

УДК 541.124

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, С. А. БЛИННИКОВ
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Распределением катионов между фазой органических ионообменников и внешним раствором можно управлять путем комплексообразования в этом растворе и изменения химического сродства катиона к смоле за счет применения неводных или смешанных растворителей. При этом направленно и эффективно изменяются равновесные характеристики ионного обмена, но чаще всего наблюдаются негативные изменения кинетики ионного обмена. Требуемые равновесные и удовлетворительные кинетические параметры обмена могут быть найдены экспериментальным путем.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики ионного обмена в некоторых смешанных и неводных растворителях, а также влияния на скорость процесса краун-эфиров, образующих комплексы с одним из обменивающихся ионов. Поскольку ожидалось, что минимальное время полубмена в изучаемых системах будет составлять 2—3 с, для получения кривых обмена была использована методика непрерывного измерения сопротивления обменивающегося с катионитом раствора. Ионный обмен между катионитом Дауэкс 50·12 и растворами

в смешанных водно-органических растворителях исследовали на паре катионов H^+ — K^+ . Выбор этой пары катионов обусловлен тем, что калий образует наиболее устойчивые из всего ряда щелочных металлов комплексы с изучаемыми краун-эфирами, а водород подобных комплексов не образует [5]. Кроме того, подвижность K^+ и H^+ в водных и водно-органических растворах существенно различается [4], что позволяет определить $\tau_{1/2}$ с большей точностью. Для сохранения аддитивности электропроводности смешанного раствора двух сильных электролитов с общим анионом использовали суммарные концентрации, близкие к сантимольярным.

Методика экспериментов

В реакционный сосуд с платиновыми электродами помещали 100 мл раствора KCl (концентрация 0,01 моль/л). В раствор при интенсивном перемешивании мгновенно вводили порцию сульфокатионита в водородной форме с известной емкостью, изменявшейся в пределах 0,7—1,5 ммоль ионов водорода в различных экспериментах. По

Время полуобмена (с) K^+ и H^+ в смешанных растворителях на катионите Дауэкс 50-12 (температура $20 \pm 1^\circ$, $n=4$, $\alpha=0,95$)

| Состав растворителя, % об. H_2O | Метанол | Этанол | Ацетон | 1,4-Диоксан | N, N-Диметилформамид | Диметилсульфоксид |
|-----------------------------------|----------------|----------------|---------------|-------------|----------------------|-------------------|
| 75 | $6,7 \pm 0,5$ | $5,0 \pm 0,5$ | $9,2 \pm 0,5$ | 11 ± 1 | $8,4 \pm 0,5$ | $6,7 \pm 0,5$ |
| 50 | $11,7 \pm 0,5$ | $8,4 \pm 0,5$ | 18 ± 1 | 28 ± 2 | $11,0 \pm 0,5$ | $9,2 \pm 0,5$ |
| 25 | $13,4 \pm 0,5$ | $11,7 \pm 0,5$ | 22 ± 2 | 47 ± 2 | 54 ± 2 | 62 ± 2 |
| 25* | $13,4 \pm 0,5$ | $11,7 \pm 0,5$ | — | — | — | — |
| 25* | $13,4 \pm 0,5$ | $11,7 \pm 0,5$ | — | — | — | — |

* В присутствии 18-краун-6, концентрация 0,03 м/л.

** В присутствии дициклогексил-18-краун-6, концентрация 0,01 м/л.

мере прохождения обмена самописец регистрировал изменение сопротивления раствора в виде характерной экспоненциальной кривой. По обменным кривым строили линейные зависимости $-\lg(1-F)$ от τ , где

τ — время; $F = \frac{c - c_0}{c_\infty - c_0}$ — степень обмена;

c , c_0 , c_∞ — соответственно текущая, начальная и конечная концентрация калия во внешнем растворе. Исходя из этих зависимостей определяли время полуобмена $\tau_{1/2}$. В каждом эксперименте режим перемешивания раствора выбирали таким образом, чтобы исключить возможность диффузионных затруднений. Для этого на основе зависимости $\tau_{1/2}$ от скорости вращения мешалки находили режим, при котором дальнейшее увеличение скорости перемешивания не влияло на $\tau_{1/2}$. По вышеописанной методике устанавливали скорость ионного обмена в присутствии краун-эфиров, образующих комплексы с калием: 18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6. При этом изучали системы, содержащие по 75 % об. метанола и этанола. Концентра-

ция краун-эфира изменялась в пределах 0,01—0,05 моль/л.

Для изучения кинетики в безводных условиях определяли скорость ионного обмена для пары $K^+—H^+$ в N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде, гексаметилфосфотриамиде и пиридине, в которых количество воды составляло менее 0,001 моль/л. Содержание воды контролировали с помощью реактива Фишера по методике [2]. Обмен проводился в герметичном сосуде, исключающем попадание влаги из атмосферы. Из раствора при периодическом перемешивании каждые 15—30 мин отбирали пробы, в которых определяли содержание обоих металлов методом пламенной фотометрии. Было опробовано 12 катионитов различного типа: сульфокатиониты, карбоксильные, фосфорнокислые как гелевые, так и макропористые. Все катиониты предварительно высушивали до постоянной массы при 100° в вакууме над ангидроном — (40—48 ч). Остаточное содержание воды в катионитах определяли по Фишеру [3]. При этом следовые количества воды составляли 0,15—0,25 ммоль/моль ионов лития.

Результаты исследований

Комплексообразование не является лимитирующей стадией процесса обмена (таблица, рис. 1 и 2). Иными словами, реакции комплексообразования изученных краун-эфиров с калием в растворах описанного состава протекает практически мгновенно, и стадией, определяющей скорость суммарного процесса, является ионный обмен. При добавлении апротонного растворителя (до 50 % об.) и спиртов (до 75 % об.) по сравнению с чистыми водными растворами скорость обмена существенно не меняется (таблица).

Следует, однако, отметить, что при наличии в растворах более 70 % об. апротонных растворителей обмен резко замедляется, а в безводных условиях, т. е. при содержании воды на уровне примеси, он практически прекращается. Измерить скорость ионного обмена в безводных условиях оказалось возможным только на смоле КО-1, являющейся олеофильным гелевым сульфокатионитом с матрицей из ацилированного сополимера полистирола и дивинилбензола. Для этой смолы в NN-диметилфор-

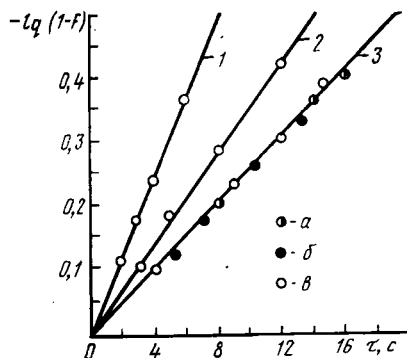


Рис. 1. Зависимость $-\lg(1-F)$ от τ при обмене калий—водород в смешанном растворителе метанол—вода.

1 — 75 % об. H_2O , 25 % об. CH_3OH ; 2 — 50 % об. H_2O , 50 % об. CH_3OH ; 3 — 25 % об. H_2O , 75 % об. CH_3OH ; а и б — в присутствии соответственно 18-краун-6 и дициклогексила-18-краун-6; в — в отсутствие краун-эфиров.

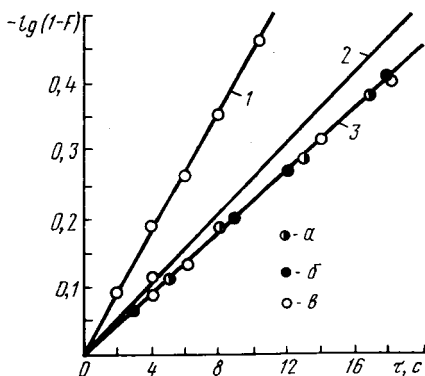


Рис. 2. Зависимость $-\lg(1-F)$ от τ при обмене калий—водород в смешанном растворителе этанол—вода. 1 — 75 % об. H_2O , 25 % об. C_2H_5OH ; 2 — 50 % об. H_2O , 50 % об. C_2H_5OH ; 3 — 25 % об. H_2O , 75 % об. C_2H_5OH . Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

мамиде найдено значение $\tau_{1/2} = 15$ мин. В других случаях обмен не наблюдался. Специальные эксперименты показали, что в безводных условиях исследованные в пере-

численных растворителях катиониты не набухают. Это и является основной причиной отсутствия или низких скоростей ионного обмена, так как внутренняя диффузия в фазе катионита обеспечивается именно набуханием ионообменной смолы [3].

Приведенные в таблице значения $\tau_{1/2}$ коррелируют с параметром z , характеризующим донорную способность растворителя. Полученные значения $\tau_{1/2}$ располагаются в ряд, почти совпадающий с рядом значений z для исследованных растворителей [1]. При большом содержании воды (75 % об.) обмен почти полностью контролируется диффузионными характеристиками гидратных комплексов. Доля смешанных сольватных комплексов при таком содержании воды, по-видимому, незначительная, а молекулы органических растворителей располагаются в сольватных комплексах во вторичной и дальних координационных сферах. По мере увеличения содержания в растворе органического растворителя скорость обмена сильно зависит от сольватирующей способности растворителя, а также от его вязкости. Вероятно, именно высокой динамической вязкостью диметилсульфоксида можно объяснить слабую кинетику ионного обмена во всем ряду исследованных растворителей при содержании воды 25 % об.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 32. — 2. Митчелл Дж., Смит Д. М. Акватметрия. М., ИЛ, 1952. — 3. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976,

с. 117. — 4. Справочник химика / Под ред. В. П. Никольского. Т. 3. М.: Госхимиздат, 1952. — 5. Progress in Macrocyclic Chemistry/Ed. Christensen. N. Y., 1979. vol. 2.

Статья поступила 19 октября 1984 г.

SUMMARY

Kinetics of $K^+—H^+$ ion exchange have been studied on Dowex 50-12 in mixed water-organic substrates, as well as in the presence of 18-crown-6 and dicyclohexyl-18-crown-6 for water-ethanol and water-methanol solutions, containing 25 % volume H_2O . Values of $\tau_{1/2}$ are obtained, and the speed of ion exchange is shown to remain unchanged in the presence of crown-ethers. Kinetics of ion exchange has been studied for $Li^+—K^+$ in water-free substrates and time of half-exchange in N, N-dimethylformamide for helium sulphocationite KO-1.