

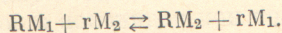
УДК 541.183.24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, В. Л. БОГАТЫРЕВ, Ф. В. ЖУРКО,
А. И. ВУЛИХ, С. И. СОКОЛОВА, Н. Я. ЛЮБМАН

РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ МЕЖДУ ЗЕРНАМИ ИОНИТОВ

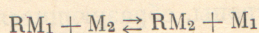
Для случая обмена между двумя различными катионитами RM_1 и rM_2 (где R и r — полимерные сетки ионитов с фиксированными ионами), содержащими однозарядные противоионы M_1^+ и M_2^+ , реакцию в общем виде можно записать:



Тогда, применяя формально закон действующих масс, получим для равновесия межзернового обмена следующую константу:

$$T_{RM_1}^{rM_2} = a_{RM_2} a_{rM_1} / a_{RM_1} a_{rM_2}, \quad (1)$$

где a — активность иона в фазе ионитов. Рассмотрим далее процесс, когда один из ионитов, например RM_1 , помещен в раствор, содержащий катионы M_2^+ . Тогда для реакции



имеем следующее выражение для константы обмена

$$K_{M_1}^{M_2} = a_{RM_2} a_{M_1} / a_{RM_1} a_{M_2}, \quad (2)$$

здесь a — активность иона в растворе.

Аналогично, для обратного случая, когда в системе находится катионит rM_2 и исходный раствор содержит катионы M_1^+ , имеем

$$K_{M_2}^{M_1} = a_{rM_1} a_{M_2} / a_{rM_2} a_{M_1}. \quad (3)$$

Скомбинируем (2) и (3) следующим образом:

$$K_{M_1}^{M_2} K_{M_2}^{M_1} = a_{RM_2} a_{rM_1} a_{M_1} a_{M_2} / a_{RM_1} a_{rM_2} a_{M_1} a_{M_2}. \quad (4)$$

Тогда, если для ионитов RM_1 и rM_2 рассматривать условие равновесия для раствора одного и того же гипотетического состава ($\mu_{RM_1} = \mu_{rM_2} = \mu_{p-p}$), уравнение (4) примет вид уравнения (1):

$$T_{RM_1}^{rM_2} = K_{M_1}^{M_2} K_{M_2}^{M_1} = a_{RM_2} a_{rM_1} / a_{RM_1} a_{rM_2}. \quad (5)$$

Таким образом, константа равновесия для обмена ионов между зернами катионитов равна произведению соответствующих констант обмена между отдельными смолами и раствором. Это заключение позволяет рассчитывать степень межзернового обмена ионов по известным значениям соответствующих констант обмена ионов в растворе. Очевидно, что если контактируются два ионита одного и того же образца, но в разных ионных формах, то $K_{M_1}^{M_2} = 1/K_{M_2}^{M_1}$ и, следовательно, $T_{RM_1}^{rM_2} = 1$, т. е. относительное распределение противоионов между ними будет одинаковым (изотерма межзернового обмена противоионов линейна). Соответствующее выражение для константы межзернового обмена между анионитами имеет вид, аналогичный уравнению (1) или (5).

Для проверки высказанных выше положений нами проведено экспериментальное исследование различных вариантов межзернового обмена катионами. Разделение смол с целью последующего химического анализа равновесных ионитовых фаз проводили с использованием различия в раз-

мерах зерен исходных моноионных форм (1). Контактное зерен (от нескольких часов до 20 суток, в зависимости от системы) проводили в полностью деионизированной воде (с помощью смешанного слоя сильнодиссоциирующих Н — ОН-ионов) объемом 50 мл.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по контактному обмену одновалентных катионов между зернами одного и того же образца монофункционального сульфополистирольного катионита. Равновесное отношение противоионов во всех зернах контактированных ионитов оказалось одинаковым, что следует также и из уравнения (5), поскольку $K_{\text{H}}^{\text{Cs}} = 1/K_{\text{Cs}}^{\text{H}}$. Обмен противоионами H^+ и Na^+ между карбоксильной и сульфосмоллой (табл. 2) сопровождается значительным переходом протонов на катионит КБ-4П-2, так как карбоксильные группы обладают аномально высоким сродством к ионам водорода. При этом, если для контактирования берется количество Н-сульфокатионита, даже незначительно превышающее содержание Na^+ в карбоксильной смоле, то происходит практически полная замена Na^+ на H^+ в зернах слабокислотной смолы.

Таблица 1

Исходный и равновесный составы контактируемых катионитов, имеющих матрицы одной породы. Система $\text{КУ-2} \times 8$ [Н-форма (RH)₀] + $\text{КУ-2} \times 8$ [Cs-форма (rCs)₀]

Исходное количество, моноионных форм, мг-экв		Равновесный состав ионитов		
(RH) ₀	(rCs) ₀	Н, мг-экв Cs, мг-экв в (RH) ₀	Н, мг-экв Cs, мг-экв в (rCs) ₀	Н, мг-экв Cs, мг-экв рассчитано по (1)
3,47	12,33	0,29	0,28	0,28
2,49	3,84	0,64	0,65	0,65
5,10	6,42	0,80	0,79	0,79
1,84	1,94	0,94	0,95	0,98
1,55	1,98	0,78	0,78	0,72
4,58	3,02	1,52	1,51	1,50
4,10	2,94	1,39	1,39	1,40
3,93	1,63	2,42	2,41	2,41
7,72	3,33	2,33	2,32	2,32
8,00	2,81	2,85	2,83	2,84
6,97	1,07	6,49	6,49	6,51

Таблица 2

Межзерновой обмен противоионами в системе КБ-4П-2 [Na-форма (rNa)₀] + $\text{КУ-2} \times 8$ [H-форма (RH)₀]

Моноионные формы, мг-экв		Равновесный состав ионитов			
(RH) ₀	(rNa) ₀	КУ-2×8, мг-экв		КА-4П-2, мг-экв	
		Н-форма	Na-форма	Н-форма	Na-форма
1,70	6,56	0,005	1,69	1,59	1,98
1,94	6,56	0,005	1,93	1,83	4,74
2,60	6,56	0,013	2,59	2,58	3,98
2,91	6,56	0,011	2,895	2,89	3,67
3,87	6,56	0,02	3,85	3,83	2,74

Таблица 3

Степень контактного обмена между сульфокатионитами с различной углеводородной сеткой. Система $\text{КУ-2} \times 8$ (Cs-форма) + СБС (H-форма)

Моноионные формы, мг-экв		Равновесный состав ионитов		
СБС	КУ-2×8	$(\frac{\text{H}}{\text{Cs}})_{\text{КУ-2}}$	$(\frac{\text{H}}{\text{Cs}})_{\text{СБС}}$	$\tilde{T}_{\text{RH}}^{\text{rCs}}$
1,481	3,907	0,299	0,417	0,717
1,833	5,980	0,249	0,365	0,689
1,702	3,391	0,394	0,536	0,736
2,751	3,890	0,540	0,717	0,753
2,697	2,592	0,770	1,068	0,721

В табл. 3 представлены экспериментальные концентрационные константы межзернового обмена между двумя образцами сульфокатионитов, обладающих различным сродством к противоионам одного сорта. Так, дополнительные опытами были определены концентрационные константы обмена ионов в растворе (для соответствующих степеней заполнения), которые оказались равными: $\tilde{K}_{\text{H}}^{\text{Cs}} = 1,790$ для СБС; $\tilde{K}_{\text{Cs}}^{\text{H}} = 0,387$ для $\text{КУ-2} \times 8$. Рассчитанная с использованием этих данных по уравнению (5) концентрационная константа межзернового обмена ($\tilde{T}_{\text{RH}}^{\text{rCs}} = 0,694$) удовле-

творительно согласуется со значением, найденным опытным путем (среднее значение $\tilde{T}_{RH}^{rCs} = 0,723$).

Таким образом, состояние равновесия при межзерновом обмене противоионами удовлетворительно описывается с помощью выражений (1) или (5). Однако эти уравнения могут применяться лишь в том случае, если межзерновой обмен противоионами определяется преимущественно простым механизмом, т. е. осуществляется при непосредственном соприкосновении зерен поверхностями. Если же наряду с контактным обменом играют существенную роль другие факторы, например гидролиз ионитов, то для расчета константы межзернового обмена необходимо учитывать также константу диссоциации смол, константу диссоциации образующегося в растворе основания (при обмене катионами) или кислоты (при обмене анионами) и др., т. е. получающиеся математические зависимости имеют более сложный вид.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
22 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Богатырев, Иониты в смешанном слое, Л., 1968, стр. 121.