

## ОБМЕН НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

*Лоу Чжи-сянь, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс*

Данное исследование было предпринято для выяснения особенностей ионного обмена минеральных катионов на карбоксильных смолах в смесях воды и метанола.

Уменьшение диэлектрической проницаемости среды по мере увеличения содержания метанола должно неизбежно сказываться на константах диссоциации катионитов в водородной форме, а следовательно, и на их ионообменных свойствах. Поэтому для смол с такими функциональными группами мы считали существенным исследовать протекание обмена в различных водно-метанольных средах как на водородных, так и на солевых формах катионитов.

Ионный обмен минеральных катионов на сульфосмолах в водно-метанольных средах изучался рядом исследователей [1—5], однако какие-либо сведения по обмену таких ионов на монофункциональных карбоксильных смолах отсутствуют. Опубликована лишь одна работа [6] по изучению избирательности обмена на вофатите С в водно-метанольных средах.

Авторы измеряли константы обмена  $\text{Na} - \text{Ba}$  на смешанном карбоксиленольном катионите — вофатите С, который является карбоксильным катионитом при работе в нейтральной области рН.

Данная работа была проведена на монофункциональных карбоксильных катионитах, полученных омылением шарообразных частиц сополимеров метилметакрилата и дивинилбензола (ДВБ). Образцы смол обладали различным числом поперечных связей, а следовательно, различной способностью к набуханию.

Вначале смолы подвергали кондиционированию (4—5-кратный перевод смолы из солевой в водородную форму и обратно). Рассев катионитов проводили мокрым путем. Катиониты в Li-форме были приготовлены обработкой смол в H-форме водным раствором гидроокиси лития, отмыты сначала водой, а затем разбавленным фосфатным буфером до рН 7—8. Катиониты в H-форме готовили, обрабатывая смолу водным раствором соляной кислоты с последующим отмыванием катионита водой. Смолы отделяли от раствора при помощи фильтрования на воронке Бюхнера и затем их переносили в банки с притертymi пробками. Навески смол, подготовленных таким образом в водной среде, вносили в соответствующие водно-метанольные смеси. Изменение концентрации воды в системе за счет влажности смолы было не очень велико, и им можно было пренебречь. Вся работа, если специально не оговорено в тексте, была проведена с такими влажными смолами. Количество мг-экв ионов, поглощенных смолами, всегда рассчитывали на 1 г сухого катионита в водородной форме.

Смеси метанол — вода (по объему) готовили, используя метанол квалификации х. ч. Мы ограничились в работе наивысшей концентрацией  $\text{CH}_3\text{OH}$  в смеси, равной 95 % (объемным). Более высокие концентрации

$\text{CH}_3\text{OH}$  не были взяты, так как при наличии воды в навесках влажных смол нельзя было получить безводные смеси. Соли  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  имели квалификацию х. ч. Анионит ЭДЭ-10 также подвергали соответствующему кондиционированию. Определение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  проводили комплексометрическим методом, применяя в качестве реагента трилон Б, а в качестве индикатора — хромоген черный. Вероналовый буфер с концентрацией 0,1 M готовили из раствора диэтилбарбитуревой кислоты в 60%-ном метаноле и гидроокиси лития в этом же растворителе. Раствор гидроокиси лития был приготовлен из металлического лития растворением его в воде. Гидроокись лития в твердом состоянии была получена осаждением ее из водного раствора этиловым спиртом.

Для стандартизации pH в водно-метанольных средах мы использовали метод, описанный в [7]. Веществом для стандартизации служил хлористый водород. Вначале были измерены э. д. с. цепи: водородный электрод в HCl в соответствующей водно-метанольной смеси — водный насыщенный каломельный электрод. Взяв концентрационные коэффициенты активности хлористого водорода из данных [8], мы определили потенциалы таких цепей при 40, 60, 80 и 95 % метанола. Затем были приготовлены бензоатный, салицилатный и вероналовый буферы в смесях с такими же концентрациями метанола и измерены э. д. с. цепей: водородный электрод в буферном растворе — насыщенный каломельный электрод в воде. Зная потенциал таких цепей для различных смесей вода — метанол, мы рассчитывали  $\text{pH}_p$  этих буферов. Величина  $\text{pH}_p$  — это водородный показатель раствора, стандартизованного по отношению к бесконечно разбавленному раствору хлористого водорода в данной водно-метанольной смеси. Эти стандартные растворы буферов служили для калибрования стеклянного электрода. Для каждой водно-метанольной смеси (от 0 до 95 % метанола) в области  $\text{pH}_p$ , в которой мы работали, имела место линейная зависимость между э. д. с. цепи: стеклянный электрод в буфере в соответствующем растворителе — насыщенный каломельный электрод и  $\text{pH}_p$  этих растворов. Полученные значения  $\text{pH}_p$  позволяют сравнивать кислотности только в пределах смеси с постоянной концентрацией метанола.

Ионный обмен проводили в статических условиях при комнатной температуре и непрерывном встряхивании системы в колбах или в запаянных ампулах, изготовленных из иенского стекла.

Прежде чем проводить исследования ионообменных процессов, необходимо было убедиться в отсутствие реакции этерификации H-катионита метанолом, т. е. в стабильности смолы при длительном контакте ее с метанолом. Последнее особенно важно при опытах, связанных с длительным пребыванием H-формы смолы в метанольных растворах. С этой целью ряд навесок H-катионита, высущенных при комнатной температуре над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакууме до постоянного веса, переносили в атмосфере сухого воздуха (в боксе) в ампулы, заливали их перегнанным безводным метанолом и запаивали.

Из раствора в одной из ампул через определенное время отбирали пробы для определения содержания воды по методу Фишера [9]. Помимо этого, мы последовательно вскрывали ампулы и проводили титрование по методу Фишера непосредственно в присутствии катионита. Титрование в присутствии смолы мы провели из-за опасения, что образующаяся вода может преимущественно сорбироваться фазой смолы. Результаты титрования как при отборе проб метанола, так и в присутствии смолы показали, что даже при очень длительном проведении эксперимента (2000 час.) этерификация не имеет места, т. е. количество функциональных карбоксильных групп в образце смолы не меняется.

Данные по скорости обмена одновалентного иона ( $\text{Li}^+$ ), являющегося противоионом катионита, на двухвалентные катионы  $\text{Me}^{2+}$ , находящиеся в растворе, представлены на рис. 1, a, б, в. При концентрации метанола

в интервале от 0 до 60% обмен протекает быстро. По мере дальнейшего возрастания концентрации метанола происходит замедление обмена, причем это проявляется особенно резко при увеличении числа поперечных связей катионита. Так, например, если на сильнонабухающем катионите (1% ДВБ) в 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  обмен проходит на 90% за 32 часа, то на катионите с большим числом поперечных связей (4% ДВБ) время, за которое достигается та же степень обмена, равно 150 час. Следует отметить, что во всех исследованных водно-метанольных смесях, несмотря на столь различную кинетику, происходит практически полное замещение  $\text{Li}^+$ , находящегося в катионите, ионами  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . Замедление скорости ионообменного процесса по мере возрастания процента метанола в растворе связано, по-видимому, с изменением набухаемости катионита. В табл. 1 приведены удельные объемы смол в Li-, Mg- и H-формах при различных составах водно-метанольных смесей.

Из этих данных видно, что набухаемость солевых форм ионитов заметно уменьшается с ростом содержания метанола в растворе. Сильно

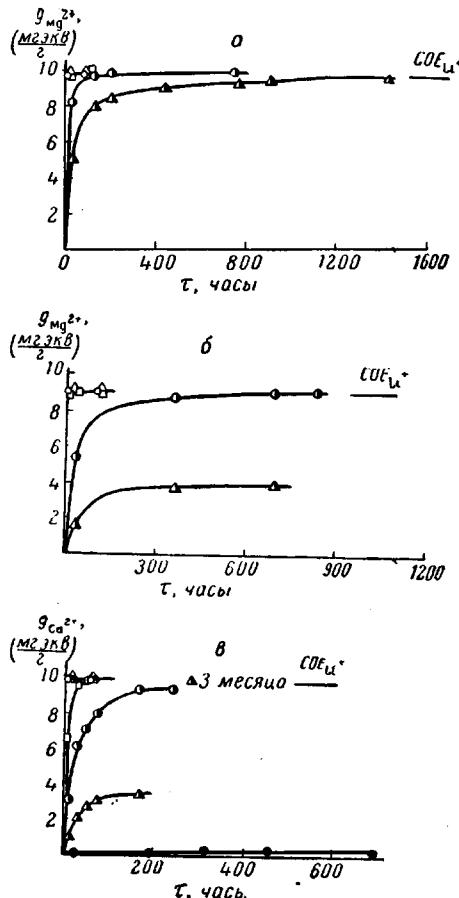


Рис. 1. Сорбция  $\text{Me}^{2+}$  Li-формами смол типа КБ-4.

— число  $\text{me-экв}$  поглощенного иона на 1 г сухой смолы в пересчете на H-форму; — в  $\text{H}_2\text{O}$ ; — в 20%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — в 40%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — в 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — в 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — в 95%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — сорбция  $\text{Ca}^{2+}$  высушенным катионитом, в 95%  $\text{CH}_3\text{OH}$  а — сильнонабухающий катионит, образец 2; Размер частиц катионита  $d = 0,25-0,50 \text{ мкм}$ ; б — средненабухающий катионит, образец 3,  $d = 0,25-0,50 \text{ мкм}$ ; в — средненабухающий катионит, образец 4,  $d = 0,5-1,0 \text{ мкм}$

влияет также и степень жесткости структуры смолы на скорость установления ионообменного равновесия. Мы полагаем, что и в данном случае основное значение имеет падение набухаемости смолы с ростом числа поперечных связей.

В различных водно-метанольных смесях обмен протекает при разных  $p\text{H}_p$  (см. табл. 2). По мере возрастания концентрации метанола происходит увеличение значения  $p\text{H}_p$  в растворе.

Таблица 1  
Удельные объемы набухших катионитов ( $\bar{V}$ ) в различных солевых формах

СМ <sub>3</sub> ОН в среде, %	$\bar{V}$ H-форма		$\bar{V}$ Li-форма		$\bar{V}$ Mg-форма	
	1% ДВБ	4% ДВБ	1% ДВБ	4% ДВБ	1% ДВБ	4% ДВБ
0	3,8	2,5	14,5	4,7	5,7	4,0
40	5,2	3,0	12,7	4,3	5,2	3,5
60	6,5	3,6	10,7	4,0	4,8	3,2
80	6,8	3,8	8,5	3,7	3,7	2,9
95	6,6	3,8	7,2	3,6	3,7	3,0

На этом явлении следует остановиться несколько подробнее. Как мы уже указывали выше, Li-формы катионитов, применявшиеся для исследования ионного обмена в метанольных растворах, были получены в водной среде. При этом количество сорбированных ионов Li во всех случаях соответствовало pH водной среды, равному 7. При помещении Li-формы катионита в водно-метанольную среду, в которой константа диссоциации карбоксильных групп смолы значительно меньше, чем в воде, неизбежна частичная отдача некоторого количества LiOH в раствор вследствие гидролиза. При этом устанавливается новое значение pH<sub>p</sub> среды. Количество

Таблица 2  
Величины pH<sub>p</sub> и рA при сорбции Mg<sup>2+</sup> Li-формами смол в смесях H<sub>2</sub>O — CH<sub>3</sub>OH различного состава

CH <sub>3</sub> OH в среде, %	Сильнонабухающий катионит, образец 2		Средненабухающий катионит, образец 3	
	pH <sub>p</sub>	pA	pH <sub>p</sub>	pA
0	6,8	6,8	7,3	7,3
40	7,0	6,7	7,6	7,3
60	7,3	6,8	7,7	7,2
80	7,4	6,6	7,9	7,1
95	8,9	6,9	9,1	7,1

LiOH, которое должно перейти в раствор для подавления дальнейшего протекания гидролиза, очень невелико и несоизмеримо мало по сравнению с количеством Li<sup>+</sup> в катионите. Таким образом, значение pH<sub>p</sub> среды, устанавливающееся при помещении Li-формы смолы в новую водно-метанольную среду, можно рассматривать как равновесное при условии постоянного количества ионов Li в карбоксильном катионите. Естественно, что при взаимодействии Me<sup>2+</sup> с Li-формами смолы предельное количество сорбированного иона Me<sup>2+</sup> сохраняет постоянное значение, равное количеству Li<sup>+</sup> в смоле. При этом меняется только значение pH<sub>p</sub> среды в зависимости от концентрации метанола.

Если же попытаться вычислить величины единой кислотности pA по методу, предложенному Измайловым, то оказывается, что обмен в различных водно-метанольных средах протекает при очень близких величинах кислотности [10]. Данный расчет носит приближенный характер, поскольку pH<sub>p</sub> измерено в цепях с переносом ионов. В табл. 2 приведены рассчитанные величины pA. Полученные значения показывают, что при выражении кислотности в единицах единой шкалы кислотности солевого обмена протекает примерно при одних и тех же величинах pA.

Величины pH<sub>p</sub>, определяемые при солевом обмене, являются важными характеристиками, позволяющими сравнивать обмен на водородной и солевой формах при одинаковой относительной кислотности среды. При исследовании протекания сорбции Me<sup>2+</sup> на H-формах карбоксильных катионитов из растворов солей необходимо принимать специальные меры, чтобы избежать возрастания кислотности раствора. Удаление H-ионов производили при помощи анионита ЭДЭ-10 в OH-форме [11]. Сжигание анионита после окончания обмена показало, что Me<sup>2+</sup> совершенно не поглощается анионитом. Процесс на H-формах смол для каждой водно-метанольной смеси вели при таком значении pH<sub>p</sub>, которое было равно величине pH<sub>p</sub> для соответствующей среды в случае солевого обмена ионов (см. данные табл. 2). Таким путем были искусственно созданы одинаковые условия кислотности для проведения процесса на водородной и солевой формах катионитов. Скорость обмена на H-формах при всех концентрациях метанола в смеси всегда значительно ниже по сравнению со

скоростью обмена на Li-форме смолы в растворе с той же концентрацией метанола (рис. 2, а, б).

Если поддерживать одинаковую относительную кислотность при обмене на Li- и H-формах в растворах с определенной концентрацией метанола, то степень замещения ионов H или Li, находящихся в смоле, ионами магния раствора одна и та же. Это справедливо для концентраций метанола в смеси, не превышающих 60 %. При более высоких концентрациях метанола обмен на H-формах крайне замедляется. Однако надо полагать, что при достаточно длительном времени эксперимента система придет

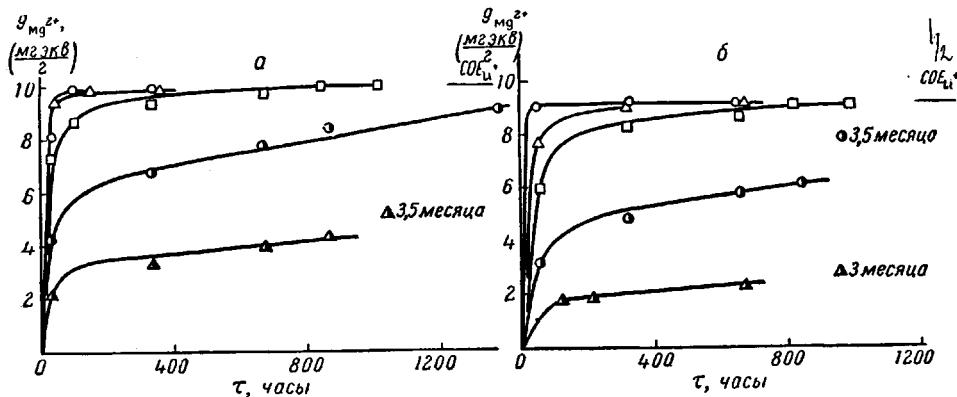


Рис. 2. Сорбция  $Mg^{2+}$  H-формами смол типа КБ-4. Обозначения те же, что и на рис. 1.  
а — сильнонабухающий кационит, образец 2,  $d = 0,25-0,5$  мм; б — средненабухающий кационит, образец 3,  $d = 0,25-0,5$  мм.

в то же состояние, которое достигается при более низких содержаниях метанола.

Значительное снижение скорости ионообменного процесса по мере возрастания концентрации метанола на H-форме смолы не может быть связано с ее набухаемостью. В отличие от солевых форм набухаемость H-формы смолы заметно возрастает с ростом процента метанола, как это следует из данных табл. 1. Надо полагать, что в данном случае основную роль играет снижение константы диссоциации карбоксильной смолы по мере возрастания содержания метанола в растворе. Эта точка зрения подтверждается и характером протекания ионообменного процесса на H-формах ионита. Реакция не прекращается даже по истечении нескольких месяцев. Таким образом, здесь имеет место явное отличие от состояний ложного равновесия, четко наблюдавшихся при сорбции больших органических ионов карбоксильными смолами [12].

Обращает на себя внимание еще следующее различие в протекании ионного обмена на солевых и H-формах смол. При обмене на солевых формах число поперечных связей смолы оказывает большое влияние на скорость установления равновесия (см. рис. 1, а и б), в то время как на H-формах этот параметр имеет сравнительно малое значение (см. рис. 2, а и б). Можно допустить, что при сорбции  $Me^{2+}$  H-формой смолы лимитирующей стадией процесса является диффузия H-ионов из смолы, которая не столь сильно зависит от степени поперечной связности смолы.

Установление равновесия в системе кационит — водно-метанольный раствор подтверждается также независимостью конечного состояния системы в случае сорбции ионов Li от исходной формы смолы. Однаковая кислотность раствора может быть создана при обмене на исходной H- и Li-форме в водно-метанольных средах и другим методом, а именно — использованием соответствующего буфера. Так, навески кационита в Li- и H-формах были помещены в определенные объемы буфера, приготов-

ленного из диэтилбарбитуревой кислоты и гидроокиси лития, растворенных в 60%-ном метаноле. Буферная емкость была такова, что она обеспечивала постоянство pH при обмене. После выдерживания смол в растворах буфера в течение длительного времени смолы были отфильтрованы и промыты небольшими порциями разбавленного вероналового буфера. Количество мг-экв Li<sup>+</sup> в навесках было рассчитано по сульфату лития, оставшемуся после проактивации в муфеле навески при температуре равной 600°. Навеска катионита была предварительно обработана концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В табл. 3 приведены результаты определения емкости катионитов в исходных H- и Li-формах.

Таблица 3

Статическая обменная емкость (СОЕ) катионитов по Li<sup>+</sup> на исходных H- и Li-формах

Катионит	Исходная форма катионита	$gLi^{+}$ , мг-экв/г	pH <sub>D</sub> при равновесии	Катионит	Исходная форма катионита	$gLi^{+}$ , мг-экв/г	pH <sub>D</sub> при равновесии
Сильнонаобухающий катионит, образец 2	H Li	11,00 10,88	8,90 8,90	Средненаобухающий катионит, образец 3	H Li	9,38 9,46	8,95 9,05

Достижение равновесия при обмене на H-формах подтверждается также и тем, что конечное состояние обмена не зависит от зернения катионита.

Если обмен происходит на H-формах при близких значениях pH<sub>D</sub> в различных водно-метанольных средах, то по мере увеличения содержания метанола степень обмена H на Mg<sup>2+</sup> падает (рис. 3, а, б).

Обратимость сорбции при переносе ионита из одной среды в другую может быть проиллюстрирована следующим образом. При проведении обмена Mg — H на H-катионите (образец 3) в водном растворе в присутствии анионита конечное pH<sub>D</sub> раствора установилось равным 6,8, а g<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> составляло 8,6 мг-экв/г. Затем катионит был отделен от водного раствора и перенесен в 60%-ный метанол, концентрация хлористого магния в котором была равна конечной концентрации этой соли в водном растворе. При этом количество магния, поглощенного смолой, не изменилось, а pH<sub>D</sub> возросло до 7,6. Затем постепенным добавлением соляной кислоты pH<sub>D</sub> раствора понизили до 7. g<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> упало и стало равным 6,2 мг-экв/г. В параллельно поставленном опыте, когда обмен непосредственно шел в 60%-ном метаноле, pH<sub>D</sub> было равно 6,9, а g<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> составляло 5,9 мг-экв/г. Таким образом, количество магния, поглощенного смолой из водно-метанольной среды, определяется конечными значениями параметров системы и не зависит от того пути, каким система пришла в это состояние.

При обмене в водно-метанольных средах большое влияние на кинетику процесса оказывает предварительная подготовка смолы. Это проявляется особенно ярко при работе с Li-формами катионитов, полученных в водной среде, которые после высушивания их при комнатной температуре над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> набухают в водно-метанольных растворах очень медленно: чем больше содержание метанола, тем медленнее происходит набухание смолы в Li-форме. В свою очередь, скорость замещения ионов лития высущенной смолы на двухвалентный ион падает по мере увеличения содержания метанола. Так, если в водном растворе скорость обмена для высущенной и влажной литиевой формы практически одинакова, то в 80%-ном метаноле время, необходимое для 50% обмена Li — Mg на высущенной смоле, примерно в 4 раза больше, чем на влажной (катионит со средним числом поперечных связей, образец 4). В 95%-ном метаноле процесс обмена на высущенной смоле вообще практически не идет (см. рис. 1, в). Эти данные указывают

на ту важную роль, которую играет набухание в протекании ионного обмена даже небольших неорганических катионов.

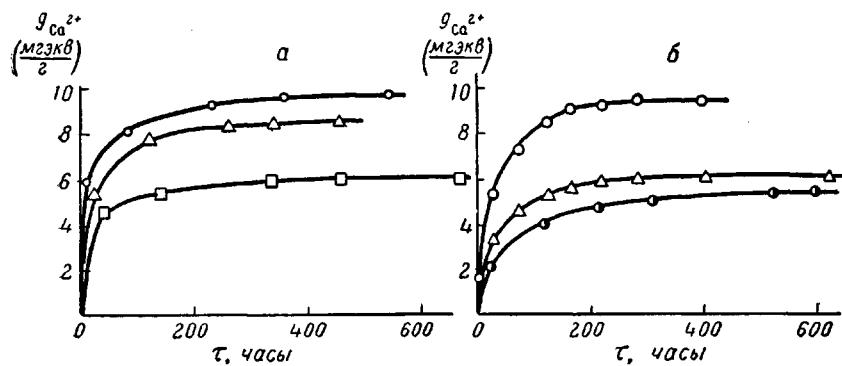


Рис. 3. Сорбция  $\text{Ca}^{2+}$  Н-формами карбоксильных кationитов в различных водно-метанольных смесях при одинаковом  $\text{pH}_\text{p}$ , равном 7

○ — в  $\text{H}_2\text{O}$ ; △ — в 40 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; ◻ — в 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; □ — в 95%  $\text{CH}_3\text{OH}$   
а — сильнонабухающий кationит, образец 1,  $d = 0,5 - 1,0 \text{ м.м.}$ ; б — средненабухающий кationит, образец 4,  $d = 0,5 - 1,0 \text{ м.м.}$

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Измайлову за ряд ценных советов при выполнении данной работы.

### Выводы

Исследовано протекание ионного обмена неорганических ионов на монофункциональных карбоксильных смолах в смесях воды и метанола различного состава.

По мере возрастания содержания метанола в растворе скорость ионного обмена падает. В случае солевых форм смол уменьшение скорости связано с падением удельных объемов ионитов в солевых формах при увеличении концентрации метанола. Снижение скорости обмена на водородных формах смол в таких же условиях вызывается, по-видимому, уменьшением константы диссоциации карбоксильного кationита. Равновесное значение относительной кислотности среды, выражаемое через  $\text{pH}_\text{p}$ , при котором достигается одна и та же степень замещения Н-ионов смолы ионами металла, возрастает с увеличением процентного содержания метанола в растворе.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт антибиотиков

Поступила в редакцию  
1 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. R. E. Kressman, J. A. Kitchens, J. Chem. Soc., 1949, 1211.
2. А. Т. Давыдов, Р. Ф. Скоблионок, Труды НИИХ Харьк. гос. ун-та, 10, 194, 1953.
3. Г. М. Паниченков, В. И. Горшков, В. М. Кукланова, Ж. физ. химии, 32, 361, 1958.
4. T. Sakaki, Bulletin Chem. Soc. Japan, 28, 217, 1955.
5. R. W. Gabble, H. A. Strobel, J. Phys. Chem., 60, 513, 1956.
6. Е. А. Матерова, Ж. Л. Верт, Г. П. Гринберг, Ж. общей химии, 24, 953, 1954.
7. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова, Ж. общей химии, 8, 1873, 1938; 9, 453, 1939; Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. общ. химии, 15, 283, 1945; 16, 501, 1946; Н. А. Измайлов, А. М. Александропова, Ж. общ. хим. 19, 1403, 1949; 20, 2127, 1950. Докл. АН СССР, 71, 311, 1950.
8. I. T. Oiwa, J. Phys. Chem., 60, 754, 1956.
9. Дж. Митчел, Д. Смит, Акваметрия. Изд. ин. лит., М., 1952.

10. Н. А. Измайлов, Докл. АН СССР, **127**, 104, 1959. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, **23**, 639, 647, 1949.
  11. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, **110**, 279, 1956.
  12. Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Высокомолек. соед., **1**, 1416, 1959.
- 

**INORGANIC ION EXCHANGE ON CARBOXYL CATION EXCHANGERS  
IN WATER — METHANOL MIXTURES**

*Lou Chzi-syan, E. M. Savitskaya, B. P. Bruns*

S u m m a r y

The course of inorganic ion exchange on monofunctional carboxyl resins in varying water — methanol mixtures has been investigated.

The rate of exchange diminishes with increasing methanol content in the mixture. In the case of the salt forms of the resin the fall in rate is connected with a decrease in the specific volumes of the exchangers in that form with increasing methanol content. The fall in rate in the case of the hydrogen forms under the same conditions is probably due to the decrease in value of the dissociation constant of the carboxyl exchanger. The equilibrium value of relative acidity of the medium expressed through  $pH_p$  in which the same degree of substitution of the H-ions of the resin by metallic ions is attained increases with the methanol concentration.