

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.П. Платонов, С.Г. Ковчур, А.В. Леонов

Ионный обмен на твердых обменниках в присутствии полиэлектролитов исследован недостаточно. В литературе мало работ, посвященных изучению ионного обмена на ионитах из растворов полиэлектролитов [1,2]

Цель работы – выяснение основных особенностей обмена катионов различных валентностей между водными растворами полистиролсульфонатов и ионитами в сравнении с аналогичными ионообменными процессами между водными растворами низкомолекулярных электролитов и ионитами. Это обмены типа:



R – символ сетчатого, P – растворимого полиэлектролита

В качестве объектов исследования выбраны: сульфостирольный ионит **КРСx4** и полистиролсульфоокислота **HP**. Изучался ионообменный процесс $Ca^{2+} - H^+$ из растворов **HP** и при 25 С°. Полистиролсульфоокислота получена сульфированием полистирола с молекулярной массой, равной 200000. Степень сульфирования составила практически 100%. Очистка **HP** осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану, а также пропусканием через катионит **КРС-4п** в форме. При хранении вязкость раствора **HP** уменьшается, что обусловлено ее частичной деструкцией. Поэтому в качестве характеристики полистиролсульфоокислоты выбрана вязкость ее стабилизированного раствора. Вязкость стабилизированной **HP** не меняется со временем: при $m = 0,15 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ вязкость равна $4 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$, а при $m = 0,25 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ вязкость равна $7,5 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$. Через 4 месяца вязкость полистиролсульфоокислоты не изменилась. Кальциевая соль полистиролсульфоокислоты получена обработкой **HP** карбонатом кальция до рН раствора = 6. Анализ ионов осуществлялся следующим образом. Ионы водорода анализировались алкалиметрически, ионы кальция – с помощью комплексометрического титрования с индикатором эриохром черный.

На основании экспериментальных данных для ионообменного процесса $Ca^{2+} - H^+$ рассчитывался коэффициент избирательности K_x (рис. 1).

$$K_x = \frac{x_{Ca}^{-1/2} \cdot x_H}{x_H \cdot x_{Ca}^{1/2}}, \quad (1)$$

где x_i и \bar{x}_i – относительная эквивалентная доля иона в растворе и в фазе ионита.

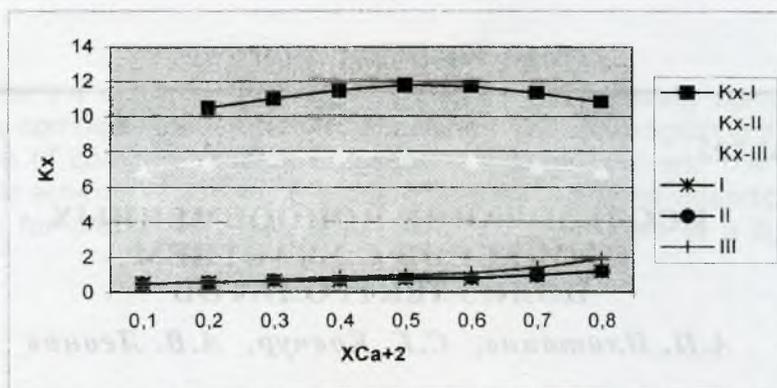


Рис. 1

Зависимость $K_x = f(\bar{x}_{Ca})$. $CaCl_2 - HCl(1-3); CaP_2 - HP(4-6)$; при различных постоянных общих нормальностях N : I - $N = 0,025$; II - $N = 0,05$; III - $N = 0,1$

Имеется существенное различие в зависимостях $K_x = f(\bar{x}_{Ca})$ при обмене из растворов низкомолекулярных электролитов и полиэлектролитов. Избирательность обмена уменьшается с ростом \bar{x}_{Ca} при обмене из растворов хлоридов и возрастает при обмене из растворов HP . В первом случае она уменьшается с ростом ионной силы раствора, во втором – практически от нее не зависит. Отсутствие в случае HP ясно выраженной зависимости избирательности от концентрации подтверждает справедливость рассмотрения полиэлектролитов как осмотических буферов. Молекулы полиэлектролита в растворе ведут себя подобно частицам отдельной фазы и концентрация противоионов, способных к обмену, т.е. находящихся за пределами полианиона, почти не зависит от разбавления раствора.

Являясь удобной мерой селективности, K_x не отражает энергии связи иона с ионитом. Между концентрационной константой \bar{K}_m и коэффициентом избирательности K_x существует следующее уравнение связи

$$\bar{K}_m = K_x \left(\frac{z_1 \bar{c}_1 + z_2 \bar{c}_2}{z_1 c_1 + z_2 c_2} \right)^{\frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2}}, \quad (2)$$

где z и c - заряд и молярная концентрация обменивающихся ионов.

Наиболее просто K_x и \bar{K}_m связаны тогда, когда избирательность изучается из растворов с постоянной суммарной весовой нормальностью. При обмене двухвалентного иона на одновалентный:

$$K_x = \bar{K}_m \cdot \frac{\bar{N}^{\frac{1}{2}}}{N^{\frac{1}{2}}}, \quad (3)$$

где N - суммарная нормальность.

На основании полученных данных рассчитана кажущая константа обмена ионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом \bar{K}_s^p :

$$\bar{K}_s^p = \frac{\bar{K}_p^r}{\bar{K}_s^r} = \frac{c_{Ca(P)}^{\frac{1}{2}} \cdot a_H^+}{c_{H(P)} \cdot a_{Ca^{2+}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\gamma_{HP}}{\gamma_{CaP_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad (4)$$

где \bar{K}_p^r - кажущая константа обмена между ионитом и раствором полиэлектролита; \bar{K}_s^r - кажущая константа обмена между ионитом и раствором низкомолекулярно-

го электролита; c - нормальная концентрация полистиролсульфонатов; a - активность ионов, γ - коэффициент активности полистиролсульфонатов.

На рис.2 представлена зависимость $\bar{K}_s^p = \frac{\gamma_{HP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ от соотношения содержания протонных ионов, компенсирующих заряд полианиона.

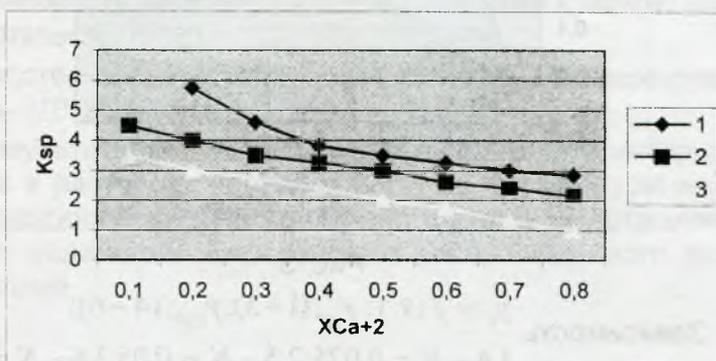


Рис.2

Зависимость $\bar{K}_s^p = f(x_{Ca^{2+}})$: 1 - $N = 0,025$; 2 - $N = 0,05$; 3 - $N = 0,1$

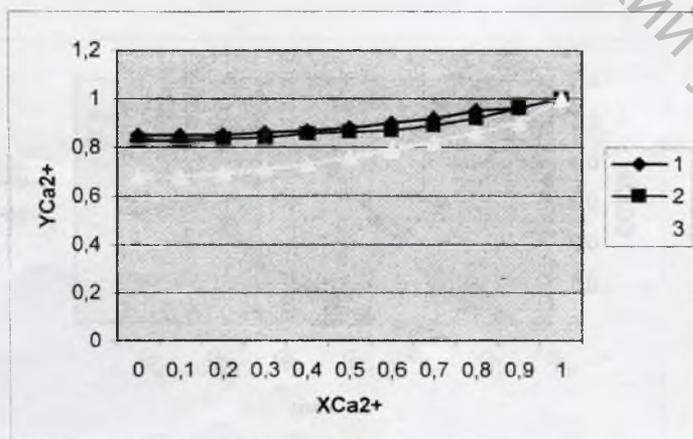
Величина \bar{K}_s^p растет с разбавлением раствора. Обмен $HP \rightleftharpoons CaP_2$ проходит с увеличением энтропии, поскольку возрастает вклад глобулярной формы молекулы полиэлектролита. Поэтому первые порции двухвалентного катиона оказывают значительно большее влияние на структуру полимерной цепи, чем последующие.

Используя величину \bar{K}_s^p можно рассчитать коэффициенты активности полистиролсульфонатов в смешанных формах с помощью уравнения Гиббса-Дюгена:

$$\ln \gamma_{Ca^{2+}} = - \int_0^1 \frac{x_{H^+}}{x_{Ca^{2+}} + \frac{1}{2} x_{H^+}} d \ln \frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{Ca^{2+}}^{1/2}} \quad (5)$$

$$\ln \gamma_{H^+} = \int_0^1 \frac{2x_{Ca^{2+}}}{x_{H^+} + 2x_{Ca^{2+}}} d \ln \frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{Ca^{2+}}^{1/2}} \quad (6)$$

На рис.3 приведены зависимости $\gamma_i = f(x_i)$



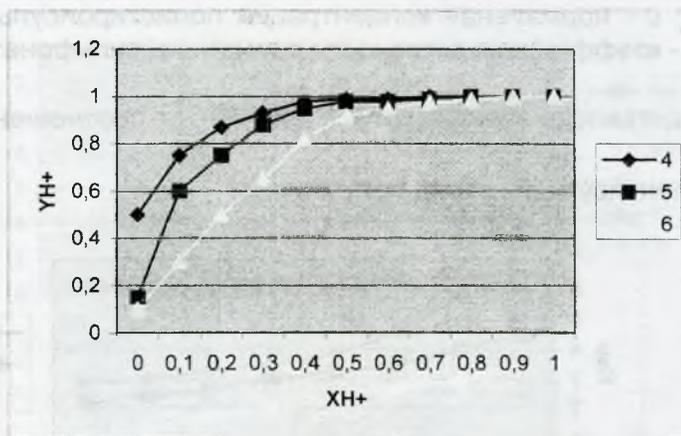


Рис. 3

Зависимость $\gamma_i = f(x_i) : \gamma_{H^+}(1-3); \gamma_{Ca^{2+}}(4-6);$
 $1,4 - N = 0,025; 2,5 - N = 0,05; 3,6 - N = 0,1$

Из рисунка следует:

$$\gamma_{0,025} > \gamma_{0,05} > \gamma_{0,1}$$

Величина $\gamma_{Ca^{2+}}$ возрастает значительно быстрее, чем γ_{H^+} . С увеличением $x_{Ca^{2+}}$ усиливается межцепное взаимодействие в растворе и двухзарядный противоион подвергается воздействию электрического поля, создаваемого несколькими полианионами, т.е. происходит глобулизация молекул полиэлектролита ионом Ca^{2+} . Различный ход кривых на рис.3 приводит к тому, что величина \bar{K}_s^p , численно равная отношению коэффициентов активности полистиролсульфонатов, сильно зависит от степени замещения в системе $HP - CaP_2$: \bar{K}_s^p быстро уменьшается с увеличением $x_{Ca^{2+}}$ (рис. 2).

Сильное сродство HP к двухвалентным ионам позволяет использовать полистиролсульфокислоту в качестве элюента для вытеснения из ионитов сильно сорбирующихся ионов. В обычных аналитических работах в качестве элюентов для катионитов применяются растворы соляной кислоты. На рис.4 приведены интегральные кривые элюирования иона Ca^{2+} 0,5 н. Растворами HCl и HP , колонка $1 \times 9,1$; $v = 0,3 \frac{мл}{мин}$, ионит КРСх4п.

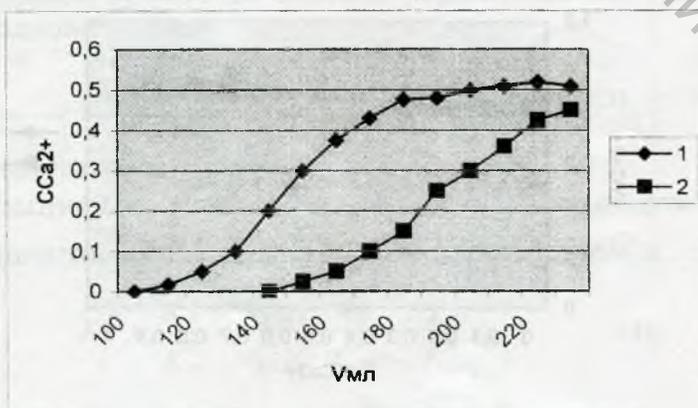


Рис.4

Элюирование иона Ca^{2+} (1 - HP , 2 - HCl).

Таким образом, основными особенностями ионообменных процессов с участием полиэлектролитов являются:

1. Отсутствие эффекта электроселективности, т.е. независимость избирательности от степени разбавления раствора полиэлектролита.

2. Сильная зависимость величины \bar{K}_s^p (соотношение коэффициентов активности противоионов полиэлектролита) от состава раствора.

3. Сильное сродство полистиролсульфоукислоты к двухвалентным ионам позволяет использовать HP в качестве элюента.

Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов, а также для проведения расчетов в области термодинамики ионного обмена с участием полиэлектролитов. Работа выполнена при содействии Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. Платонов А.П. Анионный обмен в системе сетчатый анионит – раствор полиэлектролита // Ж. физической химии. – 1982. – Том 56, №8 – С. 2058-2060.
2. Платонов А.П. Сравнительное исследование закономерностей гетеро-валентного катионного обмена в системах с низкомолекулярным электролитом и полиэлектролитом // Ж. Физической химии. – 1983. – Том 57, №10 – С.2602-2604.

SUMMARY

Parallel investigation of ion exchange $Ca^{2+}-H^{+}$ between the sulphonic type ion exchange resin and aqueous solutions of chlorides and polystyrenesulphonates has been carried out. One main peculiarity have been observed, namely, the elctroselectivity effect was absent in the case of polyelectrolytes which implies that the ion exchange selectivity is actually independent of the solution dilution. It is suggested that peculiarity is caused by virtually independent concentration of free cations in the solution (the osmotic buffering effect) and some structural changes of the polyanion due to interaction with bivalent cations.