

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ
ОКСИНРЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ**

Н. Н. Орлова, В. Н. Толмачев, Е. А. Симоненко

Из немногочисленных работ по изучению кинетики ионного обмена на комплексообразующих ионитах [1—6] следует, что стадией, определяющей скорость поглощения ионов металлов, является диффузия в фазе сорбента. Данная работа посвящена исследованию кинетики поглощения ионов металлов из 0,005 н. растворов нитратов меди и кальция в аммиачном буфере ($\text{pH} \approx 10,5$) поликонденсационной комплексообразующей оксирезорцинформальдегидной смолой, обладающей слабокислотными свойствами [7] и большим сродством к ионам ряда металлов [8].

Для экспериментов использовали смолу в водородной форме с размерами зерен: $< 0,15$ (фракция I); 0,25—0,50 (фракция II); 0,5—1,0 (фракция III) и 1—2 м.м. (фракция IV).

Предварительно исследовали по обычной методике полную обменную емкость из 0,1 н. раствора NaOH и обменную емкость по указанным металлам из 0,1 н. растворов нитратов в аммиачном буфере в зависимости от степени измельчения сорбента. Можно было ожидать, что при взятой концентрации поглощение металлов должно быть максимальным [8].

Таблица 1

**Полная обменная емкость и обменная емкость по меди
и кальцию в зависимости от степени измельчения
сорбента**

Фракция	Обменная емкость, мг-экв/г		
	0,1 н. раствор NaOH	Cu^{2+}	Ca^{2+}
I	4,4	3,5	3,5
II	4,4	1,5	1,6
III	4,4	1,5	1,6
IV	4,4	1,5	1,6

Как видно из табл. 1, полная обменная емкость по щелочи не зависит от величины зерна, в то время как обменная емкость по металлам существенно зависит от степени измельчения смолы. Она наибольшая на зернах фракции I, но даже в этих условиях не достигает значения полной обменной емкости.

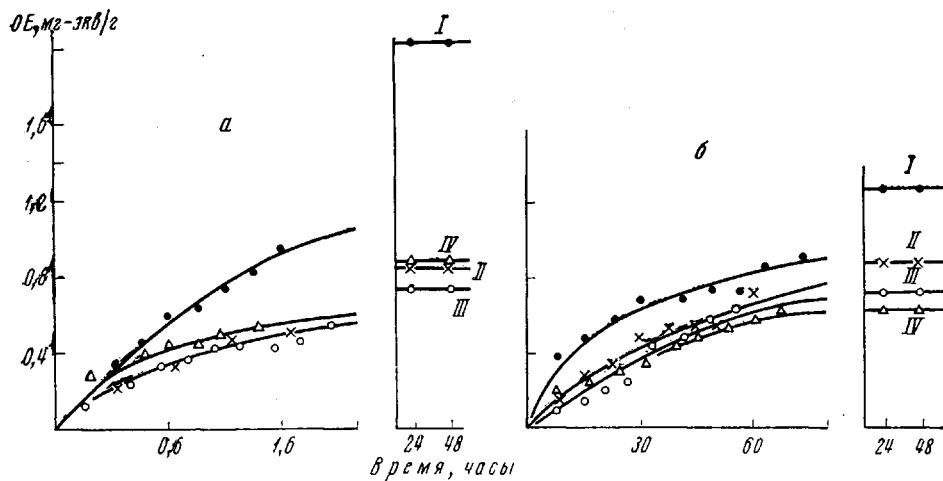
Исследование кинетики насыщения сорбента ионами металлов проводили в ограниченном необновляемемся объеме раствора. В навеску смолы (0,3 г) соответствующей фракции вначале вливали 10 мл аммиачного буфера для набухания, а затем приливали 250 мл раствора соли и через определенные промежутки времени отбирали пробы (по 2 мл) для определения концентрации металла. При этом в расчетах учитывали изменение объема раствора.

Поглощение ионов меди и кальция характеризуется кривыми, приведенными на рисунке. Как видно, время максимального насыщения во всех случаях не превышает суток.

Известно, что гелевая кинетика для неизбирательного обмена ионов одинакового заряда из раствора постоянной концентрации описывается уравнением Бойда (9). Когда объем раствора ограничен, пользуются уравнением Паттерсона [10]. Однако уравнение Бойда можно применять даже при высокой степени избирательности поглощаемого металла и неодинаковой величине зарядов обменивающихся ионов, если их количество в растворе постоянного объема гораздо больше, чем в ионите [11]. Эти условия характерны для нашего случая. В связи с этим можно было вели-

чину B , которая должна быть постоянной в случае кинетики, контролируемой диффузией в ионите, определять по таблице, составленной для решения уравнения Бойда [12]. Кроме того, мы рассчитывали величину R , постоянную при пленочной кинетике. В табл. 2 представлены рассчитанные нами величины B и R для разных степеней дисперсности.

Как видно, для фракции I легко установить гелевый механизм поглощения, так как коэффициент B не зависит от времени, а R заметно изменяется. Это согласуется с установленными ранее фактами для других



Кинетические кривые насыщения сорбента ионами меди (а) и ионами кальция (б); цифры у кривых — номера фракций

На оси абсцисс вместо 0,6; 1,6 (а) и 30; 60 (б) следует читать: 0,5; 1

комплексообразующих ионитов [1—6]. При этом $B_{\text{Cu}} < B_{\text{Ca}}$, что свидетельствует о меньшей скорости поглощения ионов меди сорбентом. Действительно, время полунасыщения для ионов меди составляет ~ 70 мин., тогда как для ионов кальция — 30 мин. Возможно, это связано с процессом комплексообразования ионов меди по оксихинолятным группам.

Для остальных образцов какой-либо определенный вывод сделать трудно. Иногда величина R более постоянна, чем B (см. табл. 2). Однако маловероятно, чтобы на более крупных зернах лимитирующей стадией была пленочная диффузия, так как, согласно Гельферику [13], внешнедиффузионной кинетике способствует уменьшение радиуса зерна.

Как видно из табл. 2, чаще всего ни одна из величин B и R не остается постоянной.

Причинами такого явления могут быть следующие. На комплексообразующих ионитах механизм продвижения ионов в глубь зерна несомненно отличается от характера движения ионов на ионитах обычного типа. В случае комплексообразующих ионитов фронтальный процесс диффузии ионов от наружных слоев к внутренним сопровождается постепенным связыванием ионами металлов функциональных групп и образованием координационных узлов, что, в свою очередь, приводит к уплотнению структуры сорбента. В этих условиях нельзя считать одинаковыми коэффициенты диффузии ионов в закомплексованной и свободной частях зерна сорбента. Уплотнение структуры сорбента должно затруднять продвижение ионов. Не исключено, что на некотором этапе оно может вовсе прекратиться. На мелких зернах этот процесс, вероятно, менее существен, что и выражается в большей обменной емкости (табл. 1) и в четко определяемом характере диффузии. В остальных случаях (табл. 2) обработка экспериментальных данных, согласно общепринятой теории, предполагающей постоянство коэффициентов диффузии, дает противоречивые результаты.

Таблица 2

Величины B и R для различных степеней дисперсности сорбента

Фракция	Cu ²⁺				Ca ²⁺			
	время, мин.	степень насыщения	$B \cdot 10^3$	$R \cdot 10^3$	время, мин.	степень насыщения	$B \cdot 10^3$	$R \cdot 10^3$
I	8	0,07	2,0	13,3	9	0,31	11	40
	16	0,19	1,8	10,4	16	0,39	11	30
	23	0,21	1,8	9,0	24	0,47	11	30
	30	0,24	2,3	8,8	31	0,55	13	27
	38	0,28	2,7	8,1	42	0,55	10	26
	45	0,31	3,0	8,2	50	0,59	11	20
	52	0,35	2,5	8,4	57	0,66	12	18
	60	0,39	2,2	6,4				
II	8	0,14	2,8	20	8	0,12	9,4	16
	20	0,18	2,0	16	16	0,33	8,7	26
	28	0,34	6,2	17	23	0,39	7,7	22
	35	0,39	5,4	17	30	0,57	10,6	28
	42	0,44	4,5	12	38	0,62	14,3	26
	49	0,44	3,8	10	45	0,74	18,8	29
	58	0,44	3,3	9	--	--	--	--
	65	0,54	5,9	12	--	--	--	--
III	73	0,65	8,0	14	--	--	--	--
	17	0,32	6,9	2,3	8	0,14	1,8	18
	32	0,45	7,4	1,9	16	0,21	2,6	15
	47	0,64	13,2	2,1	21	0,28	3,8	15
	63	0,69	11,5	1,9	27	0,34	4,8	15
	78	0,76	11,7	1,8	34	0,61	14	28
					42	0,67	16	27
IV	10	0,35	17	43	8	0,31	14	46
	17	0,40	11	30	17	0,39	10	29
	24	0,46	10	25	25	0,47	11	26
	32	0,52	10	23	32	0,55	12	25
	39	0,52	8	19	40	0,70	19	30
	44	0,57	10	19	46	0,78	21	32
	54	0,63	11	18				

В литературе обсуждается вопрос об изменении коэффициентов диффузии крупных органических ионов в процессе их обмена во времени [11]. Однако удовлетворительной теории этого процесса нет. По-видимому, при интерпретации кинетики поглощения ионов комплексообразующими смолами необходимо учитывать возможность существенного изменения их структуры.

Выводы

1. Исследовано поглощение ионов меди и кальция во времени комплексообразующей поликонденсационной смолой, содержащей 8-оксихинолиновые группировки, в зависимости от величины зерна сорбента.

2. На наиболее мелкой фракции ($d < 0,15 \text{ мм}$) установлен гелевый механизм поглощения. Отмечены особенности диффузии ионов металлов на комплексообразующих ионитах, связанные с уплотнением структуры сорбентов в процессе поглощения ионов.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького
Харьковский фармацевтический институт

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Heitner-Wirgnin, G. Markovits, J. Phys. Chem., 67, 2263, 1963.
2. A. A. Эфендиев, Е. П. Чернева, Н. Н. Тунецкий, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 38, 1035, 1964.

3. A. Schwarz, J. A. Marinsky, K. S. Spiegler, J. Phys. Chem., 68, 918, 1964.
4. A. Vagon, W. Rieman, J. Phys. Chem., 68, 2716, 1964.
5. C. Heitner-Wirguin, V. Urbach, J. Phys. Chem., 69, 3400, 1965.
6. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Ж. общ. химии, 38, 18, 1968.
7. В. Н. Толмачев, Н. Н. Орлова, Высокомолек. соед., Б11, 284, 1969.
8. В. Н. Толмачев, Н. Н. Орлова, Л. И. Максютина, Высокомолек. соед., А12, 1379, 1970.
9. Г. Бойд, А. Адамсон, Л. Мейерс, Сб. Хроматографический метод разделения ионов, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 333.
10. S. Patterson, Proc. Phys. Soc. (London), 59, 50, 1947.
11. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен, изд-во «Наука», 1969, стр. 245, 267.
12. D. Reichenberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589, 1953.
13. Ф. Гельфрих, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962.

УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ ОСНОВАНИЙ

Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, Н. С. Ениколопян

Четвертичные аммонийные основания по своей силе сравнимы с неорганическими щелочами. Они широко применяются как катализаторы, а также в ряде органических синтезов таких, например, как разложение по Гофману. Однако растворимые представители полимерных четвертичных аммонийных оснований (поли-ЧАС-ОН) почти не известны, что обусловлено малой доступностью исходных полимерных четвертичных аммонийных солей (поли-ЧАС). Четвертичные соли поливинилипиридина не

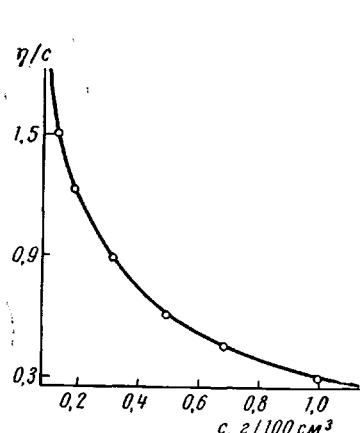


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации поливинилипиридина в воде

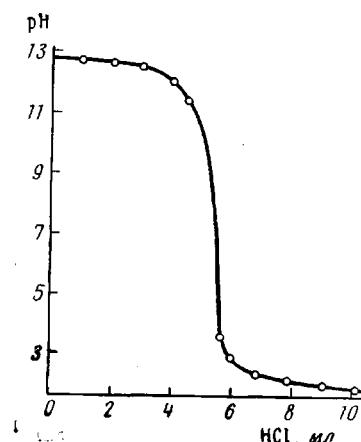


Рис. 3. Кривая титрования 0,1 н. водного раствора поливинилипиридина 0,1 н. раствором HCl

пригодны для этой цели, поскольку при замене аниона в поливинилипиридине происходит изомеризация с образованием псевдооснований [1]. Поли-ЧАС-ОН на основе поливинилимидазола интенсивно окрашены, что указывает на деструкцию полимера в ходе синтеза [2]. Данных о других поливинилипиридиновых псевдооснованиях в литературе не приводится, хотя гидродинамическое поведение и ряд их свойств, например каталитических, представляют значительный интерес. Кроме того, поливинилипиридиновые псевдооснования могут быть использованы для разного рода модификаций.