

В. В. МАНК, В. П. ЛЕЩЕНКО, О. Д. КУРИЛЕНКО, И. Ф. ЗУБЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СЛАБОКИСЛОТНОМ  
КАТИОНИТЕ КБ-4П2 МЕТОДОМ Я.М.Р.

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 VII 1971)

В работах (<sup>1-4</sup>) гидрофильность синтетических ионитов была изучена различными методами (термохимический анализ, и.-к. спектроскопия, диэлектрическая релаксация). Для исследования природы взаимодействий молекул воды с активными адсорбционными центрами катионитов перспективным является метод ядерного магнитного резонанса на прото-

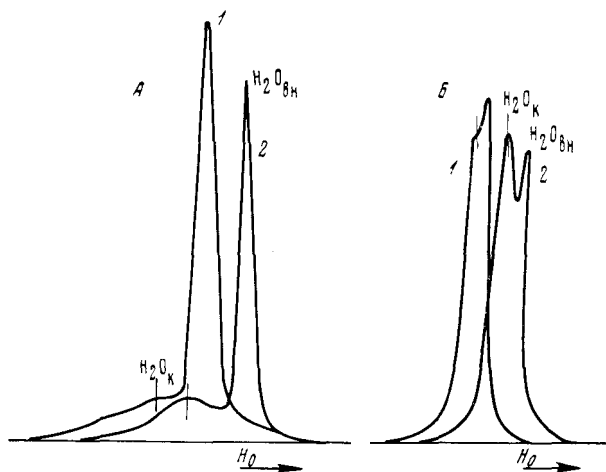


Рис. 1. Спектры п.м.р. водных суспензий катионита КБ-4П2 в  $H^+$ - (А) и  $K^+$ -формах (Б), записанные при температуре образца 20 (1) и 80°С (2)

нах (п.м.р.), который однако еще не получил широкого распространения в этой области (<sup>5-7</sup>).

Настоящее исследование выполнено с целью изучения состояния воды в слабокислотном катионите КБ-4П2 в  $H^+$ - и  $K^+$ -формах методом п.м.р. В работе была использована смола КБ-4П2 в  $H^+$ -форме с диаметром зерен 0,3—0,5 мм, которую переводили в  $K^+$ -форму по соответствующей методике (<sup>8</sup>). Полноту обмена ионов  $K^+$  на  $H^+$  контролировали фотометрией пламени. Набухшие в воде и водно-диоксановых растворах зерна катионита помещали в измерительную ампулу. Водно-диоксановые смеси применяли для дозирования определенных количеств воды в ионите при сохранении достаточной набухающей его способности (<sup>12</sup>). Положение сигнала диоксана использовали также в качестве внутреннего эталона для оценки химических сдвигов молекул воды. Спектры записывали на приборе JNM-4H-100.

На рис. 1 приведены спектры п.м.р. набухшего в воде ионита КБ-4П2 в  $K^+$ - и  $H^+$ -формах, записанные при разных температурах образца. Для идентификации наблюдаемых полос были сняты спектры п.м.р. набухшего-

го в водно-диоксановой смеси катионита с внешним раствором (рис. 2а) и без него (рис. 2б). Можно видеть, что интенсивная узкая полоса в области сильного магнитного поля значительно уменьшилась после удаления внешнего раствора. Следовательно, ее необходимо отнести к внешней воде  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{вн}}$ , а широкую к молекулам воды, поглощенным катионитом  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{к}}$ .

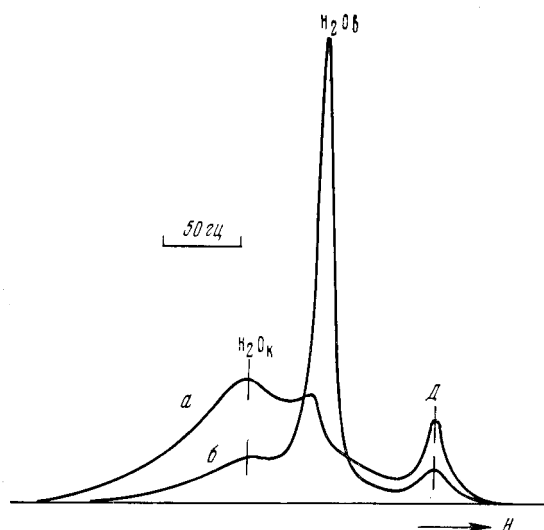


Рис. 2. Спектры я.м.р. протонов водно-диоксановой смеси, поглощенной катионитом КБ-4П2 с внешним раствором (б) и без него (а)

вследствие чего полосы  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{вн}}$  и  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{к}}$  взаимно удаляются и проявляются в спектрах четче. Расстояние между пиками  $\Delta\delta = \delta_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{к}}} - \delta_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{вн}}}$  меняется линейно с увеличением температуры в диапазоне 20—90° С (рис. 3). Используя методику, предложенную в (9, 10), по наклону прямых  $d\Delta\delta/dt$  из рис. 2 рассчитаны числа гидратации обменных ионов ( $h$ ) в исследуемых смолах по формуле:

$$h = \frac{55,55}{m} \left( \frac{d\Delta\delta/dt}{d\delta_{\text{H}_2\text{O}}/dt} \right),$$

где  $m$  — моляльность раствора в фазе ионита,  $d\delta_{\text{H}_2\text{O}}/dt$  — изменение химического сдвига чистой воды с температурой, которое составляет 0,956 гц на 1 градус (11). При этом для вычисления моляльности были использованы данные по набухаемости и обменной емкости катионита (12). Подставляя полученные данные в приведенную формулу, получаем  $h = 2$  для  $\text{H}^+$ -формы и 2,9 для  $\text{K}^+$ -формы катионита. Это значит, что ионы  $\text{K}^+$  гидратируются большим количеством воды, чем  $\text{H}^+$ . Из анализа полученных нами спектров п.м.р., однако, не следует, что смола в  $\text{H}^+$ -форме диссоциирует и ионы  $\text{H}^+$  гидратируются молекулами воды, так как тогда сигнал воды появлялся бы уже за счет подвижных диссоциированных протонов  $\text{H}^+$  и должен был быть гораздо сильнее сдвинут в слабое магнитное поле. Рассчитанное гидратационное число 2 для  $\text{H}^+$ -формы КБ-4П2, по-видимому, означает

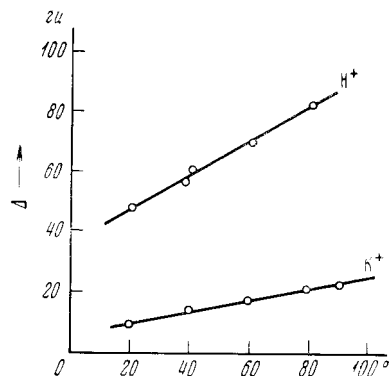
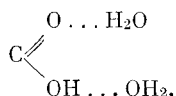


Рис. 3. Зависимость разности смещений сигналов внешней и внутренней воды в водной суспензии КБ-4П2 от температуры

количество молекул воды, образующих водородную связь с группой  $\text{COOH}$  смолы. В действительности, карбоксильная группа имеет два активных адсорбционных центра



которые могут прочно удерживать две молекулы воды. Интересно отметить, что и набухание этой смолы в водно-диоксановой смеси наибольшее при гидратации группы  $\text{COOH}$  двумя молекулами воды <sup>(12)</sup>.

При малых количествах воды в катионите характер спектров  $\text{K}^+$ - и  $\text{H}^+$ -форм почти одинаков (рис. 4). По-видимому, смолы еще не диссоциируют и ион  $\text{K}^+$  проявляет себя так же, как  $\text{H}^+$  в группе  $\text{COOH}$ . Только при больших концентрациях воды в водно-диоксановой смеси в спектрах п.м.р.  $\text{K}^+$ -формы полоса  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{K}}$  становится уже и смещается в сильное поле по сравнению с  $\text{H}^+$ -формой (рис. 1), что говорит о диссоциации смолы и гидратации иона  $\text{K}^+$ . Число гидратации 2,9, полученное экспериментально, свидетельствует о частичной диссоциации смолы в  $\text{K}^+$ -форме.

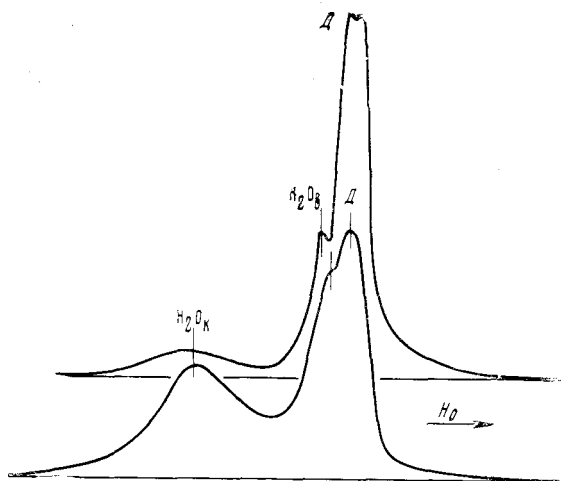


Рис. 4. Спектры я.м.р. протонов водно-диоксановой смеси, поглощенной катионитом КБ-4П2. Концентрация воды составляет 20 вес. %

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что в  $\text{H}$ -смоле КБ-4П2 молекулы воды образуют прочные водородные связи с группой  $\text{COOH}$ . В  $\text{K}^+$ -форме этого катионита молекулы воды при малых ее количествах в водно-диоксановой смеси образуют аналогичные водородные связи с ионогенной группой, а при увеличении влагосодержания происходит частичная диссоциация смолы и гидратация ионов.

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
17 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская и др., Укр. хим. журн., 34, № 12, 1245 (1968).
- <sup>2</sup> Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская и др., Укр. хим. журн., 37, № 2, 145 (1971).
- <sup>3</sup> G. Zündel, A. Murr, G.-M. Schwab, Zs. Naturforsch., 17a, 1027 (1962).
- <sup>4</sup> О. Д. Куриленко, А. И. Деревянко, Н. Я. Ковгалич, В сборн. Иониты и ионный обмен, «Наука», 1966.
- <sup>5</sup> R. H. Dinius, G. R. Chappin, J. Phys. Chem., 66, 270 (1962).
- <sup>6</sup> J. E. Gordon, J. Phys. Chem., 66, 1150 (1962).
- <sup>7</sup> R. W. Creckmore, C. N. Reilley, Anal. Chem., 42, 570 (1970).
- <sup>8</sup> В. С. Солдатов, Л. В. Новицкая, Т. С. Маненок, Журн. прикл. химии, 40, № 2, 460 (1967).
- <sup>9</sup> E. R. Malinowski, P. S. Knapp, B. Feuer, J. Chem. Phys., 45, 4274 (1966).
- <sup>10</sup> T. E. Gough, H. D. Sharma, N. Subramanian, Canad. J. Chem., 48, 917 (1970).
- <sup>11</sup> R. W. Creckmore, C. N. Reilley, J. Phys. Chem., 73, 1565 (1969).
- <sup>12</sup> В. П. Плещенко, Кандидатская диссертация, Киев, 1970.