

УДК 541.183

ИЗУЧЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЛИТИЯ И КАЛИЯ НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ В БЕЗВОДНОМ ЖИДКОМ АММИАКЕ

С. А. БЛИННИКОВ, Г. Д. КЛИНСКИЙ, Д. А. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Жидкий аммиак как растворитель обладает рядом отличительных свойств, которые позволяют использовать его в химических исследованиях и технологии получения, выделения и разделения соединений, неустойчивых в водной или органических средах. Кроме того, способность жидкого аммиака хорошо растворять неэлектролиты, нерастворимые в воде, дает возможность решать практические задачи разделения трудноразделимых смесей методами экстракции, кристаллизации и хроматографии.

Известно, что наибольшей эффективностью разделения обладает хроматографический способ, однако ионный обмен в неводных средах, лежащий в основе хроматографического разделения, изучен слабо, а в имеющихся работах рассматривается, как правило, ионный обмен в смешанных растворителях. Несмотря на то что изучение химии жидкого аммиака проводится достаточно интенсивно, литературных данных об ионном обмене в среде жидкого аммиака недостаточно для того, чтобы сделать вывод о перспективности и способах организации ионообменной хроматографии в жидком аммиаке. Так, работа [7] посвящена ионному обмену между катионитом Дауэкс-50 в NH_4^+ форме с продуктом взаимодействия калия с BF_3NH_3 в жидком аммиаке, но в ней не приводятся количественных данных о кинетике и равновесии ионного обмена. Не указываются также степень сшитости смолы, ее фракционный состав и температура, при которой проводился обмен. Отмечается возможность регенерации смолы аммиачным раствором NH_4Cl так же, как и раствором HCl в воде. В [1] приведены оценочные характеристики ионного обмена щелочных металлов в безводном жидком аммиаке на катионитах некоторых типов при -50° . Сложности в изучении аммиачных систем связаны в первую очередь с трудностями проведения эксперимента в среде крайне гигроскопичной жидкости при температуре ниже $-33,5^\circ$.

В настоящей работе исследовался ионный обмен лития и калия в статических и динамических условиях на сульфокатионите Дауэкс-50 с 8 % ДВБ (фракция 100 ÷ ÷ 200 меш) в среде безводного жидкого аммиака при температуре -50° .

Известно [4], что даже незначительные количества воды существенно изменяют картину ионного обмена в неводных средах, поэтому особое внимание уделялось удалению ее из всех материалов и реактивов.

Катионит Дауэкс-50, переведенный в ли-

тиевую или калиевую форму, высушивался до воздушно-сухого состояния, после чего подвергался длительной дополнительной сушке под вакуумом над P_2O_5 при 100° . Азотнокислый литий марки «ОСЧ» и йодистый калий марки «ХЧ», на основе которых готовились аммиачные растворы, сушились под вакуумом в течение 2 сут в стеклянных ампулах соответственно при 250 и 300° . Аммиачные растворы солей готовились в тех же калиброванных ампулах, куда при охлаждении до -50° конденсировался сухой аммиак. Обезвоживался аммиак металлическим калием. Для этого он конденсировался сначала в баллоне из нержавеющей стали емкостью ~ 2 л, в который предварительно загружался металлический калий, а затем переконденсировался в рабочей емкости.

Скорость и равновесие ионного обмена в статических условиях изучали в стеклянном реакторе с мешалкой, который термостатировался при температуре -50° смесью аэтона с твердой углекислотой. Реактор предварительно продувался сухим аргоном и одновременно прогревался на пламени газовой горелки для удаления воды, сорбированной стенками реактора. Затем в него помещалась навеска высушенной смолы, конденсировался сухой аммиак. Смола набухала в течение часа, после чего аммиак из реактора сливали. С целью более полного удаления воды из смолы операцию промывки повторяли 2—3 раза. После обработки смолы чистым аммиаком в реактор подавали 150 мл аммиачного раствора, кон-

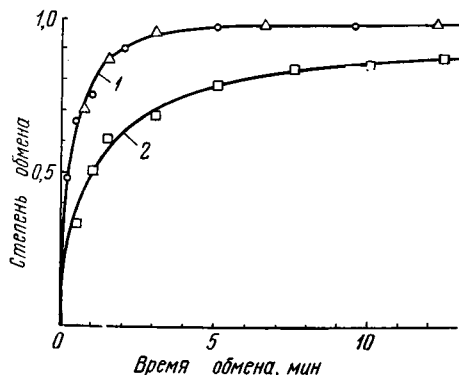


Рис. 1. Зависимость степени обмена ионов калия и лития от времени на Дауэкс-50 в безводном жидком аммиаке.
1 — $\text{RLi}+\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{RK}^+\text{Li}^+$; 2 — $\text{RK}^+\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{RLi}+\text{K}^+$.

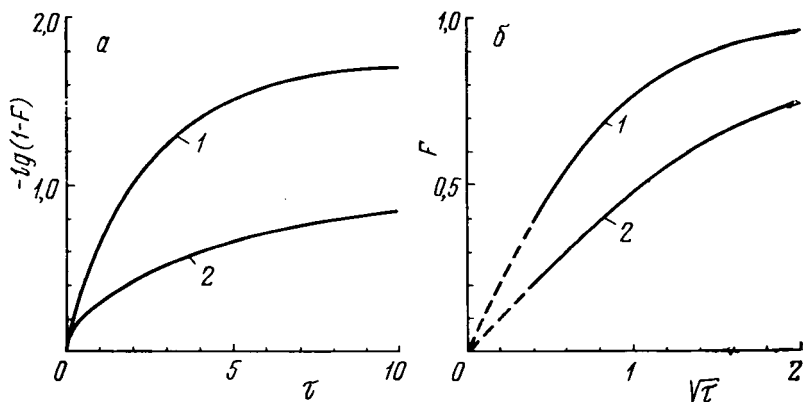


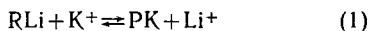
Рис. 2. Зависимость $-\lg(1-F)$ от τ (а) и F от $\sqrt{\tau}$ (б) для ионного обмена лития и калия на Дауэкс-50 в жидком аммиаке. Обозначения те же, что на рис. 1.

центрация которого по соли составляла 0,05 моль/л, и включали мешалку. В ходе эксперимента пробы раствора объемом 0,5 мл отбирали стеклянными пробирочниками с фильтром. Для исключения контакта с атмосферной влагой через реактор постоянно пропускали небольшой поток аргона, который барботировался через калий-аммиачный раствор с целью дополнительной сушки и насыщения аммиаком.

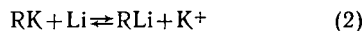
Пробы аммиачного раствора, отобранные из реактора, и ионообменная смола после установления равновесия анализировали на содержание калия и лития на пламенном спектрофотометре ААС-1 в эмиссионном режиме.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1, 2. Степень обмена F рассчитывали как отношение концентрации вытесняемого из смолы иона во внешнем растворе ко времени τ к концентрации этого иона при достижении равновесия. Концентрационную константу равновесия K_p рассчитывали по соотношению концентраций обменивающихся ионов в смоле и во внешнем растворе. Периоды полуобмена $\tau^{1/2}$ определяли графически из зависимостей F от τ .

Для прямого процесса обмена ионов калия и лития



получены $K_p = 9,6 \pm 0,5$ и $\tau^{1/2} \sim 0,3$ мин, а для обратного процесса



получены $K_p = 0,101 \pm 0,005$ и $\tau^{1/2} \sim 1$ мин.

Изучение ионного обмена в динамических условиях проводили в режиме фронтальной хроматографии в колонке длиной 15 см и внутренним диаметром 8,2 мм. Установка для проведения хроматографических экспериментов была смонтирована в холодильном шкафу, в котором с помощью криогенной установки поддерживалась рабочая температура -50° . Конструкция шкафа позволяет проводить необходимые операции, в частности, регулирование потока элюента, отбор проб, а также визуально наблюдать за ходом эксперимента.

Подготовку смолы и приготовление аммиачных растворов проводили по приведенным выше методикам. Хроматографическая колонка заполнялась набухшим в аммиаке катионитом в литиевой форме, который дополнительно промывался сухим аммиаком. Подача элюента — аммиачного раствора йодистого калия концентрацией 0,12 моль/л — осуществлялась через регулировочный кран в нижнем конце колонки. Скорость элюирования составляла $0,34 \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$, масса сухой смолы — 2,9 г, обменная емкость смолы — 14,35 ммоль. Условия проведения эксперимента полностью исключали контакт смолы и аммиачных растворов с атмосферой.

Результаты представлены на рис. 3. В процессе эксперимента отмечено некоторое сжатие смолы при переходе из литиевой в калиевую форму. Изменение объема составило $\sim 6\%$.

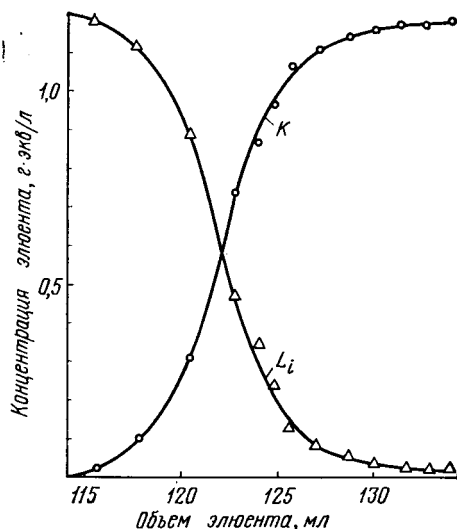


Рис. 3. Выходная кривая ионного обмена Li^+ и K^+ в режиме фронтальной хроматографии.

Обсуждение результатов

Изучение ионного обмена $\text{Li}^+ - \text{K}^+$ показало, что общие закономерности, характерные для обмена на сульфокатионитах в воде, сохраняются и в жидком аммиаке. Прежде всего это относится к сохранению ряда избирательности, который для ионов щелочных металлов при обмене на сульфокатионитах в воде имеет вид $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Однако значения констант равновесия и периодов полуобмена в воде и аммиаке различны. Значения констант равновесия 9,6 для прямой реакции обмена ионов (1) и 0,101 для обратной реакции (2) указывают на достижение истинного равновесия в обоих случаях.

В силу того что диэлектрическая постоянная аммиака (26,7) существенно ниже, чем у воды (81), сольватирующая способность аммиака по отношению к смоле и ионам выражена слабее. Так, степень набухания, определяемая как отношение объемов смолы в набухшем и сухом состоянии, для катионита в литиевой форме составляет 1,5 в аммиаке и 2,2 в воде. Уменьшение сольватации ионов аммиаком не меняет большее, чем у лития, сродство калия к смоле и одновременно приводит к более глубокому протеканию прямой реакции обмена. Константа равновесия этой реакции в воде, по [5], составляет для Дауэкс-50×8 всего 2,9 против 9,6 в аммиаке. Этот факт указывает на возможность большей эффективности хроматографического разделения в среде жидкого аммиака, чем в воде. Изменение селективности ионообменных смол в неводных средах отмечалось и другими авторами [8].

С другой стороны, уменьшение набухания катионита создает диффузионные затруднения движения ионов в зерне смолы, причем возрастание электростатического взаимодействия противоионов с фиксированными ионами из-за малой диэлектрической постоянной аммиака действует в том же направлении. Это в конечном счете не может не сказаться на скорости обмена. Согласно [10], скорость ионного обмена на гелевых ионитах в неводных средах с малым значением диэлектрической постоян-

ной замедляется по причине снижения скорости диффузии ионов, которая и является лимитирующим фактором. Диффузионный характер кинетики в гелевом ионите определяется при рассмотрении зависимости степени обмена от времени. Для подтверждения вывода о гелевом механизме обмена графически представлены зависимости $-\lg(1-F)$ от τ и F от $\sqrt{\tau}$. Из рис. 2 видно, что в первом случае (а) отсутствует прямолинейная зависимость, присущая пленочной кинетике. Во втором случае (б) получена кривая, имеющая при малых значениях τ прямолинейный участок, что указывает на преимущественно гелевый механизм обмена в среде безводного жидкого аммиака [2].

Численные значения периодов полуобмена, характеризующие кинетику обмена, в жидком аммиаке выше, чем в воде, примерно в 10 раз. Этот же вывод подтверждает оценка среднего коэффициента самодиффузии ионов по [2] ($\bar{D} \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$ см²/с). В водной системе, согласно [6], для ионов калия в катионите Дауэкс-50×8 \bar{D} равен 10^{-6} см²/с. Такое замедление скорости обмена хотя и является значительным, но не создает принципиальных трудностей в реализации хроматографического процесса разделения, что и было подтверждено экспериментально.

На рис. 3 представлены выходные кривые ионного обмена в режиме фронтальной хроматографии. Достаточно острый фронт и небольшая протяженность этих кривых указывают на полноту ионного обмена в хроматографической колонке в выбранных условиях. С целью количественной оценки эффективности хроматографического процесса в среде жидкого аммиака по [3] и [9] была рассчитана высота эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ). Расчеты ВЭТТ дали близкие значения, равные 0,11 мм. Таким образом, ВЭТТ соизмерима с размером зерна катионита Дауэкс-50.

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности успешного применения низкотемпературной ионообменной хроматографии в среде жидкого аммиака для целей разделения и очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинныеков С. А., Алмазова С. Л., Клинский Г. Д., Князев Д. А. Ионный обмен щелочных металлов в жидком аммиаке. — В сб.: Ионообменные материалы в народном хозяйстве. Тез. докл. Всес. семина. ВДНХ СССР, М.: НПО «Пластмасса», 1977, с. 108. — 2. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962, с. 241, 244. — 3. Маркл П., Шмид Э. Техника колоночной экстракционной хроматографии. — В кн.: Экстракционная хроматография, под ред. Т. Браун, Г. Герснин. М.: Мир, 1978, с. 92. — 4. Водатер G. W.,

Kunin R. — Ind. Engng. Chem., 45, 2577, (1953). — 5. Vonner O. D., Smith L. L. — J. Phys. Chem., 61, 326 (1957). — 6. Boyd G. E., Soldano B. A. — J. Am. Chem. Soc., 75, 6091 (1953). — 7. Keenan J. W., McDowell W. C. — J. Am. Chem. Soc., 75, 6348 (1953). — 8. Sakaki T., Kakihana H. — Kagaku, 23, 471 (1953); C. A., 47, 10951 (1953). — 9. Spitz H. D., Rothbart H. L., Riemann W. — Talanta, 12, 395 (1965). — 10. Wilson S., Lapidus L. — Ind. Engng. Chem., 48, 992 (1956).

Статья поступила 27 марта 1980 г.