

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. СМИРНОВ и Е. С. ПЕРЕМЫСЛОВА

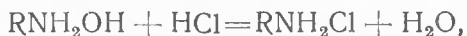
К ВОПРОСУ О СОРБЦИИ КИСЛОТ НА АНИОНИТАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 VIII 1948)

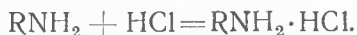
По вопросу о механизме сорбции кислот аминокислотами и другими подобными им анионитами, приготовляемыми на основе синтетических смол основного характера, до сих пор не существует единого взгляда. Между тем правильное представление об этом процессе имеет не только теоретический интерес, но также и очень большое практическое значение для синтеза новых анионитов и рационального применения их.

В то время как мы рассматриваем этот процесс как явление обмена анионов раствора на анионы анионита, существует другой взгляд, согласно которому это явление рассматривается как безобменная сорбция целых молекул кислот (¹, ²).

Согласно первому взгляду, процесс сорбции кислот выражается, например, для соляной кислоты следующим образом:



а согласно второму взгляду, тот же процесс изображают обычно так:



Как видно из обоих уравнений, кислота из раствора удаляется, и последний становится нейтральным, почему прямо доказать правильность того или другого взгляда здесь не представляется возможным.

Исходя из тех соображений, что все амины в водных растворах находятся в гидратированном состоянии, а также и ряда других соображений, мы и высказали наш взгляд на этот процесс как на обмен анионов.

Нашими экспериментами было установлено явление взаимообмена анионов раствора на анионы анионита и не только в растворах кислот, но и в растворах нейтральных солей (³).

Например, при фильтровании раствора хлористого натрия сквозь слой анионита, предварительно обработанного раствором гидроксида натрия, хлор-ионы из раствора сорбируются анионитом, а взамен их в точно эквивалентном количестве появляются гидроксильные и отчасти карбонатные ионы.

Это можно выразить следующим уравнением:



Таким образом, это явление может быть объяснено только процессом обмена анионов OH' смолы на ионы хлора из раствора хлористого натрия.

Это же положение подтверждает и метод декремнизации воды (4), основанный на переводе слабо ионизированной H_2SiO_4 , несорбируемой анионитами, в сильно ионизированную H_2SiF_6 , прекрасно сорбируемую анионитами из водных растворов.

Следует отметить, что все сказанное относится к сорбции из растворов электролитов, механизм же сорбции недиссоциированных веществ может быть и молекулярного характера.

Для дальнейшего выяснения механизма процесса сорбции кислот нами было проведено изучение сорбции на анионите ряда кислот.

Исследование велось в динамических условиях, т. е. при пропуске растворов кислот через слой анионита, находящегося в стеклянной трубке.

Анионит был взят в количестве 10 г, причем он образовал слой высотой около 180 мм. Скорость фильтрования была равна во всех опытах 3 м/час, причем пропускание раствора прекращалось сейчас же после „проскока“ соответствующей кислоты в фильтрат, и этот момент фиксировался для вычисления величины сорбции.

Перед опытом анионит регенерировался 4% раствором карбоната натрия и затем промывался водой до нейтральной реакции.

Сначала нами были определены величины сорбции (обменные способности) из 0,016 N растворов следующих кислот: муравьиной, уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной и масляной.

В случае безобменной сорбции целых молекул кислот здесь должно было бы соблюдаться правило Траубе, согласно которому величина сорбции увеличивается в гомологическом ряду с увеличением молекулярного веса сорбируемых веществ.

В случае же наличия здесь процесса обмена анионов величина сорбции должна возрастать с возрастанием степени диссоциации кислот.

В табл. 1 представлены результаты этих определений величин сорбции.

Таблица 1

Сорбируемые кислоты				Величина сорбции	
Название	Формула	Молекулярный вес	Константа ионизации	в мг-экв/г	в % по отношению к муравьиной
<i>n</i> -Масляная	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	88,06	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,14	52
Уксусная	CH_3COOH	60,05	$1,75 \cdot 10^{-5}$	1,33	61
Муравьиная	HCOOH	46,02	$2,14 \cdot 10^{-4}$	2,18	100
Монохлоруксусная . . .	CH_2ClCOOH	94,98	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,65	121
Трихлоруксусная . . .	CCl_3COOH	163,38	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,78	127

Как видно из результатов определений величин сорбции кислот, представленных в табл. 1, правило Траубе здесь совершенно неприменимо.

Действительно, известно, что для 0,4 N растворов кислот муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной величины сорбции на активированном угле соответственно равны: 1,6, 1,8, 2,4 и 3,6 миллимолей

на 1 г угля (⁵), т. е. величины сорбции здесь возрастают с увеличением молекулярного веса жирных кислот.

В наших же опытах величина сорбции на анионите увеличивается с увеличением констант диссоциации исследуемых кислот.

Этот факт лишний раз доказывает, что сорбция кислот на аминоксмолах является процессом обмена анионов, а не сорбции целых молекул кислот.

Кроме того, нами были определены величины сорбции анионов из 0,01 *N* растворов следующих кислот: соляной, азотной, серной, щавелевой и фосфорной.

Результаты этих определений представлены в табл. 2. Здесь величина сорбции также выражена в мг-экв/г до первого проскока соответствующего аниона в фильтрат, полные же величины сорбции будут значительно выше.

Таблица 2

Кислоты	Величина сорбции в мг-экв/г
Соляная	2,9
Азотная	3,15
Серная	4,35
Щавелевая	5,11
Фосфорная	9,63

Как видно из рассмотрения табл. 2, изученные анионы по величине сорбции на анионите располагаются в ряд:



что вполне согласуется с лиотропным рядом анионов, что также является доказательством обмена анионов.

Выводы. 1. Показано, что процесс сорбции кислот на аминоксмолах не подчиняется правилу Траубе.

2. Величина сорбции жирных, сравнительно слабых кислот увеличивается с увеличением степени диссоциации этих кислот.

3. Величина сорбции сильных минеральных кислот зависит прежде всего от валентности анионов, а для кислот одинаковой основности находится в соответствии с лиотропными рядами анионов.

Поступило
23 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Г. Прохоров, Химическое обессоливание воды, М., 1944. ² И. Н. Каганов, Сахарная промышленность, № 3, 20 (1946). ³ В. А. Клячко и А. С. Смирнов, Электрические станции, № 3, 51 (1947). ⁴ Ю. Ю. Лурье и В. А. Клячко, ДАН, 49, № 1 (1945). ⁵ Н. Freundlich, Z. phys. Chem., 57, 385 (1907); 73, 385 (1910).