

В. В. МАНК, В. Д. ГРЕБЕНЮК, О. Д. КУРИЛЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
МЕТОДОМ Я.М.Р. ***

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 IX 1971)

Исследование чисел гидратации ионов — одна из центральных проблем электрохимии растворов. Новую ценную информацию в этом отношении можно получить, используя метод я.м.р., который позволяет судить как о числе молекул, взаимодействующих с ионом, так и о характере этого взаимодействия. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования чисел гидратации диамагнитных ионов в ионитах КУ-2 и АВ-17 с использованием метода я.м.р. на протонах молекул воды (п.м.р.). Характер связей, образуемых молекулами воды в объеме и в гидратационной сфере иона, различен. При повышении температуры t воды происходит разрыв части водородных связей, что приводит к сдвигу сиг-

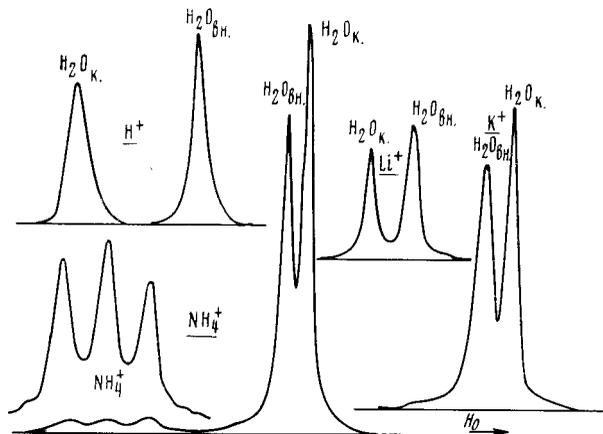


Рис. 1. Спектры п.м.р. водных суспензий некоторых солевых форм катионита КУ-2

нала п.м.р. (δ) в область сильного магнитного поля. Скорость смещения сигнала п.м.р. в объемной воде ($d\delta_{H_2O}/dt$) отличается от скорости смещения сигнала в растворе электролита ($d\delta_{cr}/dt$), скорректированного на его объемную восприимчивость. Предполагая, что число гидратации h и химический сдвиг гидратированной воды не изменяются с температурой можно показать (^{1, 2}), что

$$h = \frac{55,5}{m} \frac{d\delta_{H_2O}/dt - d\delta_{cr}/dt}{d\delta_{H_2O}/dt}, \quad (1)$$

где m — моляльность раствора.

По аналогии с растворами, применение метода я.м.р. для исследования чисел гидратации противоионов в ионитах основано на различном смеще-

* Результаты работы доложены 18 июня 1971 г. в Киеве на сессии по лиофильности полиэлектролитов.

нии сигналов п.м.р. воды, поглощенной смолой (внутренней воды) и находящейся вне зерен ионита (внешней воды), при изменении температуры суспензии. Сигналы протонов внешней и внутренней воды наблюдаются в спектрах п.м.р. большинства солевых форм смол КУ-2 и АВ-17 раздельно (рис. 1). В зависимости от типа противоиона сигнал внутренней воды находится или в области слабого или в области сильного поля по отношению к сигналу внешней воды. При увеличении температуры суспензии оба сигнала смещаются в область сильного поля, однако скорость смещения их различна. Поэтому с повышением температуры в спектрах п.м.р. наблюдается или сближение, или разделение сигналов внешней и внутренней воды. В диапазоне температур 20—95°С зависимость разности химических сдвигов обоих типов воды (Δ) от температуры для всех исследуемых форм ионитов КУ-2 и АВ-17 может быть аппроксимирована прямой линией (рис. 2).

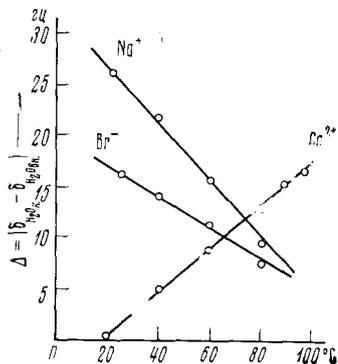


Рис. 2. Зависимость разности химических сдвигов молекул воды, поглощенной ионитом и находящейся вне зерен смолы, от температуры

химического сдвига воды с температурой, гц/град (²). Перед снятием спектров, зерна ионитов переводились в солевые формы растворами соответствующих солей, промывались дистиллятом и помещались в стеклянные ампулы, диаметром 5 мм, с тщательно очищенной водой. Спектры записаны на приборе JNM-4H-100 при вращении образца. Ширина линии составляла 10—15 гц.

Из рассмотрения полученных данных (табл. 1) следует, что числа гидратации для одновалентных противоионов в катионите колеблются около 3. На основании изучения электропроводности гетероионных форм ионитов можно предположить, что одно координационное место занимает сульфогруппа матрицы смолы (³). Таким образом, полученное координационное число 4 для одновалентных ионов совпадает с данными Самойлова (⁴).

Таблица 1

Значения чисел гидратации ионов в ионитах КУ-2 и АВ-17 и растворах электролитов

Ион	Влажность, г-экв Н ₂ О / г-экв-ион	dΔ/dt, гц/град	Число гидратации	Иониты			Растворы электролитов			
				по (?)	по (?)	по (?)	по (?)	по (?)	по (?)	по (?)
H ⁺	12,4	0,17	2,7	3,4	2,9	5,5				
Li ⁺	12,4	0,30	3,7			5,0	4	3,4	4	7
Na ⁺	10,6	0,29	3,1	3,9	2,9	4,0	4	4,6	6	3,5
K ⁺	9,9	0,30	3,0	4,6	2,7	3,1	4	4,6	8	2—3
Rb ⁺	8,5	0,30	2,6		2,6	2,0	4	4,0	8	2
Cs ⁺	8,45	0,24	2,0	3,9	3,2	2,0	4	3,9	8	1—2
NH ₄ ⁺	11,6	0,30	3,5							2
Ca ²⁺	9,7	0,25	4,9			5,6	4	9,4		9,0
Mg ²⁺	11,6	0,35	8,0		6,7	6,0	4	8,2		9,5
Zn ²⁺	12,2	0,26	6,4							
J ⁻	8,4	0,17	1,4			1,2			8	0
Br ⁻	11,5	0,14	1,7			1,3			8	1
Cl ⁻	13,5	0,12	1,7						8	1—2
F ⁻	16,0	0,15	2,4						6	
OH ⁻	17,7	0,16	3,0							

С увеличением содержания дивинилбензола (ДВБ) в смоле, т. е. при концентрации электролита внутри зерен ионита, степень ионной ассоциации должна повышаться. Действительно, при росте содержания ДВБ от 6 до 8 и 12% число гидратации катиона Na^+ в катионите КУ-2 уменьшается от 4,4 до 3,3 и 2,3 соответственно.

В случае двухвалентных ионов полученные числа гидратации несколько больше, чем рассчитанные теоретически или измеренные другими способами⁽³⁾. Это объясняется тем, что метод я.м.р. очень чувствителен к изменению межмолекулярных взаимодействий, а влияние многовалентных ионов, по-видимому, распространяется и на вторую гидратационную сферу.

В отличие от катионов, для анионов в смоле АП-17 получены заниженные, по сравнению с данными Мищенко⁽⁶⁾, значения чисел гидратации. Это можно объяснить меньшей гидратирующей способностью анионов, обусловленной большими размерами их. Действительно, число гидратации увеличивается в ряду от J^- к F^- . Следует отметить возможность определения чисел гидратации ионов по числу молекул воды, не прекращающих трансляционное движение ниже 0° . Из сравнения площадей под экспериментальными кривыми спектров я.м.р. при температурах водных суспензий ионитов выше и ниже 0° нами установлено, что около 0° замерзает лишь часть воды, которая, по-видимому, не связана с катионами. Так, в Ba^{2+} -форме катионита КУ-2 при понижении температуры образца ниже 0° не замерзает ~ 6 мол. H_2O на ион Ba^{2+} , а NH_4^+ -форме ~ 5 мол. H_2O на ион NH_4^+ , что близко к теоретически рассчитанным значениям и значениям, полученным на основании измерения сдвига сигнала п.м.р. при изменении температуры (табл. 1).

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
16 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. R. Malinowski, P. S. Knapp, R. Feuer, J. Chem. Phys., **45**, 4274 (1966).
² E. R. Malinowski, P. S. Knapp, J. Chem. Phys., **48**, 4989 (1968). ³ В. Д. Гребенюк, Исследование в области электрохимии гранулированных ионитов. Автореф. докторской диссертации, Киев, 1970. ⁴ О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, Изд. АН СССР, 1957. ⁵ R. W. Creechmore, C. N. Reilley, J. Phys. Chem., **73**, 1563 (1969). ⁶ К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, Л., 1968. ⁷ T. E. Gough, H. D. Sharma, N. Subramanian, Canad. J. Chem., **48**, № 6, 917 (1970). ⁸ R. W. Creechmore, C. N. Reilley, Anal. Chem., **42**, 570 (1970). ⁹ А. В. Думанский, Л. П. Аврамчук и др., ДАН, **150**, 1120 (1964). ¹⁰ A. Sperl, J. Phys. Chem., **60**, 703 (1956).