

УДК 541.182.644

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. НИКОЛАЕВ, Г. А. ГРИГОРЬЕВА, Н. Н. ШАПЕТЬКО, В. А. АРХИПОВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СУЛЬФОКАТИОНИТАХ
МЕТОДОМ Я.М.Р.**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 8 XII 1970)

Сложность процессов ионного обмена в водных растворах на синтетических ионитах в большой степени связана с особыми свойствами воды как растворителя (¹). В последние годы метод я.м.р. довольно широко применяется для изучения ионитов (²⁻¹⁰). Особое внимание уделяется изучению состояния воды в фазе ионита. В работах (²⁻⁵) установлено сходство состояний воды в фазе ионитов и растворов электролитов. В данной работе представлены результаты исследования спектров п.м.р. воды в фазе гелевого сульфокатионита КУ-2 и макропористого сульфокатионита КУ-23.

Температурные зависимости химических сдвигов протонов воды в фазе ионитов определялись в диапазоне от 80 до -80°С. Измерения проводились на спектрометре я.м.р. высокого разрешения РС-60. В качестве внешнего эталона применяли гексаметилдисилоксан в коаксиальной ампуле. Использовался гранулированный ионит сферической формы, с диаметром зерна 0,5 мм в набухшем состоянии. Катионит отмывали от парамагнитных и органических примесей и помещали в ампулы с деионизированной водой. Влажность ионита (табл. 1) определялась методом откачки при 105°. Наблюдалась линия спектра я.м.р., соответствующие сигналам от протонов внешней воды и воды в фазе ионита КУ-2.

Таблица 1

Влажность образцов ионита КУ-2

Ионит	Форма ионита	Количество воды на 1 г набухшего ионита, вес. %	Количество молекул воды на 1 ионенную группу	Ионит	Форма ионита	Количество воды на 1 г набухшего ионита, вес. %	Количество молекул воды на 1 ионенную группу
КУ-2-8	Cs ⁺	36,4	6,5	КУ-2-4 КУ-2-12	Li ⁺	50,5	11,5
	H ⁺	51,8	12,3		H ⁺	56,0	14,0
	K ⁺	40,0	7,5		H ⁺	45,0	9,0
	Na ⁺	46,7	9,9				

При замерзании внешней воды (0°), соответственно линия спектра п.м.р. резко уширялась из-за возрастания диполь-дипольного взаимодействия протонов молекул воды в кристаллическом состоянии и поэтому сигнал от этих протонов не наблюдался на приборе п.м.р. высокого разрешения при низких температурах. Сигналы п.м.р. воды в фазе ионита с увеличением степени поперечной связанности ионита смещаются в слабые поля относительно эталона (см. рис. 1). В зависимости от природы щелочных противоионов сигналы я.м.р. протонов воды в фазе ионита КУ-2 смещают-

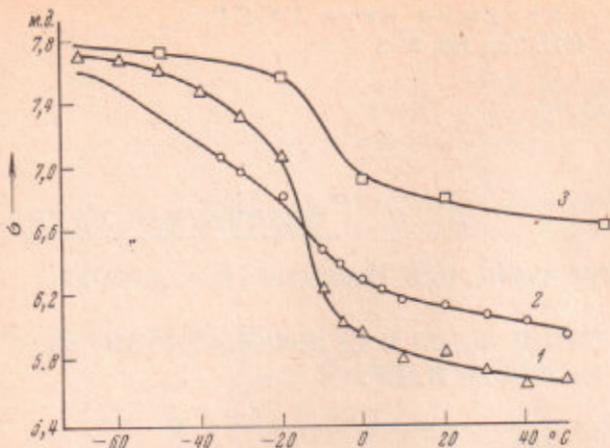


Рис. 1. Температурная зависимость химического сдвига протонов воды в фазе ионита: 1 — KV-2-4, 2 — KV-2-8, 3 — KV-2-12 в H⁺-форме

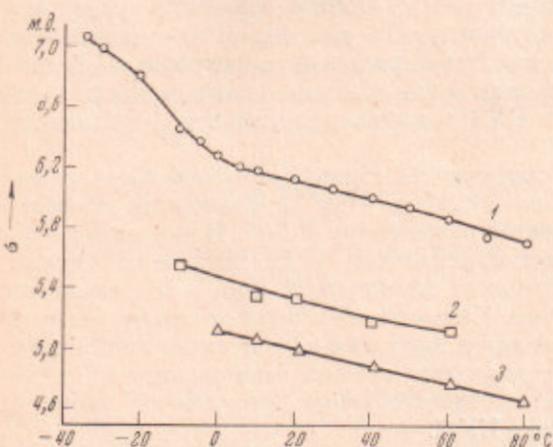


Рис. 2. Сравнительная температурная зависимость химического сдвига протонов воды: 1 — в фазе ионита KV-2-8 Na⁺-форме, 2 — эквивалентного электролита Na₂SO₄ (C_{Na₂SO₄} = 1,45 мол/л); 3 — деионизированной воды

ся в слабые поля относительно эталона. Химический сдвиг при 10° увеличивается в следующем порядке:

Li⁺, Na⁺, K⁺, H⁺, Cs⁺-форма

На рис. 1 приведена температурная зависимость химического сдвига протонов воды в фазе сульфокатионита KV-2. Сигнал п.м.р. воды в фазе ионита KV-2 смещается в слабые поля тем более резко, чем меньше степень поперечной связанности ионита, т. е. чем больше воды в фазе ионита (табл. 1). Ниже -60° химический сдвиг протонов воды в фазе ионита меняется медленно, а ниже -70° величина его практически остается постоянной. Для выявления специфического состояния воды в фазе ионитов были сопоставлены (рис. 2) температурные зависимости химических сдвигов протонов воды в фазе ионита KV-2-8 в Na⁺-форме, протонов воды в эквивалентном водном растворе электролита Na₂SO₄, протонов деионизированной воды. Сигналы протонов в растворе электролита и деионизированной воде значительно сдвинуты в сильные поля относительно сигнала от протонов воды в фазе ионита и исчезают при температуре ~ -7° и 0° в точке замерзания электролита и воды.

Необходимо отметить (см. рис. 1), что химический сдвиг протонов воды в фазе ионита KV-2 стремится к одному значению при понижении температуры ниже -70° независимо от степени связанности и природы противоиона. В отличие от заключений, сделанных в работах (4-6), о преобладающем влиянии концентрации ионов на химический сдвиг протонов воды в фазе ионитов, на основании сопоставления химических сдвигов протонов в деионизированной воде, в растворе электролита и в ионитах в различной форме и различной степени связанности можно утверждать, что на химический сдвиг протонов воды в фазе ионита определяющее влияние оказывает матрица ионита.

Для сравнения состояния воды в фазе гелевых и макропористых ионитов исследованы изменения химического сдвига протонов воды в фазе мак-

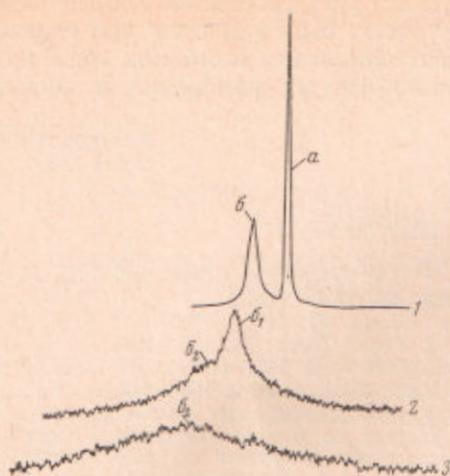


Рис. 3

Рис. 3. Спектр я.м.р. протонов воды в фазе сульфокатионита КУ-23 при разных температурах (1—2); 2—(-2); 3—(-25°С); а—линия спектра, соответствующая сигналам от протонов внешней воды, б—линия спектра, соответствующая сигналам от протонов воды в порах ионита, б₁—линия спектра, соответствующая сигналам от протонов воды в порах ионита КУ-23, б₂—линия спектра, соответствующая сигналам от протонов воды гелевой части ионита КУ-23

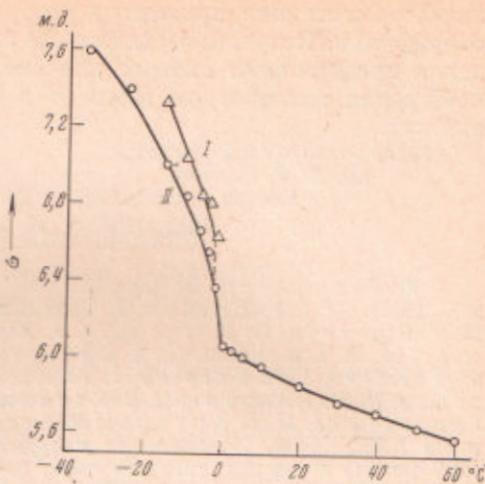


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость химического сдвига протонов воды в фазе ионита КУ-23

ропористого сульфокатионита КУ-23 в Н⁺-фазе (15% ДВБ, 60% влажности на 1 г набухшего ионита). Макропористые иониты представляют собой гелевый материал с порами порядка 100 Å, которые при набухании ионита заполняются водой. Наблюдались сигналы я.м.р., соответствующие протонам внешней воды и воды в фазе ионита КУ-23 (см. рис. 3, 4). Сигнал внешней воды исчезал при 0°, как и в случае катионита КУ-2.

Линия спектра, соответствующая сигналам п.м.р. воды в фазе ионита при температуре -2° расплывалась на две линии (см. рис. 4): одна из которых (I) соответствовала сигналам я.м.р. протонов воды в порах ионита, вторая (II) соответствовала сигналам я.м.р. протонов воды набухания гелевой части ионита КУ-23. Ниже -15° наблюдение сигналов протонов воды, содержащейся в порах ионита, невозможно по тем же причинам, что и наблюдение сигнала от протонов внешней воды ниже 0°, так как вода в порах ионита КУ-23 при температуре -15° образует кристаллическую структуру. Сигнал (II) я.м.р. от протонов воды в гелевой части КУ-23 наблюдали до -70°. Смещение этого сигнала в диапазоне температур сходно со смещением сигнала я.м.р. протонов воды в фазе ионита КУ-2-8.

Полученные результаты исследования системы катионит—вода показали, что вода в фазе ионитов не образует кристаллической структуры, по крайней мере, до -80°. Химические сдвиги сигналов я.м.р. протонов воды в фазе ионитов в основном зависят от структуры матрицы ионита, от степени поперечной связанности, а также от природы и концентрации противоионов. Обнаружено два состояния воды в фазе макропористых ионитов типа КУ-23. Тот факт, что в ионообменных смолах практически отсутствует фазовый переход, связанный с кристаллизацией воды в фазе ионита, дает основание надеяться, что ионообменные смолы гелевой структуры достаточно устойчивы к воздействию низких температур (до -50° и даже -70°С).

В то же время наличие дефектов и трещин в зернах ионита (размерами более 100 Å), в которых осуществляется фазовый переход воды в кристал-

лическое состояние, приводит к разрушению, растрескиванию ионитов при охлаждении. Полученные данные по состоянию воды в ионитах при охлаждении представляют интерес для анализа изменения состояния воды при понижении температуры ниже 0° в ионообменных мембранах и живых клетках.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
2 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Гельферих, Иониты, М., 1962. ² I. E. Gordon, Chem. and Ind., № 6, 267 (1962). ³ I. E. Gordon, J. Phys. Chem., 66, 1150 (1962). ⁴ R. H. Dinius, M. T. Emerson, G. R. Chopin, J. Phys. Chem., 67, 1178 (1963). ⁵ R. H. Dinius, M. T. Emerson, G. R. Chopin, J. Phys. Chem., 68, 425 (1964). ⁶ J. P. de Villiers, J. R. Parrish, J. Polym. Sci., Part A, 2, 1331 (1964). ⁷ П. М. Бородиц, М. К. Никитин, Е. И. Свентицкий, ЖСХ, 6, № 2, 188 (1965). ⁸ Г. А. Григорьева, В. А. Архипов, Исследование состояния воды в фазе ионита методом ЯМР, Сборн. Конференция молодых ученых по физической химии, химической физике и физике твердого тела, посвященная 100-летию со дня рождения В. И. Ленина, Черноголовка, 1970. ⁹ R. W. Greekmore, C. N. Reilley, Anal. Chem., 42, № 7, 725 (1970). ¹⁰ R. W. Greekmore, C. N. Reilley, Anal. Chem., 42, № 6, 570 (1970).