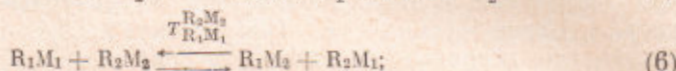
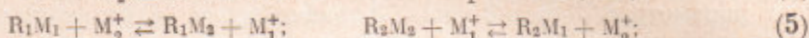
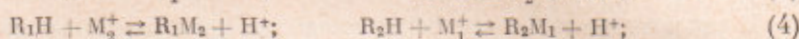
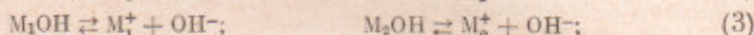
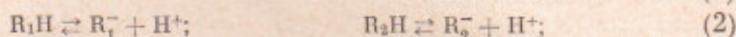
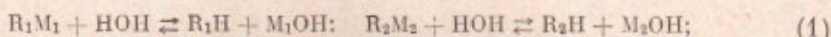


Академик А. В. НИКОЛАЕВ, В. Л. БОГАТЫРЕВ, Ф. В. ЖУРКО

О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ОБМЕНА ИОНОВ МЕЖДУ ЗЕРНАМИ ИОНИТОВ

Обмен противоионами между зернами двух катионитов (аналогично анионитам или ионообменным мембранам) может осуществляться в депонизированной воде по следующим механизмам: 1) гидролитический механизм, 2) контактный обмен, 3) гидролиз и контактный обмен. В первом случае принципиально возможно протекание процессов:



Для каждой конкретной системы преимущественную роль играют те или иные из приведенных реакций, однако обмен противоионами определяется гидролизом, т. е. водная фаза, участвуя как реагент в общем процессе, является переносчиком противоионов. Непосредственно контактный обмен (реакция (6)) играет подчиненную роль. В смешанном случае (механизм (3)) наряду с гидролитическим переносом противоионов заметный (большой или меньший) вклад в суммарную скорость процесса вносит обмен противоионами при непосредственном соприкосновении зерен.

В данной работе обсуждается межзерновой обмен противоионами, осуществляемый только при непосредственном соприкосновении набухших зерен ионитов в полностью депонизированной воде. В качестве примера может служить, очевидно, межзерновой обмен противоионами при контактировании монофункциональных сильно ионизированных смол в таких ионных формах, когда гидролиз практически исключен. Изучение таких случаев чисто контактного обмена представляет не только принципиальный интерес, но и позволяет лучше понять процесс обмена ионов, протекающий между водной и ионитовой фазами.

Для объяснения механизма процесса межзернового обмена и причин, вызывающих переход противоионов между гранулами, обратимся к понятию двойного электрического слоя Гельмгольца. Действительно, противоионы сферических (или неправильной формы) зерен набухших ионообменных смол в водном растворе вследствие броуновского движения стремятся выйти из зерен и диффундировать в водную фазу. Однако наличие в сетке смолы жестко фиксированных ионов противоположного знака заряда приводит к нарушению электронейтральности зерна и силы Кулона препятствуют «отрыву» противоионов от гранулы. Возникает равновесный скачок потенциала на поверхности раздела водной и ионитовой фаз. Иными словами, в жидкой фазе образуется двойной электрический

слой (д.э.с.) определенного строения. Внешняя (от зерна) обкладкой двойного слоя для катионитов имеет положительный заряд, внутренняя — отрицательный.

Наличие д.э.с. возле поверхности зерен ионитов обуславливает, например, образование конгломератов из зерен при смешивании Н- и ОН-ионов ⁽¹⁾. Кроме того, известно, что в суспензии тонкоизмельченной смолы в ОН-форме рН имеет повышенное значение ⁽²⁾ и т. д. Таким образом, иониты ведут себя в водном растворе подобно коллоидным частицам, для которых широко используется понятие д.э.с. ⁽³⁾.

Толщина д.э.с. складывается из плотной и диффузной частей. Плотная часть по размеру примерно соответствует размеру радиуса гидратированного противоиона. Размытая, диффузная область в значительной мере обусловлена природой потенциалопределяющих противоионов, температурой и концентрацией водного раствора, значительно увеличиваясь по мере разбавления последнего. При этом некоторые объемы жидкости вместе с противоионами могут свободно перемещаться в пределах диффузной части д.э.с. ⁽⁴⁾.

Чтобы представить физическую сторону процесса обмена, рассмотрим с точки зрения д.э.с. взаимодействие между зернами двух катионитов, происходящее при перемешивании их в некотором объеме деионизированной воды. Сближение двух зерен на расстояние, достаточное для перекрытия д.э.с. обоих зерен, приводит к тому, что в течение времени контактирования потенциалопределяющие ионы с электрической точки зрения становятся неразличимыми и ионы перераспределяются между двойными слоями на площади соприкосновения, т. е. происходит контактный обмен противоионами. Поскольку внутреннее строение зерна ионита с электрохимической точки зрения оценить достаточно сложно, необходимо допустить, что в дальнейшем поглощенные каждым зерном ионы другого сорта за счет диффузии равномерно распределяются по всей грануле.

Достигнутое окончательное распределение ионов в системе $z_2 R_1 M_1^{(z_1^+)} + z_1 R_2 M_2^{(z_2^+)} \rightleftharpoons z_1 R_1 M_2^{(z_2^+)} + z_2 R_2 M_1^{(z_1^+)}$ с учетом специфичности и заряда противоионов при достижении равновесного потенциала двойных слоев описывается при помощи следующей константы межзернового обмена, справедливость которой подтверждена нами на опытах ⁽⁵⁾:

$$T_{R_1 M_1^{(z_1^+)} R_2 M_2^{(z_2^+)}} = a_{R_1 M_2^{(z_2^+)}}^{z_1} a_{R_2 M_1^{(z_1^+)}}^{z_2} \left| a_{R_1 M_1^{(z_1^+)}}^{z_2} a_{R_2 M_2^{(z_2^+)}}^{z_1} \right|, \quad (8)$$

где $a_{R_i M_j}$ — активность j -го иона в фазе i -го ионита, z — заряд противоиона.

Тот факт, что контактный обмен — электрохимическое явление, т. е. протекает с участием д.э.с., размеры которого зависят от диэлектрической проницаемости среды, подтверждается экспериментально обнаруженным нами понижением скорости обмена по мере уменьшения диэлектрической постоянной растворителя (среды) в водно-ацетоновых, водно-диоксано-вых жидкостях и полным отсутствием контактного обмена в четыреххлористом углероде.

В соответствии с описанной выше электрохимической моделью обменного взаимодействия двух зерен ионитов, протекающего при участии двойных электрических слоев, рассмотрим основные факторы, влияющие на скорость обменного процесса. В общем случае скорость достижения равновесия при обмене противоионами можно разделить на электрохимическую, диффузионную и смешанную кинетические области. В конечном счете оценка кинетической области определяется наиболее медленной стадией процесса обмена. Причем, поскольку математическая взаимосвязь

всех поверхностно- и объемно-геометрических, а также других факторов чрезвычайно осложнена, мы в основном ограничимся только простым описанием кинетических моделей.

Кинетика электрохимической стадии твердофазного ионообменного процесса определяется взаимодействиями при соприкосновении и оценивается скоростью «подачи» противоионов другого сорта в д.э.с. к поверхности зерна понита и является, следовательно, функцией радиусов зерен, их кинетической энергии, эластичности, емкости понитов, строения д.э.с.

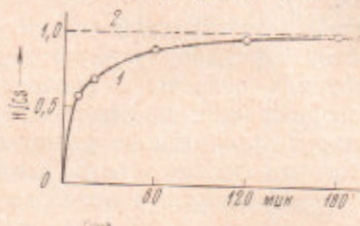


Рис. 1. Скорость контактного обмена в системе КУ-2 $\times$ 8, Н-форма + КУ-2 $\times$ 8, Cs-форма. КУ-2 $\times$ 8, Н-форма: $r_1 = 0,8-1,0$ мм; КУ-2 $\times$ 8, Cs-форма: $r_2 = 0,2-0,3$ мм; $V_{H_2O} = 50$ мл. 1 — для понитов в исходной Cs-форме, 2 — равновесное соотношение противоионов

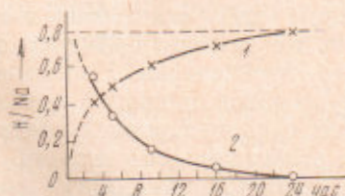


Рис. 2. Скорость межзернового обмена в системе КУ-2 $\times$ 8, Н-форма + KB-4П-2, Na-форма. КУ-2 $\times$ 8: $r_1 = 0,6-0,8$ мм; KB-4П-2: $r_2 = 0,3-0,5$ мм; $V_{H_2O} = 50$ мл. 1 — для зерен ионита KB-4П-2; 2 — для КУ-2 $\times$ 8

природы обменивающихся ионов, частоты соприкосновения зерен, соотношения понитов и др. Диффузионная (гелевая) кинетика характеризуется временем выравнивания концентрации противоионов, поступивших из д.э.с., внутри зерна. Следовательно, в данном случае основную роль играют факторы, аналогичные рассмотренным для обмена в системе ионит — раствор (6) с той разницей, что поступление противоионов в зерно происходит не одновременно по всей поверхности, а лишь с определенной площади ее.

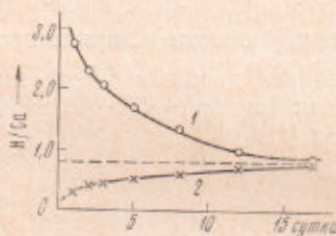


Рис. 3. Кинетические кривые контактного обмена в системе КУ-2 $\times$ 8; Н-форма + КУ-2 $\times$ 8, Cs-форма. КУ-2 $\times$ 8, Н-форма: $r_1 = 0,4-0,6$ мм; КУ-2 $\times$ 8, Cs-форма: $r_2 = 0,2-0,3$ мм; $V_{H_2O} = 50$ мл. 1 — для исходной Н-формы, 2 — для исходной Cs-формы

На рис. 1—3 представлены экспериментальные данные по скорости межзернового обмена в различных системах, полученные в идентичных условиях (соотношения ионов для равновесных условий нанесены пунктиром). Контактирование равноэквивалентных количеств катионитов одной природы в исходных Н- и Cs-формах показывает (рис. 1), что основной обмен (на 90%) происходит в течение 1 часа (данные по изменению во времени соотношения Н/Сс приведены для исходной Cs-формы сильнокислотного катионита КУ-2 $\times$ 8). Это согласуется с известным положением Фрумкина (7-10) о том, что обмен потенциалопределяющими ионами в ана-

логичных условиях протекает очень быстро. Соответствующие результаты по обмену катионами в двойном слое на окисленном угле были получены и другими авторами (11). Если же межзерновой обмен происходит в системе с сульфополистирольным Н-катионитом и слабокислотным карбоксильным Na-катионитом (рис. 2), то скорость межзернового обмена оказывается гораздо более низкой (для наступления равновесия требуется более 20 суток контактирования). При этом переход половины протонов на катионит KB-4П-2 осуществляется менее чем за четверо суток, т. е. первоначально ток обмена имеет сравнительно большое значение. Это можно объяснить тем, что исходные моноионные формы ионитов хорошо

диссоциированы и двойные слои достаточно развиты. По мере перехода ионов водорода на карбоксильный катионит снижение скорости обмена объясняется специфическим химическим взаимодействием в катионите КБ-4П-2, поскольку последний обладает исключительно высоким средством к ионам водорода. Незначительная диссоциация карбоксильного катионита в водородной форме приводит к постепенному уменьшению толщины д.э.с. по мере обмена (незначительным влиянием гидролиза RCOONa -ионита пренебрегаем, что не сказывается на качественном ходе рассуждений).

Снижение скорости обмена по сравнению с моновалентными ионами наблюдается и в системе с 1-, 2-зарядными катионами (рис. 3), так как толщина д.э.с. сильно уменьшается с ростом заряда потенциалопределяющих ионов (³).

В заключение отметим, что во всех экспериментально изученных системах скорость межзернового обмена определялась электрохимической кинетикой, поскольку в случае определяющей гелевой диффузии скорость достижения равновесия при обмене данных пар ионов (по аналогии с обменом в концентрированных растворах) должна быть значительно выше.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Богатырев, Иониты в смешанном слое, Л., 1968. ² H. Jenny, J. Coll. Sci., 1, 33 (1946). ³ Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, 1, ИЛ, 1955. ⁴ В. В. Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, М., 1959. ⁵ А. В. Николаев, В. Л. Богатырев и др., ДАН, 198, № 1 (1971). ⁶ Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, 1962. ⁷ A. N. Frumkin, Koll. Zs., 51, 123 (1930). ⁸ Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940). ⁹ А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 18, 9 (1949). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 53. ¹¹ Л. С. Иванова, Е. С. Мацкевич, Д. Н. Стражеско, Электрохимия, 6, № 5, 640 (1970).