

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. СМЕРНОВ и М. М. БЛУВШТЕЙН

**О ВЛИЯНИИ СТЕПЕНИ РАСТВОРИМОСТИ СОРБЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ВЕЛИЧИНУ СОРБЦИИ КАТИОНИТОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 21 XI 1949)

Явление катионного обмена, главным образом, благодаря классическим работам К. К. Гедройца (1), а также позднейшим работам ((2-5) и др.), в настоящее время изучено очень хорошо. Однако, несмотря на это, до сих пор еще не выявлены все факторы, влияющие на этот процесс. К таким неизученным факторам следует отнести влияние растворимости образующихся сорбционных соединений на величину сорбции катионитами различных катионов.

Интересно отметить, что, хотя в иностранной литературе в последние годы опубликовано большое число работ, посвященных теории катионного обмена (6-19), однако ни в одной из этих работ этот вопрос не рассматривается.

Как показал К. К. Гедройц (1), а также и другие исследователи (2-5), преимущественный обмен одних ионов перед другими при прочих равных условиях может быть обусловлен в основном двумя факторами: 1) валентностью катионов и степенью их гидратации; 2) влиянием структуры ионитов.

При этом основным фактором является валентность катионов и степень их гидратации.

Энергия обмена того или иного катиона тем больше, чем выше его валентность и чем он менее гидратирован.

В общем случае катионы располагаются по возрастающим величинам энергии обмена в следующий ряд:



Однако, как показал А. Е. Ферсман (20), а также и другие исследователи (4, 21), порядок расположения катионов в этом ряду может меняться в зависимости от структуры и других свойств ионита.

Структура ионита может обусловить большую или меньшую пространственную доступность активных групп и вследствие этого преимущественный обмен одних ионов перед другими.

Вопрос о влиянии степени растворимости образующихся сорбционных соединений на величину сорбции до сих пор, насколько известно, никем не изучался, несмотря на то, что он представляет большой теоретический и практический интерес.

В цели настоящей работы входило изучение этого вопроса на катионитах — синтетических смолах.

При постановке данной работы мы, прежде всего, исходили из того положения, что процесс катионного обмена представляет собой гетерогенную химическую реакцию, подчиняющуюся закону действующих масс.

Поскольку из всех возможных для данной системы реакций наиболее полно протекает та реакция, которая ведет к образованию наименее

растворимого соединения, представлялось вероятным, что в тех случаях, когда сорбируемый катион образует малорастворимое соединение с активными группами катионита, величина сорбции катионитом данного иона будет сравнительно велика и избирательна по своему характеру.

Использованные нами в этой работе катиониты представляли собой продукты конденсации пирогаллола, а также резорцина с формальдегидом. Оба эти катионита обладают только одним видом активных групп, а именно — фенольными гидроксилами.

Как известно, пирогаллол образует практически нерастворимое соединение с висмутом и малорастворимые соединения со свинцом и ртутью.

О том, образует ли резорцин малорастворимые соединения с ртутью, свинцом и висмутом, данных в литературе нет.

Для исследования нами были применены растворы следующих химически чистых солей: азотнокислого висмута, хлористого свинца и хлорной ртути.

Кроме того, для сравнения были применены растворы хлористого кальция и сернокислого железа, так как катионы кальция и железа (Fe^{2+}) не дают малорастворимых соединений ни с пирогаллолом, ни с резорцином.

Поскольку величина рН растворов оказывает сильное влияние на процесс обмена катионов, все опыты проводились при одинаковых значениях рН. Так как во избежание гидролиза азотнокислого висмута величина рН раствора должна быть не выше 2, растворы всех остальных солей также имели рН, равное 2.

Концентрация растворов составляла величину 2 мМ/л.

Все опыты проводились в динамических условиях, т. е. в условиях фильтрования исследуемых растворов через слой катионита, помещенного в стеклянную трубку. Экспериментирование сводилось к определению величин сорбции катионитами различных катионов. Так как определение полных величин сорбции, т. е. полного насыщения катионита, требует большой затраты времени, нами определялись величины сорбции при пропуске равных объемов испытуемых растворов.

Скорость пропуска растворов была равна 3 м в час (10 мл/мин.).

Регенерация катионитов производилась 2% раствором соляной кислоты, а в случае регенерации Hg-катионита — 2% раствором азотной кислоты, во избежание осаждения на зернах катионита малорастворимой хлорной ртути.

Результаты опытов по определению величин сорбции пирогаллолового и резорцинового катионитов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Величины сорбции Н-пирогаллоловым катионитом различных ионов

Исходный раствор	Катионы	Величины сорбции	
		в единицах по отношению к Са	в мг-экв/г $\times 10^{-3}$
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. . .	Bi^{3+}	180	2,73
PbCl_2	Pb^{2+}	80	1,40
HgCl_2	Hg^{2+}	45	1,20
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+}	1,0	0,030
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}	0,9	0,026

Из рассмотрения результатов опытов, представленных в табл. 1, видно, что величина сорбции пирогаллоловым катионитом ионов висму-

та, свинца и ртути (Hg^{2+}) соответственно в 180, 80 и 45 раз больше величин сорбции ионов железа и кальция.

Относительно большие величины сорбции пирогаллоловым катионитом ионов висмута, свинца и ртути могут быть объяснены образованием малорастворимых сорбционных соединений этих катионов с активными группами катионита.

Таблица 2

Величины сорбции Н-резорциновым катионитом различных ионов

Исходный раствор	Катионы	Величины сорбции	
		в единицах по отношению к Са	в мг-актя/г $\times 10^{-2}$
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi^{3+}	7	0,34
PbCl_2	Pb^{2+}	1,4	0,065
HgCl_2	Hg^{2+}	1,3	0,060
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+}	1,0	0,046
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}	0,9	0,040

Из рассмотрения табл. 2 видно, что величина сорбции резорциновым катионитом ионов висмута примерно только в 5—7 раз больше величины сорбции тем же катионитом всех других исследованных катионов.

Это может быть объяснено большой валентностью ионов висмута по сравнению с остальными катионами.

З а к л ю ч е н и е

На примере пирогаллолового и резорцинового катионитов показано, что на величину сорбции катионита оказывает большое влияние степень растворимости образующихся сорбционных соединений.

Зависимость величины сорбции от растворимости образующихся сорбционных соединений, обнаруженная нами на пирогаллоловом катионите, повидимому, будет справедливой и для других катионитов, а возможно, также и для анионитов.

Поступило
14 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. К. Гедройц. Учение о поглотительной способности почв, 1932. ² Б. П. Никольский, Почвоведение, 29, 180 (1932); 31, 2 (1934); Усп. хим., 8, 10 (1939).
³ Е. Н. Гапон, ЖОХ, 13, 6, 382 (1943); 3, 144 (1933); ЖФХ, 15, 5, 659 и 65 (1941); Журн. аналит. хим., 3, 4, 203 (1948). ⁴ И. Н. Антипов-Каратаев, Почвоведение, № 2, 52 (1940); Коллоидн. журн., 9, 5, 315 (1947); 9, 2, 81 (1947).
⁵ Г. Вигнер, Избран. работы, пер. под ред. И. Н. Антипова-Каратаева, 1941.
⁶ R. Kupin, Analyt. Chem., 21, 1, 87 (1949). ⁷ F. Nachod and W. Wood, Journ. Am. Chem. Soc., 67, 629 (1945); 66, 1380 (1944). ⁸ L. Davis, Soil. Sci., 59, 5, 379 (1945). ⁹ R. Myers and D. Herr, Chem. Met. Eng., 50, 4, 181 (1943).
¹⁰ R. Nelson and H. Walton, Journ. Phys. Chem., 48, 6, 406 (1944). ¹¹ H. Walton, *ibid.*, 47, 5, 371 (1943). ¹² R. Bray, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 4, 954 (1942). ¹³ H. Gregor and J. Bregman, *ibid.*, 70, 7, 2370 (1948). ¹⁴ R. Russel and D. Pearce, *ibid.*, 65, 4, 595 (1943). ¹⁵ Ind. Eng. Chem., 41, 3, 647 (1949).
¹⁶ R. Myers and J. Eastes, *ibid.*, 33, 9, 1203 (1941). ¹⁷ G. Boyd, J. Schubert and A. Adamson, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 11, 2818 (1947). ¹⁸ J. Ayres, *ibid.*, 69, 11, 2879 (1947). ¹⁹ E. Tompkins, J. Kunt and W. Sohn, *ibid.*, 69, 11, 2769 (1947). ²⁰ А. Е. Ферсман, Химизация соц. земледелия, 9—10, 19 (1932).
²¹ С. Н. Алешин и Л. И. Алексина, Почвоведение, 8, 1 (1946).