

О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ В КАТИОНИТАХ

A. С. Лукашевич, И. В. Вольф, В. Ф. Максимов

В настоящее время имеется значительное количество информации по кинетике ионного обмена на сильнокислотных катионитах [1—3], но очень мало еще известно о кинетике и механизме обмена в слабокислотных сорбентах. Исследования, проведенные рядом авторов [4—6], показывают, что лимитирующей стадией обмена ионов на карбоксильных катионитах является диффузия обменивающихся ионов внутри зерна.

Рассматривая обмен ионов водорода на ионы натрия из раствора NaOH , можно предположить возможность двух механизмов диффузии ионов в полимере, взаимно исключающих друг друга [5]. В первом случае, в отличие от обычной обменной диффузии в ионитах, обменявшие водород на натрий карбоксильные группы вновь улавливают большую часть ионов водорода, в результате чего скорость ионообменного процесса сильно замедляется. Во втором случае происходит диффузия свободного основания (т. е. иона Na^+ и OH^-) внутрь зерна полимера. При этом ионы OH^- отнимают у группы COOH протон, образуя воду, а ион Na^+ уравновешивает отрицательный заряд образованной группы COO^- .

Рассматривая эти различные механизмы обмена, можно отметить, что в случае второго из них должна существовать четкая граница между преобразованной в Na -форму периферией зерна и непреобразованной сердцевиной. При первом механизме резко выраженного профиля концентраций ионов внутри зерна не должно быть вследствие противоионного эффекта. Таким образом, характер градиента концентраций в зерне катионита в соответствии с вышесказанными Гельферихом [5] теоретическими представлениями должен способствовать установлению механизма обмена при реакции нейтрализации катионитов растворами оснований и кислот.

Как известно, переход H -формы ионита в солевую и обратная реакция сопровождаются изменением pH внутри зерна ионита. Поэтому, если катионит предварительно обработать соответствующим кислотно-основным индикатором, то изменение pH повлияет на его окраску. Следовательно, применение индикаторов позволяет следить за изменением pH внутри зерна по мере протекания ионообменного процесса.

Задачей данной работы было установление профиля концентраций между преобразованной сердцевиной и непреобразованной периферийной оболочкой в случае обмена ионов $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ при прямой и обратной реакции на слабокислотных и сильнокислотных катионитах.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований был использован катионит КБ-4п-2, являющийся продуктом щелочного омыления сopolимера метилового эфира метакриловой кислоты и дивинилбензола (ДВБ), с содержанием ДВБ, равным приблизительно 2,5%, а также сульфостирольный катионит КУ-2 с содержанием ДВБ — 8%.

Подготовку катионитов к работе осуществляли по общепринятой методике [7]. Для окрашивания катионитов использовали индикатор метиловый красный, имеющий область перехода окраски от красной в желтую в интервале pH 4,2—6,2 (применили 0,1%-ный спиртовый раствор).

Для получения более контрастного изменения окраски индикатора в качестве фона использовали 0,1% спиртовый раствор красителя метиленового голубого.

Хотя процесс окрашивания представляет собой сорбцию катионов красителей катионитами, сравнительно крупные ионы красителей довольноочноочно удерживаются в гранулах катионитов при контакте последних с электролитами. Для того, чтобы сохранить, в основном, первоначальную ионную форму катионитов и избежать затруднений при фотографировании гранул в проходящем свете, в катиониты вводили небольшие по отношению к обменной емкости «индикаторные» количества красителей.

Оптимальное объемное соотношение метилового красного и метиленового голубого составляло 4 : 1, а объемное соотношение набухшего ионита и спиртового раствора индикатора было 1 : 1.

Окрашивание зерен ионита достигалось за 5 мин. После отмычки дистиллированной водой катионит просматривали под микроскопом МБР-2 в проходящем свете.

Сорбцию и десорбцию водородных и натриевых ионов из растворов NaOH изучали на карбоксильном катионите в диапазоне 10^{-4} — 1,0 н., а из растворов HCl при концентрациях 10^{-2} — 1,0 н.

При использовании 0,01—1,0 н. растворов NaOH визуальные наблюдения за окрашенным катионитом КБ-4п-2, а также отпечатки, полученные при фотосъемке на цветную пленку, показывают наличие четкой границы раздела между натриевой и водородной формами ионогенных групп в зерне катионита (рис. 1).

Следовательно, в данном случае имеет место диффузия ионов Na^+ и кононов OH^- из раствора через наружную Na-оболочку внутрь зерна.

Скорость перехода окраски гранул катионита КБ-4п-2 изменялась симметрично концентрации растворов NaOH в пределах от нескольких минут (1н. NaOH) до 48 час. (10^{-3} н. NaOH). Количественные данные по скорости перемещения окрашенных зон нами не приводятся ввиду трудности соблюдения постоянных условий при проведении опытов, но само наличие зависимости скорости процесса от концентрации NaOH в сочетании с четкой границей между окрашенными зонами позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса в области концентраций NaOH 0,01—1,0 н. лимитируется диффузией конона OH^- внутрь зерна. Скорость диффузии, как известно, определяется тем ионом, который находится в меньшем количестве [5], а концентрация ионов OH^- в преобразованной в Na-форму оболочке гранул карбоксильного катионита должна быть ниже, чем концентрация ионов Na^+ .

Наблюдения, проведенные при обработке H-формы ионита разбавленными растворами NaOH с концентрацией 10^{-3} — 10^{-4} н. показывают, что границы между преобразованной оболочкой и непреобразованной сердцевиной зерна в этом случае не обнаруживаются.

При контакте полимера в течение 48 час. с 10^{-3} н. NaOH зерно катионита, переходя в Na-форму, меняет окраску постепенно без четкой границы, и лимитирующей стадией при низких концентрациях внешнего раствора является диффузия обменивающихся катионов (противоионов) в гранулах ионита. Медленность протекания этого процесса исключает возможность контролирования его пленочной диффузией.

В связи с тем, что Na-форма катионита КБ-4п-2 ни с одним из использованных нами кислотно-основных индикаторов не дает контрастного окрашивания, исследования проводили на зернах полимера предварительно преобразованных на 50—80% в H-форму, а затем обработанных приготовленным ранее индикатором.

При переводе окрашенного катионита в H-форму действием HCl внутри зерна наблюдалась отчетливая граница между сердцевиной и преобразованной в H-форму периферий зерна.

Исходя из экспериментальных данных, имеющихся в литературе и полученных в данной работе, можно сделать некоторые предположения о механизме обмена H^+ -ионов из раствора на Na^+ -ионы ионита.

При взаимодействии солевой формы катионита с растворами HCl электронарвентная связь карбоксильных групп с атомами металлов переходит в ковалентную связь этих ионогенных групп с атомами водорода, что в достаточной мере объясняет аномально высокое средство карбоксильных катионитов к протону. Ионы H^+ при контакте со смолой, диффундируя из раствора к поверхности и внутрь зерна, локализуются карбоксильными группами COOH, а Na^+ -ионы рекомбинируют с ионом Cl^- , образуя соль.

Неоднократные наблюдения за процессом обмена показывают, что вблизи центра зерна скорость реакции выше, чем в наружной оболочке.

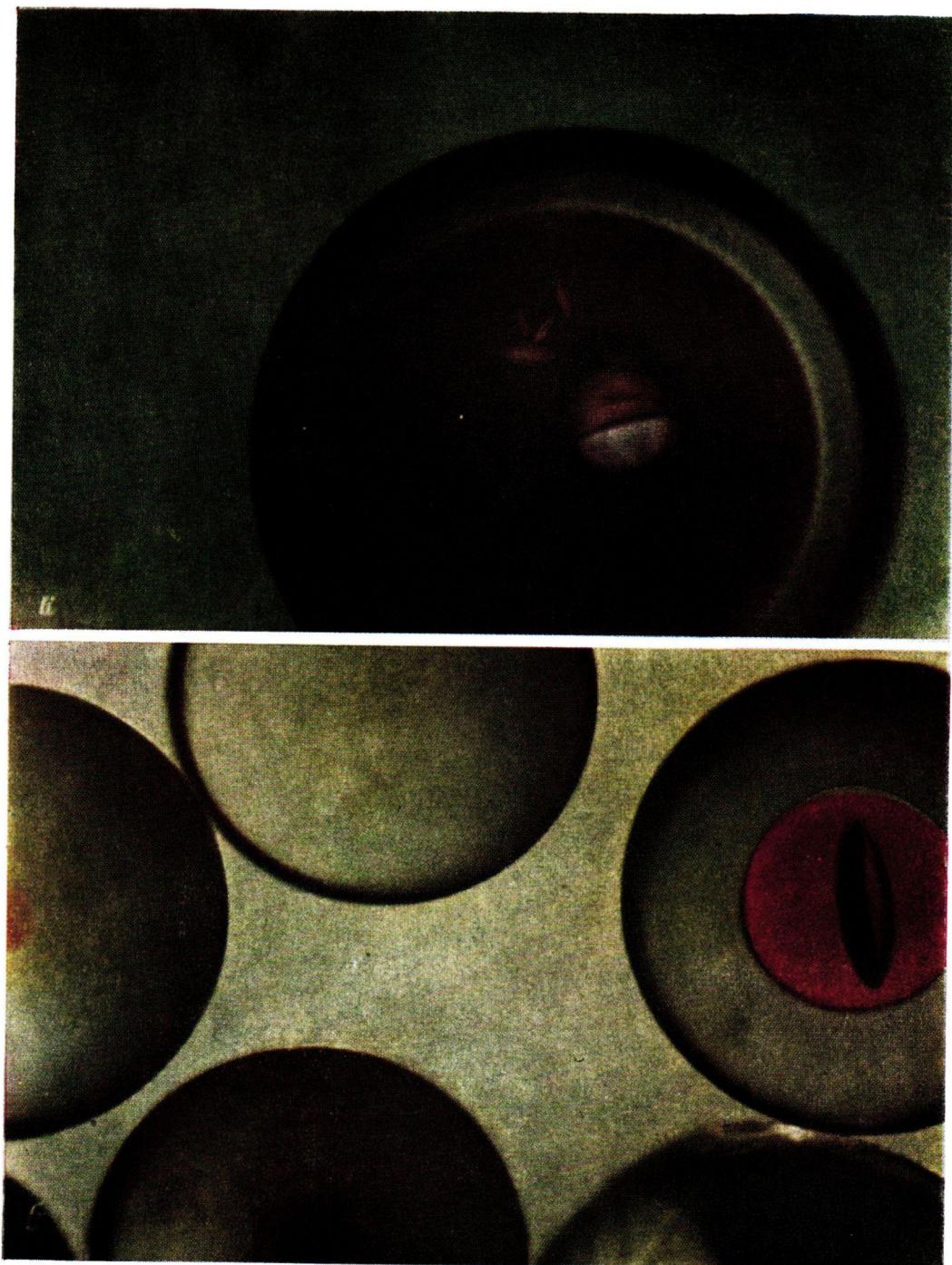


Рис. 1. Микрофотография катионита КБ-4п-2 при переводе из Н- в Na-форму: начальная стадия диффузии (а), конечная — (б)

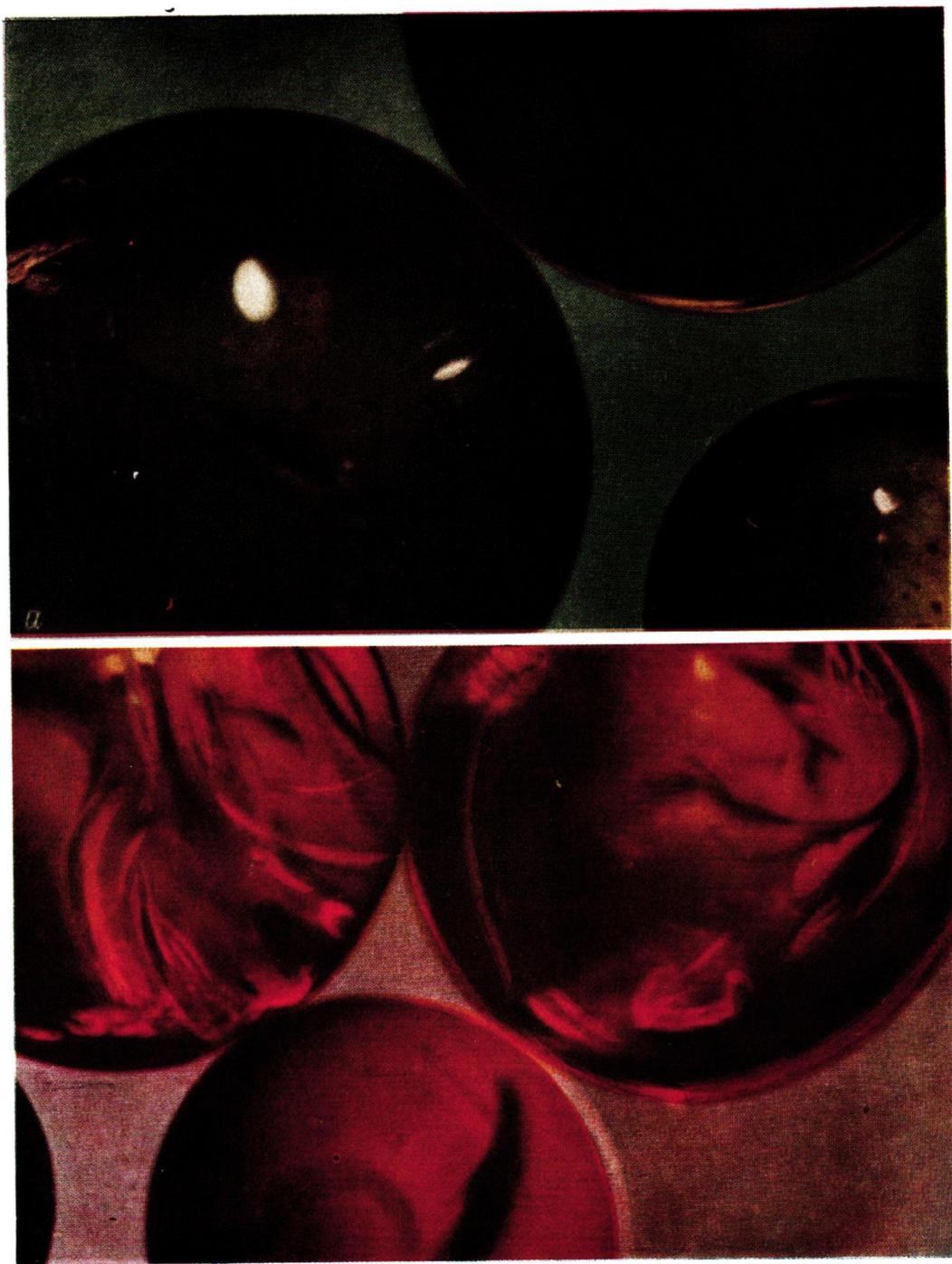


Рис. 2. Микрофотография катионита КУ-2 при переводе из Na⁺ в H-форму: исходный катионит (а); промежуточная стадия диффузии (б)

Это хорошо объясняется тем фактом, что по мере протекания обмена облегчается доступ коиона в преобразованную, в основном, в недиссоциированное состояние оболочку в связи с уменьшением доннановского потенциала. Следовательно, ионы H^+ и Cl^- вторгаются в оболочку зерна, увеличивая скорость обмена катионов.

Установленную рядом исследователей [5, 8, 9] характерную для карбоксильных катионитов зависимость скорости диффузии ионов внутри зерна от концентрации внешнего раствора можно объяснить тем, что при увеличении концентрации окружающего зерна электролита усиливается вторжение определяющих скорость процесса ионов в зерно полимера.

Вследствие электропейтральности количество подвижных катионов не может превышать количество анионных групп ионита COO^- , следовательно, присутствие коиона внутри зерна значительно ускорит диффузию обменивающихся противоионов.

Микроскопическое наблюдение за переходом окраски катионита КУ-2 проводили при концентрации $NaOH$ и HCl 1,5—0,5 н., так как область ниже 0,05 н. концентраций, по данным ряда авторов [1, 10], является областью перехода от внутридиффузионной к внешнедиффузионной.

Отсутствие зависимости скорости обмена от концентрации внешнего раствора позволяет сделать вывод, что в изученном диапазоне концентраций на сульфостирольном обменнике скорость реакции, по-видимому, определяется взаимной диффузией обменивающихся противоионов, а не коиона из раствора. Переход окраски гранул происходил очень быстро, в течение нескольких секунд.

Высказанное предположение о механизме диффузии в сильнокислотном катионите КУ-2 подтверждается и наблюдением под микроскопом за изменением окраски индикатора в зерне сорбента (рис. 2).

В отличие от слабокислотного катионита КБ-4п-2, на катионите КУ-2 в условиях проведения опытов по мере протекания обмена не наблюдаются границы изменения цвета индикатора между периферией и сердцевиной зерна.

Выводы

1. Показана возможность визуального наблюдения за ходом ионообменного процесса на ионитах при использовании кислотно-основных индикаторов.

2. Установлено, что процесс перевода карбоксильных катионитов из H^- в Na^+ -форму при концентрации $NaOH$ выше 10^{-2} — 10^{-3} н. определяется диффузией коиона внутрь зерна.

3. Высказано предположение о механизме диффузии ионов при десорбции ионов Na^+ из катионита КБ-4п-2 растворами HCl .

4. Определено, что во внутридиффузионной области скорость обмена на сульфостирольных катионитах лимитируется взаимной диффузией обменивающихся противоионов.

Ленинградский технологический институт
целлюлозно-бумажной промышленности

Поступила в редакцию
6 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Baoud, A. W. Adamson, L. S. Meyers, Сб. Хроматографические методы разделения ионов, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 333.
2. D. Reichenberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589, 1953.
3. О. М. Мамонтова, Ж. физ. химии, 29, 476, 1955.
4. D. E. Conway, J. H. Green, D. Reichenberg, Trans. Faraday Soc., 50, 511, 1954.
5. F. Helfferich, J. Phys. Chem., 69, 1178, 1965.
6. К. М. Салладзе, Е. А. Шейнина. Сб. Исследование в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 48.
7. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
8. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Болтакс, Н. П. Кузнецова, А. П. Башкович, Р. Б. Пономарева, Коллоидн. ж., 21, 471, 1959.
9. K. Haage, J. Elektrochem., 57, 178, 1953.
10. G. Dicke1, E. Hübner, Kolloid-Z., 179, 60, 1961.