

ским строением, но и конформацией молекул. Согласно [12], конформация ПЭО — спираль, представляющая собой комбинацию двух транс- и одной гош-формы; ПФ — плоский зигзаг; диоксана — кресло. Только первая из конформаций обеспечивает одновременное участие двух или больше соседних электронодонорных групп во взаимодействии с катионом металла (эффект полидентатной структуры ПЭФ). В соответствии со своим координационным числом катион в этом случае окружен несколькими электронодонорными атомами, что напоминает «полости» макроциклических ПЭФ.

Описание калориметра, подготовка АК и метанола для калориметрических опытов приведены в [6]. Калориметрические измерения проводили при 25° и концентрации АК 0,5 мол.%. Простые ПЭФ получали методом анионной полимеризации окиси этилена или пропилена, инициируемой алкоголятами одно- или многоатомных спиртов или эфирспиртов, очищали от остатков катализатора активированными бентонитами, осушали барботированием сухого аргона под вакуумом при повышенных температурах. Их характеристики приведены в таблице. Глим, диглим, тетраглим осушали барботированием сухого аргона и перегоняли под вакуумом. Температуры кипения составляли 34, 63 и 96° соответственно. Диоксан марки ч. выдерживали в течение суток над KOH, деканттировали и перегоняли над металлическим натрием. Использовали фракцию с $t_{\text{кип}}=101,1^\circ$; $n_D^{25}=1,4200$, влажность 0,03%. Дибутиловый эфир марки ч. высушивали и перегоняли над металлическим натрием. Использовали фракцию с $t_{\text{кип}}=141,3^\circ$; $n_D^{25}=1,3970$; влажность 0,01%.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Смид, Успехи химии, 42, 799, 1973.
2. М. Шварц, Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», 1975.
3. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», 1973.
4. А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, Ж. общ. химии, 36, 2040, 1966.
5. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Успехи химии, 36, 269, 1967.
6. З. Н. Медведь, Н. А. Старикова, А. К. Житинкина, О. Г. Тараканов, Н. А. Толстых, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 18, «Наукова думка», 1976, стр. 39.
7. А. К. Житинкина, Л. Т. Китаева, Н. А. Толстых, З. Н. Медведь, О. Г. Тараканов, Там же, 1976, стр. 43.
8. Е. М. Стрельцова, Н. К. Маркова, Г. А. Крестов, Сб. Термодинамика и строение растворов, вып. 1, Иваново, 1973, стр. 101.
9. К. Б. Яцумирский, Ю. А. Кругляк, А. Ю. Посудиевский, Докл. АН СССР, 223, 924, 1975.
10. К. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», 1973, стр. 381.
11. К. К. Ингольд, Там же, 1973, стр. 70.
12. В. Г. Дашевский, Конформация органических молекул, «Химия», 1974, стр. 346.

УДК 541(64+183.12):546.131

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ С РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко

Широко известны перспективы использования анионообменных смол для выделения ионов металлов из сточных вод, отделения электролитов от неэлектролитов, разделения близких по свойствам ионов и других целей. Однако созданию рациональных методов ионообменной хроматографии часто препятствует отсутствие достаточных сведений о механизме взаимодействия анионитов с концентрированными растворами, в частности с наиболее часто используемыми солянокислыми растворами. Необменное поглощение соляной кислоты, происходящее в процессе установления равновесия, может оказывать существенное влияние на селективные свойства ионитов [1]. Выяснению причин этого влияния, имеющему

большое значение также и для развития теоретических вопросов ионообменной хроматографии, посвящена настоящая работа.

В настоящей работе сопоставлены результаты, полученные нами при изучении равновесного распределения соляной кислоты в системах, содержащих аниониты АВ-17, АН-21 и АВ-16. Основные сорбционные характеристики этих смол представлены в таблице, где моляльные концентрации фиксированных ионов рассчитаны для смол в Cl-форме, находившихся в равновесии с 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Сорбционные характеристики анионитов

Марка	Активные группы	ε_{Cl} , мг-экв/г	Обменная емкость по слабоос- новным группам, мг-экв/г	Молярная концентрация фиксирован- ных ионов M
AB-17	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	4,03	—	4,14
AB-16	$\equiv \text{N}^{\cdot}, =\text{NH}, -\text{NH}_2, -\overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	6,82	5,30	3,76
АН-21	$=\text{NH}, -\text{NH}_2$	4,46	4,46	10,13

Сущность метода определения количества соляной кислоты, распределившейся в фазу сорбента, заключалась в следующем. Навески анионитов в Cl-форме, помещенные в специальные колонки с шоттовским фильтром, приводили в равновесное состояние с растворами соляной кислоты переменной концентрации, после чего межгранулярный раствор отделяли центрифугированием [2, 3]. Затем смолу обрабатывали 0,25 н. раствором азотной кислоты до полного вытеснения Cl-ионов. Общее содержание Cl-ионов ΣCl в азотнокислом элюате определяли методом Мора. Количество соляной кислоты, необменно поглощенной смолой (HCl , мг-экв/г), рассчитывали по формуле

$$\overline{\text{HCl}} = \frac{\Sigma \text{Cl} - A}{g} - \varepsilon_{\text{Cl}} - B,$$

где ε_{Cl} — полная обменная емкость смолы по Cl-ионам, мг-экв/г; A и B — поправки, учитывающие адсорбцию соляной кислоты на стеклах колонки и на поверхности гранул сорбента (мг-экв и мг-экв/г соответственно); g — масса «абсолютно» сухой смолы, г.

Количество воды в фазе смолы, уравновешенной с исследуемыми растворами кислоты, рассчитывали на основании экспериментальных данных по формуле: $g_{\text{H}_2\text{O}} = g_1 - (g_2 + g_3 + g_4)$, г/г сухой смолы, где g_1 , g_2 , g_3 , g_4 — вес сорбента после разделения равновесных фаз центрифугированием, вес матрицы смолы, вес противоионов и вес необменно поглощенного электролита соответственно.

Был проведен анализ ИК-спектров смол, находившихся в равновесии с растворами HCl 0,1–3 н. концентрации. С этой целью образцы анионитов, обработанные исследуемыми растворами до состояния равновесия в динамических условиях, центрифугировали для разделения равновесных фаз, высушивали при 40° и тщательно растирали в агатовой ступке до состояния тонкого порошка. Высушенные порошки смол использовали для приготовления таблеток с бромистым калием размером 25×4×0,5 мм под давлением 150 кГ/см². Содержание полимера в таблетке составляло 1%. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А со сменными призмами из хлористого натрия и фтористого лития в области волновых чисел 4000–600 см⁻¹. При этом условия подготовки образцов и снятия спектров строго контролировали.

Полученные результаты показали, что по мере увеличения концентрации внешнего раствора кислоты необменно поглощение электролита увеличивается, в то время как содержание растворителя в смоле падает. В результате (рис. 1) концентрация поглощения HCl \bar{m} растет в ряду:

$$\bar{m}_{\text{AB-16}} > \bar{m}_{\text{АН-21}} > \bar{m}_{\text{AB-17}} \quad (1)$$

Поскольку исследуемые аниониты различаются не только основностью, но и емкостью, то для анализа полученного ряда (1) использовали

значения концентрации фиксированных ионов M , представляющие собой функции емкости и процента спивающего компонента. Как показано в таблице, значения M исследуемых смол изменяются в ряду

$$M_{\text{AH-21}} > M_{\text{AB-17}} > M_{\text{AB-16}} \quad (2)$$

При условии отсутствия факторов, осложняющих процессы равновесного распределения электролита в твердую фазу, следовало ожидать (согласно существующим теоретическим представлениям) тем большей кон-

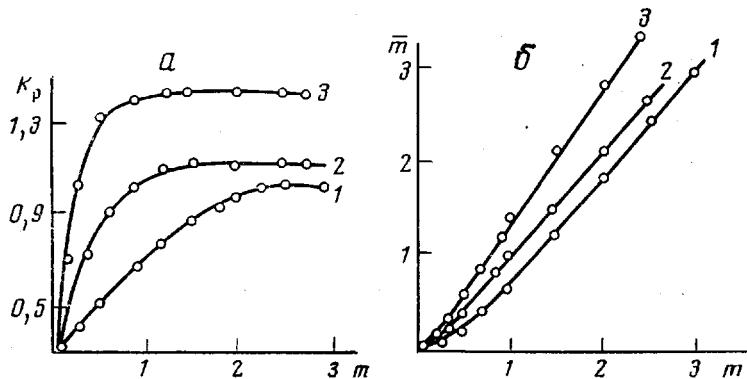


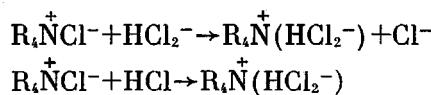
Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения HCl K_p (а) и концентрации поглощенной соляной кислоты (б) от концентрации исходного раствора: 1 — АВ-17, 2 — АН-21, 3 — АВ-16

центрации электролита в фазе смолы, чем меньше концентрация фиксированных ионов, т. е. следовало бы ожидать следующий ряд зависимости:

$$\bar{m}_{\text{AB-16}} > \bar{m}_{\text{AB-17}} > \bar{m}_{\text{AH-21}} \quad (3)$$

Причина несоответствия рядов (1) и (3) может заключаться в том, что истинный механизм равновесного поглощения кислоты во всех исследуемых системах отличается от мембранныго распределения. Подтверждением этому предположению могут служить весьма характерные изменения коэффициентов распределения K_p соляной кислоты (рис. 1), достигающие предельных значений, превышающих единицу.

Ранее [4, 5] предположительно объясняли, что сильноосновные аниониты проявляют высокую поглощающую способность по отношению к HCl за счет образования ионных пар Даймонда между гидрофобно гидратированными фиксированными ионами и отрицательно гидратированными ассоциатами HCl_2^-



Проведенный нами анализ ИК-спектров образцов смолы АВ-17, находившейся в равновесии с HCl возрастающей концентрации, подтвердил справедливость сделанных ранее объяснений. По данным работ Ваддингтона [6], изучавшего структуру и свойства дихлоридов тетраметиламмония, область частот 1180 и 1565 cm^{-1} является характерной для HCl_2^- -ионов. Как показали результаты наших исследований (рис. 2), в указанных областях спектров увеличивается интенсивность полос поглощения по мере роста концентрации соляной кислоты, что свидетельствует о возрастании сорбции анионитом HCl_2^- -ионов. Кроме того, в области 3400 cm^{-1} наблюдается также увеличение интенсивности и характерное уширение полосы поглощения. Это обстоятельство свидетельствует о

том [7], что необменное поглощение соляной кислоты анионитом сопровождается увеличением доли водородных связей в фазе сорбента.

Водородные связи, проявляющиеся в области 3350 cm^{-1} , могут относиться и к связям Cl—H...Cl и к молекулам воды, как известно [1], участвующим в образовании ионных пар Даймона.

Поскольку у аминогрупп имеются гидрофильные протоны, то эти группы не должны образовывать с противоионами пары Даймона [1],

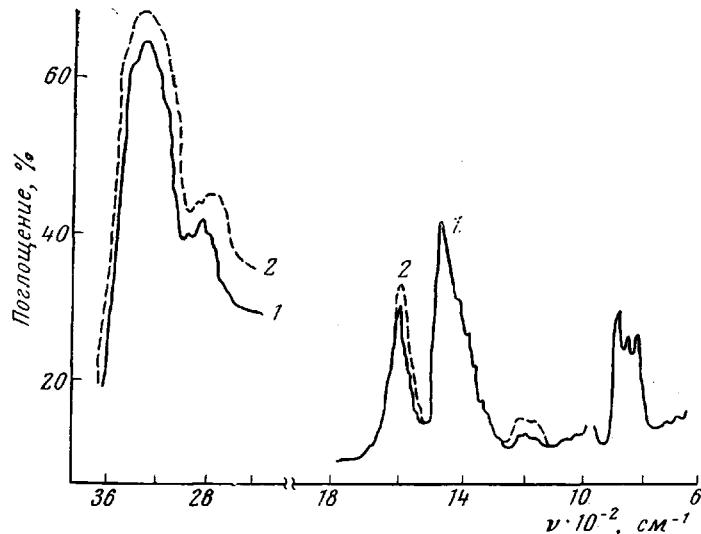


Рис. 2

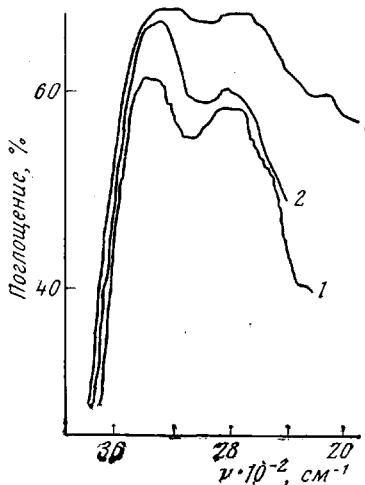


Рис. 2. ИК-спектры смолы АВ-17, уравновешенной с растворами HCl 0,1 (1) и 2 м концентрации (2)

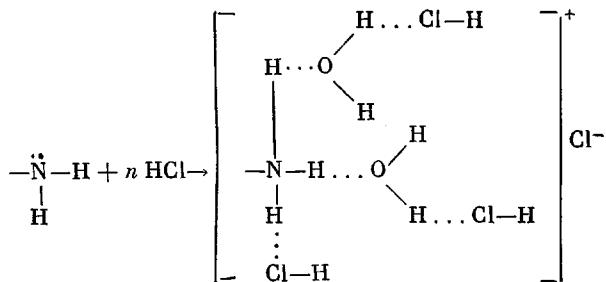
Рис. 3. ИК-спектры смолы АН-21, находящейся в равновесии с растворами соляной кислоты 0,1 (1), 2,0 (2) и 3,0 м концентрации (3)

Рис. 3

как ионы четвертичных аммониевых оснований. Однако известно, что протоны в аминогруппах способны к образованию водородных связей с водой и другими основаниями (донорами электронов) [7]. Поэтому нам представлялось весьма интересным выяснить закономерности равновесного поглощения HCl анионитами, содержащими аминогруппы. Исследования показали (рис. 1), что низкоосновной анионит АН-21 и полифункциональный сорбент АВ-16 поглощают HCl в большем количестве, чем АВ-17. Сопоставление данных таблицы и рис. 1 показывает, что ионит,

обладающий большей емкостью по аминогруппам, характеризуется более высокими значениями K_p .

По всей вероятности, в фазе анионитов, имеющих аминогруппы, происходит дополнительная сорбция молекул HCl за счет водородных связей



Подтверждением возможности такого связывания молекул кислоты фиксированными группами могут служить данные ИК-спектроскопии (рис. 3). По мере увеличения концентрации HCl в фазе смолы в области 2900–2700 и 3340 см^{-1} наблюдается рост интенсивности и уширение полос поглощения, что свидетельствует [7] об увеличении водородных связей с участием аминогрупп и молекул электролита.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что аниониты различной основности проявляют высокую поглощающую способность по отношению к соляной кислоте вследствие дополнительной сорбции молекул кислоты фиксированными ионами. Природа этой сорбции, очевидно, зависит от основности анионита, но результатирующая картина поглощения соляной кислоты твердой фазой сорбентов характеризуется значениями коэффициентов распределения, превышающими единицу.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, «Мир», 1968.
2. K. W. Pepper, D. Reichenberg, D. K. Hale, J. Chem. Soc., 1952, 3129.
3. D. Reichenberg, W. Wall, J. Chem. Soc., 1956, 3364.
4. Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко, Ж. физ. химии, 46, 928, 1972.
5. Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко, Сб. Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж, 1974, вып. 9, стр. 49.
6. T. C. Waddington. J. Chem. Soc., 1958, 1708.
7. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.

УДК 541.64:546.32

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) является одним из перспективных направлений исследования полимеров и находит все большее применение. В ОГХ высокомолекулярное вещество используется в качестве сорбента в хроматографической колонке, и по характеристикам удерживания селективных стандартных веществ (СВ) можно проследить за изменением фазового и физического состояния полимера, исследовать характер взаимодействия между различными структурными элементами и изучить термодинамические свойства систем полимер – растворитель (СВ) [1–3].