

Ю. А. КОКОТОВ

ИОНИТЫ И ИОННЫЙ ОБМЕН



Ленинград
«Химия»
Ленинградское отделение
1980

К 59 Кокотов Ю. А.
Иониты и ионный обмен. —
Л.: Химия, 1980. — 152 с., ил. —
(Вопросы современной химии).

Иониты — как природные, так и синтетические — нашли широкое применение в науке, технике и сельском хозяйстве. В предлагаемой книге сделана попытка представить все многообразие ионитов и связанных с ними явлений, определить место, которое занимают иониты и ионный обмен в природе и в системе химических наук. Иониты рассматриваются как специфические химические вещества, сорбенты, гели и коллоиды и, наконец, как полимеры.

Книга предназначена химикам и специалистам смежных областей: геологам, почвоведом, биологам, биохимикам, медикам, а также старшеклассникам, интересующимся химией, студентам и учителям.

152 стр., 19 рис.

541

К $\frac{20502-126}{050(01)-80}$ 126.80.1802000000

© Издательство «Химия», 198

Явление ионного обмена, широко распространенное в живой и неживой природе и успешно используемое в научных исследованиях и технике, вызывает естественный и растущий с каждым годом интерес.

Однако неспециалисту, а тем более студенту младших курсов или старшекласснику, желающему получить какие-то первоначальные сведения об ионном обмене, почти невозможно осуществить это, так как журнальные публикации или монографии рассчитаны, как правило, на лиц, имеющих опыт работы в данной области. Популярной литературы по этой теме нет.

Предлагаемая читателю книга в какой-то мере заполняет существующий пробел. Автор — известный специалист в области ионного обмена — изложил наиболее важные закономерности этого явления, а также привел необходимые для их понимания сведения из смежных научных дисциплин. Ю. А. Кокотову удалось не только успешно преодолеть обычную трудность, возникающую при написании популярной книги, — не нарушая строгости изложения, сделать содержание доступным, — но и донести до читателя собственную, нестандартную

трактовку явлений ионного обмена. Хотя нужной простоты в изложении удалось достигнуть не везде, читатель книги, не пользуясь специальными источниками, сможет получить достаточно полное и вполне современное представление о природе и закономерностях ионного обмена, его связях с другими известными физико-химическими явлениями, о структуре и свойствах ионитов — интереснейшего класса веществ, способных к ионообменному взаимодействию.

Г. Э. Елькин

ВВЕДЕНИЕ

Иониты (органические и неорганические полимерные высокомолекулярные электролиты) — вещества, широко распространенные в природе и синтезируемые человеком. При их контакте с растворами обычных низкомолекулярных электролитов некоторые из ионов системы перераспределяются между ионитом и раствором, первоначальный ионный состав которых при этом изменяется. Такое явление, называемое ионным обменом, весьма часто встречается в природе и имеет большое практическое значение. Применение ионного обмена столь широко, что с ним должны быть знакомы специалисты в разных областях естествознания и инженерно-технологии. Несомненен и большой познавательный интерес к нему всех любителей химии.

Цель этой книги — дать возможность всем знакомым с основами химии составить общее представление о ионитах и ионном обмене, не обращаясь к специальной литературе.

Явление ионного обмена было обнаружено на почвах в 1850 г. Томпсоном и Уэем. Настоящее его понимание стало возможным лишь позднее, после разработки теории

электролитической диссоциации. До 40-х годов им интересовались в основном почвоведы и агрохимии, а также специалисты по водоподготовке (в связи с умягчением жесткой воды для паровых котлов) и по сахароварению. Сначала ионный обмен изучался на естественных объектах — почвах и грунтах, глинах, глауконитовых песках и цеолитах. Позднее были синтезированы неорганические алюмосиликатные иониты — пермутиты, а затем и первые органические иониты.

В конце второй мировой войны мощный толчок исследованиям в области синтеза и применения ионитов дало возникновение атомной промышленности. Сложный комплекс проблем извлечения и переработки ядерного горючего, выделения и очистки радиоактивных изотопов, удаления и обезвреживания радиоактивных отходов потребовал создания новых химических методов, многие из которых основаны на явлении ионного обмена. Был разработан ряд важнейших технологических процессов, синтезированы многие органические и неорганические иониты, интенсивно развивались методы применения ионного обмена и основы его теории. Число публикаций по ионному обмену росло в геометрической прогрессии и стало практически необозримым.

Весьма впечатляют такие достижения современной ионообменной технологии, как относительно легкое получение в килограммовых количествах чистых редкоземельных элементов, выделение трансурановых элементов, в том числе с очень коротким временем распада, содержащихся в облученном сырье в ничтожных количествах (до десятков отдельных атомов), скоростной анализ аминокислотного состава белков и др.

В настоящее время продолжается интенсивное развитие и внедрение методов ионного обмена в самых разных областях химической технологии, все более выявляется роль ионного обмена в геологических и биохимических процессах.

Следует ожидать дальнейшего развития ионообменной технологии прежде всего в связи с настоятельной необходимостью перехода к безотходным, экологически чистым методам производства.

Глава I

ИОНИТЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Представления об однородности и неоднородности изучаемых систем и термодинамическое понятие о фазах системы широко используются в физике и химии и весьма важны для ионного обмена.

Рассмотрим некоторую находящуюся в состоянии внутреннего равновесия систему, содержащую те или иные химические вещества. Она может быть либо однородной (гомогенной), либо неоднородной (гетерогенной). Все части однородной системы обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами. Гетерогенная система состоит из больших или малых отдельных частей, отделенных друг от друга границами (поверхностями) раздела. Непосредственно граничащие друг с другом соседние части обладают разными физическими и химическими свойствами. Изменение свойств при переходе от одной части к другой происходит резко, скачком. Тем не менее, гетерогенная система может содержать много отдельных областей, обладающих одинаковыми свойствами.

Совокупность (множество) таких однородных областей системы,

обладающих одинаковыми физическими (интенсивными) и химическими свойствами и отделенных от соседних областей системы поверхностью (границей) раздела, называется фазой.

Однородная система (не содержащая внутри себя частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела) называется однофазной. Неоднородная система, состоящая не менее чем из двух частей, отделенных границами раздела, и не менее чем из двух фаз, является многофазной системой.

Поясним сказанное примером. Обычная морская вода — однофазная система. При ее упаривании образуется рассол с множеством выпавших из него кристалликов различных солей — многофазная система. Ее отдельные фазы — сам рассол и все отдельные множества кристалликов солей.

Скажем несколько слов о понятии границы (поверхности) раздела фаз. При рассмотрении гетерогенных систем обычно условно принимают границу раздела фаз за чисто геометрическую поверхность. Единственно важным считается само существование поверхности, а также факт ее проницаемости или непроницаемости для тех или иных составляющих фазы. Остальные свойства поверхности игнорируются, она не имеет ни объема, ни массы, ни энергии, не влияет на свойства фаз.

Эти представления достаточно грубы и неприменимы к системам с развитой поверхностью раздела, в которых свойствами поверхностного слоя пренебречь нельзя. Поэтому такой подход применим только к фазам с достаточно крупными частицами. Учет свойств поверхности раздела фаз производится методами теории поверхностных явлений. К сожалению, последняя еще практически не применялась к ионному обмену.

СМЕСИ (ДИСПЕРСИИ)

Очевидна необходимость получения достаточно чистых индивидуальных химических веществ. Однако «самородные» чистые вещества в природе редки, да и чистота их относительна. В геологических масштабах самородное состояние — временно, в природе господ-

ствует тенденция к смешению веществ друг с другом и образованию смесей или дисперсий.

В зависимости от размера и характера образующих частиц все смеси могут быть разделены на следующие группы:

1. Гетерогенные (неоднородные) смеси или дисперсии.

2. Гомогенные (однородные) молекулярные дисперсии или растворы.

3. Коллоидные дисперсии или растворы (промежуточные между предыдущими).

Ниже мы увидим, что ионный обмен происходит в дисперсиях любого типа.

Разделение смесей и получение чистых веществ — одна из важных задач химии. Разделение грубых гетерогенных дисперсий с достаточно крупными частицами не вызывает больших трудностей. Разделение же более тонких дисперсий гораздо труднее. Для этого используется широкий арсенал особых физических и химических методов, в том числе и ионный обмен.

ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ — ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ

Понятие «раствор, растворение» — одно из химических понятий, эмпирически введенных человеком на ранних этапах познания. Его содержание постепенно обогащалось и усложнялось, но мы не можем здесь его подробно обсуждать. Укажем лишь, что под истинным раствором следует понимать гомогенную смесь атомов и молекул различных химических веществ, а также самопроизвольно образуемых ими агрегатов, мицелл и кластеров (пучков), не создающих еще самостоятельной фазы. Существенно, что в растворе теряются не только индивидуальные свойства компонентов, но в значительной степени изменяются свойства и даже природа молекул в результате межмолекулярного и химического взаимодействия, образования комплексных соединений (устойчивых и неустойчивых), диссоциации и ассоциации молекул. Нам легко сказать, из каких молекул образовался

раствор, но далеко не всегда можно однозначно ответить, из каких молекул этот раствор состоит.

Весьма важно, что термодинамика строго обосновывает возможность выявления и количественного описания ряда свойств растворов без знания их истинного молекулярного состава.

Все молекулярные дисперсии образуются при смешении веществ самопроизвольно и абсолютно устойчивы (кроме пересыщенных растворов).

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИРОДЕ И ТЕХНИКЕ

Сами иониты — сложные полимерные электролиты. Процессы ионного обмена с участием ионитов происходят также только в растворах электролитов. Поэтому иониты в основном применяются при переработке и разделении растворов электролитов. Напомним читателю, что представляют собой электролиты и их растворы.

Большая часть индивидуальных химических веществ в обычных условиях практически неионизирована, образующие их атомы связаны с помощью ковалентной химической связи. Лишь относительно немногие вещества (их иногда называют ионофорами) состоят из ионов, а не из молекул. Это так называемые типичные ионные кристаллы (LiF , LiCl , NaF , CsF , CsCl , CaF_2 , LiNO_3 , CaCl_2 и др.), в которых образующие их ионы жестко связаны друг с другом в основном с помощью мощных электростатических сил. При растворении из-за взаимодействия с растворителем электростатические силы ослабевают и ионы приобретают способность к независимому перемещению.

У многих веществ ковалентная связь обладает значительной степенью ионности; связывающая атомы электронная пара сдвинута в сторону одного из атомов. Такие вещества (их иногда называют ионогенами — например, HCl , HF , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4) легко диссоциируют на ионы в полярном растворителе. И ионогены и ионофоры, которые образуют в растворе независимо друг от друга перемещающиеся ионы, называют электролитами.

Растворы электролитов химически активны, ионы легко вступают друг с другом в реакции, протекающие с большой скоростью, поскольку они уже являются осколками молекул и на разрыв или возбуждение химической связи энергия не требуется. Ускорению реакции также способствует дальнедействующее электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами.

Наша планета Земля является миром воды, общая масса которой астрономически велика. Естественно, в нем важное место занимают и водные растворы. Из-за аномально высокой диэлектрической постоянной воды многие растворенные в ней вещества диссоциированы на ионы. Растворами электролитов являются моря и океаны (растворы «средней крепости» — с концентрацией солей $\sim 0,5$ н.) и воды рек (значительно более разбавленные растворы). Почвенные и грунтовые воды, воды озер также являются растворами электролитов. Их концентрация меняется в весьма широких пределах — от очень разбавленных (подзолистые и тундровые почвы, озера типа Байкала) до весьма концентрированных (засоленные почвы, озера типа Эльтона, Баскунчака и Мертвого моря). С горячими насыщенными растворами электролитов связаны геотермальные процессы в разломах и трещинах земной коры. Поэтому растворы электролитов играют огромную роль в геохимических процессах.

С растворами электролитов связаны и процессы в живых организмах, возникших в водах океана. Кровь наземных организмов — раствор электролитов со средней концентрацией 0,15 н., кровь морских организмов — еще более концентрированный раствор.

Растворы электролитов весьма важны и в химической технологии, в первую очередь, при переработке и синтезе неорганических соединений. Гидрометаллургия, переработка солей (галургия), получение удобрений и многие другие процессы ведутся с участием растворов электролитов.

До последнего времени переработка растворов сводилась к весьма грубым операциям: выпариванию, фильтрованию, осаждению, электролизу и т. п. Они приводят к большому количеству отходов, неполному выделению полезных продуктов и загрязнению

окружающей среды вредными веществами сбросов. Сейчас успешно развиваются более тонкие методы переработки растворов — ионный обмен и экстракция, — применение которых в сочетании с классическими методами способствует полному извлечению полезных веществ, уменьшению и очистке отходов.

Напомним также, что при достаточно больших температурах электролитами являются и расплавы большинства веществ. В расплавах проводятся многие металлургические процессы, в первую очередь электрохимические. Общеизвестна и глобальная геологическая роль магматических расплавов, определяющих облик и состав земной коры и образование рудоносных областей. Взаимодействие пород, обладающих ионообменными свойствами, с расплавами весьма важно в таких процессах.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК ХОЛОДНАЯ ПЛАЗМА

Говоря, что вещества состоят из атомов и молекул, мы существенно упрощаем реальную картину. Следует помнить, что они могут состоять и из положительно и отрицательно заряженных частиц — ионов (катионов и анионов). Состояние ионизации не является чем-то необычным для химического вещества. Оно непривычно лишь с точки зрения «комнатных» условий поверхности Земли. При повышении температуры, под влиянием излучения, при действии растворителя молекулы диссоциируют на ионы, образуя плазму — макроскопически электронейтральную смесь разноименно заряженных и нейтральных частиц, в которой область возможного нарушения электронейтральности мала по сравнению с ее объемом. В космическом масштабе плазма — обычная форма существования вещества.

Физики, пока изучающие плазму в ее простых формах, часто подразумевают под ней лишь ионизированный газ. Такое понимание узко и не полностью отражает общую роль плазменного состояния вещества в природе.

Растворы и расплавы электролитов — примеры существования холодной плазмы в обычных условиях

вокруг нас — в океане, в реке, в недрах земли, в живых организмах. Иониты же — наиболее сложная форма холодной плазмы.

Взаимодействие с полярными растворителями электролитов, в том числе полимерных, облегчает их ионизацию (образование холодной плазмы) при обычных температурах.

Интересно, что понятие о биоплазме широко используется в биологии, откуда его и заимствовали физики. В соответствии с первоначальным смыслом (*plasmae* — творение, образование) биологи называют плазмой первичную массу, из которой возникают клеточные структуры, да и сами клетки. Известно, что живые организмы образовались в океане, т. е. также в холодной плазме.

Вызывает недоумение распространенное истолкование плазмы как особого — четвертого — состояния материи. Особым это состояние является не для природы, а для нас. Называть же его четвертым состоянием с точки зрения физики бессмысленно, поскольку при повышении температуры ионизация вещества происходит постепенно, а не скачком, как при изменении агрегатного состояния. Здесь очевидна путаница — смешаны «макропонятия» об агрегатных состояниях вещества и «микрорепрезентации» о строении вещества на уровне атомов, молекул и ионов.

Относительно простые представления физической теории растворов, разработанной Дебаем и Гюккелем в 20-х годах XX века, широко используются и при описании горячей плазмы — сильно ионизированного газа. Существенную роль играет понятие «дебаевского радиуса» (δ) — некоего характерного для системы разноименно заряженных частиц пространственного микромасштаба.

Любой объем, существенно превосходящий по величине δ , всегда электронейтрален, в объеме же, меньшем δ , электронейтральность нарушена. В коллективе из частиц с зарядами разных знаков каждая передвигается относительно свободно и независимо лишь до тех пор, пока частицы находятся друг от друга на расстоянии, меньшем δ ; однако при разделении частиц на расстояние, заметно большее δ , проявляются мощные электростатические силы,

препятствующие такому разделению зарядов. В результате этого (хотя в микроскопическом масштабе разноименно заряженные ионы движутся независимо друг от друга) движение ионов в плазме скоррелировано так, что при нем не происходит существенного макроскопического разделения зарядов. Например, в растворе электролита, состоящего из катионов А (с зарядом z_A) и аниона Х (с зарядом z_X), ионы А и Х диффундируют независимо и их движение характеризуется коэффициентами диффузии D_A и D_X . Однако в макромасштабе диффузия происходит так, будто бы эти ионы диффундируют совместно (взаимодиффузия), и характеризуется коэффициентом взаимодиффузии:

$$D_{A, X} = \frac{D_A D_X (z_A + z_X)}{z_A D_A + z_X D_X}$$

Теория показывает, что аналогично и для ионитов встречная диффузия двух обменивающихся противоионов А и В в фазе ионита (в отсутствие в ней ионов других сортов) описывается уравнением диффузии с единым для обоих ионов коэффициентом взаимодиффузии $D_{A, B}$:

$$D_{A, B} = \frac{D_A D_B (z_B^2 \bar{c}_B + z_A^2 \bar{c}_A)}{z_B^2 D_B \bar{c}_B + z_A^2 D_A \bar{c}_A}$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии ионов А и В в ионите; z_A и z_B — числа зарядов ионов; \bar{c}_A и \bar{c}_B — концентрации ионов А и В в данной точке ионита.

Таким образом, необходимость учета взаимной корреляции движения ионов, обусловленная их электрическим полем, — основная особенность кинетических процессов в электролитах, в том числе и в ионитах.

КОЛЛОИДНЫЕ ДИСПЕРСИИ

Кратко рассмотрим вопрос о коллоидном состоянии вещества, имеющий прямое отношение к ионному обмену.

Если вещества практически нерастворимы друг в друге и не образуют истинного молекулярного раствора, то они могут образовать более грубую смесь.

Можно раздробить исходные вещества и смешать их друг с другом или с какой-либо жидкостью — растворителем. Дробление может быть столь тонким, что отдельные частицы вещества невидимы даже в сильный микроскоп. Тем не менее они весьма крупны по сравнению с образующими их молекулами и во многом сохраняют индивидуальность исходных веществ. Такие смеси называют коллоидными растворами, коллоидными дисперсиями или просто коллоидами.

Коллоидные дисперсии в зависимости от размеров частиц делятся на следующие группы:

1. Ультрамикрогетерогенные дисперсии или коллоидные растворы. Их частицы не видны в оптический микроскоп, но обнаруживаются ультрамикроскопом по рассеянию ими света; для них характерен диаметр в интервале от 10^{-7} до 10^{-5} см.

2. Микрогетерогенные дисперсии. Их частицы не видны простым глазом, а видны лишь в оптический микроскоп.

3. Грубые дисперсии. Их отдельные частицы видны простым глазом.

Для коллоидных дисперсий особо существенно наличие разрывной поверхности раздела, отделяющей частицы друг от друга либо от растворителя, в котором эти частицы размещены.

Можно сказать, что химия коллоидов в целом — это наука о поверхностном слое и его влиянии на свойства коллоидной дисперсии. Характерная черта коллоидных растворов — их агрегативная неустойчивость, стремление к слиянию мелких частиц с более крупными, к уменьшению общей поверхности раздела. Агрегативная неустойчивость обусловлена разрывной поверхностью раздела, образование которой термодинамически невыгодно.

Стремление к уменьшению поверхности существует у любых частиц, но проявляется тем сильнее, чем они мельче. Поэтому удивительна не неустойчивость коллоидов, а, напротив, их относительная устойчивость во времени. Эта устойчивость не абсолютная (термодинамическая), как у молекулярных дисперсий, а носит кинетический, временный характер. Она обусловлена наличием сил отталкивания между частицами; эти силы образуют кинетический

силовой барьер, который частицам надо преодолеть для такого сближения, при котором возможно их слияние. Причиной сил отталкивания является существование на поверхности однородных коллоидных частиц одноименных электрических зарядов.

Кроме того, частицы могут быть защищены от слияния слоем молекул поверхностно-активных веществ, собирающихся на поверхности частиц из раствора.

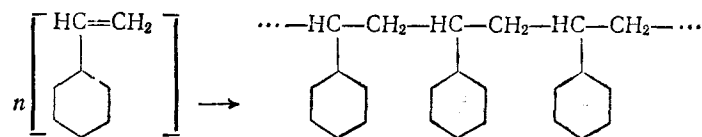
Агрегативно неустойчивые коллоидные системы называют гидрофобными или лиофобными коллоидами (это название, отражающее нерастворимость частиц в растворителе, устарело). Существенно, что в устойчивых истинных растворах высокомолекулярных соединений существующие в них молекулы или их агрегаты часто весьма велики, что сближает их с коллоидными растворами. Такие растворы называют гидрофильными или лиофильными коллоидами, что тоже устарело.

Коллоидное состояние весьма важно для ионного обмена. Многие природные иониты — глинные минералы, гуминовые и многие другие вещества неорганического и органического происхождения — существуют в виде коллоидных дисперсий. Для специальных целей крупные частицы обычных ионитов могут быть раздроблены до коллоидных размеров (иногда в таком виде их используют как флокулянты — осадители коллоидных частиц). Наконец, сами частицы обычных гидрофобных коллоидов также обладают ионообменными свойствами. Они заряжены с поверхности и поглощают ионы противоположного знака из внешней среды. Эти ионы могут обмениваться на ионы других сортов, изменяя свойства поверхности, существенно меняя свойства коллоидного раствора в целом.

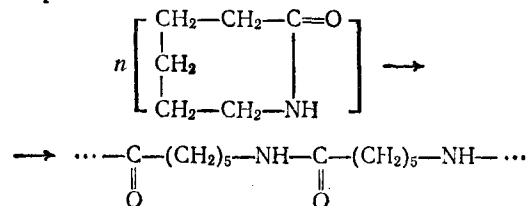
ПОЛИМЕРЫ

Молекулы многих простых химических веществ способны к полимеризации (объединению в более или менее длинные цепи из одинаковых или различных молекул) и образованию полимеров. Цепи получают из тех молекул, у которых при возбуждении воз-

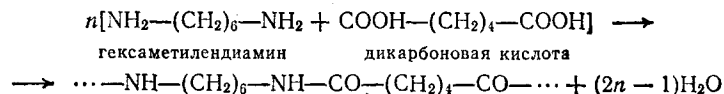
никают по крайней мере две свободные связи — две «руки». Своими свободными связями соседние молекулы и объединяются в цепь. Две «руки» могут получаться при «раскрытии», при каком-либо физическом воздействии или действии катализатора, кратных (двойных или тройных) связей молекул, при раскрытии циклов в циклических молекулах. Так, молекулы стирола (вещества, используемого при синтезе ионообменных смол), цепляясь друг за друга, образуют линейные молекулы полистирола:



Циклические молекулы капролактама под действием катализатора объединяются в поликапролактамы — капрон:



Некоторые химические соединения содержат две или более молекулярные группировки (активные группы), которые могут взаимодействовать химически с активными группами других сходных молекул, также образуя цепь. Так получается полиамид (основа полиамидного волокна):



Образующие цепи исходные простые соединения называют мономерами. Цепные молекулы, состоящие менее чем из 100 мономерных единиц, называют олигомерами. Молекулы с большим количеством мономерных единиц в цепи считают макромолекулами, а

16722

соответствующие им вещества называют высокополимерами или высокомолекулярными соединениями. Обычно цепи высокополимеров содержат 1000—100 000 звеньев, хотя возможны и более длинные цепи.

Для многих полимерных молекул характерна гибкость. Она обусловлена длиной цепей и способностью их отдельных фрагментов к более или менее свободному повороту относительно друг друга с сохранением валентного угла между ними. Физическая причина этого — в цилиндрической симметрии электронного облака ординарной ковалентной связи, в частности связи $\text{C}—\text{C}$. Вследствие исключительной гибкости больших цепных молекул их наиболее вероятной формой является клубок, или глобула. Распутывание такого клубка при растяжении — одна из причин эластичности многих полимеров.

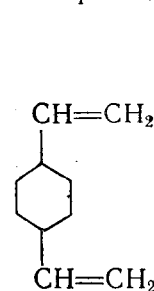
МАКРОПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ — ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА *

Молекулы полимеров могут реагировать друг с другом, образуя трехмерную пространственную цепную структуру (сетку). Сетка может образовываться как из готовых макромолекул, так и в процессе их образования при полимеризации. Реакции образования сетки называют сшиванием, отверждением, вулканизацией (в технологии резины). Конечно, сшиваться могут только макромолекулы, которые содержат активные группы или неиспользованные двойные связи, способные к возбуждению и к участию в химической реакции.

Вещества (момеры или олигомеры), специально вводимые в реакционную смесь для сшивания длинноцепных молекул, называют мостикообразователями или сшивкой. Молекулы сшивки должны быть полифункциональны, т. е. должны содержать более чем две активные группы (или две двойные связи). Так, молекулы каучука при переходе в резину сшиваются полимерными молекулами серы.

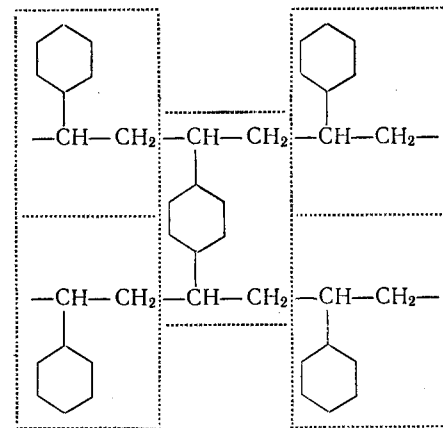
* Здесь и дальше мы отчасти следуем материалу интересной книги В. Б. Толстогузова (Неорганические полимеры. М., Наука, 1967). Термин «полимеронид» предлагается нами.

Широко используемой при синтезе ионообменных полимеров сшивкой является дивинилбензол. При полимеризации стирола $\text{CH}=\text{CH}_2$ с дивинилбензолом



образуется полимер, отдельное звено которого

имеет вид:



Каждая молекула дивинилбензола, как мостик, соединяет две соседних линейных цепи (клеточками выделены мономерные участки стирола и дивинилбензола). Полимер стирола с дивинилбензолом — матрица (основа) для многих органических полимерных ионитов (ионообменных смол).

Трехмерная цепная структура такого рода может достраиваться и разветвляться бесконечно. Протяженность ее в пространстве в принципе ограничена только количеством реактивов. В результате образуется единый макрополимерный блок — тело, являющееся одной огромной молекулой. Его можно назвать полимерным телом или, коротко, полимерондом.

Полимеры и полимерные тела могут образовываться по различным химическим механизмам, делящимся на две группы:

1) поликонденсация — реакции между молекулами с выделением низкомолекулярных продуктов реакции;

2) полимеризация — реакции объединения молекул без выделения низкомолекулярных продуктов.

Механизм поликонденсации таков, что поликонденсационные полимероиды существенно более неоднородны по строению сетки, чем полимеризационные.

Особым видом полимеризации является реакция поликоординации, в которой макромолекула образуется за счет координирования ионами металла двух бифункциональных молекул. Поликоординация осуществляется лишь с участием неорганических или металлоорганических соединений.

В результате этих реакций образуются либо поликонденсационные, либо полимеризационные полимероиды.

Частично сохраняя эластичность исходных полимерных молекул, полимероиды могут быть весьма эластичными и гибкими (например, резина). Эластичность уменьшается при увеличении степени сшитости полимера (количества швов, приходящихся на единицу объема или массы полимерного тела).

Эластичность полимерной сетки — один из факторов, позволяющих полимероидам набухать в растворителях.

Многие полимерные тела практически не растворяются в обычных неагрессивных растворителях. Устойчивость полимероида по отношению к растворителю определяется как прочностью его ковалентных связей, так и степенью сшитости полимера.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА

Классический объект науки о полимерах — органические полимеры. Однако существует множество неорганических полимеров, которые ранее изучала в основном неорганическая химия. С точки зрения хи-

мии полимеров, они изучены недостаточно. Среди неорганических полимеров имеются как линейные полимеры, так и полимероиды (в том числе слоистые и волокнистые). В отличие от большинства органических, многие неорганические полимероиды имеют кристаллическую структуру.

Возникает вопрос: какие из неорганических и органических кристаллов следует считать полимерным телом? Можно определенно сказать, что полимерными телами не являются кристаллы, образуемые из отдельных молекул за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Полимероид — одна молекула, объединяемая химическими связями. Менее ясно, можно ли считать полимерным телом ионный кристалл, состоящий не из молекул, а из ионов, практически связанных чисто электростатическими силами. Классическая полимерная наука имела дело с полимерными телами, образованными за счет ковалентных связей — С—С—. Однако границы между ионной и ковалентной связью неопределенны, и большинство веществ с цепями из разных атомов имеют связи с существенной долей ионности. Поэтому следует рассматривать все тела, образованные путем объединения отдельных молекул или ионов химическими связями, как полимероиды.

В случае полимероидов с жесткой связью, близкой к ковалентной (имеющей определенную пространственную направленность), и состоящих из более или менее сложных молекулярных фрагментов, упаковка молекул в кристалл далека от плотнейшей. Кристаллы становятся ажурными, в них содержатся ультрамикроскопические пустоты и каналы, размеры которых сравнимы с размерами отдельных молекул или молекулярных фрагментов. В кристаллах цеолитов, например, объем пустот достигает 50% общего их объема.

Типичными полимероидами являются кристаллы алмаза, карборунда, кварца, окиси алюминия в разных ее видах, многие драгоценные камни и, наконец, полевые шпаты, цеолиты. Следуя логике, нужно отнести к полимероидам и такие тела, как NaCl и NaF. Аморфными полимероидами являются многие

стеклообразные вещества, окись кремния (в некристаллических разновидностях) и др.

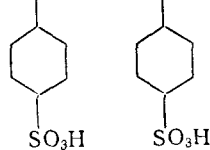
Большинство кристаллических и аморфных ионитов, которые мы будем рассматривать в этой книге, являются полимероидами. Кроме обычных изотропных трехмерных тел известны также слоистые тела, образованные объединением отдельных макромолекул — слоев (пластин) — в анизотропное трехмерное тело при помощи более слабых остаточных связей (слабой ковалентной или координационной, водородной связи или даже при помощи сил межмолекулярного притяжения). Исходя из их строения, слоистые тела могут рассматриваться либо как трехмерное полимерное тело (например, графит), либо как некоторый комплекс из двумерных полимерных тел-слоев (например, слюды, кристаллы глинных минералов). Аналогично следует подходить и к волокнистым телам типа целлюлозы, асбеста и некоторых глинных минералов.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полимерные вещества, так же как и низкомолекулярные, могут быть разделены по способности к ионизации на неэлектролиты и электролиты (полиэлектролиты).

Полиэлектролиты делятся на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Поликислоты — это макромолекулы, включающие в себя кислотные группировки. Типичные примеры органических поликислот:

полистиролсульфокислота $\cdots -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\cdots$



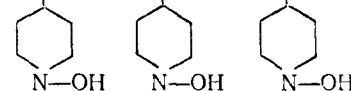
полиакриловая $\cdots -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\cdots$



полиметакриловая и альгиновая кислоты и т. д.

Примеры органических полиоснований, включающих в макромолекулу основные группировки:

поливинил- $\cdots -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\cdots$
 пиридиный



полиаминокислота полилизин $\cdots -\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-\cdots$



Естественно, что поликислоты способны реагировать со щелочами, а полиоснования — с кислотами, причем образуются полисоли.

Полиамфолиты включают в макромолекулу как кислотные, так и основные группировки. Существует много органических полиамфолитов, например сополимеры акриловой кислоты и винилпиридина, глутаминовой кислоты и лизина, полипептиды — полимеры аминокислот. Наиболее важным примером полиамфолитов являются природные полипептиды — белки, имеющие и карбоксильные (кислотные) и аминогруппы (основные). Плотность расположения ионогенных групп в белках высока (одна карбоксильная или одна аминогруппа на 6—8 аминокислотных остатков), однако возможны и полиэлектролиты с более высокой плотностью ионогенных групп — до одной группы на звено цепи.

Из полиэлектролитов образуются и полимерные тела. Различные функциональные группы могут быть включены в них либо сразу при синтезе, либо путем специальных реакций сульфирования, аминирования, фосфорилирования и т. д. Именно полимерные тела — полиэлектролиты — наиболее типичные ионообменники (иониты).

ИСТИННЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Несмотря на часто очень большие массу и размеры молекул, высокомолекулярные соединения образуют истинные молекулярные растворы. Растворение

высокомолекулярных веществ происходит самопроизвольно, их растворы термодинамически устойчивы.

Связывание молекул мономера в цепь не лишает их способности к растворителю. Молекулы растворителя способны взаимодействовать с молекулярными группами или фрагментами макромолекул. Этому способствует легкость взаимных перемещений фрагментов, позволяющая молекуле принять в растворе удобную (наиболее вероятную) конфигурацию. В разбавленном растворе макромолекулы принимают форму рыхлого клубка, или глобулы, внутреннее пространство которого заполнено молекулами растворителя.

Свойства растворов высокополимеров во многом близки к свойствам коллоидных растворов вследствие того, что по размеру макромолекулы сравнимы с коллоидными частицами. Еще ближе к коллоидам растворы полимеров в «плохих» растворителях, где образующие молекулами глобулы весьма плотны.

В случае достаточно сложных полимерных молекул растворитель может быть плохим для одних фрагментов молекул и хорошим для других, что существенно влияет на форму молекулы в растворе.

Высокомолекулярные вещества можно диспергировать и в тех растворителях, в которых они нерастворимы, если в системе присутствует поверхностно-активное вещество. При этом образуются истинные коллоидные растворы (например, латексы), частицы которых стабилизируются поверхностно-активными веществами.

РАСТВОРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВОЗМОЖНОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

Среди растворов высокополимеров особое место занимают растворы полиэлектролитов, вследствие электростатических явлений, вызванных диссоциацией ионогенных групп. Молекулы полиэлектролитов имеют существенно различную форму в различных условиях, в первую очередь при разных рН. Электронейтральные молекулы полиэлектролита, как и другие высокополимеры, образуют клубок, тогда как заряженные — в значительной степени распрямлены из-за

отталкивания одноименно заряженных групп. Полярный растворитель, например вода, хорошо растворяет диссоциированные молекулы полиэлектролита. Однако при прекращении диссоциации, когда растворимость определяется неполярной частью макромолекулы, он же становится плохим растворителем. Поэтому незаряженные высокополимерные цепи сворачиваются в очень плотные глобулы, в которых полярный растворитель может практически отсутствовать.

Для белковых молекул — полиамфолитов — характерны две различные конфигурации в растворе. В заряженном виде они образуют спираль (благодаря водородным связям между удаленными участками цепей), которая растянута (развернута) из-за электростатического отталкивания ионизированных групп. В нейтральном состоянии (вблизи изоэлектрической точки) они образуют плотную глобулу. Конфигурационные изменения (изменения формы макромолекул при переходе от одной устойчивой формы к другой) в растворах полиэлектролитов чрезвычайно важны. В частности, весьма велика их биологическая роль (белки, полинуклеотиды).

В заключение рассмотрим возможность растворения полимероидов. В литературе по полимерам и ионитам можно встретить утверждение об абсолютной нерастворимости полимерных тел. Под этим подразумевают очевидный факт невозможности перехода трехмерного тела в раствор с сохранением свойств этого тела. Конечно, это утверждение условно. С таким же успехом мы можем говорить и о нерастворимости кристаллов поваренной соли как целого кристалла — полимероида.

Полимерные тела имеют и осуществляют две другие возможности растворения: 1) набухание — проникновение растворителя из раствора в полимер без его разрушения; 2) еще одна возможность связана с деструкцией полимерного тела, разрывом химических связей и образованием мономеров и олигомеров. Такие процессы в существенно разной степени происходят у любого полимероида. В ионообменной практике обычно используются «нерастворимые», т. е. очень мало растворимые, но набухающие полимероиды.

Для ионного обмена весьма важен вопрос о свойствах гелей и студней. В разбавленных коллоидных растворах и растворах высокополимеров коллоидные частицы и макромолекулы существуют и перемещаются независимо друг от друга. Концентрирование этих систем приводит к сближению частиц друг с другом. Его следствием является образование частицами или макромолекулами достаточно устойчивых пространственных структур — решеток, цепей, сеток и т. п. Такие структурированные концентрированные системы называются гелями (в случае коллоидных систем) и студнями (в случае растворов высокополимеров). Это терминологическое различие редко соблюдается и часто оба типа систем называют гелями (особенно в зарубежной литературе). Пространственная сетка в гелях может появляться даже в разбавленных системах. Обычно это связано с существенной асимметрией частиц, с усилением взаимодействия между ними при их определенной взаимной ориентации.

Основная причина образования устойчивых структур в коллоидных и высокомолекулярных системах — наличие дальнедействующих сил притяжения между частицами. Установлено, что поле межмолекулярного притяжения между частицами, состоящими из многих молекул, является дальнедействующим. Такие силы обратно пропорциональны кубу расстояния между частицами (силы притяжения между отдельными обычными молекулами обратно пропорциональны шестой степени расстояния). Притяжение между коллоидными частицами ощутимо на расстоянии до нескольких тысяч ангстрем. Его роль в образовании структур существенна и потому, что тепловое броуновское движение крупных частиц значительно слабее, чем у обычных молекул.

Однако при сближении частиц на меньшее расстояние сказываются более короткодействующие силы отталкивания. Они обусловлены перекрытием двойных электрических слоев этих частиц. В результате наблюдается закрепление частиц на некотором расстоянии друг от друга, зависящем от заряда и природы

частиц, концентрации электролитов в системе и т. д. Обычно коллоидные частицы в студнях разделены жидкой прослойкой толщиной в сотни ангстрем. При дальнейшем сближении частиц притяжение между ними усиливается и вновь начинает преобладать над отталкиванием, жидкая прослойка разрывается, частицы слипаются, коагулируют.

Сходные явления возникают и в концентрированных растворах высокомолекулярных соединений, прежде всего в растворах полиэлектролитов, образующих в различных условиях цепочки, нити, сетки, волокна и фибриллы. Получившиеся таким образом структуры называют коагуляционными.

В коллоидных растворах и в растворах высокополимеров возможно и существование конденсационных структур благодаря химическим (в том числе водородным) связям между макромолекулами, или отдельными коллоидными частицами, образованию сплошных сеток, срастанию нерастворимых коллоидных частиц или агрегатов молекул высокополимеров. Одним из видов конденсационных структур являются и трехмерные сетки сшитых полимерных молекул.

При образовании структур в дисперсных и высокомолекулярных системах у гелей возникают упруго-пластические свойства — модуль упругости и модуль сдвига, — характерные для твердых тел (значения этих величин обычно намного меньше, чем у последних, но меняются в очень широких пределах). Гели и студни называют твердообразными системами, а обычно — просто твердыми телами. Интересно, что многие набухшие студни (например, студень желатина) способны к плавлению при нагревании в воде, теряя при достижении определенной температуры свойства твердой фазы, проявляя свойства, весьма характерные для фазового перехода.

Характерной особенностью высушенных гелей является способность к адсорбции газов и паров и к набуханию при погружении в жидкость или в ее пары — тем большему, чем эластичнее сетка геля.

Ионообменные смолы — это сшитые студни с прочной структурой конденсационного геля. Многие неорганические иониты, в частности силикагель и

глинные минералы, в набухшем состоянии представляют собой типичные гелевые системы. Гелевые и ионообменные свойства материалов крайне важны в грунтоведении, строительстве дорог и зданий, в керамической промышленности.

В свойствах гелей и студней чрезвычайно много интересного и непонятого. Это весьма сложные, трудноисследуемые и малоизученные системы, имеющие большое практическое и научное значение, особенно для биологии. Весьма интересны, хотя и недостаточно изучены, сложные структурные образования типа гелей в биологических системах — фибриллах, клетках, мембранах и т. п.

НАБУХАНИЕ

Явление набухания некоторых тел в воде (растворителе) известно человеку давно. Оно наблюдалось при выделке кожи, в гончарном производстве, при обработке почвы, приготовлении пищи, во время ходьбы по размокшим глинистым дорогам и т. д.

Набуханием называется процесс постепенного увеличения объема твердого тела, помещенного в жидкий растворитель, за счет проникания молекул растворителя внутрь тела. При этом более или менее сохраняется исходная форма и (в определенной степени) свойства твердого тела: эластичность, упругость.

Набухание может быть различным в различных системах. Его можно характеризовать степенью (коэффициентом) набухания, которая в отдельных случаях может достигать 10—15 (объем тела увеличивается в 10—15 раз).

Обратный процесс — усыхания набухшего тела с уменьшением его объема и эластичности, увеличением твердости — называется усадкой. Редко используемое слово «усадка» наиболее точно характеризует этот процесс. Можно считать, что набухшее тело состоит из твердой и жидкой составляющих. По мере проникания жидкой составляющей в твердое тело твердая составляющая испытывает растяжение и деформацию.

Очевидно, что набухание в первую очередь связано с веществами, способными к образованию гелей и студней, т. е. с коллоидными системами и высокомолекулярными веществами.

Для гелевых конденсационных структур набухание вполне аналогично растворению и вызывается теми же причинами *. Поэтому набухшее тело вполне можно считать раствором. Как и в случае несшитых полимерных молекул, фрагменты макромолекулярной сетки, имеющие относительную свободу перемещения, смешиваются с проникающим в нее растворителем, образуя новую, наиболее вероятную конфигурацию растянутой сетки. Таким образом, можно проследить, как проявляется тенденция к образованию молекулярных растворов у постепенно усложняющихся молекул — простых молекул, несшитых полимерных молекул **, полимерных сеток. Можно сказать, что набухшие студни конденсационных структур — это особо сложная разновидность молекулярных растворов: раствор сшитой молекулярной сетки в растворителе. Как и обычный раствор, его следует считать однородной системой.

Набухание высушенных коагуляционных структур (ксерогелей) из неплотно упакованных связанных коллоидных частиц можно рассматривать как возникновение геля, обусловленное сохранившейся способностью частиц к образованию коллоидного раствора.

Итак, можно считать, что набухшее тело — раствор (молекулярный или коллоидный), состоящий из двух компонентов — твердого и жидкого. Твердый полимерный компонент при растворении деформируется, но не разрушается и не теряет свойств твердого тела. В зависимости от возможностей деформации твердого

* С точки зрения термодинамики, причина набухания — в различии химического потенциала растворителя в ненабухом ионите и во внешнем растворе, т. е. в различии энергетических и вероятностных характеристик состояния молекулы воды в обеих фазах.

Растворитель из внешнего раствора, имеющий более высокий химический потенциал, стремится перейти в ионит.

** Иногда ограниченное набухание наблюдается у несшитых полимерных молекул, т. е. существование сетки является не единственной его причиной.

компонента набухание в разных системах может быть различным.

Заметим, что набухание может происходить не только при погружении полимера в растворитель, но и при помещении в пары последнего. Такой процесс идет медленнее, чем в жидкости, но набухание в насыщенном паре обычно приводит к тому же конечному результату — достижению той же самой степени набухания. Тем не менее, иногда при набухании в жидком растворителе агрегата, состоящего из отдельных глобул или волокон, помещение в жидкий растворитель приводит к достижению несколько большей степени набухания за счет большего раздвижения этих структурных элементов при капиллярной пропитке жидкостью.

Как и растворение, набухание не является простым сложением объемов растворителя и растворенного вещества. Обычно оно сопровождается уменьшением суммарного объема, особенно существенным на ранних этапах набухания.

СОРБЦИЯ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Вопросы сорбции очень важны для ионного обмена.

При соприкосновении двух различных несмешивающихся фаз происходит взаимное перераспределение их компонентов. В результате состав фаз изменяется — они обогащаются одними и обедняются другими компонентами. Это обычный случай гетерогенного равновесия — перераспределение. Однако часто одна из фаз или какая-либо из ее составляющих практически нерастворима в другой. Компоненты же последней могут переходить в первую фазу — поглощаться ею. При этом возможны два случая:

а) компоненты второй фазы переходят в объем первой фазы — абсорбция (поглощение внутрь). Мы уже встречались с одним из таких процессов — набуханием;

б) компоненты второй фазы не переходят в объем первой фазы, а удерживаются на межфазовой границе раздела — адсорбция (внешнее поглощение).

Оба явления объединяются термином «сорбция», т. е. поглощение. Фазу, поглощающую компоненты из соседней фазы, называют сорбентом, абсорбентом

или адсорбентом. Сорбируемое же вещество называют, соответственно, сорбатом или сорбтивом, абсорбатом, адсорбатом. Различают два типа сорбции: физическую сорбцию и хемосорбцию. Хемосорбцией называют поглощение с образованием химических соединений (при адсорбции — только на поверхности) при участии химических сил и в результате химической реакции. Физическая сорбция объясняется воздействием сил межмолекулярного взаимодействия. Часто трудно разграничить оба явления, так как химические связи могут быть слабыми, химические соединения — непрочными, а «физические» межмолекулярные силы действуют всегда.

Под термином «адсорбент» часто понимается только твердое тело. Однако адсорбентом может быть жидкая фаза — в эмульсиях, и даже газообразная — в пенах. Для практического применения адсорбции нужны адсорбенты с развитой поверхностью.

Твердые адсорбенты — тела, обладающие развитой системой сообщающихся друг с другом и с внешней средой пустот — пор и каналов, вследствие чего их общая поверхность весьма велика и может достигать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ сорбента. Для сравнения укажем, что обычное монолитное твердое тело обладает поверхностью порядка $0,01\text{—}0,001 \text{ м}^2/\text{г}$ (в зависимости от гладкости поверхности).

Развитая поверхность получается многими путями, в том числе и коагуляцией коллоидных систем, высушиванием образовавшихся агрегатов различной плотности упаковки. При этом частично сохраняется развитая поверхность коллоидных систем.

По М. М. Дубинину, поры твердых сорбентов могут быть разделены на три группы:

1) микропоры; их размер сравним по величине с эффективным радиусом действия межмолекулярных сил (ширина менее 20 \AA), поверхностный слой развит не полностью;

2) переходные (или мезо-, т. е. средние), поры (от 20 до 200 \AA шириной);

3) крупные (или макро-) поры, сорбция в которых во многом обусловлена капиллярными силами, возникающими за счет искривления сформировавшегося поверхностного слоя (поры с радиусом более 200 \AA).

Соответственно, твердые адсорбенты делятся на мелко-, средне- и крупнопористые, в зависимости от преобладающего в них вида пор.

При сорбции из смеси двух или более сорбирующихся веществ между ними наблюдается конкуренция за место в сорбенте, взаимное вытеснение. Она усиливается при насыщении сорбента — при полном его заполнении. Конкуренция особо важна, когда сорбционной способностью обладают лишь определенные «активные» места в объеме или на поверхности сорбента. В области насыщения сорбента (даже когда за сорбцию ответственны межмолекулярные силы) конкуренцию между молекулами сорбата часто можно описать уравнением химической (квазихимической) реакции взаимного вытеснения (обмена).

При наличии на поверхности или в объеме сорбента заряженных сорбционных мест (зарядов) на них происходит сорбция противоположно заряженных частиц — ионов. При наличии же в системе различных сортов ионов противоположного знака наблюдается конкуренция между ними за сорбционное место, которая и является ионным обменом.

БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Несмотря на важность буферных свойств химических (в том числе и ионитных) систем, им уделяют мало внимания. Полезно рассмотреть их подробнее.

Для проведения многих химических и биологических процессов необходимо сохранение оптимальных концентраций ряда участвующих в процессе веществ, например ионов водорода, окислителей или восстановителей. Однако сам ход процессов меняет оптимальные условия, истощая потребляемые вещества и накапливая продукты реакции, часто вредные и ядовитые (для биологических систем).

Целесообразно проводить процесс в системах, в которых резкое изменение содержания соответствующих веществ затруднено, так как сама система ослабляет резкие изменения их концентрации — обладает буферностью. В химических системах буферность часто специально создается добавкой непосредственно в реакции не участвующих буферных веществ.

В естественных процессах обычно буферна сама среда, в которой они протекают. Биологическое значение буферности среды обитания огромно. Едва ли существовали бы растения и почвенные микроорганизмы, если бы их среда обитания — почва — не имела буферных свойств. То же относится и к любым живым организмам, многие вещества в которых буферны, что, в частности, обеспечивает эффективное действие ферментов.

Назовем отзывчивостью системы на данное химическое воздействие отношение изменения концентрации действующего вещества X в системе dc_X при введении в нее некоторого очень небольшого его количества, dn_X , к последнему:

$$\text{Отз} = \frac{dc_X}{dn_X}$$

где n_X — число молей действующего вещества, введенное в систему.

Буферностью системы (показателем буферности, буферной емкостью) назовем величину, обратную отзывчивости, т. е. количество действующего вещества, которое необходимо ввести в систему для того, чтобы вызвать некоторое небольшое изменение его концентрации:

$$\text{Буф} = \frac{dn_X}{dc_X} = \frac{1}{\text{Отз}}$$

Для наилучшего проведения процесса надо, чтобы в области оптимальных концентраций система обладала малой отзывчивостью и высокой буферностью по отношению к действующему веществу. Поскольку в химических процессах интервал изменения концентрации действующего вещества очень широк (несколько порядков), удобно определить отзывчивость и буферность иначе, измеряя концентрацию действующего вещества в логарифмическом масштабе. В этом случае:

$$\text{Отз} = \frac{d \lg c_X}{dn_X} = 0,434 \frac{dc_X}{c_X dn_X}$$

$$\text{Буф} = \frac{dn_X}{d \lg c_X} = 2,303 \frac{c_X dn_X}{d c_X}$$

**ОБЩИЕ
СВОЙСТВА
ИОНОВ**

Буферность системы определяется присутствием в системе действующего вещества X в химических формах, непосредственно не участвующих в реакции. Величина буферности определяется общим запасом вещества X в этих формах, а также законами его распределения между действующей и связанными формами. В химической практике обычно используются буферные системы с быстро устанавливающимся равновесием между формами и действие буферной системы описывается законами химического равновесия между ними. Для систем с медленно устанавливающимися равновесиями необходимо применение уравнений кинетики и описание буферности должно использовать еще одну переменную — время.

Буферными свойствами обладают не только гомогенные, но и гетерогенные системы, а некоторые из их фаз могут рассматриваться как буферное вещество, т. е. как связанная форма действующего вещества. Недостаток гетерогенных буферных систем — в более медленном установлении равновесия. Влияние этого недостатка можно ослабить измельчением буферной фазы. Достоинство гетерогенных буферных систем — легкость удаления буферной фазы после окончания процесса, а также возможность проведения реакции в растворе без непосредственного присутствия постороннего (буферного) вещества. Обычно связывают буферные свойства систем с определенными веществами и свойствами систем: концентрацией ионов водорода, окислителя и восстановителя в среде. Однако понятие буферности распространяется на любое вещество. В принципе систему можно сделать буферной по отношению к любому ее компоненту путем его введения в иной, связанной форме.

**ЧТО ТАКОЕ ИОНЫ
И ИОННЫЙ ОБМЕН**

Мы знаем, что химические реакции могут быть реакциями присоединения, разложения и обмена, или замещения. Последняя группа реакций наиболее сложна и обширна. Участвующие в них разные молекулы обмениваются молекулярными группировками или атомами, часто изменяя при этом их химическое состояние и строение.

Мы уже знаем, что такое электролиты и неэлектролиты. Граница между ними неопределенна и существенно зависит от условий и среды. Эта неопределенность несколько сглаживается делением электролитов на сильные, слабые и средней силы (в зависимости от степени диссоциации на ионы в данных условиях). В самом общем смысле под ионным обменом понимают реакции обмена ионами между различными веществами — электролитами.

Химические реакции могут быть гомеοфазными, т. е. протекающими в однородной среде. Существует еще множество гетерοфазных реакций, в которых реагирующие вещества сначала находятся в разных фазах, и течение реакции связано с переносом веществ между фазами. В более узком обычном смысле

под ионным обменом подразумевают обмен образующимися при диссоциации электролитов ионами между фазами гетерогенной системы, по крайней мере одна из которых обладает особыми свойствами и называется ионитом.

Ионит — это вещество или совокупность веществ, обладающая следующими свойствами:

1. Он образует отдельную фазу гетерогенной системы.

2. По крайней мере одно из образующих эту фазу веществ способно диссоциировать на ионы и является электролитом.

3. По крайней мере одна из разновидностей ионов в ионите по различным причинам содержится только в фазе ионита, не может ее покинуть и перейти границу раздела.

Эти ионы называют закрепленными, или фиксированными, ионами, «зарядами», функциональными группами и т. п. Фиксированными ионами могут быть катионы, анионы и вместе — те и другие. Чаще всего фиксированные ионы образуются в ионите при диссоциации включенных в ионит фиксированных ионогенных (катионогенных или анионогенных) групп.

4. Фаза ионита макроскопически электронейтральна и в условиях равновесия не содержит свободного электрического заряда.

5. По указанной в предыдущем пункте причине наряду с фиксированными ионами ионит содержит эквивалентное им по заряду количество ионов противоположного знака — противоионов, или обменных ионов. Противоионы свободно переходят из ионита в другие фазы через межфазовую границу в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака, поступающих из внешней среды.

Итак, в обычном понимании:

1. Ионный обмен — гетерогенный химический процесс с участием электролитов и образуемых ими ионов. Одной из фаз этой гетерогенной системы обязательно является ионит.

2. Ионит — особая фаза, удерживающая в себе закрепленные ионы, которые не могут переходить ее границу, но способная к обмену с наружной средой другими ионами (противоионами).

С точки зрения термодинамики, фаза ионита — это частично закрытая система, обменивающаяся с внешней средой лишь некоторыми из своих составляющих (компонентов). Равновесие ионита с внешней средой — неполное равновесие, устанавливаемое лишь относительно тех составляющих системы, которые переходят межфазовую границу.

В зависимости от того, какие ионы способны обмениваться иониты с внешней средой, последние можно разделить на следующие группы:

1) катиониты — иониты с закрепленными анионами и анионогенными группами, обменивающиеся с внешней средой катионами;

2) аниониты — иониты, содержащие закрепленные катионы или катионогенные группы, обменивающиеся анионами;

3) амфолиты — иониты, содержащие закрепленные катионогенные и анионогенные группы и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

Мы говорили о ионном обмене с участием только объемов всех фаз. Ролью поверхности при рассмотрении таких процессов обычно пренебрегают. Часто, особенно в коллоидных системах, реальной способностью к обмену ионов обладает не вся фаза, а только ее поверхностный слой, поверхность раздела фаз (которая рассматривается термодинамикой поверхностных явлений как особая фаза). В этом случае ионный обмен также рассматривается как гетерофазный процесс.

В более широком понимании, ионным обменом являются любые процессы обмена (перераспределения) ионов между электролитами с участием достаточно сложных молекул электролитов (в первую очередь, полиэлектролитов), а также образуемых ими структурных объединений, агрегатов и коллоидных частиц.

Ионообменными являются многие гомеофазные процессы, а также процессы с участием коллоидных образований, которые могут рассматриваться и как гетерофазные (с учетом роли их поверхности) и как гомеофазные. Часто отнести такие системы к гетеро- или гомеофазным трудно еще и потому, что сам ионный обмен существенно влияет на образование или

распад того или иного структурного объединения частиц. В этом случае важны поверхностные явления, которыми в теории гетерофазного ионного обмена пренебрегают.

С ионным обменом связаны многие процессы с участием мыл, поверхностно-активных веществ, красителей, биополимеров — белков, ферментов, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, липидов, с функционированием разнообразных биологических структур и мембран. Важность ионного обмена в этих системах неоспорима, хотя и не всегда осознана и изучена.

Строго говоря, к ионному обмену относятся и обмен ионами между простыми электролитами, но по традиции его рассматривают теория растворов электролитов и химия комплексных соединений.

НАБУХАНИЕ ИОНИТОВ

Все ранее сказанное о набухании относится и к ионитам. Набухание — важное их свойство, обеспечивающее быстрое течение ионного обмена и существенно влияющее на его характер. Обмен в набухших ионитах идет гораздо быстрее, чем это возможно в твердых телах.

Общие причины набухания рассмотрены нами ранее. Конкретные причины набухания:

1. Наличие в ионите полярных функциональных групп (особенно после их диссоциации), способных к гидратации или сольватации и к удержанию в ионите противоионов.

2. Наличие противоионов, способных к гидратации и независимому движению в ионите, к смешению с молекулами растворителя. Очевидно, что в связи с этим набухание ионита зависит от емкости обмена, т. е. от количества функциональных групп, приходящегося на единицу веса ионита.

Набухание существенно зависит от заряда противоионов в ионите. В ионите, насыщенном однозарядными ионами, противоионов в 2 раза больше, чем в насыщенном двухзарядными, в 3 раза больше, чем при насыщении трехзарядными ионами. Из термодинамики следует, что в равновесии с внешним раство-

ром ионит с однозарядными ионами поглощает значительно больше воды, чем ионит с двухзарядными ионами, и т. д.

Этот эффект можно объяснить и с точки зрения электростатического взаимодействия фрагментов цепей матрицы ионита. Электростатическое взаимодействие противоионов более высокого заряда с функциональными группами значительно сильнее, чем ионов меньшего заряда. Поэтому и силы отталкивания одноименно заряженных фрагментов цепей друг от друга слабее и они находятся в набухшем ионите ближе друг к другу.

На эти общие эффекты, конечно, накладываются «специфические», обусловленные конкретными особенностями функциональных групп и противоионов, их природой, размерами, поляризуемостью, способностью к образованию более или менее устойчивых первичных гидратационных оболочек (в том числе способностью к «положительной» или «отрицательной» гидратации), образованием ионных пар и т. п.

На набухание смолы влияет степень сшивки матрицы ионита: чем сильнее сшит ионит, тем слабее его набухание. Очень важны природа и строение матрицы ионита, влияние которых весьма сложно.

Набухание ионита зависит от концентрации и состава внешнего раствора, определяющих химический потенциал растворителя (гл. V). В более концентрированных растворах набухание значительно слабее.

Для набухания слабокислотных и слабоосновных ионитов важна степень диссоциации их функциональных групп, которая резко изменяется при изменении pH системы.

Возможен ли эффект набухания, характерный для сшитых высокомолекулярных ионитов, также и у кристаллических ионитов? Он сильно выражен у ионитов со слоистой структурой, обладающих анизотропией прочности связей в кристалле. К набуханию особенно склонны глинные минералы — монтмориллонит и вермикулит. У кристаллических ионитов с трехмерной жесткой каркасной структурой набухание незаметно, хотя многие из них поглощают значительное количество воды. Однако точные объемные измерения (например, на цеолитах) указывают на небольшое

увеличение размеров кристаллов при сорбции растворителя.

Набухание ионитов может найти непосредственное практическое применение. Ведутся работы по применению волокон и пленок из сильно набухающих ионитов как рабочего тела механохимических машин, непосредственно превращающих химическую энергию в механическую. Существующие пленки из слабосшитых полимеров (полиакриловой и полиметакриловой кислот или поливинилового спирта), набухшие в воде, при их помещении в солевой раствор или при изменении pH развивают усилие до 0,5 МПа. Более высокие усилия (до 4—5 или даже до 20 МПа) возможны для законсервированных белковых коллагеновых волокон, когда их помещают в концентрированный раствор LiBr или KCNS. Механохимические машины на базе подобных материалов могли бы работать при обычных температурах и давлениях без шума и вредных отходов, хотя их удельная энергоотдача по сравнению с обычными двигателями должна быть невелика.

Скорость гетерогенного ионного обмена существенно зависит от агрегатного состояния ионита. Сухие иониты — твердые кристаллические, аморфные, в том числе стеклообразные тела (случай жидких ионитов будет рассмотрен отдельно).

Сложнее вопрос об агрегатном состоянии ионитов, впитавших в себя растворитель, — набухших ионитов. В этом случае фаза ионита — своеобразный двулик Янус, совмещающий свойства твердого и жидкого тел. Классическая термодинамика допускает существование фаз с такими сложными свойствами, рассматривая их, согласно Гиббсу, как твердые относительно одних своих компонентов и жидкие относительно других.

Исследования воды в набухших ионитах методами ЯМР, инфракрасной спектроскопии, термографии и другими подтверждает, что она является жидкой. Об этом же говорят высокая скорость самодиффузии воды и диффузии ионов в ионитах, высокая электропроводность ионитов и другие факты.

Однако набухший ионит — это не просто пропитанное жидкостью пористое тело. Все говорит о том,

что состояние жидкости в ионите отличается от ее состояния во внешнем растворе. Ее структура изменена по сравнению с жидкостью во внешней среде, и в тем большей степени, чем меньше поглощенной жидкости приходится на одну функциональную группу.

Вопрос об агрегатном состоянии растворителя в ионите однозначно решается лишь в крайних случаях. В сильно набухшем ионите, — это, с очевидностью, жидкость. На ранних этапах набухания в воде, когда формируется первичная гидратационная оболочка ионов, ее свойства близки к свойствам твердого вещества. Это же верно и для воды в кристаллах с узкими порами, где гидратационная оболочка ионов полностью не сформирована и тем более отсутствует несвязанная жидкая вода.

В то же время поглотившие растворитель иониты обладают многими свойствами твердых тел, сохраняют свою форму, даже под нагрузкой, обладают прочностью и упругой деформацией. При достижении определенной нагрузки они разрушаются, разламываясь на мелкие куски.

Возникает вопрос, не является ли ионит двухфазной системой, просто состоящей из твердой и жидкой фаз? На него нет однозначного ответа. В рамках классической термодинамики, рассматривающей как фазу достаточно крупные объекты и имеющей дело с экспериментально определяемыми величинами, набухший ионит — это особая единая фаза, сочетающая в себе оба агрегатных состояния.

Однако возможен локально-термодинамический подход, относящийся к микрообъемам и позволяющий считать набухший ионит двухфазной системой. Основной его недостаток в том, что мы не умеем непосредственно измерять давление, концентрации, химические потенциалы и т. п. в микрообъемах.

ВОЗМОЖНЫЕ АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФАЗ ПРИ ГЕТЕРОФАЗНОМ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Игнорируя особенности фазового состояния набухшего ионита, будем обозначать его как твердое. Тогда возможные сочетания агрегатных состояний ионита

и внешней фазы показаны на рис. 1. Из шести отмеченных стрелками возможных сочетаний обменивающихся фаз два сочетания, обозначенные пунктиром, практически не изучались. Рассмотрим остальные:

1. Система твердое тело — жидкость (расплав) — это классический случай гетерофазного обмена, который будет обсужден в дальнейшем.

2. Система твердое тело — твердое тело неоднократно изучалась экспериментально при соприкосновении набухших ионитов. Едва ли она имеет значение

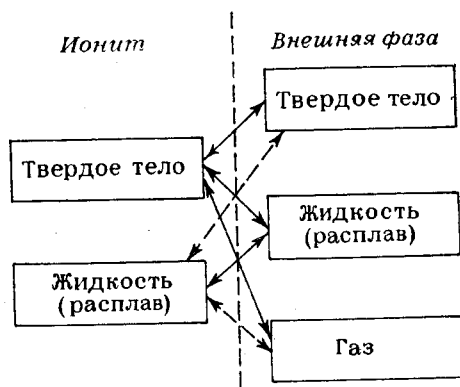


Рис. 1. Схема возможных сочетаний агрегатных состояний фаз при гетерофазном ионном обмене.

в практике ионообменных разделений. Ее значение в живой природе неясно, даже когда под твердым телом понимают набухший ионит. Считают, что корневые волоски растений способны к «контактному» обмену с частицами почв. Ту же способность предполагают и у бактерий. Однако факты говорят о том, что обмен происходит в основном через промежуточный жидкий почвенный раствор.

Равновесие твердое тело — твердое тело существенно для геологии, особенно при учете ее масштаба времени.

3. Система твердое тело — газ. В обычных условиях большая часть солей нелетуча, они нерастворимы в газах, даже насыщенных парами воды. Однако летучи кислоты типа HCl , HF , HBr , HI , многие соединения кислотного или основного типа (NH_3 , SO_2) и множество других. Поэтому катиониты и аниониты широко применяют для газоочистки. Обычно их используют в «воздушно-сухом» виде, так как сорбция избыточных количеств воды препятствует поглощению газов. Здесь ионит выступает не в прямом ампула, так как является сорбентом, но не ионообменником. Положение изменяется по мере увеличения температуры и давления влажного пара. При таких условиях растворимость солей в газовой фазе, содержащей воду, существенно возрастает, абсолютное содержание воды, «насыщающей» газовую фазу, сильно увеличивается. В этом случае возможен ионный обмен между газообразной фазой и ионитом. Велико геологическое значение таких систем. Например, установлено, что насыщенный солями NaCl и KCl водяной пар при температуре $400\text{--}700^\circ\text{C}$ и давлении 10 и более МПа интенсивно обменивается ионами с полевыми шпатами, понижение давления от 200 до 20 МПа обогащает фазу шпата калием и обедняет натрием. Внедрение насыщенных щелочами водяных паров в горную породу приводит при снижении давления и температуры к появлению калиевых полевых шпатов и слюд — биотита и мусковита.

4. Равновесия жидкость — жидкость в системах жидкий ионит — раствор электролита будут рассмотрены особо. По-видимому, они имеют существенное биологическое значение.

СТРУКТУРА СЕТОК И ПОР В ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Электронномикроскопические снимки срезов сухих зерен обычных ионообменных смол указывают на отсутствие в них пор. Об этом говорят и другие данные. Удельная поверхность зерен, определенная по сорбции инертных газов, мала (порядка $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$) и близка к их внешней поверхности. Сухие иониты практически непроницаемы для инертных и неполярных

газов (коэффициенты проницаемости и диффузии этих газов в сухих ионитах близки к их значениям в обычных полимерах).

Поведение набухших ионитов существенно иное. В их зернах достаточно быстро и легко передвигаются не очень крупные ионы и молекулы. Это говорит о существенном различии состояний сухих и набухших обычных гелевых ионитов. Сухой ионит не обладает доступным для передвижения поглощенных молекул объемом, который возникает лишь при набухании ионита. Такие явления легко понять, вспомнив, например, свернутую в комок эластичную сетку «авоську» и ее же в расправленном виде, когда сквозь ее ячейки проходят и крупные предметы. Говорят, что сухие иониты обладают неявной, скрытой или, точнее, потенциальной пористостью, переходящей при набухании в явную пористость. Часто задают вопрос: можно ли считать трехмерную молекулярную сетку набухшего геля с нитями толщиной в одну молекулу пористой структурой, поскольку в ней нет характерных для пор «сплошных» стенок? Этот вопрос не имеет определенного ответа, однако удобно считать сетчатые структуры крайней разнородностью пористых структур со своими особенностями.

Реальная структура сетки ионита в набухом состоянии исследована только косвенно. Примерные представления о ней отражены на рис. 2. Следует помнить только, что реальная сетчатая структура трехмерна.

Сетка обычного гелевого ионита неоднородна, причем она значительно более неоднородна у поликонденсационных ионитов. Средний размер ячеек сетки существенно связан с количеством сшивок, т. е. со степенью сшивки. Увеличение последней ведет к уменьшению среднего размера ячеек и к уменьшению подвижности образующих эти ячейки цепей. По грубой оценке средний размер ячеек меняется от 5 до 20 Å.

Неоднородность сетки — определенный недостаток, выявляющийся при сорбции ионитом достаточно больших, в особенности высокомолекулярных органических, ионов. Они запутываются в более мелких ячейках сетки и загораживают проходы в более круп-

ные ячейки, препятствуя сорбции других, даже значительно более мелких, ионов или молекул. Десорбция крупных ионов из смолы трудна. Налицо «отравление» ионита органикой, снижающее его эффективную емкость. Это существенно в процессах водоочистки, когда через слой ионитов проходят большие количества воды с примесью органических веществ.

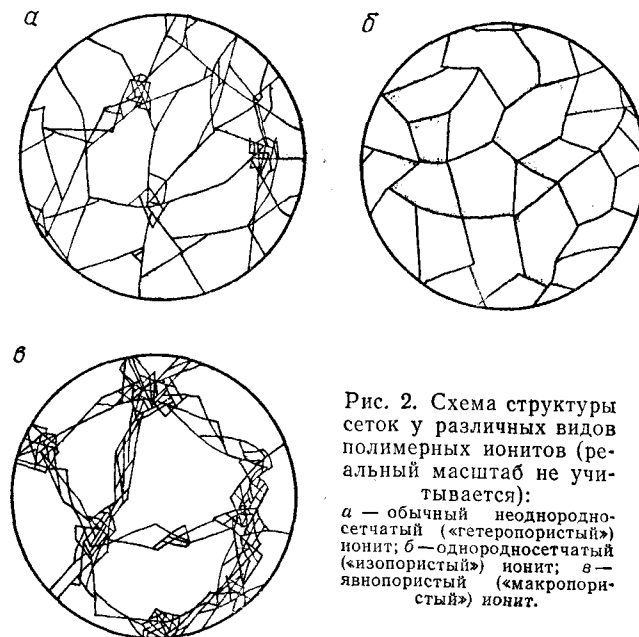


Рис. 2. Схема структуры сеток у различных видов полимерных ионитов (реальный масштаб не учитывается): а — обычный неоднородносетчатый («гетеропористый») ионит; б — однородносетчатый («изопористый») ионит; в — явнопористый («макропористый») ионит.

В последнее время научились получать и смолы со значительно более однородной структурой сетки — изопористые смолы (рис. 2). Они имеют лучшие кинетические свойства и слабо отравляются органикой, легко удаляемой после сорбции.

Синтезированы также смолы со сшивкой из длинноцепных сшивающих агентов. Это увеличивает размер ячеек молекулярной сетки и ее проницаемость для крупных ионов.

Синтезированы и смолы с явной пористой структурой, существующей и в сухом состоянии.

Электронномикроскопические снимки таких смол весьма сходны со снимками активных углей. Видны сросшиеся агрегаты глобул гелевой фазы, образующие «твердый скелет» зерна, и непрерывная сеть пустот — пор и каналов.

Гелевая фаза (т. е. твердый скелет таких смол) сильно уплотнена, так как при синтезе в смолу вводят много сшивки (от 18 до 36% дивинилбензола). Поэтому даже в набухшем состоянии ячейки гелевой фазы весьма мелки и она слабо набухает. В таких смолах имеются явные поры с диаметром от 20 до 2000 Å, однако размер большей части пор — 150—250 Å. Такие иониты в сухом состоянии проницаемы для неполярных газов и обладают значительной удельной поверхностью (до 400 м²/г). При сорбции же полярных веществ (паров воды) они сначала поглощаются гелевым скелетом и только после его «насыщения» происходит их капиллярная конденсация в явных порах ионита.

Недостаток таких смол — в заметном уменьшении их объемной обменной емкости (часть объема зерна занята порами). Наличие же системы внутренних пор и увеличение удельной поверхности дает следующие преимущества:

- 1) ионообменная способность смол проявляется в слабополярных растворителях, где она ранее не проявлялась;
- 2) резко усиливается способность смол к кислотно-основному катализу, в том числе в слабополярных растворителях;
- 3) существенно увеличивается способность смол к адсорбции достаточно крупных органических ионов и молекул;
- 4) отмечается повышенная механическая устойчивость зерен, а также их устойчивость по отношению к «осмотическому удару» — резкому неоднократному изменению концентрации внешнего раствора. Для обычных смол это ведет к растрескиванию зерен из-за резкой смены усадки и набухания.

Появились сведения о разработке макропористых сильноосновных анионитов со средним диаметром пор 70 000 Å, максимальным диаметром до 250 000 Å и с

удельной поверхностью около 7 м²/г. Эти смолы приспособлены для извлечения из раствора при водообработке не только ионов и органических соединений, но и коллоидных частиц с отрицательным зарядом поверхности. Пористая структура этого ионита различна даже при небольшом увеличении.

Таким образом, возможны видоизменения строения сетки геля ионита, а также его явной и потенциальной пористости.

Отметим несовершенство номенклатуры, классифицирующей иониты по структуре пор и сетки. В иностранной литературе иониты с явной пористостью называют макросетчатыми (подразумевая, по-видимому, наличие в них сетки каналов). У нас последние чаще называют макропористыми, что точнее по смыслу, хотя по повсеместно принятой для адсорбентов классификации М. М. Дубинина, они скорее относятся к сорбентам с мезопорами. Макросетчатыми же у нас называют иониты с длинноцепной сшивкой. Необходимо более четкая номенклатура, отражающая строение сетки гелевой фазы, размеры и форму явных пор, длину молекул сшивающего агента.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Кислотно-основные свойства ионитов прежде всего связывают с диссоциацией водородной формы ионита (кислоты) и образованием свободных катионов водорода, а также с диссоциацией гидроксильной формы анионита (основания) и образованием свободного иона гидроксила. Основой таких представлений являются теории кислот и оснований Аррениуса и Бренстеда. О силе кислот и оснований судят по кривым, характеризующим изменение pH раствора кислоты (основания) при добавлении в него щелочи (кислоты), — кривым титрования. Получение кривых титрования твердых ионитов весьма трудно, поэтому о силе ионитов судят косвенно по кривым титрования гетерогенной смеси — суспензии ионита в воде, отражающим кислотно-основные свойства ионита в искаженном виде. Для количественного описания таких

кривых часто используют полуэмпирические уравнения вида:

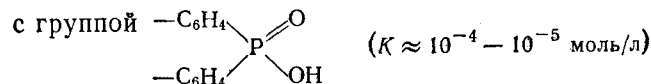
$$\text{pH} = -\lg K + \lg \frac{V}{1-V}$$

$$\text{pH} = -\lg K + n \lg \frac{V}{1-V}$$

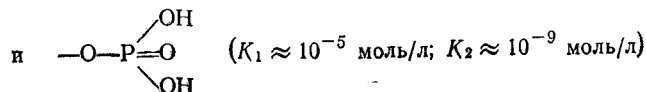
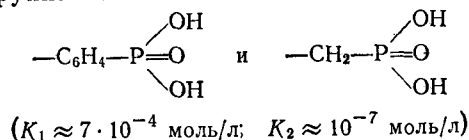
где V — степень нейтрализации системы ионит — раствор (доля, которую добавленные в систему ионы OH^- (H^+) составляют от всех H^+ (OH^-) ионов, первоначально содержащихся в катионите); n — эмпирическая постоянная. Величину V часто называют кажущейся степенью диссоциации ионита и обозначают ее соответствующим ей символом α . Величину K , соответственно, называют кажущейся константой диссоциации ионита; она в определенной степени (косвенно) отражает силу ионитов — кислот и оснований. О силе ионита судят и по электропроводности H^+ - или OH^- -форм ионита, по кривым зависимости емкости обмена от pH . Она, в первую очередь, определяется природой функциональных групп, хотя на нее влияют и другие факторы (природа матрицы, сшивки и т. п.).

К сильноокислотным смолам — катионитам относятся сульфокатиониты, содержащие сульфогруппу. Кажущаяся константа ионизации сульфогрупп $K \leq 10^{-1} - 10^{-2}$ моль/л.

Катиониты средней силы — это, прежде всего, смолы с группами фосфорной кислоты:

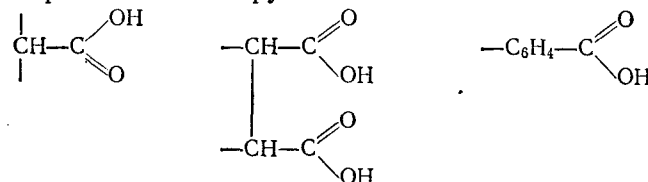


и с двухосновными, способными к ступенчатой диссоциации группами



Свойствами кислоты средней силы обладает только одна из кислотных группировок, вторая ведет себя уже как слабая кислота. Поскольку в сильноокислой среде эта группа практически не диссоциирует, использование этих смол целесообразно в слабоокислой и щелочной областях (при $\text{pH} > 4$).

К слабоокислотным катионитам относятся смолы с карбоксильными группами:



Их кажущиеся константы диссоциации лежат в интервале $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л, а обычный рабочий диапазон (при $\text{pH} > 5$) — в очень слабоокислой и щелочной среде*.

Существуют также бифункциональные смолы, содержащие как сульфо-, так и карбоксильные группы или сульфогруппы и фенольные группы $\text{—C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($K_{\text{OH}} \approx 10^{-9} - 10^{-10}$). Эти смолы работают и в сильноокислотных условиях, а при высокой щелочности резко увеличивают свою емкость. Имеются бифункциональные смолы, содержащие карбоксильные и фенольные группы.

На рис. 3, а приведены типичные кривые титрования разных органических катионитов.

Сильноосновные смолы — аниониты — это смолы с четвертичными функциональными алкиламмониевыми группами:

$\text{R—[N(CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ или $\text{R—[N(CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^+\text{OH}^-$ ($K \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ моль/л) и аниониты с пиридиновыми группами: $\text{R'—[C}_5\text{H}_4\text{NR'']}^+\text{OH}^-$. Их рабочий диапазон очень широк и охватывает всю обычную кислотную область и почти всю щелочную (pH от 0 до 12—14).

Средне- и слабоосновные — аниониты с функциональными амино- или иминогруппами —NH_2 , =NH ,

* Некоторые сложные органические ионы, в том числе белки, сорбируются и вне обычного рабочего диапазона вследствие образования комплекса с недиссоциированной функциональной группой.

$\equiv N$ и обычным рабочим диапазоном ($pH < 8 \div 9$) в кислой и слабощелочной среде (см. примечание на стр. 49). Основность групп значительно выше, если они присоединены к алифатическому радикалу ($K = 10^{-3} - 10^{-5}$) и ниже, если радикал ароматический ($K = 10^{-6} - 10^{-11}$). Существуют также иониты, содержащие функциональные группы с зарядами разных знаков — амфотерные иониты (о некоторых их свойствах см. ниже).

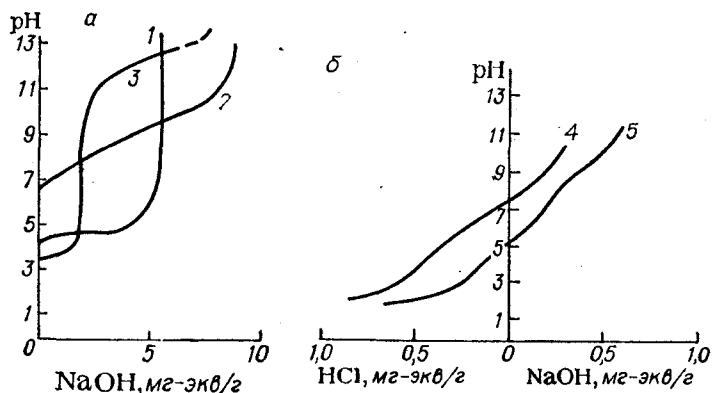


Рис. 3. Кривые титрования раствором NaOH водных суспензий органических (а) и неорганических (б) катионитов.

1 — монофункциональный катионит с сильноокислотными сульфогруппами $R - SO_3H$ (сульфополистирольная смола); 2 — монофункциональный со слабоокислотными карбоксильными группами (сшитая полиметакриловая смола); 3 — бифункциональный с сильноокислотными сульфогруппами и очень слабоокислотными фенольными группами (сульфированная фенолоформальдегидная смола); 4 — почва оподзоленная (полифункциональный катионит с частично нейтрализованными функциональными группами); 5 — почва оподзоленная (полифункциональный катионит с почти полностью нейтрализованными функциональными группами).

Появились сведения о синтезе полимерных суперкислот, или «магических» кислот, путем обработки сульфокатионитов парами $AlCl_3$ в отсутствие воды. Продукт обладает усиленной каталитической способностью (в результате сочетания в нем свойств кислот Бренстеда и Льюиса) и так же, как и жидкие магические кислоты, осуществляет крекинг и изомеризацию углеводородов при очень мягких, почти комнатных условиях. В отличие от известных ранее жидких

магических кислот гелевые магические кислоты легко отделяются от продуктов реакции.

О кислотно-основных свойствах неорганических ионитов часто трудно судить из-за неустойчивости их H^+ - или OH^- -форм. Есть данные о том, что среди них есть сильные кислоты (некоторые цеолиты, вермикулит, бентонит, сурьмянофосфорные катиониты). Типичные кривые титрования для некоторых почв приведены на рис. 3, б.

Для частично нейтрализованных почв весьма важна их реакция на введение щелочи (известкование) и на введение кислоты (оподзоливание). Поэтому кривые 4 и 5 имеют ветви, характеризующие титрование почв и щелочью, и кислотой.

Обратите внимание на различие масштаба кривых 1—3 и 4, 5, обусловленное различием их емкости обмена.

ЕМКОСТЬ ОБМЕНА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

Емкость обмена — важнейшая количественная характеристика ионитов, характеризующая суммарное количество противоионов (в эквивалентах), приходящееся на единицу массы сухого ионита. Теоретически эта величина должна точно соответствовать числу функциональных групп и может быть оценена по их содержанию в ионите. Для катионитов под емкостью обмена понимается емкость по катионам, для анионитов — по анионам, тогда как для амфотерных ионитов следует различать катионообменную и анионообменную емкости.

Практически же емкость обмена определяется «насыщением» ионита (промывкой его раствором соответствующего электролита с последующей отмывкой избыточного электролита растворителями). Чаще всего емкость обмена выражается в миллиграмм-эквивалентах на грамм сухого ионита (либо в грамм-эквивалентах на килограмм, что численно то же).

Для почв, глин и грунтов, характеризующихся меньшей емкостью, по традиции используются иные единицы емкости — миллиграмм-эквиваленты на 100 граммов сухого ионита.

Для сильнокислотных и сильноосновных ионитов понятие о емкости вполне определено. Их емкость практически не зависит от природы и концентрации и в широком интервале рН от кислотности насыщающего раствора (рис. 4, 1). Однако возможны осложнения, обусловленные стерическими или кинетическими факторами. Крупные противоионы электролита могут не входить в наиболее узкие из пор ионитов (ситовой эффект). Это проявляется при сорбции обычными ионообменными смолами крупных органических ионов тем сильнее, чем больше степень сшив-

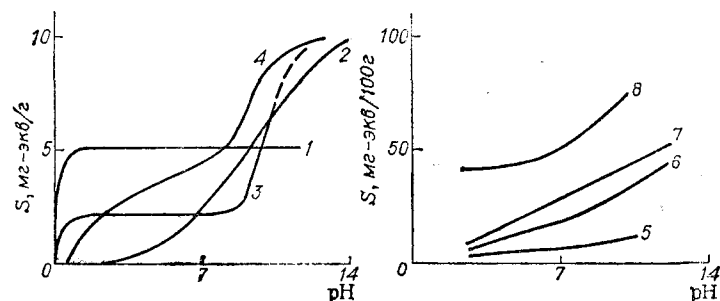


Рис. 4. Зависимость емкости обмена некоторых катионитов от рН: 1—монофункциональный катионит с сильнокислотными сульфогруппами; 2—монофункциональный ионит с карбоксильной группой; 3—бифункциональный катионит с сильнокислотной сульфогруппой и очень слабокислотной фенольной группой; 4—катионит с фосфорнокислотной бифункциональной группой; 5—каолин; 6, 7—почвы; 8—монтмориллонит.

ки ионита. То же характерно и для неорганических ионитов, обладающих узкими порами. Для них емкость даже по обычным неорганическим ионам может оказаться существенно разной. В этих случаях она значительно зависит от температуры.

Иногда емкость обмена зависит от иона-предшественника, который прочно захватывается в узких порах ионита и не может быть достаточно эффективно вытеснен другим, слабее сорбируемым ионом.

Сложнее обстоит дело при обмене на слабокислотных и слабоосновных ионитах, для которых емкость по обычным ионам существенно зависит от кислотности раствора (рН) и общей концентрации и природы противоионов в растворе.

Особенно важна зависимость емкости от рН, проявляющаяся для этих ионитов в относительно узком

интервале рН (1—2 единицы), в котором изменяется степень диссоциации функциональных групп (рис. 4, 2). У полифункциональных ионитов емкость обмена может монотонно изменяться при изменении рН в широком диапазоне значений (рис. 4, 5—8). Здесь трудно охарактеризовать ее определенной цифрой. Для почв, глин и некоторых алюмосиликатов в сильнокислой и сильнощелочной среде происходит частичное разложение алюмосиликатной основы, что искажает результаты измерений емкости. В этом случае для характеристики емкости выбирается ее величина при некотором условно выбранном определенном значении рН (для почв рН = 6,4 или 7).

Особым случаем является зависимость емкости обмена от рН для амфотерных ионитов, содержащих и кислотные и основные функциональные группы. Эти иониты должны обладать и катионообменной и анионообменной емкостью, причем для относительно слабо диссоциирующих функциональных групп емкость по катиону должна возрастать с ростом рН, а емкость по аниону — падать.

При некоторых значениях рН могла бы происходить одновременная сорбция и катиона и аниона. Однако имеются данные о том, что по крайней мере для некоторых амфотерных ионообменных смол (с большими и одинаковыми количествами катионных и анионных функциональных групп) в области рН, где оба типа групп полностью диссоциированы, смола вообще не обладает ионитными свойствами и не сорбирует ни катионов, ни анионов. Подобные иониты с сильноосновными и сильнокислотными группами вообще практически не сорбируют ионов в широкой области рН. Это объясняется образованием ионной «солевой» связи между функциональными группами разного знака в фазе ионита (так называемой «внутри-солевой» связи). Электрические заряды различных функциональных групп взаимно насыщают друг друга и не сорбируют противоионов из внешнего раствора.

Следовательно, области катионообменной и анионообменной сорбции для указанных ионитов значительно уже, чем для обычных, неамфотерных ионитов с такими же группами.

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН

УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Как для любого химического процесса, для реакции ионного обмена может быть записано уравнение химической реакции. Для этого надо знать химические формулы участвующих в обмене веществ — электролитов. Основной трудностью при этом является описание химической формулой вещества, образующего фазу ионита.

Предполагают, что ионит в целом можно рассматривать как некоторое суммарное объединение одинаковых по свойствам, усредненных высокомолекулярных фрагментов, содержащих только один закрепленный ион (пренебрегая неоднородностью фазы ионита, обусловленной различием в строении и длине цепных фрагментов макромолекул и другими возможными причинами неоднородности). Такой высокомолекулярный фрагмент — ион — в химических формулах обозначают буквой R и приписывают ему заряд функциональной группы z_R . Полиэлектролиты, образуемые

при его соединении с противоионами, называются резинатами*.

Тогда гетерогенный ионный обмен противоиона A с зарядом z_A на ион B с зарядом z_B описывается уравнением:

$$z_B \overline{A_{z_R} R}_{z_A} + \frac{z_A z_R}{z_X} B_{z_X} X_{z_B} = z_A \overline{B_{z_R} R}_{z_B} + \frac{z_B z_R}{z_X} A_{z_X} X_{z_A}$$

Черта над формулой означает, что соединение находится в фазе ионита; электролиты, не отмеченные чертой, относятся к фазе раствора.

Существуют и другие варианты записи стехиометрических уравнений, но принципиальных различий между ними нет.

Обычно в теории ионного обмена значение z_R принимается равным единице. Однако для этого нет основания при применении, например, к резинатам с группами фосфорной, мышьяковой и других многофункциональных кислот и оснований.

Если обмен в системе ионит — раствор протекает с участием нескольких, например n , сортов противоионов, для его описания достаточно $n-1$ независимых стехиометрических уравнений, аналогичных вышеприведенному.

ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ И СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН

Мы помним, что ионит содержит в себе фиксированные ионы и противоионы. Однако мы игнорировали важное, но не определяющее сути ионного обмена обстоятельство. Ионит также обычно содержит некоторое количество ионов одинакового с фиксированной группой знака заряда — коионов, поступающих в него из внешнего раствора. Их мало в ионите при обмене с разбавленным раствором, но становится значительно больше при увеличении концентрации внешнего раствора.

* Название «резинат» (от английского слова *resine* — смола) многим не нравится. Однако оно ничем не хуже привычных для химика названий «алкоголят, фенолят, тарtrat» и т. п. Более удачного названия для ионитного электролита пока нет.

Часто ионный обмен проводят в условиях малой концентрации внешнего раствора, когда коионами в ионите можно пренебречь. Более того, частицы ионитов после их отделения «отмывают от внешнего раствора», удаляя при этом коионы (вводя при этом некоторую ошибку).

В целом фаза ионита должна быть электронейтральна (длительное существование свободного заряда в проводящей среде невозможно). Этот факт математически описывается некоторым условием электронейтральности. Рассмотрим сначала случай, когда коионами в ионите можно пренебречь.

Пусть ионит содержит r сортов закрепленных ионов с зарядами z_i и n сортов противоионов с зарядами z_i . Тогда в любой его точке выполняется условие электронейтральности в виде:

$$\sum_{i=1}^n z_i \bar{c}_i = \sum_{j=1}^r z_j \bar{c}_j$$

где \bar{c}_i и \bar{c}_j — концентрации противоионов и фиксированных ионов в ионите. Иначе говоря, как в любой точке объема ионита, так и в ионите в целом общий заряд всех противоионов равен общему заряду фиксированных групп, а общее число эквивалентов противоионов равно общему числу эквивалентов фиксированных групп. Вследствие этого переход из ионита в раствор части противоионов одного сорта обязательно сопровождается переходом в ионит эквивалентного ему числа противоионов другого сорта — необходимость электронейтральности ионного обмена обуславливает эквивалентность обмена.

Это приближенное, но обычно весьма точно выполняющееся условие рассматривается как главный признак ионообменного характера процесса, как главный признак ионита. Нарушение его в условиях, где оно должно выполняться, свидетельствует либо о наличии неионообменного процесса, либо о том, что значения зарядов, приписываемые противоионам, неверны и изменились в процессе обмена в результате гидролиза, редокс-процессов и т. д.

Однако следует помнить, что мы пренебрегли коионами в ионите, чего нельзя делать при обмене в более концентрированных растворах. Точная формулировка условия электронейтральности дается формулой:

мулировка условия электронейтральности дается формулой:

$$\sum_{i=1}^n z_i \bar{c}_i = \sum_{j=1}^r z_j \bar{c}_j + \sum_{k=1}^m z_k \bar{c}_k$$

где z_k и \bar{c}_k — заряд и концентрация коионов в ионите. Иначе говоря, общее количество эквивалентов противоионов в ионите равно общему числу эквивалентов фиксированных групп плюс общее число эквивалентов коионов. Противоионы находятся в фазе ионита в некотором избытке по сравнению с фиксированными ионами. Поэтому условие эквивалентности обмена противоионов в его обычной формулировке неверно для более концентрированных растворов.

Таким образом, в общем случае для ионита характерна сверхэквивалентная сорбция противоионов, сопровождающаяся сорбцией коионов. Можно предположить, что фаза ионита образована из резинатов $A_{z_R}R_{z_A}$ и $B_{z_R}R_{z_B}$ и электролитов $A_{z_X}X_{z_A}$ и $B_{z_X}X_{z_B}$. Поэтому часто говорят о «необменном» поглощении фазой ионита электролитов из внешнего раствора и называют наблюдаемое явление «необменной сорбцией» электролитов ионитом.

Реальная ситуация в фазе ионита, конечно, иная. В ионите содержатся как ионы A, B, X и R, так и недиссоциированные резинаты $A_{z_R}R_{z_A}$, $B_{z_R}R_{z_B}$ и недиссоциированные молекулы электролитов $A_{z_X}X_{z_A}$ и $B_{z_X}X_{z_B}$. На самом деле никакой особой «необменной» сорбции электролитов нет и в системе происходит единое комплексное явление — ионный обмен.

При ионном обмене с разбавленным внешним раствором избыток противоионов столь мал, что его трудно измерить из-за ошибки эксперимента. Поэтому о сверхэквивалентном обмене проще судить по количеству сорбированных коионов. Опыт показывает, что в равновесии с разбавленным раствором в ионите коионов намного меньше, чем во внешнем растворе. Сравнивая сорбцию коиона с действительно обменной сорбцией ионитом неэлектролитов, установили, что в последнем случае различие концентраций в обеих фазах значительно меньше. Сверхэквивалентная сорбция

коиона и необменная сорбция неэлектролита происходят по разным законам. Создается впечатление, что фаза ионита с трудом допускает в себя коионы, стремится исключить их из своего объема.

Аналогичная картина наблюдается в термодинамически близких к ионитам системах — осмотических ячейках с полупроницаемыми мембранами, исследовавшимися английским ученым Доннаном. Поэтому наблюдаемый эффект часто называют доннановским поглощением электролитов или даже доннановским исключением (отталкиванием) коионов. Все эти традиционные названия в общем односторонни и неточны. По нашему мнению, целесообразно применять термин «сверхэквивалентный ионный обмен».

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ И СПЕЦИФИЧНОСТЬ ИОНИТОВ

Чтобы наиболее эффективно выделить путем сорбции из раствора какое-либо вещество, нужно сорбент в состоянии равновесия существенно обогатить этим веществом по сравнению с раствором. Мерой обеднения или обогащения сорбента служит коэффициент распределения K_d (частное от деления концентрации вещества в сорбенте на концентрацию в растворе):

$$K_{dB} = \frac{\bar{c}_B}{c_B}$$

Очевидно, что при $K_d < 1$ сорбент обеднен, а при $K_d > 1$ — обогащен веществом по сравнению с раствором.

Однако обычно желательно отделить нужный ион от других ионов раствора, для чего необходимо обогатить ионит этим ионом и обеднить другими присутствующими ионами. Другими словами, нам нужно, чтобы ионит проявлял селективность (избирательность) по отношению к выбранному иону по сравнению с другими ионами системы. Самая удобная мера избирательности — коэффициент избирательности, равный отношению коэффициентов распределения конкурирующих ионов А и В:

$$\mathcal{D}_{A,B} = \frac{K_{dB}}{K_{dA}} = \frac{\bar{c}_B c_A}{\bar{c}_A c_B}$$

При $\mathcal{D}_{A,B} > 1$ ионит избирателен к иону В по сравнению с ионом А, а при $\mathcal{D}_{A,B} < 1$ избирательно сорбируется ион А. При $\mathcal{D}_{A,B} = 1$ ионит не избирателен ни к одному из ионов и их разделить нельзя.

Некоторые иониты проявляют высокую избирательность по отношению к какому-нибудь одному иону или к группе близких по свойствам ионов по сравнению с многими другими. В этом случае говорят о специфичности ионита. Чаще всего она связана с особенностями чисто химического взаимодействия иона с ионитом.

Специфичность ионита — полезное свойство, позволяющее эффективно выделять из раствора необходимые ионы. Однако в ряде случаев оно приводит к существенным затруднениям. Сорбированный специфическим ионитом ион затем трудно вновь перевести в раствор, десорбировать. Для этого применяют либо также специфически сорбирующий ион — вытеснитель, либо большие количества неспецифически сорбирующихся ионов — десорбентов, что связано с большими объемами растворов и расходом реактивов.

С другой стороны, с помощью различных вариантов хроматографического метода разделяют и ионы с относительно малой разницей в избирательности.

В качестве меры избирательности ионита часто используют также иную величину:

$$\tilde{K}_{A,B} = \frac{K_{dB}^{z_A}}{K_{dA}^{z_B}} = \frac{\bar{c}_B^{z_A} c_A^{z_B}}{\bar{c}_A^{z_B} c_B^{z_A}}$$

Правильное ее название — коэффициент равновесия, однако часто ее также называют коэффициентом избирательности. Легко заметить, что при обмене разнозарядных ионов ($z_A \neq z_B$) величина $\tilde{K}_{A,B}$ не может быть однозначно выражена через $\mathcal{D}_{A,B}$, так же как и $\mathcal{D}_{A,B}$ через $\tilde{K}_{A,B}$. Их численные значения различны, однако изменение всегда идет в одинаковом направлении (симбатно).

В огромном большинстве реальных ионообменных систем коэффициенты избирательности различны для разных положений равновесия и меняются достаточно

резко. Необходимо общее сравнение друг с другом разных систем по селективности, и его проводят, располагая системы в ряд по возрастанию некоторых средних значений коэффициентов. Такими рядами мы будем пользоваться в дальнейшем.

Главной задачей теории ионного обмена является предсказание избирательности ионита на базе некоторой его модели. Однако мы весьма далеки от ее решения. Пока теория ионного обмена ограничивается в основном выявлением и изучением влияющих на избирательность факторов.

ИЗОТЕРМЫ ИОННОГО ОБМЕНА И ИХ ГРАФИКИ

Конкретное распределение ионов между ионитом и внешним раствором зависит от химического состава системы (прежде всего ионного) и от температуры и давления. Чаще всего оно изучается при некоторых постоянных температуре и давлении. Функциональную зависимость состава ионита от состава внешнего раствора для таких условий называют изотермой-изобарой или, кратко, изотермой ионного обмена. Конечно, эти зависимости могут быть выражены аналитически, но прежде всего их представляют графически. Мы остановимся только на одном, наиболее часто употребляемом способе графического представления изотерм обмена. Он основан на применении безразмерных переменных — степеней заполнения ионита

$$\theta_A = \frac{z_A \bar{c}_A}{z_R \bar{c}_R}, \quad \theta_B = \frac{z_B \bar{c}_B}{z_R \bar{c}_R}$$

и ионных долей в растворе

$$N_A = z_A c_A / N_0, \quad N_B = z_B c_B / N_0$$

где \bar{c}_A , \bar{c}_B , \bar{c}_R — концентрации ионов в ионите; c_A и c_B — концентрации в растворе; z_A , z_B и z_R — заряды ионов; N_0 — общая нормальность внешнего раствора, равная $z_A c_A + z_B c_B$.

Поскольку величины θ_A , θ_B , N_A и N_B изменяются в интервале от 0 до 1, а суммы $\theta_A + \theta_B$ и $N_A + N_B$ равны единице, то изотермы обмена (зависимости

$\theta_A = f(N_A)$ и $\theta_B = f(N_B)$) лучше всего изображать в обычном квадрате, сторона которого принимается равной единице (рис. 5).

Диагональ квадрата AC является линией отсутствия селективности, любая точка на ней соответствует значению $\mathcal{D}_{A,B} = 1$. Линии равной селективности (изоселективности) $\mathcal{D}_{A,B} = \text{const}$ для разных значений $\mathcal{D}_{A,B}$ — это отрезки равносторонних гипербол, соединяющие точки A и C и симметричные относительно диагонали BD . Уравнение такой гиперболы следующее:

$$\theta_B = \frac{\mathcal{D}_{A,B} N_B}{1 + (\mathcal{D}_{A,B} - 1) N_B}$$

Любая точка изотермы внутри треугольника ADC (но не на линии AC) соответствует избирательности к иону B ($\mathcal{D}_{A,B} > 1$), точка, находящаяся в треугольнике ABC (но не на линии AC) соответствует избирательности к иону A ($\mathcal{D}_{A,B} < 1$).

Представляют интерес некие идеализированные изотермы обмена, описываемые простым уравнением ионного обмена с одной константой $K_{A,B}$ (гл. V). Такие изотермы иногда встречаются в реальных системах, но их основное значение в том, что они являются некоторым простым эталоном при рассмотрении избирательности в реальных системах. Для обмена равновалентных ионов эти изотермы изображаются вышеупомянутыми линиями изоселективности. Для обмена разнорядных ионов линии изотермы уже не являются изолиниями избирательности, но описываются некоторой кривой высшего порядка, асимметричной относительно диагонали BD .

Реальные изотермы обмена обычно далеки от идеализированных кривых и могут быть отнесены к одной из следующих групп:

А. Обычные изотермы (рис. 6).

1. Изотермы с уменьшением избирательности к селективно сорбируемому иону по мере заполнения им ионита. Это обычный для ионного обмена случай, для которого возможны два объяснения: на неоднородных ионитах ионы сначала сорбируются на более селективных, а затем уже на менее селективных сорбционных группах. Возможно также увеличение сил

отталкивания между ионами по мере заполнения ионита данным ионом.

2. Изотермы с возрастанием селективности к избирательно сорбируемому иону по мере заполнения им ионита. Этот случай достаточно редок. Он наблюдается при сорбции органических противоионов сложного строения, если силы взаимодействия между ними достаточно велики и ионы стремятся занять обменные позиции, близкие друг к другу.

Рассмотренные выше идеализированные изотермы являются промежуточными между этими двумя ситуациями. Среди изотерм этих групп могут наблюдаться изотермы без перегиба (а следовательно, и без обращения избирательности); S-образные изотермы (с точкой перегиба) без обращения избирательности.

3. S-образные изотермы (с точкой перегиба) с обращением избирательности (пересекающие линию отсутствия селективности).

Б. Изотермы с гистерезисом.

Для них характерно несовпадение хода изотерм при прямом и обратном процессах обмена на некотором участке изотерм. Они наблюдаются на некоторых неорганических ионитах. Причиной гистерезиса является фазовый переход (скачкообразная перестройка структуры кристалла), происходящий при достижении определенной степени насыщения ионита (рис. 7).

В. Изотермы с аномалиями.

Имеются сведения о некоторых необычных изотермах обмена, например, об изотермах, имеющих экстремум (при увеличении концентрации иона в фазе ионита уже сорбированный ион частично десорбировался, переходя в раствор), а также об изотермах, имеющих ступеньки, или, по крайней мере, больше одной точки перегиба. Сейчас трудно дать оценку этим результатам и мы ограничимся здесь лишь упоминанием о них.

Для сверхэквивалентного обмена в принципе возможны те же типы изотерм. Однако в этом случае для полной характеристики обмена недостаточно изотерм только одного противоиона: необходимы графики изотерм обоих противоионов и коиона (рис. 8).

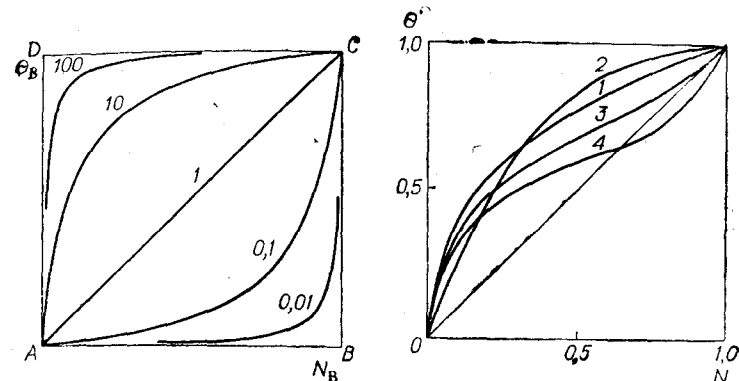


Рис. 5. Линии изоселективности для различных значений $K_{A,B}$ (указаны на кривых).

Рис. 6. Изотермы обмена:

1—с убыванием селективности к селективно сорбируемому иону; 2—с возрастанием селективности; 3—S-образная без обращения селективности (частный случай изотерм 1 и 2); 4—S-образная с обращением селективности.

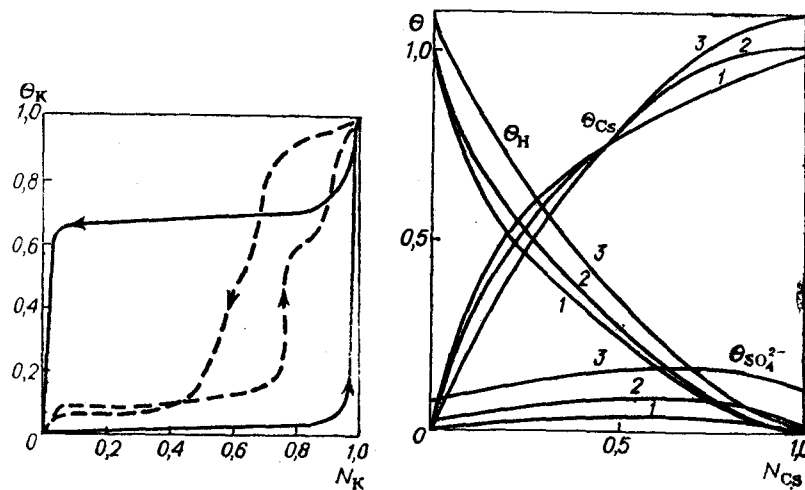


Рис. 7. Изотермы обмена с гистерезисной петлей для цеолита анальцита.

Штриховая — обмен калий — натрий (переход в лейцит); сплошная линия — обмен калий — рубидий.

Рис. 8. Влияние суммарной молярной концентрации на изотермы в условиях сверхэквивалентного ионного обмена (обмен Cs^+ — H^+ в смеси растворов Cs_2SO_4 — H_2SO_4 , ионит КУ-2 с 8% дивинилбензола; по данным Н. П. Соколовой).

Молярность внешнего раствора: 1—0,3 М; 2—1,25 М; 3—3,05 М.

На рис. 8 представлены три вида изотерм, характеризующие распределение противоионов H^+ и Cs^+ и коиона SO_4^{2-} при разных составах ионита. Для характеристики обмена достаточно двух любого вида изотерм из трех ($\theta_{SO_4^{2-}}$ — степень заполнения ионита коионом, $\theta_X = \frac{z_X \bar{c}_X}{z_R \bar{c}_R}$).

Обратите внимание, что изотермы противоионов выходят вверх за пределы квадрата.

СВЯЗЬ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ ИОНИТОВ С ИЗОТЕРМОЙ ОБМЕНА И БУФЕРНОСТЬ ИОНИТОВ

Мы уже рассматривали экспериментальные кривые титрования некоторых ионитов щелочью. Кривые изменения показателя буферности по отношению к иону водорода получаются простым их дифференцированием (рис. 9).

Из сказанного ранее ясно, что трудно количественно описать систему ионит — раствор на базе представлений о степени электролитической диссоциации. Однако есть другой путь — можно рассматривать кривые титрования, применяя к ним термодинамические уравнения изотермы ионного обмена. Это позволяет «запрятать» вопрос о диссоциации в более общий вопрос о селективности ионного обмена, позволяет описывать кривые титрования на базе данных об изотерме и, наоборот, об изотермах судить по кривым титрования. Этим путем легко оценить и буферные свойства систем, связать их со свойствами изотермы обмена.

Запишем уравнение изотермы обмена иона водорода на некоторый ион В в виде общей функции, не конкретизируя ее:

$$\bar{c}_H = f(c_H, c_B)$$

Здесь \bar{c}_H и c_H — равновесные концентрации ионов H^+ в ионите и во внешнем растворе; c_B — концентрация конкурирующего иона В в растворе.

Уравнение кривой титрования легко получается подстановкой этой функции в простое уравнение материального баланса для иона H^+ :

$$M_H = W(\bar{c}_H - \bar{c}_H^0) + V(c_H - c_H^0)$$

где M_H — число молей добавленного в систему или исчезнувшего из нее при реакции иона H^+ ; \bar{c}_H^0 и c_H^0 — начальные концентрации H^+ в обеих фазах; W и V — объемы ионита и внешнего раствора в равновесии.

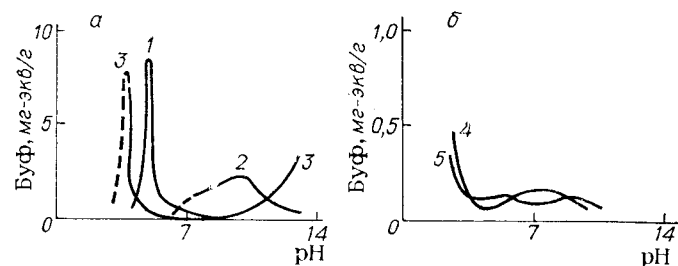


Рис. 9. Зависимость показателя буферности водных суспензий некоторых катионитов по отношению к H^+ -иону от pH суспензий.

Пояснения см. рис. 3.

Дифференцируя получаемое уравнение, находим выражения для показателя буферности:

$$\text{Буф} = \frac{dM}{dc_H} = Wf'(c_H, c_B) + V$$

$$\text{Буф} = -\frac{dM}{dpH} = 2,303 [Wc_H f'(c_H, c_B) + Vc_H]$$

Таким образом, показатель буферности системы тем больше, чем круче изотерма обмена (чем больше производная f'). Нетрудно показать, что система тем более буферна, чем сильнее избирательность системы к иону H^+ и чем больше емкость обмена ионита.

Все сказанное без труда распространяется на обмен с участием любого иона, а не только на обмен с участием H^+ - или OH^- -ионов.

Буферные свойства ионитов нашли важное применение в почвоведении и агрохимии как один из показателей, характеризующих поведение питательных веществ в почве и обеспеченность ими растений. Буферность ионитов используют для регулирования состава равновесного раствора, например ионного состава крови или искусственной детской молочной пищи, при выращивании растений на искусственных ионитных почвах в условиях оптимального питания и т. п.

ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТЬ (КОНЦЕНТРАЦИОННО-ВАЛЕНТНЫЙ ЭФФЕКТ)

Установлено, что если система ионит — раствор содержит противоионы разного по величине заряда, то добавка в нее растворителя (т. е. разбавление внешнего раствора) сдвигает ионообменное равновесие, увеличивая сорбцию ионов с большим зарядом и уменьшая сорбцию ионов с меньшим зарядом (рис. 10). Удаление растворителя из системы приводит к обратному эффекту — увеличению сорбции ионов с меньшим зарядом и уменьшению сорбции ионов с большим зарядом. Следствием этого является более высокая избирательность ионита к ионам с большим зарядом при малых общих концентрациях электролитов во внешнем растворе, по сравнению с избирательностью при больших концентрациях.

Этот эффект — интересная иллюстрация классического принципа Ле Шателье, согласно которому при воздействии на систему какого-либо фактора в ней должны происходить такие изменения, чтобы они противодействовали этому фактору, ослабляли его влияние.

В нашем случае действующий фактор — разбавление, уменьшение общей концентрации ионов в системе. Фактически же это только разбавление внешнего раствора, потому что сшитый ионит почти неразбавим. Возможным изменением в системе является смещение ионообменного равновесия. Оно должно быть таким, чтобы вызывать увеличение общей кон-

центрации ионов в растворе, что происходит только при сорбции ионов большего и десорбции ионов меньшего зарядов.

Наблюдаемый эффект называют концентрационно-валентным эффектом или эффектом электроселективности (электроизбирательности). Он вытекает из термодинамического закона действующих масс при

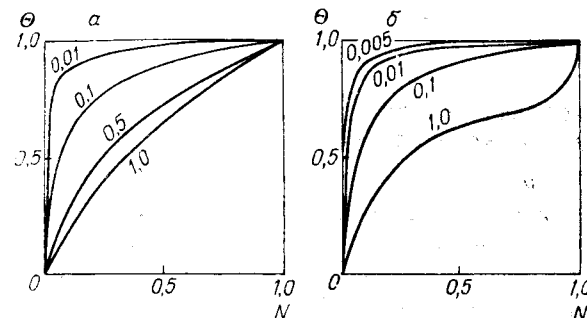


Рис. 10. Влияние суммарной концентрации (значения в г-экв/л на кривых) внешнего раствора на изотерму обмена разнозарядных ионов (ионит дауэкс-50):

а — обмен $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$; б — обмен $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$.

учете постоянства емкости обмена, т. е. «неразбавимости» фазы ионита, но может быть объяснен и на базе электростатических моделей.

Все физически правильные модели должны объяснять явление электроселективности, так как не должны противоречить принципу Ле Шателье.

Заметим, что «разбавление фазы ионита» (т. е. набухание) препятствует проявлению концентрационно-валентного эффекта, который ослабляется на сильно набухающих ионитах.

Итак, причины эффекта электроселективности таковы:

1) конкретная стехиометрия процесса обмена, определяемая различием зарядов обменивающихся ионов;

2) постоянство емкости обмена, «неразбавимость» ионита.

Прочие индивидуальные особенности ионов и ионитов влияют лишь на интенсивность эффекта, частично маскируя его.

Эффект электроселективности четко выражен при обмене в разбавленных растворах. В концентрированных растворах нужен учет факторов неидеальности (коэффициентов активности), которые осложняют картину. Другое осложнение — в значительном поглощении коиона, не учитываемом при обычных рассуждениях.

Концентрационно-валентный эффект практически важен как фактор, влияющий на распределение ионов между фазами. Его следует учитывать при выборе условий разделения ионов методом хроматографии. Он определяет влияние влажности на сорбцию почвой ионов разной валентности, что не всегда принимают во внимание почвоведы.

Глава IV

ОРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И МЕМБРАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ионообменные смолы синтезируются в виде мелких зерен разных размеров и формы. Иониты, полученные полимеризацией, имеют форму почти идеальных шариков. Зерна поликонденсационных смол — неправильные гранулы. Размеры сухих зерен могут быть весьма разными (от десятков микрометров до 1—2 мм), но в конкретном образце они меняются в относительно узких пределах.

Зерна специальных смол, например для хроматографического разделения аминокислот, почти одинакового размера. От размера набухших зерен и однородности зернения зависят скорость фильтрации раствора через слой ионита и гидродинамические условия обтекания зерен, влияющие на качество разделения ионов. Так как, набухая, зерна существенно увеличиваются, их упаковывают в колонку или в плотный слой в набухом виде.

Прочность зерен ионитов достаточно высока для многократного использования в условиях работы в колонке и даже в кипящем слое. Однако их следует предохранять от быстрого изменения объема при резком изменении концентрации внешнего раствора (осмотический

«удар»), от чего часть зерен растрескивается. Есть смолы более и менее устойчивые в этом отношении.

Обычно ионообменные смолы устойчивы в сильно-кислой и сильнощелочной среде, по отношению к окислителям и органическим растворителям. Имеются сорта смол с повышенной устойчивостью к агрессивным средам. Хотя обычные смолы не обладают существенной токсичностью, для пищевой промышленности рекомендуют лишь некоторые виды смол. Еще строже требования к ионитам для фармацевтических целей, они проходят поэтому специальную очистку. Весьма важна термическая и радиационная устойчивость смол, поскольку работа при высокой температуре и интенсивном облучении снижает емкость обмена смол (потеря функциональных групп) и ухудшает их физические свойства. Более высокая радиационная устойчивость характерна для смол с группами фосфорной кислоты.

Важнейшая характеристика ионообменных смол — емкость обмена. Для сульфокатионитов она равна обычно 4—5 мг-экв/г, у средне- и слабоосновных (в том числе фосфорнокислых и карбоксильных) ионитов полная емкость весьма различна — от 2 до 11 мг-экв/г в щелочной среде. У сильноосновных анионитов емкость меняется от 2 до 5 мг-экв/г смолы.

Степень сшивки полимеризационных ионитов различна. Стандартные значения — 1, 2, 4, 8, 10, 12, 16% дивинилбензола, реже выпускаются иониты с 0,5 и 24% дивинилбензола.

Кинетические свойства смол обычно хорошие. В проточном или хорошо перемешиваемом растворе ионообменное равновесие для обычных неорганических ионов достигается максимум за 1—2 мин.

Смолы могут различаться природой матрицы — углеводородной сетки ионита. Наиболее универсальны смолы на основе сополимеров стирола и дивинилбензола. Выпускаются смолы на базе производных нафталина, резорцина, бутадиенового каучука, производных стирола и бутадиена, стирола, дивинилбензола и малеинового ангидрида, фенола и формальдегида, поливинилового спирта, полиэтилена, поливинилхлорида, метакриловой кислоты и акриламида, метакриловой кислоты и резорцина и т. д.

Свойства матрицы существенно сказываются на свойствах ионита, в том числе и на его избирательности к различным ионам, что особо заметно у слабо-кислотных и слабоосновных ионитов.

Для ряда электрохимических процессов (производство NaOH и Cl_2), электродиализа, обессоливания минерализованных вод, в том числе морской воды, производства аккумуляторов и т. п., нужны ионообменные мембраны (тонкие пластины) из ионитов. Гетерогенные мембраны состоят из ионитного порошка, смешанного со связующим (полиэтиленом, каучуком, поливинилхлоридом и т. п.), гомогенные состоят только из ионообменной смолы. Последние часто армируют химически инертной сеткой из ткани или стекловолна.

Обменная емкость мембран ниже, чем у аналогичных смол (из-за связующего у гетерогенных и необходимости упрочнения гомогенных мембран). Мембраны должны слабо набухать в воде, поскольку в электрохимических установках необходимо сохранение размеров мембран.

В гетерогенных мембранах много мелких пор, в меньшем количестве они есть и в гомогенных, что увеличивает их проницаемость для катионов.

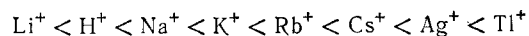
ИОННЫЙ ОБМЕН НА СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТАХ

Сульфокислотные смолы с матрицей из полистирола и сшивкой из дивинилбензола были первыми дешевыми высококачественными ионообменными смолами, свойства которых можно регулировать при синтезе. На них проведены важнейшие практические работы. Они также наиболее изучены теорией; на них были выявлены важнейшие закономерности обмена и роль влияющих факторов — степени сшивки, емкости обмена, набухания и т. п. Оказалось, что эти смолы особо интересны для теории. Сульфогруппы в целом малоспецифичны по отношению к большинству катионов. Здесь основную роль играют чисто ионообменные, неспецифические эффекты, маскирующиеся у многих других смол некоторым химическим взаимодействием с ионитом. В этих смолах органическая матрица относительно проста и химически инертна.

То же верно и для сшивки, мономерные звенья которой близки по свойствам к звеньям матрицы, что позволяет пренебречь изменением химических свойств ионита при введении в него сшивки.

Итак, мы имеем дело с простейшими органическими полимероидами — ионитами, на которых лучше выявляются особенности, отличающие их от несшитых полимеров и от обычных концентрированных растворов. Мы еще обратимся к вопросам теории обмена на этих ионитах. Здесь же дадим качественную характеристику их селективности в виде рядов.

Для обмена однозарядных ионов установлен следующий ряд селективности:



Каждый последующий член ряда сорбируется более селективно, чем предыдущий. Рассматривая в ряду лишь ионы щелочных металлов, можно установить, что селективность растет:

при увеличении радиуса негидратированного иона (наименьшего у лития и наибольшего у цезия);

при уменьшении радиуса гидратированного иона (наибольшего у лития и наименьшего у цезия);

при уменьшении энергии гидратации ионов (наибольшей у лития и наименьшей у цезия);

при уменьшении степени гидратации соответствующей моноформы ионита (наибольшей у лития и наименьшей у цезия).

Селективность растет при увеличении степени сшивки, уменьшающей набухание.

Наиболее вероятным объяснением этого ряда является изменение гидратации ионов при их переходе из фазы разбавленного внешнего раствора в концентрированный ионитный раствор. Каких-либо специфических эффектов здесь нет, коэффициенты селективности невелики.

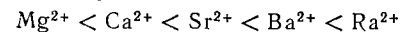
Перенос из раствора в ионит более селективно сорбируемого иона (например, цезия) сопровождается меньшей затратой энергии на его частичную дегидратацию и наибольшим выделением энергии при электростатическом взаимодействии с функциональной группой. Перенос из ионита в раствор менее селективно сорбируемого и сильнее гидратированного

иона сопровождается меньшими затратами энергии на преодоление электростатического взаимодействия и выделением ее при дополнительной гидратации иона в растворе.

Увеличение степени сшивки приводит к большей дегидратации в ионите сильнее гидратированного иона с затратой энергии на дегидратацию, способствует переходу этого иона в раствор.

Среди однозарядных ионов особое место занимают ионы Ti^+ и Ag^+ , у которых электронная оболочка сложнее и легче деформируется. Селективность сульфокатионитов по отношению к ним значительно выше, чем ко многим другим ионам. По-видимому, это связано с поляризуемостью указанных ионов и образованием ионных пар с сульфогруппой ионита (см. стр. 138).

Ионный обмен двухзарядных ионов характеризуется следующим рядом:



аналогичным рядом щелочных ионов и, по-видимому, объясняется так же.

Рассмотрим взаимное расположение в рядах селективности ионов разных зарядов. В литературе приводятся несколько различающиеся ряды, например такие:

- 1) $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{UO}_2^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Be}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Ag}^+ < \text{Pb}^{2+} < \text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ti}^+$
- 2) $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ce}^{3+}$

Неоднократно говорилось о большей селективности ионитов к ионам более высокого заряда по чисто электростатическим причинам. В этих рядах повышенная избирательность к ионам большего заряда выявляется лишь как некоторая тенденция. Подобные ряды получают при изучении равновесий в наиболее удобных условиях — в 0,01—0,1 н. внешнем растворе. Немногочисленные измерения в более концентрированных растворах не обнаруживают принципиальных

различий в селективности между ионами разных рядов. Концентрация внешнего раствора сказывается на положении ионов в этих рядах из-за концентрационно-валентного эффекта.

Напомним, что многозарядный ион — не точечный объект, как принимают в простейших электростатических расчетах. Роль величины его заряда ослабляется другими факторами, в первую очередь сильной гидратацией. Однако нельзя отрицать и роли электростатических эффектов, особенно в сшитых ионитах. Некоторые факты говорят о заметной координирующей роли двухзарядных ионов — их взаимодействии с сульфогруппами разных цепей матрицы, которое дополнительно стягивает эти цепи.

Рассмотрим особенности обмена на других сульфокислотных ионитах.

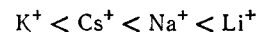
Поликонденсационные катиониты отличаются от полимеризационных как природой матрицы, так и неравномерностью его структуры. В первую очередь, это — фенолоформальдегидный ионит КУ-1, нафталинформальдегидный катионит КУ-5 и аценафтенформальдегидный катионит КУ-6. Катиониты КУ-1 и КУ-6 бифункциональны — содержат кроме сульфогруппы также фенольные (КУ-1) и карбоксильные (КУ-6) группы. Отмечено, что на этих катионитах двухвалентные ионы сорбируются слабее, чем на полимеризационных. Считают, что здесь возможности проявления координирующей способности иона минимальны из-за неравномерности структуры.

С другой стороны, при обмене одновалентных ионов в щелочной среде на сульфифенольном ионите значительно увеличивается избирательность к ионам K^+ , Rb^+ и Cs^+ , что обусловлено специфическим взаимодействием этих ионов с ионизированной фенольной группой.

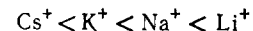
ОБМЕН НА КАРБОКСИЛЬНЫХ И ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТАХ

Из-за многообразия карбоксильных ионитов и недостаточности термодинамических данных рассмотрение их свойств — трудная задача. Селективность таких ионитов чувствительна к свойствам матриц.

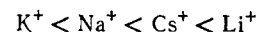
У катионитов с матрицей из полистирола, в которых карбоксильная группа присоединена непосредственно к бензольному ядру, для однозарядных ионов характерен следующий ряд:



Если же карбоксильные группы присоединены к бензольному ядру через метиленовую группу, то наблюдается ряд

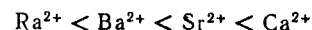


а для ионитов с неароматической матрицей — ряд:



Мы видим, что в целом для щелочных ионов на карбоксильных ионитах характерна тенденция к обращению ряда селективности по сравнению с рядом для сульфокатионитов.

Такая же тенденция наблюдается у двухзарядных ионов:



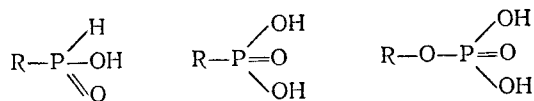
Карбоксильные иониты проявляют тенденцию к большей селективности по отношению к ионам с малым радиусом негидратированного иона и, соответственно, с большим радиусом гидратированного иона и большей энергией гидратации. В связи с этим существенно, что степень набухания солевых форм карбоксильного ионита минимальна для Li^+ -формы и максимальна для Cs^+ - или K^+ -форм. Обычное объяснение этих явлений такое: карбоксильные группы малы по сравнению с сульфогруппами, их силовое поле интенсивнее, что ведет к сильной дегидратации ионов в ионите, к более интенсивному электростатическому взаимодействию с дегидратированными ионами меньшего размера, компенсирующему затраты энергии на их дегидратацию.

В отличие от сульфокатионитов, карбоксильные иониты проявляют особо высокое сродство к иону водорода. Поэтому они не обладают обменной способностью в достаточно кислых средах. Естественно, что их набухание существенно увеличивается по мере диссоциации ионита.

В отличие от сульфосмол, у карбоксильных ионитов наблюдается более четкое повышение избирательности при переходе от однозарядных к двухзарядным ионам. Причина этого — в более сильном электростатическом взаимодействии этих ионов с карбоксильной группой и в заметной способности к комплексообразованию с последними. Возможна и большая роль координирующей способности этих ионов.

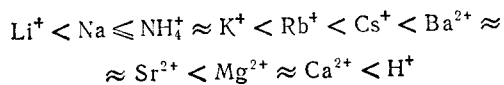
При сорбции ряда многозарядных ионов существенен их гидролиз; при этом возможно образование многоядерных комплексных соединений типа $\text{Fe}[(\text{OH})_2\text{Fe}]_n^{(3+n)+}$, $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(4+n)+}$, $\text{UO}_2[(\text{OH})_2\text{UO}_2]_n^{(2+n)+}$. Это может привести к сорбции противоиона, превышающей емкость ионита, рассчитанную на негидролизованые ионы.

Вследствие многообразия ионитов с фосфорсодержащими группировками, слабой их изученности и большей сложности свойств трудно дать их общее описание. Такие иониты могут иметь разные функциональные группы, например:



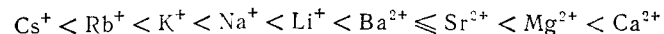
Возможны и другие варианты функциональных групп. Учитывая многообразие возможностей методов фосфорилирования, многообразие матриц ионита также велико. Весьма существенна бифункциональность многих подобных ионитов (две группы OH).

Для фосфорнокислых ионитов характерно существенное сродство к иону водорода, однако заметно меньшее, чем для карбоксильных групп. Для бифункциональных ионитов следует рассматривать две области с разными обменными свойствами ионитов. В слабокислых и нейтральных растворах, где диссоциирована только одна из групп OH, наблюдается ряд:

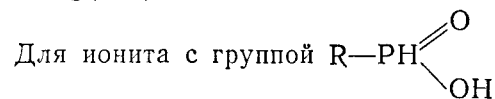


Он отличается от ряда для сульфокислот особым положением иона H^+ и более четким различием селективности двухзарядных и однозарядных ионов.

В условиях щелочной среды, где диссоциированы две группы OH, ряд существенно иной:

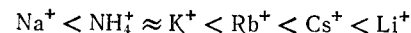


Здесь ряд избирательности полностью «обращен» и сходен с рядом для карбоксильных смол. Несколько необычно положение иона магния, по-видимому, связанное с тенденцией к гидролизу — образованию иона $\text{Mg}(\text{OH})^+$.



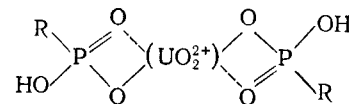
отмечается

особое положение иона лития:



Важно отметить определенную относительность положений ионов в этих рядах, меняющихся в зависимости от степени сшивки, природы матрицы и кислотности среды.

Для фосфорнокислых ионитов характерно образование комплексных соединений с многозарядными ионами. Некоторые из них специфичны к иону уранила вследствие образования внутриионитных комплексов вида:



Здесь штриховой линией обозначена координационная связь.

Фосфорнокислые иониты высоко избирательны к ионам тория, хрома, меди, цинка, кадмия, никеля и т. п. также из-за образования комплексов.

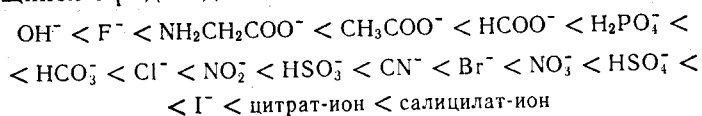
Напомним о важных технологических особенностях фосфорнокислотных ионитов — более высокой термостойкости и радиационной устойчивости по сравнению с другими органическими ионитами.

ОБМЕН НА АНИОНИТАХ

Анионный обмен лучше всего изучен на сильноосновных анионитах с матрицей из полистирола и сшивкой из дивинилбензола с группой $R = [N(CH_3)_3]^+OH^-$ — сильным органическим основанием. Как и сульфополистирольные катиониты, эти часто применяемые на практике иониты — простейший и наименее специфический объект. Хотя им посвящено немало теоретических исследований, однако понимание механизма обмена еще не вполне достигнуто.

Для более простого случая обмена однозарядных галоген-анионов установлен ряд селективности: $F' < Cl' < Br' < I'$, аналогичный ряду для щелочных металлов на катионите. Однако, для высших членов ряда наблюдаются большие коэффициенты селективности. По-видимому, это связано с изменением гидратации анионов при их взаимодействии с функциональной группой в ионите. Так же, как и для катионного обмена, увеличение степени сшивки, уменьшающее набухание, повышает селективность обмена.

В литературе приводятся ряды селективности для разных анионов. Вот один из таких рядов, согласующийся с рядом для галоген-ионов:



Обращает на себя внимание низкая селективность сильноосновных анионитов к OH^- -иону, означающая, что их OH^- -формы — сильные основания.

Сходный ряд селективности (отличающийся в деталях) установлен и для смол с функциональной группой $R = [N(CH_3)_2C_2H_5]^+OH^-$.

Данные о сорбции анионов на слабоосновных анионитах едва ли поддаются обобщению. Аниониты нашли широкое применение в пищевой, свеклосахар-

ной, фармацевтической промышленности и в металлургии редких металлов. Многие металлы сорбируются анионитами в виде образуемых ими в растворах анионных комплексов. Это используется в металлургии цветных и редких металлов (цианидные комплексы золота и серебра, комплексы платины и т. п.).

Роль комплексообразования важна и при сорбции примесей Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} анионитами из хлоридных растворов. При повышении концентрации хлоридов в растворе образуются хлоридные комплексы, неустойчивые в разбавленных растворах, и сорбция этих металлов сильно увеличивается.

Некоторые аниониты содержат функциональные группы, способные к непосредственному комплексообразованию с катионами ряда металлов. Таков механизм селективной сорбции ионов меди и других переходных металлов из щелочных (аммиачных) растворов анионитом ЭДЭ-10П, используемым для удаления меди из сточных вод.

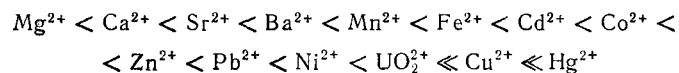
СЕЛЕКТИВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ИОНЫ

Идея синтеза ионитов, селективных к определенным ионам или группам ионов, возникла давно. С этой целью пытались вводить в ионит в процессе синтеза вещества, способные к комплексообразованию, присоединять к матрице полимера в качестве функциональных групп специфические реактивы на определенные ионы: диметилглиоксим, дипикриламид, меркаптаны, *N*-метилглюкамид и т. п. Однако часто их селективные свойства значительно ухудшаются при введении в матрицу.

Другое направление синтеза комплексообразующих ионитов — включение в матрицу комплексонов, способных к образованию циклических внутрикомплексных соединений (хелатов) и прежде всего иминодиуксусной кислоты и ее производных. Таковы иониты с присоединенными группами оксихинолина, иминодиуксусной, этилендиаминтетрауксусной, этилендиаминдипропионовой, бензилиминодиуксусной, саркозиновой и аминоэтилфосфоновой кислот.

Важное свойство этих ионитов — возможность управления их селективностью путем изменения внешних условий, в частности pH, поскольку, как правило, селективные функциональные группы обладают свойствами кислот или оснований.

Пока производят немногие из этих смол, главным образом с группой иминодиуксусной кислоты. Для ионита дауэкс А-1 с такой функциональной группой получен следующий ряд избирательности:



Многие комплексообразующие смолы имеют плохие кинетические свойства из-за малой диссоциации групп, а следовательно, и плохого набухания.

Напомним, что чем селективнее сорбируется ион, тем труднее извлечь его из ионита, тем большее время и затраты реактивов необходимы на десорбцию. В связи с этим важны работы по модификации комплексообразующих ионитов — синтезу ионитов с развитой поверхностью (пористых), ионитов, содержащих кроме специфических функциональных групп полярные группы, либо неспецифические, но легко гидратируемые функциональные группы (например, сульфогруппы). Заметим, что на комплексообразующих ионитах значительно существеннее явление сверхэквивалентного обмена вследствие слабой диссоциации комплексов.

В последние годы в медицине успешно применяются новые методы лечения — гемосорбция и гемодиализ. Их задача — очистить кровь больного от попавших в организм ядов (экзогенные отравления) или ядовитых продуктов жизнедеятельности (эндогенные отравления).

Гемосорбция — прямой ионный обмен и сорбция ядов из крови при ее пропускании через слой зерен ионита. Здесь целесообразно применение высокоспецифических к данному иону комплексообразующих ионитов, в частности ионитов, селективных к ртути, мышьяку и т. п., поскольку ионы этих металлов образуют достаточно прочные комплексы с аминокислотами и белками крови. Гемосорбция позволяет спа-

сать больных, получивших летальные дозы ядов, в том числе и наркотиков (обычно, ионов алкалоидов).

Гемодиализ — технически более сложный и более медленный метод очистки крови, преследующий те же цели. Кровь пропускается через гемодиализатор (искусственную почку). Это камера, погруженная в проточный раствор; ее стенками служат мембраны, проницаемые для низкомолекулярных ионов и молекул, но непроницаемые для высокомолекулярных компонентов и клеток крови. При изготовлении этих мембран должны учитываться их ионообменные свойства, которые могут быть как полезными, так и вредными для эффективного гемодиализа.

ЛИГАНД-ОБМЕН

При сорбции ионов комплексообразующими ионитами функциональные группы часто далеко не полностью насыщают координационные связи иона-комплексообразователя. Оставшиеся координационные связи насыщаются за счет дополнительного связывания лигандов (молекул или ионов) из внешнего раствора.

Если в растворе присутствуют разные лиганды, то они конкурируют друг с другом за место в координационной сфере сорбированного ионитом иона-комплексообразователя, обмениваются друг с другом (лиганд-обмен). В качестве катионов-комплексообразователей обычно применяются Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} и др. Например, сорбированные ионитом ионы меди в аммиачной среде могут обменивать молекулы аммиака на пиридин, тиомочевину, 1,3-диаминопропанол и т. д. Если лиганд — ион, то при лиганд-обмене катионит работает как анионит (и наоборот). В случае нейтральных лигандов ионит работает как молекулярный сорбент при полном его насыщении в процессе конкурентной сорбции молекул.

Законы лиганд-обмена сходны с ионным обменом. Так, при обмене лигандов, занимающих разное число мест в координационной сфере, наблюдается концентриционно-валентный эффект — увеличение сорбции полидентатного лиганда при разбавлении внешнего раствора.

Лиганд-обмен возможен не только на комплексообразующих, но и на обычных ионитах (в том числе и на сульфокатионитах), насыщенных комплексными ионами. Однако здесь гораздо существеннее роль ионного состава внешнего раствора, изменение которого приводит к десорбции этих ионов. При их специфической сорбции ионитом-комплексообразователем это явление менее существенно. Поэтому лиганд-обмену на комплексообразующих смолах не препятствует значительная концентрация солей во внешнем растворе.

Основанная на лиганд-обмене лиганд-хроматография — тонкий метод, пригодный для весьма сложных разделений, например для разделения аминов, аминокислот, пептидов, производных нуклеиновых кислот, предельных и непредельных углеводородов, карбоновых кислот, эфиров непредельных кислот, амфетаминов и β -дикетонов.

ОБМЕН ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Строение органических ионов как природного происхождения, так и синтезированных очень разнообразно. Как правило, они физиологически активны и играют большую роль в биохимических процессах.

Многие ферменты, гормоны, витамины, антибиотики, аминокислоты, лекарственные вещества, красители представляют собой органические ионы. Методы очистки этих веществ с помощью ионообменных процессов приобрели большое значение. Лекарственные препараты, сорбированные на ионитах или полиэлектролитах, могут быть введены в организм в значительно больших дозах при меньших вредных побочных воздействиях. В сорбированном виде они слабее разрушаются ферментами и медленнее выводятся из организма. Постепенно десорбируясь, они оказывают на организм непрерывное и длительное (продолжительное) действие.

Органические ионы имеют весьма разные размеры, форму и молекулярные массы (от нескольких десятков до сотен тысяч). Для них характерно присутствие одной или нескольких способных к диссоциации функциональных групп и наличие неионизированного

неполярного, часто весьма большого гидрофобного остова. Поэтому при обмене органических ионов особенно важны неэлектростатические сорбционные силы, которые наряду с кулоновскими силами и гидратационными эффектами существенно влияют на избирательность обмена. Такое «дополнительное» взаимодействие может быть обусловлено и слабыми дисперсионными вандерваальсовыми силами между неполярным остовом иона и цепями матрицы ионита. Вклад этого слабого взаимодействия может быть весьма значительным из-за большой «поверхности» неполярного остова. Кроме того, в результате «разностного» характера ионного обмена (гл. V) даже слабые эффекты могут быть весьма существенны.

Возможно и более сильное взаимодействие участков молекул, содержащих полярные или легко поляризуемые группы, ароматические кольца и т. п. Иногда возникает и водородная связь некоторых групп органического иона и матрицы ионита. Наконец, для органических ионов важны и гидратационные эффекты, так как сорбция слабогидратированного органического иона дегидратирует ионит.

Существенны также и явления, объединенные под названием «гидрофобное взаимодействие» и связанные с изменением структуры воды в системе ионит-раствор.

Установлено, что растворение неполярных веществ в воде ведет к упрочнению водородных связей в льдоподобных «айсбергах» из молекул воды и к уменьшению числа свободных ее молекул. В системе ионит — раствор это приводит к термодинамически выгодному переходу органического иона в ионит, в котором структура воды сильно нарушена. При этом оказывается выгодным возможно более тесное соприкосновение гидрофобных участков матрицы ионита и органического иона, уменьшающее общую «гидрофобную поверхность» системы ионит — органический ион.

В результате переход органического иона из внешнего раствора в ионит сопровождается существенным увеличением степени разупорядоченности (энтропии) системы за счет устранения влияния неполярных участков иона на структуру воды во внешнем растворе.

В ряде случаев важна разупорядоченность системы, обусловленная существованием многих возможностей взаимодействия органического иона с ионитом вследствие его большого размера и пространственной разделенности активных групп (что увеличивает энтропию системы при его сорбции).

Для некоторых систем наиболее важно чисто энергетическое взаимодействие (энтальпийный эффект) иона с функциональной группой и матрицей ионита. Для некоторых простых систем заме-

чена корреляция свободной энергии обмена с поляризуемостью органического иона, характеризующей его способность к «дополнительному» взаимодействию с матрицей.

В других системах определяющим оказался энтропийный эффект. Имеются сведения об аномально больших энтропийных эффектах сорбции органических ионов; их можно объяснить лишь сочетанием ряда увеличивающих энтропию факторов. Существуют также системы, в которых селективность определяется и энтропийным и энтальпийным эффектами, действующими в одном направлении*.

Сочетание рассмотренных выше разнообразных взаимодействий приводит к часто наблюдающейся высокоселективной сорбции органических ионов при ионном обмене. Коэффициенты селективности достигают 100—1000 и даже еще больших значений.

Очевидно, что для сорбции органических ионов существенна природа и свойства функциональных групп ионита, природа и заряд групп органического иона. Весьма важны природа и строение остова органического иона и матрицы ионита. Наиболее селективны к органическим ионам иониты с «ароматической» матрицей, содержащей бензольные или нафталиновые кольца, менее селективны иониты с матрицей из цепей предельных углеводов. Наименее селективны иониты с гидрофильной матрицей, образованной полисахаридами типа декстрана (сефадексы), у которых почти нет возможностей для прямого некулоновского взаимодействия с ионом. Этим обусловлено их применение для разделения и очистки белков, ферментов и гормонов, прочно сорбируемых ионитами с гидрофобной матрицей.

Для сорбции крупных органических ионов характерно неполное использование обменной емкости ионита. Это обусловлено стерическими препятствиями, вызываемыми уже сорбированными органическими ионами.

С одной стороны, сорбированный крупный ион загромождает соседние функциональные группы, не подпуская к ним другие подобные ионы. Поэтому достижение высоких степеней обмена возможно лишь на ионитах с малой емкостью.

* Выделенный мелким шрифтом текст советуем вновь прочитать после ознакомления с материалом последней главы.

С другой стороны, сорбированные в приповерхностном слое ионита крупные ионы сужают и закупоривают каналы и поры, особенно в наиболее плотных его участках, препятствуя дальнейшему прониканию ионов из раствора в объем ионита (неполное использование объема ионита).

Это явление сильно выражено на сшитых ионитах. Поэтому стараются применять слабосшитые, мелкодисперсные или пористые иониты. Для улучшения хроматографического разделения органических ионов применяют и иониты с функциональными группами лишь только в тонком приповерхностном слое. Ядром гранул в таких ионитах может быть обычный полистирол и даже стеклянные шарики, к которым прививается сульфированный полистирол.

ПУТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ

Многие годы ведется работа по улучшению физических свойств ионитов, повышению их проницаемости для крупных ионов, улучшению кинетических характеристик, механической прочности и осмотической устойчивости. Для этого синтезируются иониты с повышенной однородностью распределения сшивки и пористые иониты. Применяются новые сшивающие агенты, такие, как диизопропилбензол (приводящий к большей равномерности сшивания), длинноцепные сшивки (например, гексаметилендиметакриламид). Сообщалось о синтезе ионитов со сшивкой из дивинилсульфида, обладающих емкостью обмена большей, чем у всех известных ионитов, и при этом высокой осмотической прочностью.

Разрабатываются термо- и радиационноустойчивые и стойкие в агрессивных средах иониты для длительной работы в экстремальных условиях — радиоактивного облучения, высоких температур или высоких концентраций окислителей. Есть сведения о термически устойчивых ионитах на базе полиоксифениленов (гидрохинона и пирокатехина) с емкостью обмена до 8 мг-экв/г.

Наиболее термостойкими (до 100 и даже до 150 °C) и устойчивыми в агрессивных средах являются,

по-видимому, иониты с матрицей типа фторлонов. У этих ионитов атомы водорода в звеньях полимерной цепи частично или даже полностью заменены атомами фтора. Такие иониты еще весьма дороги, поэтому из них изготавливают лишь ионообменные мембраны для топливных электрохимических элементов, их используют при электролитическом получении едкого натра и хлора, а также как катализаторы, работающие в условиях повышенных температур и агрессивных сред. Разрабатывают иониты для работы в относительно малополярных неводных средах, например в смесях бензола и метанола, этанола и хлороформа. С этой целью синтезируют специальные лиофильные, или олеофильные, иониты, хорошо набухающие в подобных растворителях и при этом способные к ионному обмену. Синтезированы даже лиофильные сефадексы, что позволяет использовать эти молекулярные сита в неводных средах.

Продолжаются работы по синтезу комплексообразующих ионитов, специфических к ионам никеля, кобальта, цинка, меди, ртути, мышьяка и т. п. для металлургии цветных и редких металлов.

Расширяется ассортимент ионитов с комплексообразующими группами вплоть до групп типа недавно открытых макроциклических комплексообразователей. Созданы иониты, позволяющие разделять оптические активные изомеры в некоторых рацемических смесях.

Получены волокнистые ионообменные материалы, из которых изготавливаются специальные ткани, бумага и войлок с развитой поверхностью, хорошими кинетическими свойствами (благодаря малой толщине волокон) и фильтрующей способностью. Отметим прежде всего разнообразные целлюлозные иониты. Гидрофильность целлюлозных волокон приводит к слабому взаимодействию многих органических молекул с целлюлозной матрицей. Целлюлозные волокна, состоящие из линейных полимерных молекул, сшитых водородными связями, проницаемы для крупных органических молекул, в том числе и белковых, легко десорбируемых после сорбции этим волокном. Известны целлюлозные катиониты с самыми различными функциональными группами: сульфогруппами (сульфатцеллюлоза), карбоксильными группами (оксицеллю-

лоза, карбоксиметилцеллюлоза), с фосфатными группами, группами малеиновой и фталевой кислот и т. д. Есть и анионообменные целлюлозы: диэтиламиноэтилцеллюлоза, целлюлоза с группами четвертичных аммониевых оснований и т. п.

Синтезированы иониты на базе других волокнообразователей — полиакрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтиленполиамина и т. д. Имеются иониты на основе угольных волокон, полученных высокотемпературной обработкой обычных, неионообменных волокон. Они обладают хорошей термической и радиационной устойчивостью и устойчивостью в агрессивных средах.

Ведутся работы по прививке функциональных групп или тонких поверхностных ионитных слоев к неионитным материалам как химическими методами, так и путем радиационной прививки. Такие «поверхностные» иониты обладают хорошими кинетическими свойствами при сорбции органических ионов. Возможна прививка самых разных радикалов к гранулам и нитям из различных пластмасс (от полистирола до фторлонов) и даже из неорганических материалов (стекла, кремнекислоты и др.).

Среди ионитов из дешевого сырья, кроме целлюлозных, известны иониты на основе нефтяного сырья, битумов, каменного угля, гуминовых кислот, лигнина, фурфурола и т. п. Недостатки многих из них — невоспроизводимость свойств, слабая механическая и осмотическая прочность, что часто искупается их дешевизной.

Для бурно развивающейся мембранной технологии разделения и очистки веществ выпускаются ионообменные мембраны, которые наряду с хорошими кинетическими свойствами и достаточно высокой емкостью обмена обладают высокой механической и осмотической прочностью, слабым набуханием.

Можно указать на некоторые частные, но полезные разработки специальных ионитов. Синтезированы иониты-сцинтилляторы, используемые для измерения очень малых значений радиоактивности и увеличивающие чувствительность сцинтилляционных методов в 100 раз. Появились сообщения о введении в гранулы ионитов магнитных материалов, позволяющих

легко разделять смеси различных ионитов (например, катионитов и анионитов).

Создается впечатление, что возможности синтеза и модификации ионитов неисчерпаемы. В связи с этим наблюдается существенный разрыв между теорией и практикой, теория не поспевает за практикой. С другой стороны, число внедренных в производство ионитов с действительно хорошими свойствами достаточно ограничено и от синтеза ионита до его широкого практического применения — весьма большая дистанция, которую пока прошли относительно немногие иониты. Будущее ионитной технологии существенно зависит от синтеза многообразных относительно дешевых ионитов с улучшенными свойствами.

ЖИДКИЕ ИОНИТЫ

Одним из наиболее совершенных методов разделения вещества является экстракция — избирательное извлечение веществ из смеси при распределении растворенных веществ между двумя несмешивающимися друг с другом растворителями (как правило, между водой и органическим растворителем). Экстрагентами часто являются неполярные органические растворители*. Обычно они слабо извлекают из внешнего раствора ионизированные соединения. Однако извлечение ионов можно резко усилить, растворив вещество с молекулами двоякой — гидрофобно-гидрофильной (дифильной) — природы. Они обладают способной к диссоциации функциональной группой (гидрофильной головкой) и одним или несколькими гидрофобными неполярными хвостами, достаточно длинными для того, чтобы «затащить» полярную группу в неполярный растворитель. Из неполярного растворителя эти вещества в водную фазу практически не переходят. В органической фазе они в некоторой степени сохраняют способность к диссоциации** и могут

* Экстракция полярными растворителями, заметно диссоциирующими как кислоты или основания, имеет много общего с ионным обменом.

** Так, электропроводность толуола 10^{-9} — 10^{-10} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а электропроводность 0,1 М толуольного раствора бромид тетраоктиламмония — $3,5 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ вследствие заметной диссоциации этого вещества.

обмениваться ионами с внешним водным раствором. Диссоциация подобных растворенных веществ в органическом растворителе существенно усиливается при контакте с водой, так как полярная группа собирает вокруг себя молекулы воды, в некотором количестве проникающие в органический растворитель, «затащивая» воду в растворитель.

Такие смешанные экстрагенты называют жидкими ионитами, так как происходящие при экстракции ионы ионов явления весьма сходны с ионным обменом на твердых ионитах.

Среди жидких ионитов также есть катиониты и аниониты. Анионитами, например, являются растворы четвертичных алкиламмониевых оснований и их солей (соли тетраоктиламмония, метилтрилауриламмония и т. д.), длинноцепных аминов (триоктиламина, трилауриламмина). Катиониты — растворы фосфорорганических кислот (ди-2-этилгексилфосфорная кислота), жирных кислот и их солей, алкилсульфокислот (динилнафталинсульфокислота) и т. п.

Как растворители обычно используют бензол, толуол, гептан, нитробензол, а для технических целей — керосин.

Жидкие иониты расширяют пределы экстракционного метода, вовлекая в него ионообменные процессы, а возможности метода ионного обмена увеличиваются благодаря новым ионитам с иными физическими, термодинамическими и кинетическими свойствами.

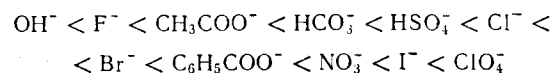
Жидкие иониты особо интересны для теории ионного обмена. В самом деле, здесь отсутствуют такие влияющие на ионный обмен факторы, как сшивка полимерных цепей, да и сами цепи значительно короче. В отличие от твердых, жидкие иониты химически и физически однородны. Появляется возможность свободно изменять в широких пределах емкость обмена, диэлектрическую постоянную и другие свойства, влияющие на селективность ионного обмена.

Жидкие иониты значительно проще исследовать физическими и физико-химическими методами; легко, например, измерить поверхностное натяжение (в том числе и поверхности раздела двух растворителей), электродные потенциалы и активности ионов.

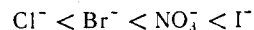
Следует помнить, что возможны и новые эффекты, а эффекты, наблюдающиеся у обычных ионитов, могут проявляться в существенно иной степени.

Рассмотрим некоторые сведения об обмене на жидких ионитах.

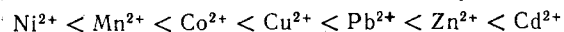
Жидкие аниониты способны к обмену обычных и комплексных анионов. Так, для 0,1 н. раствора тетраоктиламмонийбромид (соль сильного основания) в толуоле установлен ряд:



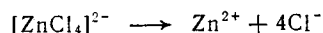
Во многом этот ряд похож на ранее приводившиеся ряды для сильных анионитов. Сходный ряд получен и для обмена ионов галогенов с бензольным раствором метилтрилауриламмонийхлорида (также соль сильного основания):



Как и для анионитов, здесь можно предположить существенное влияние различной гидратации ионов в обеих фазах на селективность обмена. Растворы солей четвертичных аммониевых оснований в керосине характеризуются следующим рядом селективности для комплексов ионов-комплексобразователей:

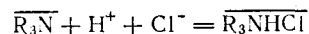


Недостаточно ясно, отражает ли этот ряд только собственно ионообменные явления, либо на него влияет и неполное связывание ионов в комплексы. Известно, например, что хлоридные комплексы металлов легко диссоциируют по реакции типа

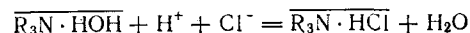


при концентрации Cl^- в растворе $< 0,4$ н. и, следовательно, уже не участвуют в анионном обмене.

Жидкие аниониты способны к экстракции кислот из водных растворов. Этот процесс можно представить и как ионный обмен. Например, сорбцию кислоты триоктиламиноном можно записать как в виде



так и в виде:



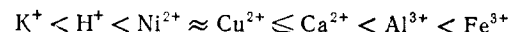
Из разбавленных водных растворов сорбируется только одна молекула кислоты на молекулу амина; при повышении концентрации происходит дополнительная сорбция, более сильная в случае слабодиссоциированных кислот (например, уксусной), чем сильнодиссоциированных.

В растворах триоктиламина в толуоле установлен следующий ряд селективности для сильнодиссоциирующих в воде кислот:



Отмечается корреляция этого ряда со свободной энергией гидратации этих кислот в водной фазе, что связано с необходимостью существенной дегидратации при переходе в ионит. Однако перенос кислоты в органическую фазу сопровождается и некоторым переносом воды. Иногда можно приписать сорбированной молекуле кислоты определенное число гидратации.

Катионообменная экстракция исследована существенно слабее. Для динонилнафталинсульфокислоты в гептане установлен следующий ряд селективности



Этот ряд во многом аналогичен ряду для твердых сульфокатионитов. Жидкие катиониты, как и аниониты, сорбируют кислоты из водной фазы.

Для сильных катионитов типа динонилнафталинсульфокислоты в гептане наблюдается переход в ионит достаточно большого количества воды, значительно уменьшающийся при увеличении концентрации солей в водной фазе.

Установлено, что молекулы динонилнафталинсульфокислоты в фазе жидкого ионита существенно ассоциированы. При ассоциации их гидратированные полярные головки сильно сближены и фактически размещены в микроассоциате (микрокапле) воды внутри органической фазы, а гидрофобные хвосты находятся в самой органической фазе.

Итак, в фазе ионита образуется нечто вроде эмульсии «вода в масле», а молекулы ионита играют роль поверхностно-активного вещества. Действительно, для таких веществ характерна способность

к образованию эмульсий, разрушаемых при увеличении концентрации солей в водном растворе.

Исследование жидких ионитов методами ионного обмена, несомненно, должно привести к важным теоретическим и практическим результатам.

Жидкие иониты широко применяются в металлургии благородных металлов, кобальта, никеля, меди, при очистке сточных вод, переработке продуктов деления урана и плутония и в других радиохимических процессах. Как правило, использование, особенно в крупнотоннажном производстве, даже весьма экзотических экстрагентов, при усовершенствовании технологии их синтеза оказывается экономически выгодным.

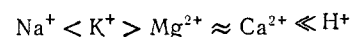
Жидкие иониты применяют в аналитической химии для разделения ионов и в качестве мембран ион-селективных электродов. В перспективе возможно их применение в виде селективных мембран для разделения ионов методом мембранной технологии.

ИОННЫЙ ОБМЕН В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

О важной роли ионного обмена в биологических системах известно давно. Корни растений (живые и убитые) имеют катионообменные свойства. Считается, что на поверхности корневых волосков происходит обмен ионов металлов с выделяемыми корнями ионами водорода, который является начальным актом сложного процесса поглощения ионов металлов растениями. Поразительным доказательством этого является опыт, показывающий, что живой корень растения ведет себя как водородный электрод — его электрический потенциал меняется с изменением рН питательного раствора в полном соответствии с известной формулой Нернста.

Установлено, что в обычных условиях разные ткани растений обладают катионообменными свойствами. Их емкость меняется от 1 до 40 мг-экв/100 г. Катионообменная емкость изолированных оболочек растительных клеток (состоящих в основном из пектоцеллюлозы) — 12—26 мг-экв/100 г.

Другие структурные элементы (органеллы) растительных клеток (изолированные митохондрии, пластиды, хлоропласты и т. п.) также способны к катионному обмену. Установлена амфотерность многих структурных элементов, перезарядка которых и переход к анионному обмену происходит в слабокислой среде ($\text{pH} = 3 \div 4$). Аналогичны ионообменные свойства изолированных структурных элементов животных клеток: ядер, митохондрий, мембран, микросом, сарколеммы и саркоплазматического ретикулума (части волокон мышц). Емкость этих структур меняется от 20 до 60 мг-экв/100 г, ряды селективности сходны с обычным рядом для слабокислотных катионитов:



За катионообменные свойства этих структур ответственны в основном карбоксильные и фосфорнокислые группы, а за анионообменные — аминокислотные группы. Важны и процессы комплексообразования (хелатообразования) с участием карбоксильных, аммоно- и имидазольных групп. Конечно, такие субклеточные структуры физически и химически весьма неоднородны и их ионообменные свойства — валовые, усредненные.

Ионообменные свойства отдельных структур неудивительны, поскольку материалы, из которых они построены, в той или иной степени обладают такими свойствами. Это относится к белкам, некоторым липидам, нуклеиновым кислотам, а возможно, и к некоторым углеводным составляющим.

Иными словами, живые организмы в значительной степени построены из ионитов. Поскольку природа ничего не делает зря, можно предполагать существенную роль ионного обмена в работе биологических систем, в действии многочисленных «биологических машин» живого организма. Эта роль далеко не ясна и часто игнорируется.

В общих чертах наиболее проста роль ионного обмена в работе ферментов — белковых молекул, катализаторов конкретных реакций, без которых не протекает ни один из биохимически важных процессов, не действует ни одна биохимическая машина. За действие фермента отвечает его каталитический центр,

состоящий из некоторой специфической группы и окружающих ее фрагментов цепей. Ферменты являются специфическими катализаторами лишь благодаря особенностям структуры каталитического центра как целого, придающей функциональной группе необычные свойства.

У многих ферментов свойства каталитического центра определяются находящимся в нем катионом (металлоферменты), либо анионом, которые удерживаются как электростатическими силами, так и координационными связями. Эти ионы способны к обмену на ионы других сортов. Замена иона влияет на структуру и свойства каталитического центра, приводит к ослаблению или полной потере каталитических свойств фермента. Подобный результат дает и изменение диссоциации функциональных групп белковых цепей фермента, влияющее на форму молекулы белка в целом. По этой причине ферменты действуют лишь в определенном интервале pH.

Установлено, что ионный обмен важен и для переноса различных ионов через биологические мембраны — не только пассивного, за счет диффузии, но и активного, направленного против градиента (перепада) концентрации. Активный перенос осуществляется белками-переносчиками, обладающими в различных состояниях неодинаковой селективностью к обменивающимся ионам (в случае так называемого «натриевого насоса» — к ионам Na^+ и K^+). Состояние белка-переносчика изменяется с участием универсального носителя химической энергии в клетках — молекул аденозинтрифосфата, за счет переносимой ими энергии. Подобные белки играют важную роль в процессах мышечного сокращения, нервного возбуждения и в ряде других.

Важнейшую роль в живых системах играют образования типа цитохромов и гемов, обеспечивающие организм энергией (путем поглощения света или усвоения кислорода). Их основой является порфириновая группа. Эта двухосновная кислотная функциональная группа является и очень мощным комплексобразователем. Так, основа гема гемоглобина — порфириновое кольцо с ионами H^+ , замещенными на ион

Fe^{2+} или Cu^{2+} (рис. 11). Аналогичное кольцо с ионами Mg^{2+} — основа хлорофилла, цитохромов.

Замена ионов H^+ на ионы железа, магния или меди придает белковым ионитным образованиям, содержащим эти группы, свойства, обеспечивающие ра-

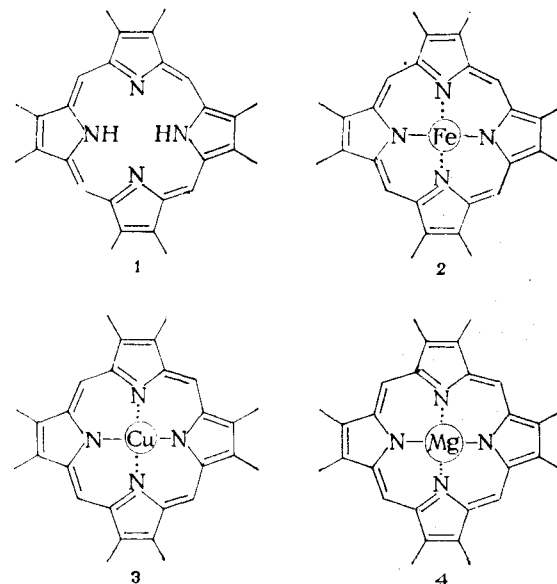


Рис. 11. Строение металл-порфиринового комплекса — функциональной группы цитохромов, миоглобинов, гемоглобинов и хлорофиллов:

1 — порфирин — кислота (свободные связи — места присоединения различных групп заместителей; 2 — железо-порфириновый комплекс (фактор, ответственный за дыхательную активность крови, в зависимости от природы заместителя может иметь разный цвет — красный у позвоночных животных, зеленый у червей-аннаидов); 3 — медь-порфириновый (гемоцианиновый) комплекс крови моллюсков, цвет — голубой; 4 — магний-порфириновый комплекс хлорофилла, цвет — зеленый или желтый (фактор, ответственный за превращение энергии света в химическую энергию аденозинтрифосфата — АТФ).

боту великолепных «биохимических машин» — хлоропластов и красных кровяных телец. Заметим, что реакция насыщенного кислородом гемоглобина с разными лигандами, например с угарным газом CO , — пример лиганд-обмена в биологических системах.

Множество разнообразных биохимических механизмов обеспечивают возбуждение и покой нервных

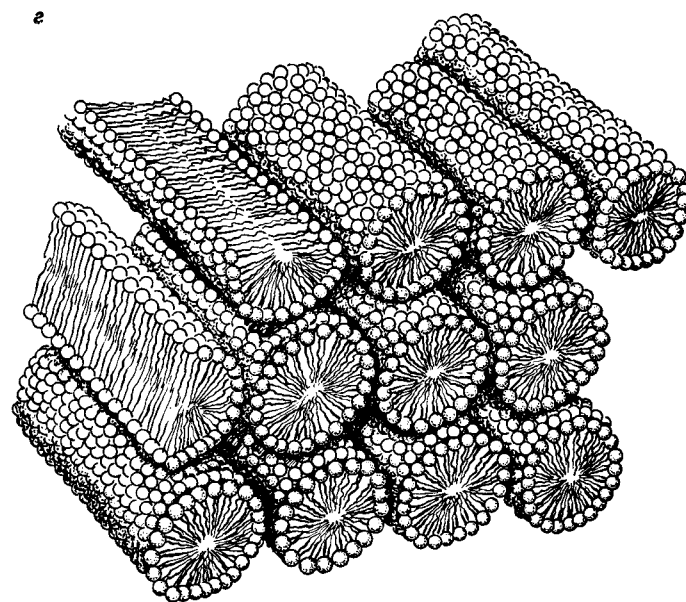
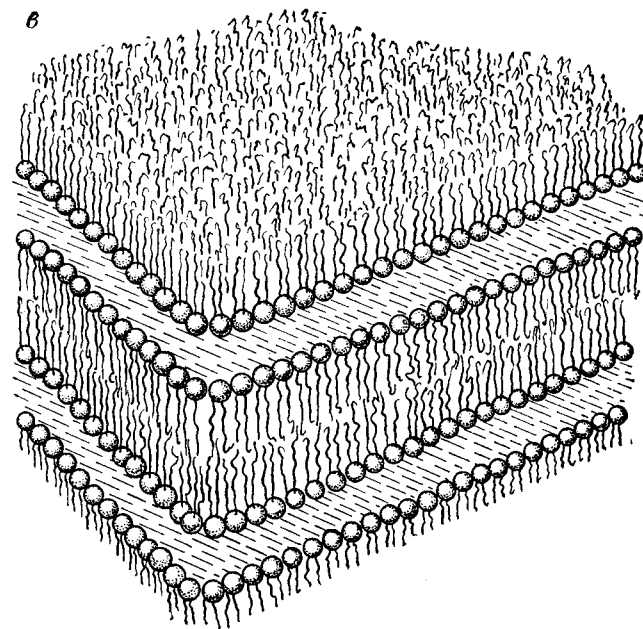
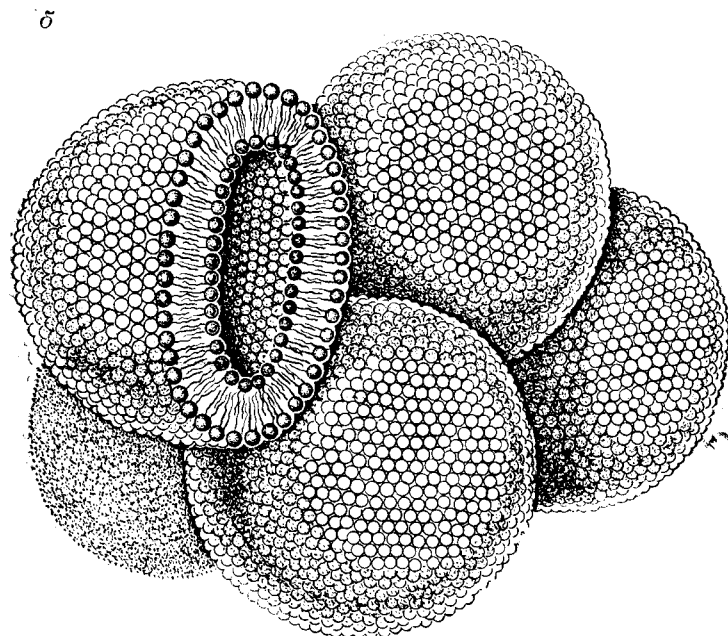
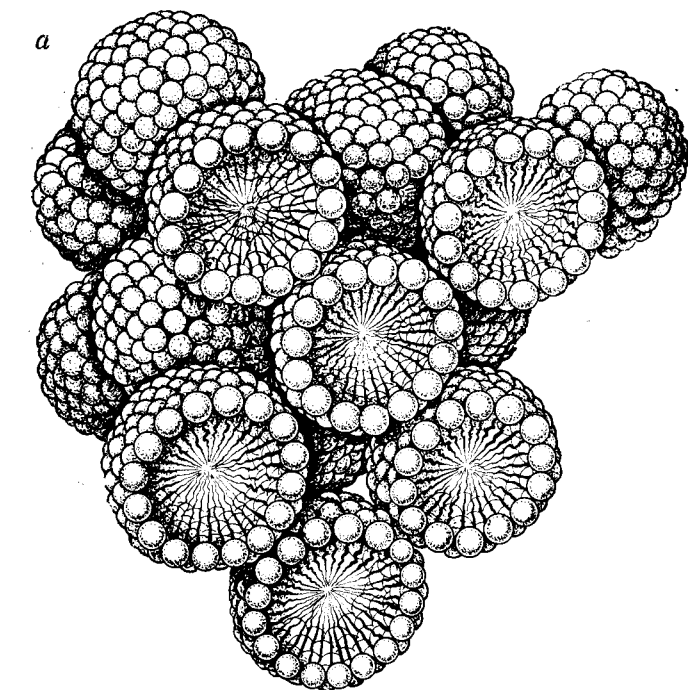


Рис. 12. Простейшие структурные кирпичики жидких кристаллов:
 а — мицелла; б — везикула («пузырек»); в — ламелла; г — стержень.
 Мицелла и стержень образованы одним слоем дифильных молекул, вези-
 кула и ламелла — двумя слоями.

клеток, сокращение мышц, вывод вредных веществ из организма, поглощение питательных веществ и т. п. Химическое действие этих механизмов недостаточно ясно. Многие исследователи отводят значительную роль в этих явлениях ионному обмену. Например, возбуждение нервных клеток объясняют фазовым переходом, происходящим в их мембране при замене в ней одного иона на другой.

Следует помнить, что как и все отдельные химические процессы, ионный обмен — пассивный процесс, роль которого в работе биохимических механизмов, т. е. в активных процессах, едва ли может быть понята при «лобовом» подходе. Тем не менее, можно утверждать, что ионный обмен — важная часть этих сложных биохимических механизмов.

В заключение отметим несомненную связь явлений в жидких ионитах и в различных сложных биологических образованиях, прежде всего в клеточных мембранах. До сих пор изучался обмен лишь в очень простых жидких ионитных системах. Более сложные системы такого рода имеют свойства жидких кристаллов, для которых типично образование сложных изотропных и анизотропных структур с характерным для кристаллов дальним порядком. Бифильные молекулы, из которых состоят жидкие кристаллы, могут образовывать, особенно в присутствии воды, различные структуры: мицеллярные, везикулярные («пузырьковые»), ламеллярные (слоистые) и стержнеобразные (рис. 12). Стержнеобразные и ламеллярные структуры, в частности, образуются молекулами липидов. Организация таких структурных элементов в надструктуру может быть как достаточно простой, близкой к плотнейшей упаковке, так и весьма сложной — с образованием лент, дисков, сложных двумерных и трехмерных сеток.

Еще более сложна структура и надструктура биологических мембран и оболочек (рис. 13), включающих в себя жидкокристаллические, гелевые и кристаллические участки. Наиболее общепризнанная модель мембраны — это жидкокристаллическое липидное «море», в котором плавают белковые «острова». Липидное море — это пленка из двух слоев липидных молекул, обращенных друг к другу гидрофобными

хвостами, а полярными головками наружу. Фактически это одна ламелла (хотя существуют и многослойные мембранные структуры, например миелиновая оболочка аксона нервной клетки, состоящая из

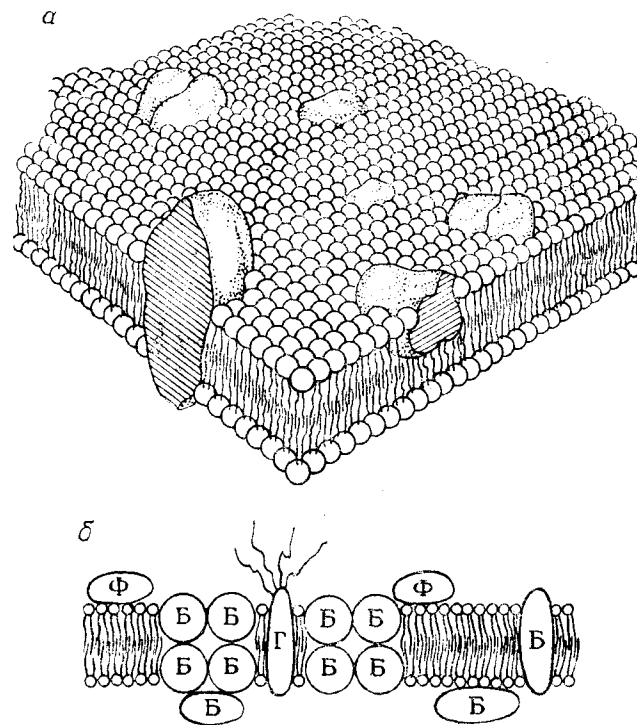


Рис. 13. Модели клеточной мембраны:

а — простейшая модель (шарики с двумя хвостами, направленными внутрь мембраны, — молекулы липидов, образующие «море»; большие комки — белковые «острова»); б — усложненная схема мембраны, показывающая типы липид-белковых взаимодействий (Б — белковые молекулы, Ф — молекулы белков — ферментов, Г — гликопротеидные молекулы с цепями сахаров, направленными в водный раствор).

250 слоев). Плавающие в липидном море белки — это большей частью молекулы ферментов и специфических белков (некоторые из них образуют с липидами протеолипидные комплексы). Белки, имеющие преимущественно гидрофильную «поверхность», «плавают» на поверхности моря. Белки с преимущественно

гидрофобной поверхностью погружены в него, пронизывают мембрану насквозь. Белковые острова могут занимать до 80% поверхности «моря», но обычно размещены более редко. Они, в свою очередь, могут организовывать надструктуры — белковые каналы из нескольких молекул и т. п. Вдоль поверхности молекул белков и образуемых ими каналов осуществляется специфическая проводимость различных молекул и ионов.

Ионный состав биоплазмы и внешней среды, включая простые ионы низкомолекулярных электролитов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} и т. п.) и высокомолекулярные ионы (например, ионы ацетилхолина, тетродотоксина, алкалоидов, кураре и т. п.), существенно сказывается на свойствах мембран, активируя и дезактивируя их проводимость, блокируя ее, меняя конформацию и структурную организацию молекул в мембране. Несомненно, что ионный обмен крайне важен в подобных системах, его роль весьма сложна и многообразна.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТАХ

Многообразие неорганических ионитов практически неисчерпаемо. Иные из них естественного происхождения, но еще больше — искусственного. Среди изученных неорганических ионитов преобладают катиониты; анионитов известно совсем немного: апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaClF}$, меркарбид $[\text{C}_6\text{Hg}_6\text{O}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксид циркония, недавно синтезированный ионит $[\text{ZnCr}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это обусловлено большим размером анионов, упаковка которых определяет структуру кристаллической решетки неорганических кристаллов. Имеется и много амфотерных ионитов, которые в зависимости от кислотности среды, а также от условий синтеза обладают либо катионо-, либо анионообменными свойствами.

У большей части неорганических ионитов трехмерная кристаллическая решетка, однако распространены и слоистые решетки: у некоторых цеолитов (гейландит, стильбит), у слюд, глиняных минералов, урановых слюд (уранофосфатов, ураноарсенатов, ура-

нованадатов), оксида графита, многих ферроцианидов, цирконилфосфата, меркарбида, многих солей поликислот титана, ванадия, ниобия, молибдена, вольфрама и урана, фосфатов циркония и мышьяка.

Иониты с волокнистой структурой — это некоторые цеолиты (натролит, эдингтонит, сколецит, томсонит), глиняный минерал аттапульгит (пальгорскит), кристаллы которого имеют экзотическую форму пустотелых трубочек.*

Имеются и аморфные иониты: аморфные алюмосиликаты (пермутиты), силикагель, стекла. Структура многих гидроксидов в зависимости от условий синтеза может быть как кристаллической, так и аморфной.

Обычные (не пористые) ионные кристаллы способны к обмену ионов, сорбированных на поверхности, либо находящихся в приповерхностном слое кристалла. Однако при развинутой поверхности кристаллического порошка обменная способность таких кристаллов может быть значительной. Вопросам ионообменной сорбции на поверхности ионных кристаллов уделялось много внимания в аналитической химии и радиохимии. Поверхностная ионообменная сорбция весьма важна и в химии коллоидов, так как структура и заряд определяющего устойчивость коллоидного раствора двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц существенно зависит от состава раствора. Это подтверждено прямыми исследованиями коагуляции растворов гидрофобных коллоидов (золей As_2S_3 , Sb_2S_3 , AgI , HgS , MnO_2 и т. п.) смесями электролитов.

Химикам хорошо известно явление изоморфного замещения ионов в кристаллической решетке. Близкие по размерам катионы, образующие с данным анионом сходные кристаллические решетки, могут давать смешанные кристаллы, состав которых может меняться в определенном диапазоне. Изменение состава крупных кристаллов путем обмена их ионов с

* Далеко не все кристаллы, имеющие форму нитей, действительно имеют волокнистую структуру. Форму трубочек имеют искривленные слоистые кристаллы, в соседних элементарных слоях которых размеры ячеек несколько различны, что и приводит к закручиванию кристалла в трубку.

раствором — очень медленный процесс. Однако в ряде случаев при увеличении температуры и давления изоморфное замещение одного иона на другой значительно ускоряется. Это явление часто рассматривают как ионный обмен, считая фиксированной группой образующие основу кристаллической решетки практически неподвижные анионы, а за обменные ионы — катионы.

Такие процессы важны в геологии при образовании и генезисе руд и других полезных ископаемых. Сейчас много внимания уделяют изучению и моделированию геохимических процессов, в том числе и обмену ионов. При этом установлено, что ионный обмен в кристаллах, имеющий характер изоморфных замещений, происходит за относительно короткое время на многих сульфидах металлов (SnS , NiS , CuS , PbS , HgS , CdS , Ag_2S , Fe_2S_3), апатите, нефелине, полевых шпатах и т. п.

В изоморфном замещении, в отличие от обычного ионного обмена, участвуют лишь те катионы, структурные параметры которых соответствуют данной кристаллической решетке. Это — предельный случай характерной для ряда неорганических ионитов способности отделять друг от друга молекулы и ионы разного размера, называемой молекулярно- или, соответственно, ионно-ситовым действием. Оно обусловлено наличием в кристалле ионитов каналов и пор строго определенного размера, в которые проникают лишь те ионы и молекулы, эффективный диаметр которых не превышает эффективного сечения этих каналов. В результате сорбционного или обменно-сорбционного процесса удается «отсеять» друг от друга ионы и молекулы, различающиеся по эффективному диаметру. Это помогает выполнять трудно осуществимое другими способами разделение смесей близких по свойствам веществ, в том числе изомеров.

Мы уже упоминали о ситовом эффекте, рассматривая обмен органических ионов разной величины на органических ионитах. Мы также упоминали о сефадексах — гидрофильных органических неспецифических молекулярных сорбентах и ионитах, способных весьма эффективно отделять друг от друга крупные полимерные молекулы и ионы разной величины (раз-

ных молекулярных масс). Ниже мы расскажем о типичных молекулярных ситах — цеолитах.

Таким образом, химия обладает целым набором молекулярных и ионных сит — от сит, отсеивающих друг от друга очень крупные молекулы, до сит с очень мелкими «ячейками», отсеивающих небольшие молекулы и ионы.

На некоторых кристаллических ионитах наблюдается явление, отсутствующее на полимерных органических ионитах и вначале вызвавшее некоторое удивление ученых. Ранее предполагалось, что ионный обмен оказывает на ионит лишь относительно слабое возмущающее действие и не может сказаться на структуре кристалла. Однако в некоторых системах обмен ионов вызывает фазовый переход — скачкообразную перестройку структуры кристалла ионита, переход к другому типу кристаллической решетки. Это явление было впервые обнаружено у некоторых цеолитов и подтверждено рентгеноструктурными данными. Так, при обмене иона натрия на калий цеолит лейцит переходит в анальцим. Вытеснение калия натрием ведет к обратному переходу. Из-за необратимости фазового перехода форма изотерм для прямого и обратного процессов различна и на изотерме наблюдается гистерезисная петля (см. рис. 7). Ширина и форма петли зависит от условий проведения обмена вследствие кинетической затрудненности, замедленности фазового перехода, различной для кристаллов разного размера. Такие явления наблюдались не только на цеолитах, но и на фосфатах (цирконилофосфате, фосфате церия, фосфате титана) и на других ионитах.

По распространенности в природе, многообразию свойств и применений особо выделяются иониты из группы алюмосиликатов: глины, слюды, цеолиты, полевые шпаты и т. п. Свойства цеолитов и глин далее будут рассмотрены специально.

Имеются иониты и среди других классов соединений. Прежде всего это многочисленные простые и сложные фосфаты и полифосфаты, особенно фосфаты металлов, образующих многозарядные ионы: циркония, титана, хрома, железа, сурьмы, тория, ниобия, гафния и т. п. Синтезированы и смешанно-фосфатные

иониты (фталофосфат и сульфосалицилфосфат циркония). Особенно широко изучался цирконилфосфат $(ZrO)_m \cdot (H_2PO_4)_n$, где отношение $m : n$ меняется в зависимости от условий синтеза. Цирконилфосфат устойчив в концентрированных кислотных и солевых растворах, в которых он сохраняет значительную способность к селективной сорбции ряда катионов. Для него характерны термическая и радиационная устойчивость, высокая емкость обмена, высокая селективность к ионам щелочных металлов, меняющаяся в ряду:



Высокая селективность к цезию важна при переработке сильноокислых и засоленных отходов атомных реакторов, содержащих долгоживущий изотоп ^{137}Cs . Цирконилфосфат хорошо сорбирует ионы таллия, значительно хуже — ионы щелочноземельных металлов из кислых растворов, еще слабее — ионы редкоземельных металлов.

Много ионитов имеется среди арсенатов (арсенаты циркония, тория, церия, хрома, олова и т. д.), нерастворимых оксидов и гидроксидов (алюминия, титана, кремния, марганца, железа, молибдена, вольфрама, урана, хрома, олова, висмута, ниобия и т. п.). Последние зачастую имеют амфотерные свойства.

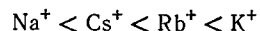
Полимерные комплексные иониты — поли- и гетерополиокислоты и их соли — полимолибденовая и поливольфрамовая кислоты, фосформолибдаты и фосфорвольфраматы, ферроцианидмолибдаты и вольфраматы и т. д. — обладают довольно сложной ажурной кристаллической структурой, содержащей каналы и полости. Весьма важны комплексные цианиды, в первую очередь ферроцианиды (железа, меди, цинка, молибдена, вольфрама, никеля, ванадия, урана, титана, олова и т. п.) и смешанные ферроцианиды типа гексацианокобальтоферрита калия. Большой интерес вызывают производные полисурьмяной кислоты (проявляющей свойства сильной кислоты) и производные смешанных фосфорносурьмяной, кремнесурьмяной и титаносурьмяной кислот. Ионобменными свойствами обладают многие нерастворимые соли —

сульфиды тяжелых металлов, оксалаты церия, хрома, циркония.

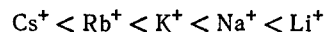
Неорганические иониты трудно классифицировать и кратко описать — они еще недостаточно изучены, а их селективные свойства зачастую весьма неожиданны и зависят от способа синтеза ионитов. Скажем, для оксалата циркония в виде геля характерен ряд



а в кристаллической форме он селективен к иону калия:



Фосфат титана обменивает из щелочных ионов лишь ионы Li^+ , Na^+ и NH_4^+ и не сорбирует ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Для гидроксида циркония характерен обратный ряд



так как она сорбирует эти ионы в негидратированной форме. Оксид титана также проявляет избирательность к иону лития, некоторые иониты проявляют селективность к ряду других, самых различных ионов (полисурьмяная кислота — к Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ , Sr^{2+} , оксалат циркония — к ионам Fe^{3+} , Pb^{2+}).

Часто неорганические иониты мелкокристаллические, и это затрудняет их применение. Однако с помощью связывающих веществ они могут быть получены в виде гранул, пропитанных этими ионитами бумаг, волокнистых материалов и даже зерен сорбентов и обычных органических смол.

Пока большинство синтезированных ионитов используется в аналитической и препаративной химии с целью упростить разделение относительно небольших количеств трудно разделяемых ионов или для получения чистых веществ и препаратов. Кроме того, они представляют существенный познавательный интерес. Многие природные иониты силикатного и алюмосиликатного характера (обычные и модифицированные силикагели, глины, вермикулит, туфы, перлит, выветренные базальты и т. п.) применяются для очистки промышленных стоков и отходов, как искусственные почвы при выращивании растений в теплицах и для ряда других целей.

Все же самая важная, но недостаточно изученная роль природных неорганических ионитов — их участие в геохимических процессах на поверхности земли, на дне океанов, а также в геотермальных и магматических процессах, в том числе при образовании полезных ископаемых.

ЦЕОЛИТЫ

Цеолиты — одна из групп кристаллических алюмосиликатов — ионитов с трехмерной «каркасной» решеткой*. Они состоят из тетраэдров, соединенных

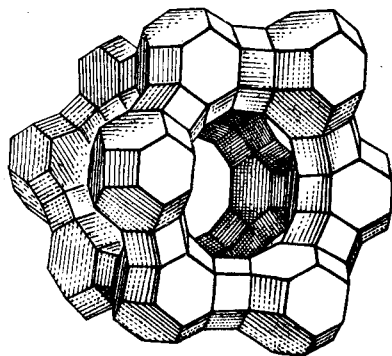


Рис. 14. Модель элемента ажурной кристаллической структуры цеолита Y.

друг с другом общими вершинами, ребрами или плоскостями в многогранники, комбинации которых образуют ажурные структуры, имеющие полости и каналы (рис. 14). Теоретически из совершенно одинаковых тетраэдров может быть образовано огромное множество таких структур. В настоящее время синтезировано около 100 и обнаружено в природе более 30 цеолитов разной структуры. Цеолитные тетраэдры образованы из атома кремния и четырех атомов кислорода. Их объединение в трехмерное тело через общие кислородные атомы могло бы создать электронейтральную решетку кристалла. Однако некоторая

* Помимо цеолитов к ним относятся полевые шпаты и фельдшпатоиды.

часть ионов кремния в тетраэдрах изоморфно замещена на ионы Al^{3+} . В результате решетка цеолитов становится огромным трехмерным анионом — за счет избыточного заряда ионов кислорода. Ее заряд компенсируется зарядами располагающихся в полостях и каналах подвижных обменных катионов.

Объем пустот и каналов, пронизывающих весь кристалл, может достигать до 50% общего объема. Именно это обуславливает ценные свойства цеолитов как сорбентов, катализаторов и ионитов. «Системы каналов» в цеолитах могут быть разными по сложности. Простейшие из них — одномерные каналы — трубки, пронизывающие кристалл без пересечения друг с другом (анальцит). Сложнее двумерные системы из пересекающихся трубок разных сечений (у морденита и натролита). Многочисленны трехмерные системы каналов (фожазит, цеолиты X и Y, швабазит, эрионит и др.). В местах пересечения каналов образуются полости разной формы и размеров, в том числе имеющие форму куба, гексагональной призмы и архимедовых многогранников (11-, 14-, 18- и 26-гранники). Входные отверстия (окна) из каналов в полости цеолитов, образованные кольцами из атомов кислорода, — наиболее узкие места каналов. Их формой и размерами определяются величины ионов и молекул, которые могут проникнуть в полости. На этом основано применение цеолитов как молекулярных (и ионных) сит. Всего обнаружено шесть типов окон (кислородных колец), диаметр которых меняется от 1,6 до 8,0 Å.

Цеолиты — типичные микропористые сорбенты, охотнее всего сорбирующие полярные вещества. Поэтому они прекрасные осушители газов и жидкостей: молекулы воды сорбируются в их полостях, ориентируясь вокруг обменных катионов. В отсутствие значительных количеств полярных веществ цеолиты прекрасно сорбируют и неполярные вещества, если они могут входить в кислородные кольца цеолита. Катионы и молекулы воды в полостях цеолитов образуют весьма концентрированный «цеолитный раствор» (для цеолита NaX его концентрация достигает 18 М).

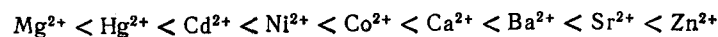
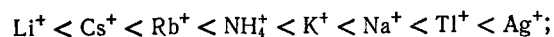
Структура таких растворов не имеет ничего общего с жидкой водой и приближается к структуре

кристаллогидратов. О подвижности молекул воды можно судить по коэффициентам самодиффузии $D_{H_2O}^*$ (в $\text{см}^2/\text{с}$): $2 \cdot 10^{-5}$ — цеолит X, $1 \cdot 10^{-7}$ — шабазит, $5 \cdot 10^{-8}$ — гмелинит, $2 \cdot 10^{-8}$ — гейландит, $2 \cdot 10^{-13}$ — анальцит. Напомним для сравнения, что $D_{H_2O}^*$ для льда — $1 \cdot 10^{-10}$, для жидкой воды — $2 \cdot 10^{-5}$ и для органических сульфосмол — 10^{-7} — 10^{-5} . Итак, в разных цеолитах вода может иметь разную структуру — от жидкой в больших полостях (шабазит) до твердого гидратного комплекса в малых полостях (анальцит) и при малых заполнениях полостей.

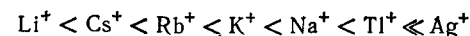
Интерес к ионному обмену на цеолитах прежде всего обусловлен существенным влиянием ионного состава на ситовые, сорбционные и каталитические свойства цеолитов. Обмен на цеолитах весьма важен для теории ионного обмена. Во-первых, у них жесткая, практически не набухающая структура; во-вторых, кристаллические ячейки цеолита сходны друг с другом, и в этом смысле цеолиты — идеально однородные иониты; в-третьих, структуры цеолитов достаточно хорошо изучены и можно надеяться на построение хороших моделей ионообменного процесса в таких системах.

Из-за ограниченных размеров окон и полостей на цеолитах способны к обмену лишь относительно небольшие ионы. Обменная емкость, определяемая отношением Si/Al в структуре цеолита, наиболее высока для цеолитов A и X (5,5 и 4,7 мг-экв/г гидратированного цеолита), у клиноптилолита, — по-видимому, самого распространенного в природе цеолита, — 2,2 мг-экв/г. Часто на цеолитах наблюдается неполный обмен — в них существуют центры, доступные одним и недоступные другим ионам. В этих случаях степень обмена сильно зависит от температуры.

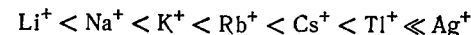
Ряды селективности для цеолитов весьма сложны, и их характер, связанный с ситовым действием, трудно объяснить. Для цеолита A, содержащего в различных полостях шести- и восьмичленные окна, характерны ряды:



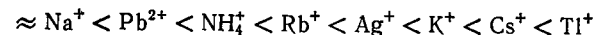
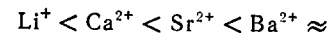
Для цеолита X характерен ряд



при малых степенях обмена и ряд



при больших степенях обмена. Для шабазита характерен ряд:



Некоторые цеолиты (клиноптилолит) проявляют высокую селективность к иону цезия и используются в атомной промышленности, как поглотители радиоактивного ^{137}Cs .

Хотя цеолиты используются в некоторых ионообменных процессах для разделения ионов, прежде всего в аналитической химии, основное их техническое значение обусловлено молекулярноситовой, каталитической и сорбционной способностями, модифицируемыми при замене одного иона на другой.

Некоторые цеолиты в натриевой форме (например, цеолит 4A) успешно применяются как компонент моющих средств, работающих в жестких условиях, прежде всего из-за своей селективности к ионам кальция и мелкодисперсности. В перспективе они могут вытеснить используемые в моющих средствах полифосфаты, которые неблагоприятно воздействуют на внешнюю среду.

ГЛИНЫ И ГЛИННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Глинные минералы — одни из наиболее распространенных в природе неорганических ионитов. Как правило, глины, и особенно глины почв, — смесь многих глинных минералов, однако иногда встречаются и мономинеральные глины.

У глинных минералов обычно слоистая решетка, состоящая из слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров, наложенных друг на друга и образующих элементарный пакет. Различают минералы типа 1 : 1 (один к одному), элементарный пакет которых состоит из одного тетраэдрического

и одного октаэдрического слоя, и минералы типа 2:1, в пакетах которых один октаэдрический слой заключен между двумя наружными тетраэдрическими слоями. Кристаллы глинного минерала состоят из десятков и сотен таких элементарных пакетов, собранных в стопки и удерживаемых вместе вандерваальсовыми силами межмолекулярного притяжения и отчасти водородными связями (рис. 15).

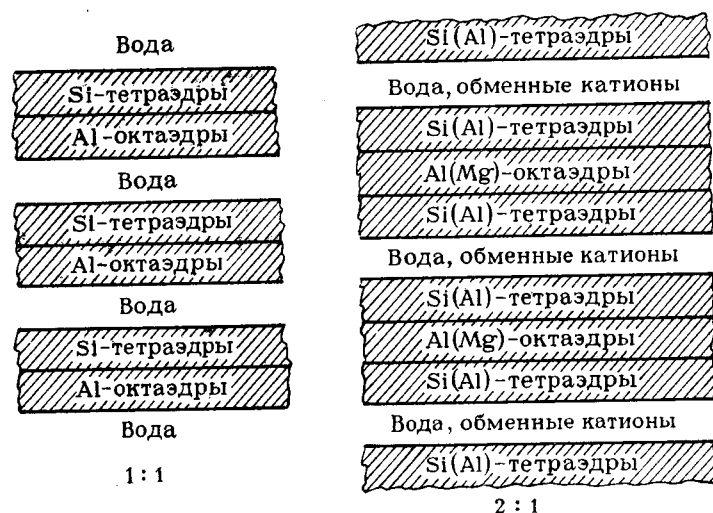


Рис. 15. Схема строения набухших слоистых кристаллов глиняных минералов типа 1:1 и 2:1.

Кристаллы различных глиняных минералов неодинаковы по величине, но в целом весьма малы и являются коллоидными частицами. Кристаллы монтмориллонита, например, можно наблюдать лишь в электронный микроскоп.

Из-за высокой дисперсности глиняные минералы имеют большую поверхность и являются хорошими сорбентами (особенно для полярных веществ) и наполнителями.

Элементарные пакеты минералов типа 2:1 заряжены отрицательно и фактически являются большими полимерными анионами. Их заряд возникает благодаря частичному изоморфному замещению в тет-

раэдрическом слое четырехзарядных катионов кремния на трехзарядные катионы алюминия и в октаэдрическом слое — трехзарядного катиона алюминия на двухзарядный ион магния. Изоморфные замещения происходят в обоих типах элементарных слоев, причем для монтмориллонитов — преимущественно в среднем октаэдрическом слое, а для вермикулитов — большей частью в наружных тетраэдрических слоях.

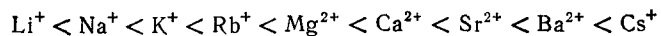
В решетках минералов типа 1:1 изоморфного замещения практически не происходит и поэтому их отрицательный заряд невелик и обусловлен диссоциацией функциональных групп $\equiv\text{SiOH}$ и $\equiv\text{AlOH}$, образующихся на краях, углах и в местах излома элементарных пакетов. Такие заряды есть и у минералов типа 2:1. Естественно, что диссоциация этих групп зависит от pH раствора, тогда как заряд, обусловленный изоморфным замещением, с кислотностью не связан.

Отрицательный заряд элементарных пакетов компенсируется обменными катионами (противоионами), заключенными между ними и частично погруженными в лунки (гексагональные пустоты), образуемые наружными кислородными атомами тетраэдрических слоев (рис. 16). Вследствие слабой связи между пакетами в межпакетное пространство проникают молекулы воды и других полярных растворителей, раздвигая пакеты и гидратируя обменные катионы, которые становятся подвижными и могут обмениваться на другие ионы. Поэтому минералы группы 2:1 способны к набуханию, обусловленному увеличением расстояния между элементарными пакетами при внедрении между ними воды и других полярных молекул, вплоть до полного диспергирования на элементарные пакеты (Na-форма монтмориллонита). Минералы группы 1:1 в воде не набухают, и обменные катионы расположены только снаружи их кристаллов.

Из сказанного ясно, что глиняные минералы обладают разной емкостью обмена: 3—10 мг-экв/100 г — каолинит, 80—100 мг-экв/100 г — монтмориллонит, 100—140 мг-экв/100 г — вермикулит.

Для минералов группы 1:1 и минералов с относительно слабой степенью замещения в тетраэдриче-

ском слое (монтмориллонит) характерен следующий ряд избирательности:



В зависимости от степени заполнения и от природы минерала относительное положение ионов K^+ , Rb^+ и двухзарядных ионов может быть несколько другим.

Все глинные минералы проявляют высокую избирательность к иону цезия. Положение иона водорода

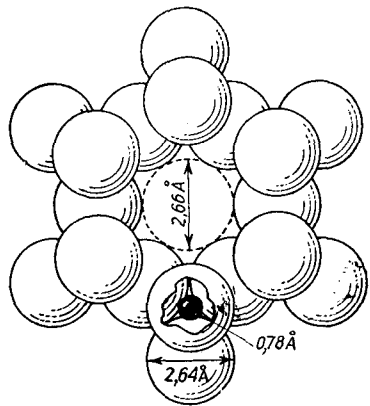


Рис. 16. Элемент структуры кремнекислородного тетраэдрического слоя глинных минералов.

Один из атомов кислорода «разрезан», и в центре тетраэдра виден атом кремния. В центре структуры — гексагональная полость, диаметр которой близок к диаметру иона калия, изображенному пунктиром.

(вернее, иона гидроксония H_3O^+) трудно установить из-за его разрушающего действия на решетку минерала. Считается, что он должен стоять рядом с калием.

Особое место среди глинных минералов занимают вермикулит и вермикулитоподобные минералы почв. Для них характерна весьма высокая селективность к ионам K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ . При достижении некоторой степени насыщения кристаллов вермикулита этими ионами наблюдается «коллапс» — резкое

сжатие кристаллического пакета, при котором негидратированные ионы погружаются в гексагональные лунки обоих тетраэдрических слоев и пакет захлопывается, образуя кристалл другого алюмосиликата — слюды. Ионы калия и аммония по своему эффективному диаметру практически совпадают с диаметром этих лунок, ионы цезия и рубидия входят в лунки, несколько деформируясь. Существенно, что именно эти ионы не образуют в воде устойчивых гидратных структур в первой гидратной оболочке («отрицательная гидратация»), тогда как ионы Li^+ , Na^+ и многозарядные катионы такие структуры образуют.

Из-за высокого заряда тетраэдрических слоев и близкого их расположения к наружным катионам закрытая кристаллическая структура слюды весьма устойчива термодинамически и кристаллохимически.

Разные элементарные пакеты кристаллов вермикулита имеют заряды разной величины. Поэтому «коллапс» кристаллов происходит неодновременно, с той или иной степенью замедленности. То же характерно и для обратного перехода слюда — вермикулит, происходящего при обеднении внешнего раствора ионами калия, аммония, рубидия или цезия. Он происходит весьма медленно, даже если ионы вымываются потоком раствора десорбирующего иона.

Сказанное объясняет существенную кинетическую необратимость процесса обмена с участием ионов калия и подобных ему ионов на вермикулите. Вопрос о том, не является ли эта необратимость также и термодинамической, т. е., нельзя ли рассматривать переход вермикулит — слюда как фазовый переход, недостаточно ясен.

Вермикулит, по крайней мере некоторые его образцы, проявляет необычную селективность к ионам магния по сравнению с ионом кальция при высоких степенях заполнения этим ионом, тогда как при малых степенях заполнения селективность к кальцию несколько выше.

Весьма удивительным свойством насыщенного ионами кальция и магния вермикулита является его способность к резкому вспучиванию при достаточно быстром и сильном нагревании с образованием очень рыхлых объемных пакетов. Вспученные кристаллы

вермикулита более не гидратируются и являются отличными звуко- и теплоизоляторами.

Особенности селективного поведения глинных минералов имеют существенное геохимическое значение. В частности, ими объясняется резкое преобладание содержания ионов натрия над калием в водах Мирового океана, тогда как в целом по распространенности в природе они близки.

ИОННЫЙ ОБМЕН В ПОЧВАХ

Почвы — сложное природное коллоидно-дисперсное тело; некоторую часть его составляют «почвенные коллоиды», обладающие ионообменными свойствами. В первую очередь, это глины и полимерные вещества — гумус, образующийся при переработке органических веществ микробами. Именно содержанием этих ионитов обусловлена катионообменная емкость, которая меняется для обычных почв от 1—2 до 80 мг-экв/100 г. Глины и гумус образуют в почве единый органо-минеральный комплекс, их взаимодействие в оптимальных условиях приводит к структурированию почвы — образованию почвенных агрегатов, обеспечивающему благоприятные возможности развития корневой системы растений и микробов.

Катионообменная способность является основной причиной удержания в почвах многих важных для растений элементов питания — катионов. При ее отсутствии они быстро вымывались бы из почв.

Фундаментальным свойством почв является их показатель кислотности — рН. В нейтральных, слабокислотных и слабощелочных условиях большая часть емкости обмена почв занята двухзарядными ионами кальция и магния, в кислых же почвах значительная часть емкости занята ионами водорода и алюминия. Источник алюминия — алюмосиликатные минералы почвы, в первую очередь глины, частично разрушающиеся при реакции с поглощенными почвой ионами водорода. В щелочных почвах значительная часть емкости обмена занята ионами натрия.

И кислые и щелочные почвы неблагоприятны для развития растений. Значительные количества ионов алюминия и водорода токсичны для растений и при

высоком содержании глины приводят к образованию плотной твердой корки, препятствующей их развитию. Ионы натрия ухудшают коллоидно-химические свойства почв, приводят к их дезагрегации, при этом тоже образуется корка и резко ухудшаются условия развития растений и микробов. Большие количества ионов натрия непосредственно вредны для растений, так как препятствуют поступлению в них других ионов, прежде всего кальция и магния.

Кислые почвы развиваются в природных зонах избыточного увлажнения, где выпадает много дождей и растут леса. На севере это подзолистые почвы, на юге — красноземы и желтоземы. Важнейшую роль в образовании подзолистых почв играют леса; продукты разложения их опада микробами и грибами содержат достаточно сильные органические кислоты, являющиеся одним из источников ионов водорода.

Процесс окультуривания почв, неблагоприятных для развития культурных растений, человеком сводится к устранению почвенной кислотности и осаждению почвенного алюминия. Это достигается известкованием — внесением в почву щелочных кальциево-магневых карбонатных пород (известняков, доломитов и т. п.). Кроме того, в почву необходимо вносить органические вещества, прежде всего навоз. Наряду с влиянием на структуру почв, обогащением почв азотом, фосфором и микроэлементами, внесение органики увеличивает емкость обмена почв благодаря образованию гумуса.

Внесение в почву минеральных удобрений оказывает благоприятный эффект на развитие растений лишь на окультуренных почвах, тогда как на кислых почвах возможно даже отрицательное влияние ряда удобрений, дополнительно подкисляющих почву.

При интенсивном выращивании растений и удалении с урожаем из почвы питательных веществ происходит подкисление почвы за счет выделяемых корнями растений ионов водорода, углекислоты и органических кислот. Кроме того, к подкислению окультуренных почв ведет интенсивная микробиологическая деятельность при разложении органики. В результате из почвы удаляются катионы кальция, магния и калия и в ней возникают ионы алюминия.

Это же происходит и вследствие вымывания питательных веществ осадками. По всем этим причинам интенсивное выращивание растений должно сопровождаться периодическим известкованием почв.

Таким образом, окультуривая и обрабатывая почвы, регулируя их плодородие, внося органику, минеральные удобрения и известь, человек издавна вмешивается в природные ионообменные процессы в почвах. Можно сказать, что окультуривание почв, сохранение и повышение их плодородия — это древнейшие и наиболее распространенные технологические процессы с участием ионитов.

В зонах недостаточного увлажнения и в засушливых зонах наибольшие неприятности вызывает засоление почв. При засолении почва обогащается ионами натрия, поступающими в нее из грунтовых вод. Интенсивное орошение может вызвать засоление культурных земель вследствие поднятия уровня грунтовых вод. К этому же может привести и полив минерализованными водами.

Борьба с засолением почв весьма трудна и сводится к комплексу дорогих и трудоемких мероприятий — промывкам почв большими количествами маломинерализованной воды, внесению гипса, приводящему к замене ионов натрия в почве на ионы кальция, глубокому рыхлению почв, благодаря которому в пахотный слой попадают из глубоких слоев карбонаты и гипс, внесению кислот.

Таким образом, борьба с засолением почв — еще один почвенный ионообменный технологический процесс.

Ионообменные процессы в почве играют важнейшую роль и в судьбе других питательных элементов и удобрений, в том числе макро- и микроэлементов. Питательные вещества находятся в почве в различных, более и менее подвижных, формах. С одной стороны, это нерастворимые соединения, образующиеся в почвах. С другой стороны, — это ионы, сорбированные в обменном комплексе почв и удерживаемые в нем с различной прочностью связи. По своей природе почвы являются химически и энергетически неоднородными полифункциональными ионообменниками. Почвы избирательно сорбируют микроколичества

многих элементов, так как для этого всегда находится достаточное количество селективных групп. Десорбция сорбированных ионов и обратный их переход в почвенный раствор осуществляются со значительно большими трудностями, чем сорбция. Некоторая часть сорбированных ионов «фиксируется» почвами и особенно трудно переводится в доступное растением состояние. Во многих почвах наблюдается фиксация ионов при «коллапсе» кристаллической решетки некоторых глинных минералов и переходе их в слюду. Решетка набухшего глинного минерала захлопывается, прочно захватывая находящиеся в ней обменные ионы. Такого рода фиксация вызывается ионами калия и аммония, поступающими в почву. При сжатии решетки могут частично захватываться и ионы, сами по себе не фиксирующиеся (ионы кальция, магния, стронция, бария, радия и др.).

Обратный процесс — десорбция фиксированного иона при переходе слюды в набухающий минерал — идет с большим трудом.

Фиксация существенно сказывается на поведении в почве калийных и азотных удобрений. Значительная часть ионов калия и аммония из ближнего запаса питательных веществ для растений оказывается в дальнем резерве. С одной стороны, это существенно осложняет усвоение калия и аммония растениями, а с другой стороны, затрудняет их вымывание из почв.

Внесение в почву неаммонийных форм азота полностью не устраняет фиксации аммония вследствие деятельности бактерий — аммонификаторов, переводящих азот в аммонийную форму.

Таким образом, мы видим, что переход глины — слюды в почвенных системах весьма важен практически.

Мы упомянули только о катионообменной способности почв, обусловленной глинами и гумусом. Однако для некоторых кислых почв, обогащенных амфотерными гидроксидами железа и алюминия, наблюдается и анионообменная сорбция, влияющая на поведение нитратов, фосфатов и сульфатов.

В современной химии, в том числе и в теории ионного обмена, большую роль играет термодинамика, изучающая и количественно описывающая макроскопические свойства веществ и взаимодействие последних друг с другом. Эта наука исходит из самых общих законов и свойств материи, она применима к любым веществам и их смесям, позволяя находить и количественно выражать их общие признаки. Однозначно определить содержание многих исходных термодинамических понятий невозможно; вследствие их общности и абстрактности они усваиваются на конкретных примерах, в частных проявлениях, путем индукции. Эти особенности термодинамики являются одновременно ее достоинством и недостатком. На базе одной термодинамики, двух или трех ее законов, трудно понять многие конкретные особенности поведения веществ.

Здесь мы должны кратко рассмотреть некоторые понятия термодинамики, которая пока является основным инструментом теории ионного обмена, его количественного описания.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Внутренняя
энергия U

Установлено, что энергия — одна из форм существования материи. Энергия является «мировым инвариантом» — не возникает и не исчезает, а может лишь переходить от одной термодинамической системы к другой в форме работы, теплоты и излучения. Внутренняя энергия системы — это энергия движения ее частиц и взаимодействия между ними. В силу закона сохранения энергия системы может изменяться лишь за счет ее поступления или ухода через границы системы.

По изменению внутренней энергии ΔU (разности энергий конечного и начального состояний системы) можно судить о степени взаимодействия частиц в системе. Если в результате самопроизвольного процесса энергия системы уменьшилась, это говорит об усилении взаимодействия ее частиц (межмолекулярного или химического), поглощение энергии системой указывает на ослабление взаимодействия.

Энтальпия H

При нагревании термодинамической системы ей сообщается некоторое количество энергии в виде теплоты Q . Часть ее расходуется на приращение внутренней энергии системы ΔU , некоторая же часть расходуется на работу расширения системы (объем которой увеличивается на величину ΔV), производимую против внешнего давления P . Если внешнее давление постоянно, то уравнение баланса энергии системы может быть записано в виде прироста некоторой функции — энтальпии H :

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = Q$$

Таким образом вводится удобная для работы при постоянном давлении термодинамическая функция — энтальпия, определяемая как сумма внутренней энергии системы и произведения объема системы V на внешнее давление P :

$$H = U + PV$$

Для конденсированных (жидких и твердых, а следовательно, и ионитных) систем значение $P \Delta V$ невелико и $\Delta H \approx \Delta U$.

Энтропия S

Наряду с энергией в термодинамике важную роль играет еще одна функция — энтропия S . Ее природа принципиально иная, чем у энергии. В отличие от последней она не является инвариантом, а возникает и исчезает непосредственно в изучаемой системе вследствие протекающих в ней процессов. Энтропия определяет ту часть энергии системы, которая принципиально не может быть превращена в работу и является мерой этой составляющей. Согласно более конкретной трактовке статистической физики, энтропия характеризует термодинамическую вероятность состояния системы с данной энергией, характеризует распределение внутренней энергии системы между отдельными частицами системы и по отдельным энергетическим уровням этих частиц. Увеличение энтропии системы связано с увеличением вероятности состояния системы. Поскольку вероятнее всего — беспорядочное распределение частиц, при возрастании энтропии в системе степень ее упорядоченности уменьшается, а при уменьшении энтропии — увеличивается.

Таким образом, процессы, в которых изменение энтропии ΔS имеет положительное значение, приводят к более разупорядоченному состоянию системы, тогда как процессы, приведшие к отрицательным значениям ΔS , напротив, связаны с упорядочением системы, т. е. с образованием в ней связей между частицами и упорядоченных структур.

Свободная энергия

В химической термодинамике особую роль играют так называемые рабочие функции:

$$F = U - TS \text{ — свободная энергия Гельмгольца}$$

$$G = H - TS \text{ — свободная энергия Гиббса}$$

Их изменение при обратимом процессе в изотермических условиях (при постоянном объеме системы — для величины F и при постоянном давлении в системе — для величины G) определяет максимальное, предельное количество работы, которое может совершать система. Преимущественно используется функция G , так как химические процессы чаще всего проводятся при постоянном давлении.

С помощью этих функций определяются условия равновесия в термодинамических системах, в том числе и условия равновесия в гетерогенных и гомогенных химических процессах.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Химический потенциал μ — понятие, которое широко используется в термодинамике растворов, гетерогенных систем, термодинамике необратимых процессов и других науках, изучающих сложные физико-химические и биологические системы. Оно характеризует поведение конкретного вещества в сложной системе, является его макроскопической характеристикой, отражающей микроскопические, молекулярные свойства. Если, например, температура характеризует способность самопроизвольного перехода энергии из одной части системы в другую, то химический потенциал отражает способность данного вещества самопроизвольно перемещаться из одной части системы в другую. Такое перемещение вещества (диффузия) обусловлено тепловым движением его молекул. Следовательно, химический потенциал — мера способности вещества к диффузионному перемещению. Так же, как градиент температуры — движущая сила теплового переноса энергии между различными точками системы, так и градиент химического потенциала — с макроскопической точки зрения — движущая сила диффузионного переноса вещества.

В условиях равновесия химические потенциалы всех подвижных компонентов системы одинаковы в любой ее точке (в системе отсутствуют их градиенты) независимо от однородности или неоднородности системы, от наличия в ней различных фаз. В равновесной системе все ее части, а следовательно, и все ее фазы, изопотенциальны. В ряде термодинамических систем диффузия некоторых присутствующих в них веществ физически невозможна. Эти системы изопотенциальны лишь по тем веществам, которые способны к диффузии. Такими системами являются и иониты — полимеры.

Химический потенциал определяется не только индивидуальными свойствами молекул данного вещества, но и их взаимодействием друг с другом и с молекулами других веществ, с их взаимным расположением и упаковкой, т. е. с энергетическими и энтропийными свойствами той части системы, которую он характеризует. Он существенно зависит от природы и концентрации всех образующих систему веществ, от температуры и давления в системе.

Обычно мы измеряем температуру относительно некоторого условного уровня, выбираемого за начало отсчета из соображений удобства. Возможность отсчитывать температуру от абсолютного нуля появилась лишь в результате длительного развития науки. Сейчас мы умеем измерять химический потенциал любого вещества лишь относительно некоторого удобного условного уровня для каждого вещества. За нулевой уровень принимается химический потенциал данного вещества в стандартном состоянии — это стандартный химический потенциал μ° . Таким образом, мы измеряем не саму величину μ , а лишь разность $\mu - \mu^\circ$. На практике же чаще используется не сама эта разность, а непосредственно связанная с ней величина — активность, определяемая соотношением:

$$a_i = \exp \left(\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} \right)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Фактически это та же величина, выраженная в ином — экспоненциальном масштабе. Вследствие изменения масштаба активность значительно сильнее зависит от природы и концентрации веществ в системе, чем сам химический потенциал, и в ряде задач более удобна.

Чисто формально записывают активность в виде произведения двух величин: концентрации c и некоторой переменной величины — коэффициента активности f :

$$a = fc$$

В этом случае задача установления связи активности с концентрацией заменяется задачей отыскания связи с концентрацией коэффициента активно-

сти, что более удобно, так как последний меняется в определенных, иногда узких пределах. Эта связь устанавливается на базе конкретных теоретических моделей, разработанных для более простых систем, или с помощью эмпирических или полуэмпирических соотношений. К сожалению, подобные модели практически неприменимы для ионообменных систем вследствие сложности последних. Трудность этой задачи усугубляется влиянием на активность и коэффициент активности компонента концентраций других компонентов системы.

Коэффициент активности никогда не измеряется непосредственно, но всегда рассчитывается по экспериментально измеренной активности компонента. Это чисто расчетная величина.

Существует мнение, что коэффициент активности характеризует межмолекулярное (в растворах электролитов — межионное) взаимодействие. Это утверждение не совсем точно даже для простых жидких и твердых систем, истинный состав которых хорошо известен. Для более сложных систем, истинный состав которых недостаточно известен, коэффициент активности носит характер «коэффициента незнания», т. е. чисто эмпирического коэффициента.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Важнейшая задача физической химии — предсказание состава химической системы (в которой протекают одна или много известных химических реакций) по ее начальному составу в любой момент от начала реакции до установления равновесия. Здесь мы рассмотрим только вопросы расчета конечного, равновесного состояния системы (не касаясь химической кинетики). Единственную такую возможность дает закон действующих масс.

Установлено, что в изотермо-изобарических условиях положение равновесия в химической системе определяется некоторыми специфическими параметрами — «действующими массами» веществ — участников реакции. В опытах с относительно разреженными газовыми системами (давление 0,01—0,1 МПа) было установлено, что действующими массами в таких

условиях являются молярные концентрации участников реакции.

Действующие массы не независимы, а связаны друг с другом законом действующих масс, который (совместно с уравнениями материального баланса, непосредственно следующими из уравнений химических реакций) является основой расчета равновесного состава системы.

Если химическая реакция между n исходными веществами A_1, A_2, \dots, A_n , образующая m новых веществ (конечных продуктов реакции) — B_1, B_2, \dots, B_m , идет в соответствии с уравнением реакции

$$0 = \nu_{B_1} B_1 + \nu_{B_2} B_2 + \dots + \nu_{B_m} B_m - \nu_{A_1} A_1 - \nu_{A_2} A_2 - \dots - \nu_{A_n} A_n$$

где коэффициенты ν — целые числа (стехиометрические коэффициенты), то положение равновесия в системе определяется уравнением

$$c_{B_1}^{\nu_{B_1}} c_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots c_{B_m}^{\nu_{B_m}} c_{A_1}^{-\nu_{A_1}} c_{A_2}^{-\nu_{A_2}} \dots c_{A_n}^{-\nu_{A_n}} = K$$

связывающим между собой «действующие массы» — концентрации веществ — участников реакции.

Таким образом, в равновесной системе произведение концентраций веществ — участников реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам этих веществ, является некоторой постоянной при данной температуре величиной — термодинамической константой реакции*.

Исследование реакций в газах при высоких давлениях, в конденсированных средах и в концентрированных растворах показало, что для них приведенная формулировка закона действующих масс является грубым приближением. В общем случае обобщенными «действующими массами» являются активности веществ — участников реакции, и закон действующих масс связывает не концентрации, а активности. По-

этому закон действующих масс (для указанной выше реакции) следует записать в виде:

$$a_{B_1}^{\nu_{B_1}} a_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots a_{B_m}^{\nu_{B_m}} a_{A_1}^{-\nu_{A_1}} a_{A_2}^{-\nu_{A_2}} \dots a_{A_n}^{-\nu_{A_n}} = K$$

Это уравнение справедливо и для гетерогенных и для гомогенных систем. Входящие в него активности могут быть отнесены к любой из фаз гетерогенной системы вследствие упомянутой ранее изопотенциальности равновесных систем.

Поскольку закон действующих масс справедлив в изотермических условиях, его уравнение называют также уравнением изотермы химической реакции.

Ранее записанное уравнение выполняется только тогда, когда активности практически равны концентрациям.

Константа реакции K непосредственно связана со стандартными химическими потенциалами веществ — участников реакции:

$$K = \exp \left[- \frac{\nu_{B_1} \mu_{B_1}^\circ + \nu_{B_2} \mu_{B_2}^\circ + \dots + \nu_{B_m} \mu_{B_m}^\circ - \nu_{A_1} \mu_{A_1}^\circ - \nu_{A_2} \mu_{A_2}^\circ - \dots - \nu_{A_n} \mu_{A_n}^\circ}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

Величину $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ называют стандартной свободной энергией или стандартным химическим сродством реакции. Эту разностную величину можно определить, хотя мы не знаем входящих в нее индивидуальных слагаемых. Она связана с изменением энтальпии и энтропии в процессе реакции (стандартной свободной энтальпией ΔH° и стандартной энтропией реакции ΔS°) уравнением, непосредственно вытекающим из определения свободной энергии:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

Закон действующих масс может быть записан через концентрации и коэффициенты активности в виде:

$$\left(c_{B_1}^{\nu_{B_1}} c_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots c_{B_m}^{\nu_{B_m}} c_{A_1}^{-\nu_{A_1}} c_{A_2}^{-\nu_{A_2}} \dots c_{A_n}^{-\nu_{A_n}} \right) \left(f_{B_1}^{\nu_{B_1}} f_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots f_{B_m}^{\nu_{B_m}} f_{A_1}^{-\nu_{A_1}} f_{A_2}^{-\nu_{A_2}} \dots f_{A_n}^{-\nu_{A_n}} \right) = K$$

* Нетрудно показать, что с помощью уравнений материального баланса концентрации всех веществ, входящие в уравнение закона действующих масс, могут быть выражены через любую из них.

В некоторых простейших ситуациях произведение коэффициентов активностей (второй сомножитель) может считаться постоянной величиной, и закон действующих масс, записанный только через концентрации, оказывается достаточно точным.

Для расчетов ионообменных процессов нужно уметь определять положение равновесия по исходному составу системы. В этом случае нужны уравнения, в явной или неявной форме выражающие состав фазы ионита через состав равновесного с ней раствора. Эти уравнения могут быть основаны на законе действующих масс, справедливом для любых гетерофазных процессов, в том числе и для ионного обмена.

Учитывая стехиометрическое уравнение обмена (гл. 3), мы можем записать уравнение закона действующих масс через активности резинатов в фазе ионита и активности ионита во внешнем растворе

$$\frac{\bar{a}_{B,R}^{z_B} \bar{a}_{A,X}^{z_A}}{\bar{a}_{A,R}^{z_A} \bar{a}_{B,X}^{z_B}} = K_{A,B} \quad (2)$$

Здесь обозначения $B, R; A, R; A, X; B, X$ в индексах — сокращенные записи формул электролитов. Существуют различные варианты записи этого уравнения, однако в своем расчетном виде они либо сводятся к нему, либо не отличаются от него принципиально.

Доказано, что в случае обмена с участием многих, например n , противоионов для описания ионообменного равновесия необходимы $(n-1)$ независимых* аналогичных уравнений, записанных для разных пар ионов.

Очевидно, что для применения этого уравнения надо знать константу обмена $K_{A,B}$, активности и коэффициенты активности резинатов: $\bar{a}_{A,R}$, $\bar{a}_{B,R}$, $\bar{f}_{A,R}$, $\bar{f}_{B,R}$.

Скажем здесь об одной из основных трудностей теории ионного обмена: активности (химические по-

тенциалы) резинатов нельзя измерять непосредственно. Это объясняется тем, что ион R резинатов закреплен, зафиксирован на матрице. Поэтому мы можем рассчитывать лишь на косвенные методы расчета активностей — по измерениям активностей других компонентов ионообменной системы — электролитов (A, X) и (B, X) и воды (растворителя). Эти величины могут быть точно измерены, либо рассчитаны по достаточно точным модельным уравнениям.

Сейчас известен лишь единственный (использующий закон действующих масс) метод косвенного расчета активностей резинатов и константы обмена по экспериментальным измерениям равновесных концентраций обеих фаз, проведенным в широкой области изменения составов ионитов. Рассчитанные таким образом величины бессмысленно применять для расчета равновесия, поскольку оно уже изучено экспериментально. Они используются лишь для целей теории — для установления закономерностей в изменении этих величин и их связи с природой ионообменного процесса.

Как же обстоит дело с предсказанием положения равновесия в ионообменных системах? Мы весьма далеки от общего обоснованного решения этой задачи и вынуждены применять паллиативные способы.

Уравнение (2) может быть записано через концентрации и коэффициенты активности резинатов вида:

$$\frac{\bar{c}_{B,R}^{z_B} \bar{c}_{A,X}^{z_A}}{\bar{c}_{A,R}^{z_A} \bar{c}_{B,X}^{z_B}} = K_{A,B} \frac{\bar{f}_{A,R}^{z_A}}{\bar{f}_{B,R}^{z_B}} = \bar{K}_{A,B}$$

где $\bar{K}_{A,B}$ — некоторая переменная величина, называемая кажущейся константой обмена. В идеализированных случаях коэффициенты активности резинатов приблизительно постоянны и $\bar{K}_{A,B}$ — приближенно постоянная величина.

Для многих ионообменных систем величина $\bar{K}_{A,B}$, рассчитанная с применением некоторой конкретной концентрационной шкалы, меняется относительно

* Независимыми являются такие уравнения, из совокупности которых нельзя получить ни одного из них.

слабо. В этих системах за константу обмена выбирается среднее значение $\bar{K}_{A, B}$, найденное по данным отдельных экспериментальных измерений равновесия.

Чаще всего для таких расчетов, по-видимому, используются сорбционные единицы концентрации Γ_A и Γ_B (т. е. число грамм-эквивалентов ионов А или В, приходящихся на 1 кг ионита):

$$\frac{\Gamma_B^z a_{A, X}^z}{\Gamma_A^z a_{B, X}^z} = \bar{K}_{A, B(\Gamma)}$$

Часто используются и рассмотренные выше степени заполнения и ионные доли (см. стр. 60).

Тогда соответствующее идеализированное уравнение записывается в виде:

$$\frac{\theta_B^z N_A^z f_{A, X}^z}{\theta_A^z N_B^z f_{B, X}^z} = \bar{K}_{A, B(\theta)} = \bar{K}_{A, B(\Gamma)} \left(\frac{S}{N_0} \right)^{z_B - z_A}$$

При расчетах по приведенным выше уравнениям следует учитывать очевидные условия

$$\begin{aligned} z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B &= z_R \bar{c}_R \\ \Gamma_A + \Gamma_B &= S \\ \theta_A + \theta_B &= 1 \end{aligned}$$

отражающие электронейтральность фазы ионита.

Для некоторых систем (при обмене относительно простых ионов на глинистых минералах, ионообменных смолах) в не слишком широком интервале изменений степеней заполнения ионита величины $\bar{K}_{A, B(\Gamma)}$ или $\bar{K}_{A, B(\theta)}$ могут рассматриваться как некоторые эмпирические постоянные.

Отметим, что закон действующих масс описывает и гомеофазные равновесия в ионообменных системах, в том числе и равновесие обмена растворимый поли-

электролит — низкомолекулярные электролиты в молекулярных растворах.

Однако из сказанного следует, что в общем случае применения одного этого закона недостаточно для решения практических задач в сложных системах. Необходимы модельные, теоретические уравнения, связывающие коэффициенты активности с концентрацией. Вследствие большой сложности ионообменных систем такие уравнения для большинства из них неизвестны.

Некоторые подобные уравнения используются в более простых системах — глинистых минералах и цеолитах.

Для расчета равновесия применяются также и модельные уравнения изотермы ионного обмена, использующие модели двойного электрического слоя и не опирающиеся на закон действующих масс.

В литературе приводятся и сугубо эмпирические уравнения изотерм, не имеющие теоретической основы, но хорошо описывающие реальные экспериментальные данные в отдельных системах.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ИОНИТА

Ионный обмен — комплексный процесс, который может быть разделен на более простые составляющие:

1. Перенос иона А из фазы ионита (концентрированного раствора), в которой он взаимодействует с противоположно заряженной функциональной группой R, во внешний раствор, в котором он взаимодействует с коионом X. Перенос сопровождается дополнительной гидратацией иона А.

2. Перенос иона В из внешнего раствора, в котором гидратированный противоион в основном взаимодействует с коионом X, в концентрированный ионитный раствор, в котором этот ион взаимодействует в основном с функциональной группой R. Перенос сопровождается частичной дегидратацией иона В.

Взаимодействием с коионом можно пренебречь во внешнем растворе, если последний очень разбавлен. В простых случаях взаимодействие ионов А и В с функциональной группой R носит в основном

электростатический характер, однако в более сложных ситуациях оказываются существенными иные, некулоновские, в том числе специфические эффекты.

3. Замена иона А на ион В в ионите меняет энергетическое состояние растворителя в ионите, что приводит к переносу некоторого количества растворителя из фазы ионита во внешний раствор или наоборот.

В принципе перемещенный при обмене растворитель может быть разделен на «свободный растворитель» и на «сольватный», или «гидратный», растворитель, непосредственно входящий в гидратные оболочки ионов.

4. Изменение электростатического взаимодействия одинаково заряженных функциональных групп R, происходящее в фазе ионита вследствие замены одного противоиона на другой, приводит к изменению геометрии матрицы ионита, к изменению ее энергии и энтропии из-за перемен во взаимном расположении сегментов цепей полимера. Таким образом, суммарный энергетический эффект обмена $\Delta H_{A,B} \approx \Delta U_{A,B}$ представляет собой сумму нескольких энергетических составляющих:

$$\Delta H_{A,B} \approx [\Delta U_{\text{взаимодействия}} + \Delta U_{\text{гидратации ионов}} + \Delta U_{\text{растворителя}} + \Delta U_{\text{матрицы}}]$$

где каждая из них — разность соответствующих энергетических членов для исходного и конечного состояний фаз ионита и внешнего раствора.

На аналогичные составляющие может быть разделена и энтропия обмена:

$$\Delta S_{A,B} = (\Delta S_{\text{взаимодействия}} + \Delta S_{\text{гидратации ионов}} + \Delta S_{\text{растворителя}} + \Delta S_{\text{матрицы}})$$

Любая полная теория ионного обмена должна дать оценку вклада каждого из этих факторов.

Особенно же избирательность ионного обмена в конкретных системах приписывается преобладающей роли лишь некоторых из этих факторов, а остальными пренебрегают. Однако термодинамические эффекты ионного обмена являются суммой нескольких (часто небольших) разностных величин, каждая из которых может дать существенный вклад в общий энергетический и энтропийный баланс системы.

Исторически первой теорией избирательности ионного обмена была теория, рассматривавшая в качестве причины избирательности энергетические затраты на деформацию матрицы ионита при изменении его объема в процессе обмена. Теория рассматривает некоторое условное гипотетическое избыточное «давление набухания» π , которое оказывает растянутая матрица на ионит, компенсируя этим стремление растворителя перейти из разбавленного внешнего раствора в ионит, разбавить его (это явление носит название осмоса). Метод расчета давления набухания был разработан только для полистирольных ионитов с инертной сшивкой (дивинилбензолом). Значения рассчитанных давлений меняются от 0,2—0,3 МПа для ионитов со степенью сшивки 2% до 80—100 МПа для ионитов со сшивкой 23—25%.

В соответствии с этой теорией (в ее первоначальном варианте)

$$\Delta G_{A,B}^{\circ} = -RT \ln K_{A,B} = \pi (z_A v_{B,R}^{\circ} - z_B v_{A,R}^{\circ})$$

где $v_{A,R}^{\circ}$ и $v_{B,R}^{\circ}$ — молярные объемы резинатов AR_{z_A} и BR_{z_B} .

Из теории следует, что иониты должны проявлять избирательность к ионам, которые слабее гидратированы в фазе ионита. Для некоторых систем это оказалось верным, однако даже их теория не смогла описать количественно. Тем не менее, она оказалась полезной, так как обратила внимание на роль изменения состояния матрицы в ионном обмене. Эта теория послужила источником исследований, в явном или неявном виде использующих представление о давлении набухания π .

В других работах избирательность ионного обмена приписывается совокупному влиянию двух факторов — электростатического взаимодействия гидратированных ионов с функциональной группой и изменению гидратации этих ионов в обеих фазах.

В соответствии с такими представлениями константа обмена определяется по формуле:

$$-RT \ln K_{A,B} = \Delta U_{A,B} + (z_A \Delta G_B - z_B \Delta G_A)$$

где ΔG_A и ΔG_B — изменение свободной энергии гидратации ионов А и В, а $\Delta U_{A,B}$ — изменение

электростатической энергии взаимодействий функциональной группы с противоионами при обмене, рассчитываемое по формулам электростатики.

Существует много работ, оценивающих константы обмена и ряды селективности в некоторых простых системах на базе различных допущений о радиусах гидратированных ионов, об энергии электростатического взаимодействия (с учетом и без учета взаимной поляризации ионов), о степени гидратации ионов в ионите.

В некоторых работах важное значение придается изменению энтропии взаимодействия ионов с ионитом при обмене ($\Delta S_{\text{взаимодействия}}$). Его расчет производится статистическим путем на базе упрощенных моделей фазы ионита, принимающих определенное упорядоченное размещение функциональных групп (решеточные модели). Для ионов разных зарядов число способов их размещения по решетке функциональных групп в ионите оказывается различным. Для больших органических ионов учитывают множественность возможностей их расположения в ионите из-за некулоновского взаимодействия с различными участками матрицы ионита (гл. IV), что также дает вклад в энтропийную составляющую.

При обмене органических ионов и крупных анионов существенная роль придается различию структуры растворителя в ионите и во внешнем растворе. Из-за воздействия матрицы свободная вода в ионите не может образовывать льдоподобных структурных агрегатов, характерных для разбавленных водных растворов. Крупные ионы действуют на структуру воды в растворе разрушающе. Поэтому им выгоднее перейти при ионном обмене в фазу ионита, где структура воды уже разрушена. Этот эффект трудно поддается количественному расчету, но позволяет сделать качественные оценки.

Перечисленные выше факторы — в основном неспецифические, не связанные с химическим взаимодействием противоионов и функциональных групп. Однако в ионном обмене очень важны и специфические эффекты, связанные с образованием комплексных соединений и ковалентных связей.

Итак, какой-либо общей теории селективности ионообменных систем нет. В целом они слишком сложны для современной науки. Пока еще нет количественной теории концентрированных растворов смесей обычных электролитов, тем более ее нет для гораздо более сложных ионитных систем.

Мы уже упоминали, что во многих ионообменных системах избирательность не постоянна, а меняется при изменении степени заполнения ионита. Это явление имеет много причин, однако основная из них — неоднородность функциональных групп ионита, различие их селективных свойств. Неоднородность может быть как химической, когда сами функциональные группы различны (сульфофенольные и сульфокарбоксильные иониты), или они присоединены к участкам матрицы различной природы, так и физической, когда одинаковые функциональные группы находятся в различных условиях, например, размещены в местах большего и меньшего сгущения цепей или различной стерической доступности. У кристаллических неорганических ионитов функциональные группы могут находиться на разных гранях, ребрах и углах кристаллов, в различных их полостях и, наконец, в местах дефектов кристаллической структуры.

Характерной чертой влияния неоднородности ионита на изотерму обмена является уменьшение избирательности к селективно сорбируемому иону по мере заполнения им ионита.

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Изучение термодинамики ионного обмена в сочетании с физическими методами исследования состояния ионов в ионите — основной источник сведений о поведении ионов в ионите.

Оно позволяет (в весьма общей форме) оценить характерные черты механизма обмена и влияющие на него факторы. Возможности термодинамического исследования ионитов использованы далеко не достаточно, несмотря на множество работ по термодинамике ионного обмена. Объективными причинами этого являются малая величина реальных

термодинамических эффектов, трудности их измерения и большая трудоемкость исследования.

Приведем некоторые простые примеры, дающие читателю представление о термодинамических функциях обмена и их интерпретации.

В теории ионного обмена, как и вообще в теории химического равновесия, большое значение придается стандартным термодинамическим функциям (стандартной свободной энергии, энтальпии и энтропии обмена). Эти величины непосредственно связаны с константой ионного обмена $K_{A, B}$, которая может рассматриваться как усредненная характеристика избирательности в данной системе.

Рассмотрим сначала значения стандартных свободных энергий, характерные для некоторых типичных химических ионных реакций обмена в водных растворах:

1. $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \quad \Delta G^\circ = -80,1 \text{ кДж/г-экв}$
($-19,1 \text{ ккал/г-экв}$)
2. $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KCl} \quad \Delta G^\circ = -43,1 \text{ кДж/г-экв}$
($-10,29 \text{ ккал/г-экв}$)
3. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl} \quad \Delta G^\circ = -30 \text{ кДж/г-экв}$
($-7,16 \text{ ккал/г-экв}$)
4. $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta G^\circ = -110 \text{ кДж/г-экв}$
($-26,26 \text{ ккал/г-экв}$)
5. $\text{Hg(NO}_3)_2 + 4\text{KCN} \rightarrow \text{K}_2[\text{Hg(CN)}_4] + 2\text{KNO}_3 \quad \Delta G^\circ = -55,7 \text{ кДж/г-экв}$
($-13,29 \text{ ккал/г-экв}$)

Здесь мы имеем дело со специфическими химическими эффектами — образованием и осаждением нерастворимой соли, образованием слабо диссоциированного и комплексного соединения.

На рис. 17 для некоторых из рассмотренных в этой книге ионитов сопоставлены стандартные свободные энергии обмена нескольких однозарядных катионов на ион лития (наиболее гидратированный и наименее селективно сорбируемый на этих ионитах катион).

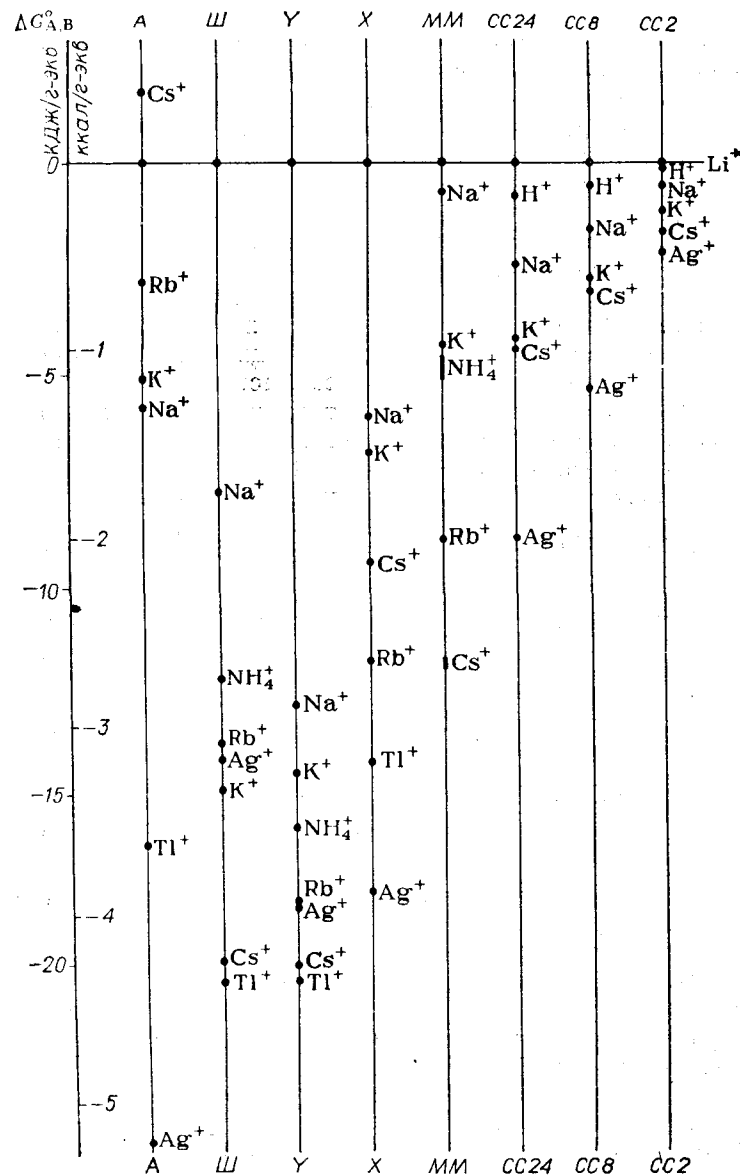
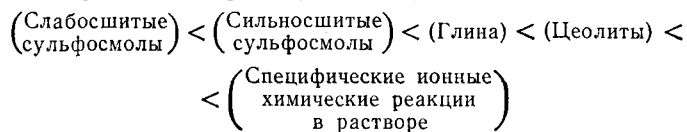


Рис. 17. Сравнение стандартных свободных энергий обмена катиона Li^+ на катионы различных однозарядных ионов $\Delta G^\circ_{\text{Li}^+}$ Me для разных катионитов:

A — цеолит A; Ш — шабазит; X и Y — цеолиты X и Y; MM — монтмориллонит; CC2, CC8, CC24 — сульфосмола дауэкс-50 с 2, 8 и 24% ДВБ.

В среднем для свободных энергий обмена различных пар ионов характерно следующее расположение:



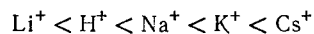
Диапазон изменения стандартных свободных энергий обмена на ионитах весьма широк — от почти нулевых для слабосшитых сульфосмол до величин порядка 16—20 кДж/г-экв (4—5 ккал/г-экв), приближающихся к значениям для специфических химических ионных реакций в водном растворе. Очевидно, что при переходе от слабосшитых сульфосмол к цеолитам в целом происходит существенное увеличение селективности обмена.

Для того чтобы проиллюстрировать, как примерно интерпретируются термодинамические данные, рассмотрим стандартные термодинамические функции «простейших», наименее селективных ионитов — сульфополистирольных смол.

На рис. 18 для обмена некоторых однозарядных катионов на ион лития представлены графики зависимости стандартных термодинамических функций на сульфосмолах дауэкс-50 от степени сшивки. Во всех случаях для обмена менее селективно сорбируемого иона на более сорбируемый характерно выделение тепла (усиление взаимодействия в ионите) и уменьшение энтропии (увеличение упорядоченности системы).

Итак, здесь за селективность обмена целиком отвечает энтальпийный фактор, тогда как энтропийный фактор препятствует обмену. Это результат взаимодействия ионов с сульфогруппой, при котором ослабляется возможность их беспорядочного движения в ионите.

Очевидно, что взаимодействие ионов с сульфогруппой усиливается в известном нам ряду



в соответствии с ослаблением общей гидратации этих катионов в водном растворе и в сульфосмоле. Из рис. 18 также следует, что взаимодействие катионов с сульфогруппой усиливается при увеличении степени

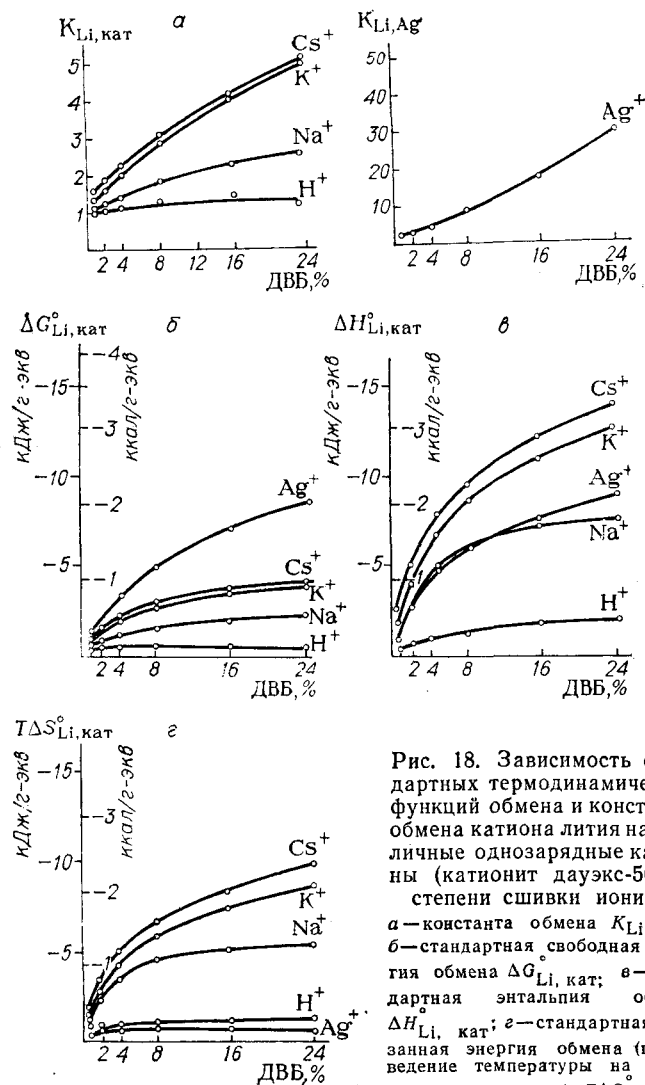


Рис. 18. Зависимость стандартных термодинамических функций обмена и константы обмена катиона лития на различные однозарядные катионы (катионит дауэкс-50) от степени сшивки ионита:

а — константа обмена $K_{\text{Li, кат}}$; б — стандартная свободная энергия обмена $\Delta G^\circ_{\text{Li, кат}}$; в — стандартная энтальпия обмена $\Delta H^\circ_{\text{Li, кат}}$; г — стандартная связанная энергия обмена (произведение температуры на стандартную энтропию), $T\Delta S^\circ_{\text{Li, кат}}$.

сшивки, приводящем к ослаблению общей гидратации ионов в ионите. Обращает на себя внимание сходство поведения ионов Cs^+ и K^+ , для которых характерно отсутствие устойчивой первичной гидратационной оболочки из молекул воды («отрицательная гидратация»). Для этих катионов возможно непосредственное взаимодействие с сульфогруппой без затрат энергии на разрушение первичной гидратационной оболочки иона. Для ионов же Li^+ , H^+ и Na^+ непосредственного контакта сульфогруппы с катионом, по-видимому, нет из-за наличия у них первичной гидратационной оболочки.

Отметим также «особое» поведение иона Ag^+ , селективно сорбируемого ионитом, для обмена которого на ион Li^+ характерна очень малая стандартная энтропия обмена (меньшая, чем для иона H^+), тогда как стандартная энтальпия обмена примерно такая же, как и у иона Na^+ . Из-за особенностей своего электронного строения ион Ag^+ способен к сильной поляризации при взаимодействии с сульфогруппой и, следовательно, к сильному взаимодействию с ней, такому же, как и у иона Cs^+ . Однако ион Ag^+ сильно гидратирован и имеет прочную первичную гидратационную оболочку. Непосредственное его взаимодействие с сульфогруппой требует разрушения этой оболочки, на которое затрачивается энергия и при котором происходит увеличение энтропии системы за счет разупорядочения движения молекул воды в системе. Поэтому энтальпия обмена Li^+ на Ag^+ меньше, чем для обмена Li^+ на Cs^+ и близка к обмену Li^+ на Na^+ , а энтропийная составляющая мала (меньше, чем при обмене Li^+ на H^+) из-за компенсации энтропийных эффектов фиксации иона Ag^+ около сульфогруппы и разрушения первичной гидратационной оболочки. Малость энтропийной составляющей при достаточно сильном взаимодействии противоиона с фиксированной группой — причина высокой селективности сульфосмолы к иону Ag^+ .

На рис. 19 приведены стандартные термодинамические эффекты обмена анионов Cl^- , Br^- и I^- на наиболее гидратируемый и наименее селективно сорбируемый анион F^- на анионите дауэкс-1. Особенности этих систем являются большие значения тер-

модинамических эффектов (сопоставимые со свободными энергиями катионного обмена $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$ при высоких степенях сшивки) и меньшая зависимость их от степени сшивки. Последнее обусловлено меньшей

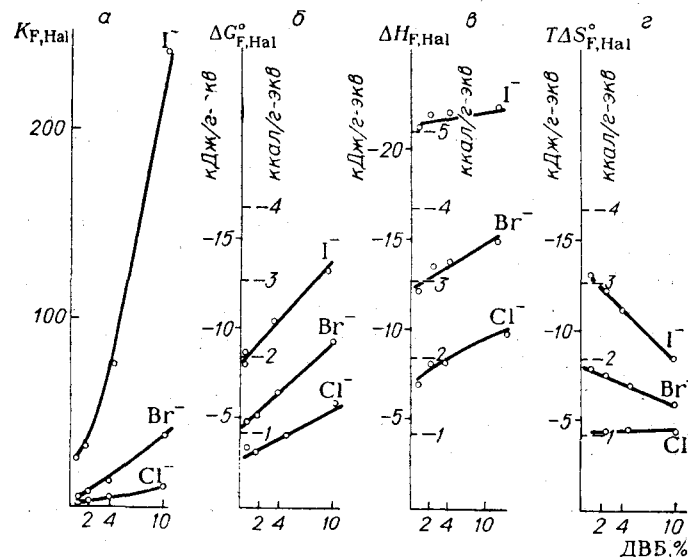
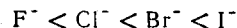


Рис. 19. Зависимость стандартных термодинамических функций обмена и константы обмена аниона фтора на анионы других галогенов (анионит дауэкс-1) от степени сшивки: а — константа обмена $K_{\text{F, Hal}}$; б — стандартная свободная энтальпия обмена $\Delta G_{\text{F, Hal}}^\circ$; в — стандартная энтальпия обмена $\Delta H_{\text{F, Hal}}^\circ$; з — стандартная связанная энергия обмена $T\Delta S_{\text{F, Hal}}^\circ$.

общей гидратацией анионов Cl^- , Br^- и I^- , ослабляющейся в ряду



а также отсутствием у этих анионов первичной гидратационной оболочки. Конечно, сказывается и различие природы функциональных групп.

ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

Особенности явления сверхэквивалентного ионного обмена легче всего понять, рассматривая наиболее простую систему — ионит, насыщенный только одним

противоионом А (т. е. моноформу ионита или чистый резинат $A_{z_R}R_{z_A}$), помещенный во внешний раствор, содержащий только один электролит $A_{z_X}X_{z_A}$ с тем же противоионом А. Здесь нет собственно обмена, а происходит лишь перераспределение противоиона А и коиона Х между содержащим фиксированный ион нонитом и внешним раствором. Исследования таких систем показали, что при малых концентрациях электролита во внешнем растворе содержание коиона в ионите мало по сравнению с внешним раствором. Однако оно значительно повышается при увеличении концентрации последнего и при достаточно больших концентрациях количества коионов в обеих фазах становятся сравнимыми. Установлено, что сорбция коиона может быть существенной при обмене в расплавах, которые сами по себе являются концентрированными растворами.

Сверхэквивалентная сорбция гораздо сильнее выражена, если сорбируется слабый электролит, диссоциирующий на ионы в обеих фазах только частично, а также при сорбции из неводных или смешанных водно-неводных растворов, где уменьшение диэлектрической постоянной раствора в обеих фазах уменьшает диссоциацию электролитов. Сорбция коиона существенно больше на слабосшитых и сильнонабухающих ионитах, а также на ионитах с малой емкостью обмена. Она также значительно сильнее и на пористых ионитах.

Объяснение наблюдаемых явлений основывается на общем термодинамическом уравнении*, описывающем распределение ионов электролита $A_{z_X}X_{z_A}$ между двумя любыми фазами (которые могут быть и не быть ионитами):

$$a_A^{z_X} a_X^{z_A} = K_{A,X} a_A^{z_X} a_X^{z_A} \quad (3)$$

В это уравнение входят активности ионов А и Х в обеих фазах (чтобы их различить, активности в од-

* При выводе этого уравнения используют гипотетическую неизмеряемую величину межфазного скачка электрического потенциала. Необходимость в этом полностью отпадает при выводе его на базе закона действующих масс.

ной из фаз помечены штрихом), константа распределения $K_{A,X}$ и заряды ионов z_A и z_X . Это уравнение может быть получено разными способами, в том числе и с помощью закона действующих масс. Оно может быть записано через концентрации ионов в обеих фазах в виде:

$$c_A^{z_X} c_X^{z_A} = K_{A,X} \Phi c_A^{z_X} c_X^{z_A}$$

где Φ — функция, включающая все коэффициенты активности.

Это уравнение может быть записано и только через концентрации коионов в обеих фазах. Вследствие электронейтральности для неионитной фазы

$$c_A = z_X c_X / z_A$$

а для ионитной фазы

$$z_A \bar{c}_A = z_X \bar{c}_X + z_R \bar{c}_R > z_R \bar{c}_R$$

Отсюда получим уравнения распределения коиона между неионитной фазой и внешним раствором и ионитной фазой (отметив ее горизонтальной чертой) и внешним раствором

$$c'_X = (K_{A,X} \Phi)^{\frac{1}{z_A + z_X}} c_X \quad (\text{неионитная фаза})$$

$$\left(\bar{c}_X + \frac{z_R \bar{c}_R}{z_X} \right)^{z_X} \bar{c}_X^{z_A} = (K_{A,X} \Phi)^{z_A + z_X} c_X^{z_A + z_X} \quad (\text{ионитная фаза}) \quad (4)$$

Существует принципиальное различие в поведении ионитной и неионитной систем, как можно увидеть, сравнив их поведение при одинаковых значениях $K_{A,X} \Phi c_X$. В этом случае

$$\left(\bar{c}_X + \frac{z_R \bar{c}_R}{z_X} \right) \bar{c}_X^{z_A} = c_X^{z_A + z_X} \quad (5)$$

и, следовательно, всегда:

$$\bar{c}_X < c'_X$$

Из уравнения (5) вытекает, что при малых концентрациях внешнего раствора (когда мало и c'_X)

$$\bar{c}_X \ll c'_X$$

и что только при очень больших концентрациях внешнего раствора

$$\bar{c}_X \approx c'_X$$

и поведение ионитной и неионитной систем становится близким.

При малых концентрациях внешнего раствора с большой точностью выполняется приближенное уравнение

$$\bar{c}_X = (K_{A, X} \Phi)^{\frac{1}{z_A}} c_X^{\frac{z_A + z_X}{z_A}} \left/ \left(\frac{z_R \bar{c}_R}{z_X} \right)^{z_X/z_A} \right.$$

Таким образом, при малых c_X :

$$\begin{aligned} c'_X &\sim c_X \quad (\text{для неионитной фазы}) \\ \bar{c}_X &\sim c_X^{\frac{z_A + z_X}{z_A}} \left/ \left(\frac{z_R \bar{c}_R}{z_X} \right)^{z_X/z_A} \right. \quad (\text{для ионитной фазы}) \end{aligned} \quad (6)$$

Итак, законы распределения электролита в ионитной и неионитной системах, следующие из закона действующих масс, существенно различаются. Это различие особенно велико при малых концентрациях внешнего раствора. Оно определяется наличием в ионите определенной концентрации иона R, вследствие чего $z_A \bar{c}_A$ не может стать меньше $z_R \bar{c}_R$ *.

В неионитной фазе такое ограничение отсутствует, что и является причиной различия в поведении фаз. Очевидно существенное влияние величины \bar{c}_R (определяемой емкостью обмена и степенью сшивки ионита) на величину этого эффекта.

Практическая проверка выполнения уравнения (4) показала, что оно справедливо при не слишком малых концентрациях внешнего раствора. При малых

* В литературе распространено модельное объяснение эффекта: утверждают, что функциональная группа R отталкивает одноименно заряженный ион, вследствие чего ионит обедняется кооном. Это объяснение, по-видимому, основано на электростатической двухфазной локальной модели ионита и не может быть общим. В частности, его трудно распространить на аналогичные равновесия в осмотических ячейках. Необходимость в модельном объяснении отпадает при применении закона действующих масс.

значениях c_X оно редко выполняется. Так, при сорбции электролитов с однозарядными ионами A и X вместо пропорциональности величины c_X квадрату концентрации внешнего раствора ($\bar{c}_X \sim c_X^2$), следующей из уравнения (6), во многих случаях наблюдается зависимость:

$$\bar{c}_X \sim c_X^{1+z}$$

где $0 < z < 1$.

Таким образом, при малых концентрациях во внешнем растворе ионит сорбирует меньше коиона, чем это можно ожидать для неионитной фазы ($\bar{c}_X \sim c_X$) и больше, чем следует ожидать из теории для ионитной фазы. Существует несколько возможных причин этого явления: образование ионных пар и недиссоциированных молекул в фазе ионита, не учитываемое уравнением (3), неполное разделение фаз ионита и внешнего раствора при анализе (прилипшая к иониту пленка внешнего раствора, завышающая измеряемые концентрации коионов в ионите) и, наконец, неоднородное распределение функциональных групп в ионите (наличие участков с существенно различными значениями \bar{c}_R) и присутствие пор. Заметим, что для ионного обмена данные при малых c_X имеют только теоретическое значение, поскольку в этом случае применимы законы эквивалентного обмена.

Теперь вернемся к практически важным более сложным системам, в которых происходит ионный обмен. Как правильно описать его при существенном сверхэквивалентном поглощении? Теория показывает, что в этом случае недостаточно одного обычного уравнения изотермы ионного обмена (2), но его следует дополнить любым из следующих двух уравнений распределения ионов A и X или ионов B и X между фазами ионита и внешнего раствора:

$$\begin{aligned} \bar{a}_A^{z_X} \bar{a}_X^{z_A} &= K_{A, X} a_A^{z_X} a_X^{z_A} \\ \bar{a}_B^{z_X} \bar{a}_X^{z_B} &= K_{B, X} a_B^{z_X} a_X^{z_B} \end{aligned}$$

Для полного описания системы следует добавить еще и уравнение распределения между фазами растворителя

$$\bar{a}_S = K_S a_S$$

Переходя от активностей к концентрациям и учитывая условие электронейтральности, получаем следующую нелинейную систему уравнений:

$$\frac{z_A z_B}{\bar{c}_B \bar{c}_A} = K_{A, B} \Phi_1$$

$$\bar{c}_B^x \bar{c}_X^A = K_{B, X} \Phi_2 \bar{c}_B^x \bar{c}_X^A$$

$$z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B = z_X \bar{c}_X + z_R \bar{c}_R$$

$$\bar{c}_S = K_S \Phi_3 \bar{c}_S$$

где Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 — соответствующие функции, включающие коэффициенты активности компонентов в обеих фазах.

Итак, сверхэквивалентный ионный обмен (в отличие от эквивалентного) существенно зависит от концентрации и заряда коиона X (входящих в эту систему уравнений).

Для нахождения равновесных концентраций ионов в ионите необходимо численное решение этой нелинейной системы уравнений.

В этой небольшой книге рассказано о ионном обмене как химическом явлении, о его месте в природе, о многообразии и сложности ионитов. Иониты могут обладать самыми разнообразными физическими и химическими свойствами, характерными для кристаллов и аморфных тел, твердых и жидких веществ, полимеров и коллоидов, сорбентов, растворов электролитов и даже плазмы.

Мы надеемся, что материал книги в достаточной степени позволит читателю понять, что такое иониты и ионный обмен, оценить возможность практического применения ионитов.

Конечно, мы не смогли здесь рассмотреть многие важные вопросы и вынуждены ограничиться кратким их перечислением.

Почти не рассмотрены вопросы кинетики ионного обмена. Скорость обмена может быть весьма различной, однако для практических целей, как правило, используются иониты с «хорошей» кинетикой, на которых ионообменное равновесие устанавливается не более чем за несколько минут. Кинетическая теория ионного обмена базируется на общих представлениях кинетики

гетерогенных процессов и широко использует аппарат математической физики. Однако при этом нужно учитывать наличие у ионов электрических зарядов (гл. 1).

Здесь не рассмотрены редокс-полимеры, т. е. полимеры, содержащие функциональные группы, или прочно сорбированные ионы, способные окисляться и восстанавливаться. Хотя они могут и не являться ионитами, однако их часто рассматривают совместно, так как у них много общего. Известные сейчас синтетические полиредокситы недостаточно стабильны, мало применяются на практике. Их будущее пока неясно, хотя, по-видимому, оно может быть достаточно интересным. Об этом, в частности, говорит существование природных редокситов (редокс-белков), играющих важную роль в биологических процессах обеспечения живых организмов энергией и механохимических процессах.

Весьма важны вопросы электрохимии ионитов — явлений, происходящих при прохождении электрического тока через ионообменные мембраны и насыпные слои ионитов в колонках, и связанные с ними вопросы электродиализа и электрообессоливания воды. Большой практический интерес представляют свойства ионообменных мембран как основных элементов ионселективных электродов. Их электрический потенциал непосредственно зависит от концентрации в растворе конкретных ионов и используется для ее измерения. Такого рода мембраны (из специальных сортов стекла, из органических и неорганических ионитов, жидких ионитов, содержащих различные действующие ионитные добавки вплоть до специфических белков, ферментов и антибиотиков) могут быть селективными по отношению к самым разным катионам и анионам.

В книге уделено мало внимания практическому применению ионитов. Поэтому полезно хотя бы перечислить основные области их применения:

водоподготовка и водоочистка в теплоэнергетике (умягчение и очистка котловой воды);

разделение радиоактивных продуктов ядерных реакций, получение чистых радиоактивных изотопов, выделение, очистка и переработка сырья для ядерных реакторов;

металлургия цветных, рассеянных, редких и благородных металлов — получение чистого никеля, кобальта, меди, сурьмы, мышьяка, золота, молибдена, вольфрама, свинца, цинка и т. п.;

пищевая промышленность и сахароварение — получение лимонной, молочной, яблочной, щавелевой и других органических кислот из природного сырья; обесцвечивание сахарных сиропов, умягчение соков;

фармацевтическая и биохимическая промышленность — получение и очистка лекарств и биохимически активных веществ, витаминов, антибиотиков, аминокислот, белков и нуклеотидов, токсинов и антитоксинов, ферментов и т. п.; закрепление ферментов на ионитах и проведение ферментативных процессов в динамическом режиме в ионитных колонках;

очистка сточных вод, прежде всего стоков металлургических производств и гальванических цехов, с возвратом ценных веществ в производство, очистка воды от примесей органики и поверхностно-активных и моющих веществ;

промышленная очистка воздуха от вредных газов и паров; очистка и осушка воздуха в замкнутых экологических системах — космических кораблях, подводных лодках и т. п.;

искусственные почвы для выращивания растений в искусственных условиях, в том числе на космических станциях, кораблях при длительных рейсах и т. п.;

обессоливание и опреснение воды;

ионообменный синтез различных чистых неорганических и органических соединений с непосредственным участием ионитов как химических реагентов;

синтез органических соединений с участием ионитов как катализаторов;

медицина — очистка крови от токсических веществ, пролонгирование действия лекарственных препаратов и т. п.

Этот перечень не исчерпывающий и, несомненно, в будущем станет обширнее.

Мы не рассказали читателю, как конкретно используются иониты на практике. Конечно, основным способом применения ионитов — ионообменная хроматография в ее различных промышленных и

лабораторных вариантах. При фильтрации растворов, содержащих смесь различных ионов, через насыпные слои зерен ионита в колонках происходит последовательное повторение разделенных в пространстве бесчисленных актов сорбции и десорбции ионов, сорбируемых с разной селективностью. Результатом этого является разделение ионов в колонке, объяснение и описание которого дается теорией ионообменной хроматографии.

Другой важный способ применения ионитов — мембранная технология, использующая практическую непроницаемость или различную проницаемость ионообменных мембран для разных ионных компонентов раствора.

Применение быстро развивающейся технологии ионообменных процессов, ограничиваемое в основном качеством и стоимостью ионитных материалов, в будущем станет все более широким. Важным условием этого является комплексное решение технологических проблем и, в частности, получение сразу многих химических продуктов. Именно на таком пути можно ожидать прогресса в извлечении ценных продуктов из морской воды; сочетание опреснения воды, получения из нее солей редких и рассеянных элементов (а возможно, и дейтерия и трития), а также продуктов основной химической технологии — солей, щелочей и кислот — может сделать этот процесс экономически выгодным.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора . . .	3
Введение	5
Глава I. Иониты с точки зрения физической химии и химии полимеров	7
Гомогенные и гетерогенные системы	7
Смеси (дисперсии)	8
Гомогенные системы — истинные растворы	9
Растворы электролитов в природе и технике	10
Растворы электролитов как холодная плазма	12
Коллоидные дисперсии	14
Полимеры	16
Макрополимерные структуры — полимерные тела	18
Неорганические полимеры и полимерные тела	20
Полиэлектролиты	22
Истинные и коллоидные растворы высокомолекулярных веществ . .	23
Растворы полиэлектролитов. Возможность растворения полимерных тел	24
Гели и студни	26
Набухание	28
Сорбция и ионный обмен	30
Буферные свойства химических и биологических систем	32
Глава II. Общие свойства ионитов	
Что такое иониты и ионный обмен .	35
Набухание ионитов	38
Возможные агрегатные состояния фаз при гетерофазном ионном обмене	41
Структура сеток и пор в ионообменных смолах	43
Кислотно-основные свойства ионитов	47
Емкость обмена и ее зависимость от кислотности раствора	51

Глава III. Гетерофазный ионный обмен	54
Уравнение реакции ионного обмена	54
Эквивалентный и сверхэквивалентный ионный обмен	55
Избирательность и специфичность ионитов	58
Изотермы ионного обмена и их графики	60
Связь кривых титрования ионитов с изотермой обмена и буферность ионитов	64
Электроселективность (концентрационно-валентный эффект)	66
Глава IV. Органические и неорганические иониты	69
Ионообменные смолы и мембраны на их основе	69
Ионный обмен на сульфокислотных катионитах	71
Обмен на карбоксильных и фосфорнокислотных катионитах	74
Обмен на анионитах	78
Селективные и комплексообразующие иониты	79
Лиганд-обмен	81
Обмен органических ионов на ионообменных смолах	82
Пути усовершенствования органических ионитов	85
Жидкие иониты	88
Ионный обмен в биологических системах	92
Общие сведения о неорганических ионитах	100
Цеолиты	106
Глины и глинные минералы	109
Ионный обмен в почвах	114
Глава V. Термодинамика ионного обмена	118
Термодинамические функции	119
Химический потенциал, активность и коэффициент активности	121
Закон действующих масс	123
Факторы, определяющие избирательность ионита	129
Стандартные термодинамические функции	133
Термодинамика сверхэквивалентного ионного обмена	139
Заключение	145

Юрий
Абрамович
Кокотов

ИОНИТЫ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Редакторы: Г. Э. Елькин,
С. Л. Томарченко
Техн. редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор А. А. Борисенкова
Обложка художника Л. А. Яценко

ИБ № 749

Сдано в наб. 20.08.79. Подп. в печ. 07.03.80. М-27621.
Формат бумаги 84×108^{1/32}. Бумага тип. № 1. Усл.
печ. л. 7,98. Уч.-изд. л. 7,34. Печать высокая. Гарни-
тура литературная. Тираж 25 000 экз. Зак. 340.
Цена 25 коп. Изд. № 1482.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
Ленинградского отделения. 191186, Ленинград, Д-186,
Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинград-
ская типография № 2 имени Евгении Соколовой
«Союзполиграфпрома» при Государственном коми-
тете СССР по делам издательства, полиграфии и
книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измай-
ловский пр., 29.