B., Lippard S.J., Valentine J.S. *Bioinorganic Chemistry*. Mill Valley, CA, University Science Books, 1994. 611 p.

44. Biggs W.S., Kjargaard N.J. *Lignosulfonate Composition and Process for Its Preparation*. Patent US, no. 4019995, 1977.

45. Campelj S., Makovec D., Drogenik M. Preparation and Properties of Water-Based Magnetic Fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20(20), art. 204101. DOI: [10.1088/0953-8984/20/20/204101](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/20/204101)

46. Eigen M., Wilkins R.G. The Kinetics and Mechanism of Formation of Metal Complexes. Mechanisms of Inorganic Reactions. *Advances in Chemistry*, 1965, vol. 49, pp. 55–80. DOI: [10.1021/ba-1965-0049.ch003](https://doi.org/10.1021/ba-1965-0049.ch003)

47. Escudero R., Gómez-Gallego M., Romano S., Fernández I., Gutiérrez-Alonso Á., Sierra M.A., López-Rayó S., Nadal P., Lucenac J.J. Biological Activity of Fe(III) Aquo-Complexes towards Ferric Chelate Reductase (FCR). *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2012, vol. 10, iss. 11, pp. 2272–2281. DOI: [10.1039/C2OB06754D](https://doi.org/10.1039/C2OB06754D)

48. Gao W., Du G. ^{13}C CP/MAS NMR Studies on the Curing Characteristics of Phenol Formaldehyde Resin in the Presence of Nano Cupric Oxide and Surfactants. *Polymer Composites*, 2014, vol. 35, iss. 1, pp. 113–117. DOI: [10.1002/pc.22640](https://doi.org/10.1002/pc.22640)

49. Grant M., Jordan R.B. Kinetics of Solvent Water Exchange of Iron(III). *Inorganic Chemistry*, 1981, vol. 20, iss. 1, pp. 55–60. DOI: [10.1021/ic50215a014](https://doi.org/10.1021/ic50215a014)

50. Gu Z.H., Oliver A., Fahidy T.Z. The Effect of Magnetic Fields on the Anodic Dissolution of Copper in NaCl-KSCN Electrolytes. *Electrochimica Acta*, 1990, vol. 35, iss. 6, pp. 933–943. DOI: [10.1016/0013-4686\(90\)90024-T](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90024-T)
51. Gupta R.P., McCarthy J.L. Lignin. XIV. Gel Chromatography and the Distribution in Molecular Size of Lignin Sulfonates at Several Electrolyte Concentrations. *Macromolecules*, 1968, vol. 1, iss. 3, pp. 236–244. DOI: [10.1021/ma60003a008](https://doi.org/10.1021/ma60003a008)
52. Jean W.Q., Goring D.A.J. Macromolecular Properties of Sodium Lignosulfonates. *Svensk papperstidning*, 1968, vol. 71, no. 20, pp. 1898–1904.
53. Jensen W., Fogelberg B.C., Forss K., Fremer K.-E., Johanson M. The Behaviour of Calcium Lignosulfonates and Hemilignin Compounds on Filtration through Sephadex Gels. *Holzforchung*, 1966, vol. 20, iss. 2, pp. 48–49. DOI: [10.1515/hfsg.1966.20.2.48](https://doi.org/10.1515/hfsg.1966.20.2.48)
54. Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Kuzyakov N.Yu., Veshnyakov V.A., Plakhin V.A., Orlov A.S., Chukhchin D.G., Varakin E.A. One-Step Synthesis of Magnetoactive Compound. *Mendeleev Communications*, 2017, vol. 27, iss. 2, pp. 186–187. DOI: [10.1016/j.mencom.2017.03.027](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.03.027)
55. Khabarov Yu.G., Veshnyakov V., Komarova G., Kuzyakov N., Chukhchin D. Using Nitrated Lignosulfonates for the Synthesis of a Water-Based Magnetic Fluid. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 2, art. 1850018. DOI: [10.1142/S0219581X18500187](https://doi.org/10.1142/S0219581X18500187)
56. Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu., Onokhina N.A. Bioactive Properties of Iron-Nitrolignosulfonate Complexes with a Low Content of Ballast Ions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 263, art. 012012. DOI: [10.1088/1755-1315/263/1/012012](https://doi.org/10.1088/1755-1315/263/1/012012)
57. Khabarov Y., Veshnyakov V., Kuzyakov N., Pankina G. The Interaction of Iron(II) Cations with Chromate Anions in the Presence of Lignosulfonates. *Proceedings of the 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, November 27–29. 2017*, vol. 17, no. 43, pp. 245–252. DOI: [10.5593/sgem2017H/43/S18.031](https://doi.org/10.5593/sgem2017H/43/S18.031)
58. King E.G., Adolphson C. *Composition and Method for the Treatment of Nutrient Deficiency in Plant*. Patent Can., no. 696645, 1964.
59. Kuzyakov N.Yu., Veshnyakov V.A., Khabarov Yu.G., Pankina G.V. Influence of Lignosulfonic Acids on the Formation of Magnetoactive Compound in the Redox Reaction of Iron(II) with Chromate-Anion. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 2.23, pp. 21–23. DOI: [10.14419/ijet.v7i2.23.11875](https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.23.11875)
60. Li W., Nobe K., Pearlstein A.J. Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride Solutions. VIII. Chaos in Potential/Current Oscillations. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, vol. 140, iss. 3, pp. 721–728. DOI: [10.1149/1.2056148](https://doi.org/10.1149/1.2056148)
61. Liu S., Chen X., Lauten R.A., Peng Y., Liu Q. Mitigating the Negative Effects of Clay Minerals on Gold Flotation by a Lignosulfonate-Based Biopolymer. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 126, pp. 9–15. DOI: [10.1016/j.mineng.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.021)
62. Loeppert R.H. Reaction of Iron and Carbonates in Calcareous Soils. *Journal of Plant Nutrition*, 1986, vol. 9, iss. 3-7, pp. 195–214. DOI: [10.1080/01904168609363437](https://doi.org/10.1080/01904168609363437)
63. Lopez J.A., González F., Bonilla F.A., Zambrano G., Gómez M.E. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Magnetic Nanofluid. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2010, vol. 30(1), pp. 60–66.
64. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie*, 2007, vol. 46, iss. 8, pp. 1222–1244. DOI: [10.1002/anie.200602866](https://doi.org/10.1002/anie.200602866)
65. Lucena J.J. Effects of Bicarbonate, Nitrate and Other Environmental Factors on Iron Chlorosis. A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 2000, vol. 23, iss. 11-12, pp. 1591–1606. DOI: [10.1080/01904160009382126](https://doi.org/10.1080/01904160009382126)
66. MacLean A.A., Doyle J.J. Studies with Waste Sulfite Liquor: I. Effects of Waste Sulfite Liquor on Crop Yields and on Soil Properties. *Canadian Journal of Soil Science*, 1959, vol. 39, no. 2, pp. 87–92. DOI: [10.4141/cjss59-011](https://doi.org/10.4141/cjss59-011)

67. McCauley A., Jones C., Jacobsen J. Soil pH and Organic Matter. *Nutrient management*, 2009, no. 8, pp. 1–12.
68. Mentasti E., Secco F., Venturini M. Mechanism of Complex Formation: Equilibria and Kinetics of Fe^{3+} and FeOH^{2+} . Interaction with Substituted Salicylic Acids. *Inorganic Chemistry*, 1982, vol. 21, no. 2, pp. 602–604. DOI: [10.1021/ic00132a027](https://doi.org/10.1021/ic00132a027)
69. Mentasti E., Secco F., Venturini M. Complex Formation between Iron(III) and Highly Charged Ligands: Equilibriums and Reaction Mechanisms. *Inorganic Chemistry*, 1982, vol. 21, no. 6, pp. 2314–2320. DOI: [10.1021/ic00136a038](https://doi.org/10.1021/ic00136a038)
70. Miller G.W., Pushnik J.C., Welkie G.W. Iron Chlorosis, a World Wide Problem, the Relation of Chlorophyll Biosynthesis to Iron. *Journal of Plant Nutrition*, 1984, vol. 7, iss. 1-5, pp. 1–22. DOI: [10.1080/01904168409363172](https://doi.org/10.1080/01904168409363172)
71. Mohamad A.T., Kaur J., Sidik N.A.C., Rahman S. Nanoparticles: A Review on Their Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties for Energy Technology Industry. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 2018, vol. 46, iss. 1, pp. 1–10.
72. Movil-Cabrera O., Rodriguez-Silva A., Arroyo-Torres C., Staser J.A. Electrochemical Conversion of Lignin to Useful Chemicals. *Biomass Bioenergy*, 2016, vol. 88, pp. 89–96. DOI: [10.1016/j.biombioe.2016.03.014](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.014)
73. Myrvold B.O. A New Model for the Structure of Lignosulphonates: Part 1. Behaviour in Dilute Solutions. *Industrial Crops and Products*, 2008, vol. 27, iss. 2, pp. 214–219. DOI: [10.1016/j.indcrop.2007.07.010](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.010)
74. Neal J.A. Aryl Sulfonate-Aldehyde Composition and Process for Its Preparation. Patent US, no. 4018691, 1977.
75. Neal J.A. Clarification Process. Patent US, 4110208, 1978.
76. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, vol. 36, no. 13, pp. R167–R181. DOI: [10.1088/0022-3727/36/13/201](https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201)
77. Popa V.I., Popa M., Cotofana C., Beeca C., Gavrilescu D. Modification of Ammonium Lignosulfonates by Reaction with Formaldehyde and Urea. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1992, vol. 26, no. 4, pp. 413–419.
78. Reid C.P.P., Crowley D.E., Kim H.J., Powell P.E., Szanislo P.J. Utilization of Iron by Oat when Supplied as Ferrated Synthetic Chelate or as Ferrated Hydroxamate Siderophore. *Journal of Plant Nutrition*, 1984, vol. 7, iss. 1-5, pp. 437–447. DOI: [10.1080/01904168409363210](https://doi.org/10.1080/01904168409363210)
79. Ronen E. Micro-Elements in Agriculture. *Practical Hydroponics and Greenhouses*, 2007, iss. 164, pp. 39–48.
80. Simionescu C.I., Rusan V., Turta K.I., Bobcova S.A., Macoveanu M.M., Cjzacu G., Stoleriu A. Synthesis and Characterization of Some Iron-Lignosulfonate-Based Lignin-Epoxy Resins. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1993, vol. 27, iss. 6, pp. 627–644.
81. Slyusar' O.A., Uvarov V.M. Effect of Complex Additives on Ceramic Slip Mobility. *Glass and Ceramics*, 2017, vol. 74, iss. 3-4, pp. 110–111. DOI: [10.1007/s10717-017-9940-1](https://doi.org/10.1007/s10717-017-9940-1)
82. Spaldin N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge, Cambridge University Press, 2010. 274 p. DOI: [10.1017/CBO9780511781599](https://doi.org/10.1017/CBO9780511781599)
83. Stanik V., Danis L., Bistricka M. *Sposob vyroby stabilizovaneho ligninsulfonanu zelezmateho*. Patent CS, no. 254233, 1987.
84. Stefan G. Perspectivele valorificarii integrale a lesiilor residuale la Fabrica de celuloza si hirtie Zarnasti. *Celuloza hirtie*, 1965, vol. 14, no. 12, pp. 592–596.
85. Takahashi K., Bardwell J.A., MacDougall B., Graham M.J. Mechanism of Anodic Dissolution and Passivation of Iron. 1. Behavior in Neutral Acetate Buffer Solutions. *Electrochimica Acta*, 1992, vol. 37, iss. 3, pp. 477–487. DOI: [10.1016/0013-4686\(92\)87039-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87039-3)
86. Takao R. et al. *A Mixture of Fertilizers*. Patent Jap., no. 2187, 1975.

87. Villén M., García-Arsuaga A., Lucena J.J. Potential Use of Biodegradable Chelate N-(1,2-Dicarboxyethyl)-d,l-aspartic Acid/Fe³⁺ as an Fe Fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, vol. 55, no. 2, pp. 402–407. DOI: [10.1021/jf062471w](https://doi.org/10.1021/jf062471w)
88. Welch R.M., Graham R.D. Agriculture: The Real Nexus for Enhancing Bioavailable Micronutrients in Food Crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, vol. 18, iss. 4, pp. 299–307. DOI: [10.1016/j.jtemb.2005.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.03.001)
89. Yang D., Qiu X., Zhou M., Lou H. Properties of Sodium Lignosulfonate as Dispersant of Coal Water Slurry. *Energy Conversion and Management*, 2007, vol. 48, iss. 9, pp. 2433–2438. DOI: [10.1016/j.enconman.2007.04.007](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.04.007)
90. Yu W., Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, art. 435873. 17 p. DOI: [10.1155/2012/435873](https://doi.org/10.1155/2012/435873)
91. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599. DOI: [10.1021/cr900354u](https://doi.org/10.1021/cr900354u)
92. Zhou J., He Q., Liao X., Shi B. A Combination Tannage Based on Aluminium and Glycine-Modified Lignosulfonate. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2011, vol. 95, no. 5, pp. 204–208.

PREPARATION AND APPLICATION OF COMPLEXES OF LIGNOSULFONIC ACIDS WITH IRON CATIONS

Yu.G. Khabarov, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

ORCID: [0000-0001-8392-0985](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985)

V.A. Veshnyakov, Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

ORCID: [0000-0002-8278-5053](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053)

N.Yu. Kuzyakov, Postgraduate Student; ResearcherID: [F-6918-2017](https://orcid.org/0000-0002-2193-5118),

ORCID: [0000-0002-2193-5118](https://orcid.org/0000-0002-2193-5118)

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Lignosulfonates and lignosulfonic acids are the main commercial product on the world market of lignins. They are used in metallurgy, mining, concrete production, and agriculture. The review presents the results of studying the structure and properties of lignosulfonates, the synthesis and application of complexes of lignosulfonic acids with iron cations. Lignosulfonates possess unique physicochemical properties that other types of lignins do not have. They form chelate complexes when interacting with iron cations and other biogenic metals. These complexes can be used in agriculture to eliminate plant chlorosis. Chlorosis is particularly manifests itself on about 30 % of the world's farmlands with high calcium carbonate content. It is possible to change the properties of lignosulfonic acids and lignosulfonates intentionally by their modification. Nitration and nitrosation enhances the complexing properties. This is due to the possibility of the formation of chelate complexes with iron cations. Iron chelates with nitrated and nitrosated lignosulfonates exhibit strong anti-chlorosis properties. Their use allows normalizing the content of chlorophyll in photosynthetic structures completely. In the synthesis of water-based magnetic fluids lignosulfonates modified by nitration and nitrosation exhibit the properties of a peptizing agent that promotes the formation of stable magnetic fluids of magnetite type. Lignosulfonates have a strong influence on the synthesis of magnetoactive compounds by the partial oxidation of iron (II) cations using chromate ions or silver ammonium hydroxide. In the former case, a

compact magnetoactive compound is formed; and in the second – a magnetic fluid (if condensation is carried out in the presence of tetraalkylammonium hydroxides).

For citation: Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu. Preparation and Application of Complexes of Lignosulfonic Acids with Iron Cations. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 167–187. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167

Keywords: lignosulfonic acids, lignosulfonates, their properties and application, iron, chelates, electrochemical synthesis, galvanochemical synthesis, nitration, nitrosation, magnetic fluids plant chlorosis.

Поступила 14.03.19 / Received on March 14, 2019
