

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КЛЯЧКО

О ПРИРОДЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНИТОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 15 IX 1951)

Явление селективного действия ионитов (избирательной сорбции некоторых ионов из раствора) было впервые установлено А. С. Смирновым и М. М. Блувштейном ⁽¹⁾, синтезировавшими путем конденсации пирогаллола с формальдегидом катионит, избирательно сорбирующий из раствора ионы свинца и висмута. Пирогаллол был выбран авторами по тому, что в водных растворах он образует с ионами свинца и висмута (особенно с последним) мало растворимые соединения, указывающие на прочность связи между этими ионами и остатком пирогаллола.

Однако далеко не всегда ⁽²⁾ ионитами лучше сорбируются те ионы, которые в водных растворах образуют с его активными группами малорастворимые соединения. Так например, кальций и магний сорбируются сульфифенольным катионитом практически одинаково, в то время как сульфат магния растворим в воде хорошо (44%), а сульфат кальция плохо (0,02%).

Очевидно, образование малорастворимого соединения того или иного иона с активной частью ионита в обычных условиях неполностью определяет прочность связи между ними в ионите, а именно последняя и определяет, по нашему мнению, селективное поглощение этого иона ионитом. Можно ожидать, что наиболее прочно будут удерживаться ионитом те ионы, которые устанавливают в ионите связи не с одним видом групп, а с несколькими.

Прочность связи определенных ионов с ионитом может быть повышена введением в ионит при его синтезе, кроме обычных его активных групп (SO_3H , COOH , OH и т. д.), дополнительных веществ, способных к комплексообразованию с тем ионом, который желательно избирательно извлечь из раствора. Если это вещество (безразлично, дает ли оно в растворе растворимые или нерастворимые комплексные соединения с данным ионом) войдет в смоляной комплекс ионита и не потеряет при этом способности к комплексообразованию с теми ионами, в отношении которых оно имело эту способность до конденсации, получится селективный ионит. Находящиеся в растворе ионы будут замещать так называемые обменные ионы активных групп ионита. При этом те ионы, которые вследствие комплексообразования с введенным в ионит (кроме активных групп) веществом будут наиболее прочно удерживаться ионитом, постепенно займут все доступные им активные места, вытеснив другие ионы.

Для проверки высказанного выше представления о природе селективности ионитов мы синтезировали ряд ионитов с введением в них при конденсации комплексообразователей.

Конденсацией феносульфокислоты с формальдегидом с введением натрийэтилендиаминтетраацетата был получен катионит Su , который в соответствии с высказанными выше предположениями должен был об-

ладать селективностью в отношении кальция, так как натрийэтилендиаминтетраацетат образует с кальцием растворимый комплекс.

В табл. 1 представлены результаты испытания на селективность этого катионита Су. Испытание сводилось к фильтрованию через колонку зерненного катионита (регенерированного предварительно 5% HCl и отмытого дистиллированной водой) раствора, содержащего 2 мг-экв/л

Таблица 1

Катионит	Поглощено при равновесии $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+$ в мг-экв/г	Поглощено Ca^{2+}		Извлечено Ca при регенерации	
		в мг-экв/г	в % от суммы $\text{Na} + \text{Ca}$	в мг-экв/г	в % поглощ.
Су	0,654	0,623	96	0,61	98
ПФСК	1,04	0,651	62,6	0,64	98,5

$\text{CaCl}_2 + 2$ мг-экв/л NaCl до равновесного насыщения катионита. Для сравнения такой же раствор в одинаковых условиях фильтровался через колонку катионита ПФСК, приготовленного конденсацией той же фенолсульфокислоты, из которой приготавлился катионит Су, с формальдегидом. По насыщении оба образца катионита отмывались дистиллированной водой до исчезновения реакции Cl^- в промывных водах и сорбируемые катионитом Ca и Na извлекались 10% HCl (регенерация).

Таблица 2

Номер фильтра	Поглощено Ni в мг-экв/г катионита
1	0,36
2	0,34
3	0,34

Данные табл. 1 показывают, что путем введения в катионит при его синтезе комплексообразователя удалось синтезировать селективный в отношении Ca^{2+} катионит, причем процесс сорбции катионитом Ca^{2+} имеет вполне обратимый характер.

Для выяснения вопроса о том, не является ли в данном случае селективность сорбции следствием прямой реакции между Ca^{2+} раствора и комплексообразователем, введенным в катионит, нами было синтезировано два резорциновых катионита без введения в них сульфогрупп, но в один из них был введен тот же комплексообразователь — натрийэтилендиаминтетраацетат. При H-катионировании этими катионитами раствора с содержанием 2 мг-экв/л $\text{CaCl}_2 + 2$ мг-экв/л NaCl емкость поглощения обоих катионитов оказалась ничтожно малой — у катионита без комплексообразователя 0,045 мг-экв/г, у катионита с комплексообразователем 0,075 мг-экв/г, в то время как у сульфурезорциновой смолы емкость поглощения была 1,04 мг-экв/г и у сульфурезорциновой смолы с введенным при конденсации комплексообразователем 0,82 мг-экв/г. Эти опыты доказали, что введение в смолу комплексообразователя без введения в нее активных групп не сообщает ей практически способности к ионному обмену.

Для получения катионита, селективного по никелю, в сульфурезорциновый катионит при конденсации был введен диметилглиоксим⁽³⁾. Данные испытаний этого катионита приведены в табл. 2.

Через катионит фильтровались (до равновесного насыщения) растворы NiSO_4 концентрацией 180 мг/л, причем в раствор, фильтровавшийся через фильтр № 1, было введено 500 мг/л NaCl; в раствор, фильтровавшийся через фильтр № 2, 2000 мг/л NaCl и в раствор, фильтровавшийся через фильтр № 3, 5000 мг/л NaCl.

Испытание на селективность по Ni катионита с диметилглиоксिमом показало, что количество сорбированного катионитом Ni из раствора

практически не зависит от концентрации в растворе других ионов, что свидетельствует о селективности по никелю этого катионита.

Для получения ионита, селективного по титану, нами был синтезирован катионит НСК, содержащий, кроме сульфогрупп, дополнительно хромотроповую кислоту (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту), способную образовывать комплексные соединения с титаном, золотом, ванадием и некоторыми другими ионами ⁽³⁾. Сравнение сорбции этим катионитом Ti^{4+} из подкисленного до рН 1,9 раствора сернокислого титана с сорбцией Ti из того же раствора обычным сульфифенольным катионитом показало высокую селективность катионита НСК, содержащего хромотроповую кислоту, в отношении титана — в сравнимых условиях он сорбировал титана в 12 раз больше, чем обычный сульфифенольный катионит.

Таким же образом введением в иониты комплексообразователей удалось синтезировать иониты, селективные в отношении алюминия, висмута и др.

Это показывает правильность высказанных выше представлений о природе селективности ионитов и позволяет практически решать задачу синтеза ионитов, селективных в отношении определенных ионов или групп ионов, путем введения в ионит, кроме обычных активных групп, дополнительно веществ, способных образовывать комплексные соединения с теми ионами, в отношении которых желательна селективная сорбция их из раствора ионитом.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт ВОДГЕО

Поступило
6 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Смирнов и М. М. Блувштейн, ДАН, 70, № 3 (1950).
² И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, А. С. Смирнов и Ю. Ю. Лурье, Иониты и их применение, 1949. ³ Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений, 1950.