

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, Г. Н. ШИВРИН

О ПРИРОДЕ ИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Объяснение селективности ионообменных материалов, порядка ионообменной экстракции или сорбции различных ионов одним и тем же сорбентом представляет одну из самых актуальных проблем ионообменных процессов. Обзоры теорий селективности ионитов приведены в работах (1-3).

Экстракционные и сорбционные ионообменные процессы обычно имеют весьма сложную природу и теоретический учет всех факторов, влияющих на взаимодействия ионов с растворителем, сложен и часто не дает удовлетворительной сходимости с данными эксперимента. Наиболее надежные теоретические значения энергии сольватации (гидратации) ионов дает электростатическая теория сольватации (4).

Если рассматривать обмен одного и того же иона А в органической фазе на различные другие ионы, обозначенные общим символом В, то теоретическое уравнение для расчета константы обмена процесса (5) (подчеркнуты ионы в органической фазе)

$$\underline{z_B|A} + |z_A|B \rightleftharpoons |z_A|B + \underline{z_B|A} \quad (1)$$

примет вид

$$\begin{aligned} \ln K_0(A/B) = & z_A z_B^2 \frac{e^2 N_A}{2RT} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{R_{B,o}} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_B}\right) \frac{1}{R_{B,B}} \right] + \\ & + z_A z_B \frac{e N_A}{2RT} n \left[\frac{\mu_0}{(r_B + \beta_0)^2} - \frac{\mu_B}{(r_B + \beta_B)^2} \right] + z_A \frac{3e^2 n^2}{8\pi RT} \times \\ & \times \left[\frac{P_0}{(r_B + \beta_0)^4} - \frac{P_B}{(r_B + \beta_B)^4} \right] + z_A n \frac{(\lambda_B - \lambda_0)}{RT} - z_B \ln (K_p)_A. \end{aligned} \quad (2)$$

В этом уравнении: z_A и z_B — абсолютная величина заряда ионов А и В, N_A — число Авогадро, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, μ — дипольный момент молекулы растворителя, P — молекулярная поляризация растворителя, λ — теплота испарения 1 моля растворителя, n — степень замещения молекул воды в первой сольватной оболочке иона молекулами растворителя; $R_i = r_i + 2r_p \pm \Delta$, $\beta = r_p \pm \Delta$, где r_i — радиус иона, r_p — радиус молекулы растворителя, $\Delta \cong 0,25 \text{ \AA}$. Индексы: о — органическая фаза, в — водная.

В данном случае $\ln (K_p)_A = \text{const}$. Если обмениваемый (реэкстрагируемый) ион А небольшого размера и экстракция ведется в малополярный растворитель, то $\ln (K_p)_A < 0$.

Рассмотрим применимость уравнения (2) для расчета константы обмена различных однозарядных ионов. В этом случае уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$\lg K_0(A/B) = 122,5F_1 + 50,7nF_2 + 48,25nF_3 + nF_4 + F_5, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{где } F_1 = & \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{1}{R_{B,o}} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_B}\right) \frac{1}{R_{B,B}} \right], \quad F_2 = \left[\frac{\mu_0}{(r_B + \beta_0)^2} - \right. \\ & \left. - \frac{\mu_B}{(r_B + \beta_B)^2} \right], \quad F_3 = \left[\frac{P_0}{(r_B + \beta_0)^4} - \frac{P_B}{(r_B + \beta_B)^4} \right], \quad F_4 = (\lambda_B - \lambda_0)/2, 3RT, \quad F_5 = \\ & = \text{const}. \end{aligned}$$

Знак и величина F_1 зависит от диэлектрической проницаемости органического растворителя ϵ_0 . Например, для экстракции анионов хлоридом триалкилбензиламмония $R_{B,0} = r_B + 2,77$ и $R_{B,2} = r_B + 3,61$. В этом случае условие, при котором первое слагаемое равно нулю, описывается в пределах $r_B = 1-4 \text{ \AA}$ уравнением

$$\epsilon_0 = r_B + 4,18. \quad (4)$$

Если $\epsilon_0 > \epsilon_0'$, то первое слагаемое положительно и возрастает при уменьшении r_B . При $\epsilon_0 < \epsilon_0'$, напротив, первое слагаемое уравнения (3) отрицательно и тем более, чем меньше r_B .

Таблица 1

Анион В ⁻	$r_B, \text{ \AA}$	$-F_1$	$-F_2$	$+F_3$	$\lg K_0(\text{OH}^-/\text{B}^-)$	
					выч.	эмп.
F ⁻	1,33	0,0580	0,1474	0,544	0,96	0,60
CH ₃ COO ⁻	1,59	0,0564	0,1262	0,363	1,52	1,34
Cl ⁻	1,86	0,055	1,0186	0,247	2,0	2,8
Br ⁻	2,14	0,0534	0,0938	0,172	4,26	4,16
NO ₃ ⁻	2,22	0,0529	0,0903	0,156	4,72	4,8
I ⁻	2,33	0,0522	0,0859	0,137	5,30	5,8
ClO ₄ ⁻	2,72	0,0503	0,0716	0,089	7,42	8,0

Примечание. Радиусы анионов вычислены из парциальных молярных объемов в бесконечно разбавленном водном растворе при 25 °C по данным (12).

Второе слагаемое может быть положительным только в сильно полярных органических растворителях, когда $\mu_0 \geq \mu_s = 1,84\text{D}$. В малополярном растворителе ($\mu_0 < 1,84\text{D}$) второе слагаемое отрицательно и тем более, чем меньше r_B и чем больше n .

Третье слагаемое практически всегда положительно, так как P_0 обычно выше $P_n = 17,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это слагаемое имеет существенное значение при экстракции в неполярный растворитель. Возрастает с увеличением n и P_0 .

Четвертое слагаемое также обычно положительно, так как часто $\lambda_n > \lambda_0$, и возрастает с увеличением n .

Можно ожидать, что в случае экстракции иона в малополярный растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью константа обмена $K_0(\text{A}/\text{B})$ будет возрастать при увеличении крупности иона. В сильно полярных растворителях ($\mu_0 > 1,84\text{D}$) с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_0 > 8-10$) константа обмена будет возрастать по мере уменьшения радиуса иона.

Справедливость уравнения (3) рассмотрим на примере обмена однозарядных анионов основанием тетраоктиламмония в толуоле, заимствованном из работы (6).

Принимаем для толуола (25 °C) $\epsilon_0 = 2,38$, $\mu_0 = 0,37\text{D}$ (7), $P_0 = 33,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\lambda_0 = 9,0 \text{ ккал/моль}$ (вычислено по данным (8)), $R_{B,0} = (r_B + 2,77) \text{ \AA}$ и $\beta_0 = 1,25 \text{ \AA}$ (5); для воды (25 °C) $\epsilon_s = 78,25$, $\mu_s = 1,84\text{D}$ (7); $P_s = 17,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\lambda_n = 10,5 \text{ ккал/моль}$ (8), $R_{B,s} = (r_B + 3,61) \text{ \AA}$ и $\beta_s = 1,68 \text{ \AA}$ (4). Из этих данных следует, что $F_1 = 1,1$.

Сопоставляя расчетные величины с экспериментально определенными константами обмена (табл. 1), получим следующее уравнение, обеспечивающее хорошую сходимость расчетных и экспериментальных констант обмена:

$$\lg K_0(\text{OH}^-/\text{B}^-) = 122,5F_1 + 50,7nF_2 + 5,35nF_3 + nF_4 + 21,78. \quad (5)$$

Уравнение (5) оказалось весьма близким к теоретическому (3). Коэффициенты при F_1 и F_2 совпали, и только коэффициент при F_3 оказался фак-

тически значительно ниже ожидаемого (5,35 против 48,25). Возможно, что на величине этого коэффициента отразилось влияние не учитываемых нами эффектов, обусловленных взаимным отталкиванием диполей растворителя

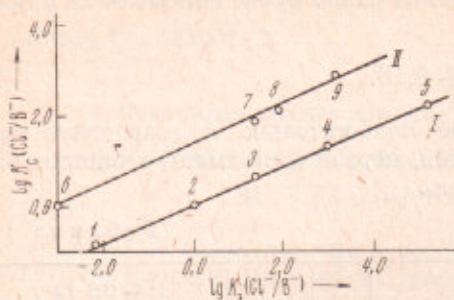


Рис. 1

в сольватной сфере и отталкиванием иона и диполей сольватного слоя при взаимопроникновении их электронных оболочек, которое мало в воде, но существенно в органических растворителях (4).

Совпадение расчетных и экспериментальных констант обмена зависит от принятой величины степени замещения молекул воды в первой сольватной оболочке молекулами толуола. Расчет показывает, что для всех ионов, приведенных в табл. 1, n может быть принято равным 4,0, как для аниона Cl^- (определенное по содержанию воды в органической фазе (5)).

В табл. 2 приведены константы обмена некоторых однозарядных анионов, отличающихся величиной n . Экстракция велась 0,07 M раствором хлорида триалкилбензиламмония в смешанном растворителе: 11% изо-октанола и 89% дизельного топлива ($\epsilon_0 = 2,1$, $\mu_0 = 0,38 D$, $P_0 = 50$, $F_1 = 2,41$).

Приведенные в табл. 2 $\lg K_0(\text{Cl}^- / \text{B}^-)$ могут быть вычислены по уравнению типа (5), если принять степень замещения n , приведенную в 4 графе. Для сравнения в последней графе таблицы приведены величины n , вычисленные по уравнению $n = 8 - n_w$, где n_w — число молекул воды, переходящее с ионом в органическую фазу, определенное по фактическому содержанию воды в органической фазе. Экспериментальные и расчетные величины n близки.

Из совпадения расчетных и экспериментальных величин $\lg K_0(\text{A}^- / \text{B}^-)$ следует, что константа обмена однозарядных ионов при ионообменной экстракции четвертичными аммониевыми соединениями практически не зависит от взаимодействия анионов с органическими катионами и определяется физическими свойствами растворителя и распределяемого иона.

Таблица 2

Анион B^-	$r_{\text{B}}, \text{\AA}$	$\lg K_0(\text{Cl}^- / \text{B}^-)$	$n_{\text{выч}}$	$n_{\text{эксп}}$
Cl^-	1,86	0,00	4,0	4,0
CN^-	1,92	-0,24	4,45	4-5
CNS^-	2,34	1,40	5,25	5-6
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	2,59	1,91	6,74	6-7
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	2,72	3,21	6,36	6-7

Об электростатической природе ионообменных процессов сорбции твердыми ионитами свидетельствует, в первую очередь, взаимосвязь констант обмена ионов при сорбции твердыми и жидкими ионитами. Например, константы обмена сорбции Amberlite IRA-400, взятые из работы (6), идеально точно коррелируются с константами обмена этих же анионов при экстракции их хлоридом тетраоктиламмония в толуоле (6), которые приведены в табл. 1 и которые могут быть довольно точно рассчитаны, исходя из электростатических представлений ионообменной экстракции (рис. 1). С данными этой же работы коррелируются и константы обмена анионов CNS^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, приведенные в табл. 2.

Корреляция констант обмена одних и тех же анионов при сорбции их твердыми ионитами и при экстракции четвертичными аммониевыми соеди-

нениями (рис. 1) иллюстрируют возможность применения для расчета констант обмена анионов при сорбции твердыми ионитами уравнения типа (5). Следовательно, твердый ионит можно рассматривать как органический растворитель, характеризующийся определенными физическими свойствами.

Степень дегидратации иона в фазе ионита равнозначна степени замещения молекул воды в первом сольватном слое молекулами растворителя при экстракции. Разрушение гидратных оболочек ионов в твердом ионите связывают с электростатическим взаимодействием между фиксированными ионами и противоионами⁽¹⁰⁾, с влиянием углеводородной матрицы ионита⁽¹¹⁾. Изложенное выше согласуется с представлениями о различной структуре воды во внешнем растворе и в фазе ионита, развитыми в работе⁽³⁾. Отличие в строении каркаса воды во внешнем растворе и в фазе ионита в данном случае может быть количественно интерпретировано как изменение эффективного дипольного момента воды.

Константы обмена ионов между водной и органической фазой при экстракции K_e и при сорбции K_s связаны между собой уравнением типа

$$\ln K_s = m \ln K_e + b. \quad (6)$$

Для двух сравниваемых ионитов (жидкого и твердого) m — величина постоянная, а b зависит от n . Например, в рассмотренном случае при увеличении n с 4 до 6 величина b возросла на 1,35.

Таким образом, при ионообменной экстракции и, по-видимому, сорбции определяющим селективность обмена следует считать электростатическое взаимодействие обмениваемых ионов с растворителями.

Поступило
7 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, 1959. ² Д. Райхенберг, В кн.: Ионный обмен, М., 1968, гл. 3, стр. 104. ³ Р. М. Даймонд, Д. К. Уитней, Там же, гл. 4, стр. 174. ⁴ К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, Л., 1968. ⁵ Г. Н. Шиврин, Б. Н. Ласкорин, ДАН, 194, № 4 (1970). ⁶ И. М. Иванов, Л. М. Гиндин, Г. Н. Чичагова, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 7, в. 3, 100 (1967). ⁷ О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, М., 1965. ⁸ В. И. Перельман, Краткий справочник химика (под ред. Б. В. Некрасова), М., 1955. ⁹ J. Aveston, D. A. Everest, R. A. Wells, J. Chem. Soc., 1958, 231. ¹⁰ G. N. Ling, A Physical Theory of the Living State, Blaisdell, N. Y., 1962, Chap. 4. ¹¹ B. Chu, D. C. Whitney, R. M. Diamond, J. Inorg. and Nucl. Chem., 24, 1405 (1962). ¹² И. К. Карпов, С. А. Кашик, В. Д. Памцура, Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии, «Наука», 1968,