

РАЗВИТИЕ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ
И ЭЛЕКТРОНООБМЕННЫХ СМОЛ

C. E. Бреслер

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	993
1. Развитие ионообменных и хроматографических методов	994
2. Новые направления в создании ионообменных материалов для минеральных ионов	997
3. Проблемы очистки органических веществ	1003
4. Проведение химических реакций при помощи полимерных смол	1005

ВВЕДЕНИЕ

Введение в технику сшитых полимерных электролитов — ионообменных смол позволило совершенно по-новому подойти к решению многочисленных задач очистки и разделения химически близких веществ, т. е. к решению центральных задач, стоящих как перед аналитической, так и препаративной химией. Первые проблемы, решавшиеся при помощи этих методов, сводились к обессоливанию или деионизации промышленных растворов, как это делается, например, в сахарной промышленности, или при получении питьевой воды из морской, или при замене каких-либо особенно нежелательных ионов, например кальция и аниона кремневой кислоты в котельной воде на приемлемые натрий и гидроксил.

Подобные задачи сравнительно примитивны по требованиям, предъявляемым к ионообменнику. От последнего не требуется селективности по отношению к каким-либо ионам. Скорее наоборот, полимерный материал должен быть универсальным поглотителем по отношению к широкому классу ионов.

Гораздо более тонкие задачи возникают, когда проводится выделение отдельных веществ из сложных природных или технических продуктов. В этой области введение полимерных ионообменников в сочетании с методами хроматографии произвело настоящую революцию. При этом следует иметь ввиду, что хроматография является методом разделения исключительным по избирательности, однако экстенсивным, сравнительно малопроизводительным, если рассчитывать на единицу объема или сечения аппаратов (ионитных колонн). Поэтому ионный обмен и хроматография незаменимы в анализе, а также для препаративного получения малотоннажных продуктов. Выделение и очистка редких, рассеянных и радиоактивных элементов и разделение стабильных изотопов — вот области целесообразного применения ионного обмена и хроматографии в промышленности неорганических веществ. Естественно, что главные задачи, которые здесь возникают в отношении полимерных материалов, это создание селективных сорбентов, имеющих по крайней мере групповую, а желательно и индивидуальную специфичность по отношению к определенным элементам.

В промышленности органических веществ важнейшие применения ионного обмена и хроматографии относятся к производству ценных ма-

лотоннажных продуктов сложной природы — антибиотиков, витаминов, гормонов, алкалоидов, активных белковых препаратов (антигенов, антител, ферментов, вирусов, фагов). В этих случаях полностью используются преимущества ионообменного метода — наиболее «мягкого» из всех препаративных методов, позволяющего очищать и концентрировать особо нежные и лабильные органические соединения. Применения ионного обмена в технологии органических веществ ставят особые требования перед синтезом ионитов. Здесь фигурируют те же факторы высокой избирательности по отношению к определенным ионам, что и в предыдущем случае. Кроме того, большие размеры органических ионов, наличие в них разнообразных функциональных групп ставят дополнительные проблемы перед синтезом ионитов, применяемых для их выделения и очистки.

Новая, недавно возникшая область применения полимерных смол заключается в их использовании как реагентов для проведения химических реакций.

Катиониты и аниониты с успехом применяются как катализаторы в химических реакциях, требующих кислотных или щелочных катализаторов. Специальные электронообменные смолы, т. е. полимеры, способные к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, применяются как реагенты, ведущие окисление или восстановление того или иного продукта, причем устраняется загрязнение продукта посторонними веществами, как это происходит в случае применения обычных окислителей или восстановителей. Таковы важнейшие технологические перспективы в применении ионообменных и электронообменных смол.

В настоящем обзоре мы остановимся на некоторых новых направлениях в синтезе полимерных материалов, которые представляются перспективными для промышленного использования. Однако, так как полимерные материалы не могут рассматриваться оторванно от развития самих технологических методов сорбционной очистки и фракционирования, мы начнем с краткого обзора новых ионообменных и хроматографических методов.

1. РАЗВИТИЕ ИОНООБМЕННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Развитие методов универсальной очистки от электролитов (деионизации) шло в двух направлениях. Так как деионизация при помощи ионообменных фильтров требует их периодической регенерации (например, щелочью и кислотой), от чего зависит основная стоимость процесса, то были изобретены два типа ионообменных процессов, исключающих регенерацию. Первый — это широко известный сейчас метод электродиализа через ионообменные мембранны^{1, 2}. Катионитная мембра на селективно пропускает катионы, анионитная — соответственно анионы. Использование электродиализа требует затраты электроэнергии, пока довольно значительной. Главный источник потерь в электродиализаторах — омические потери вследствие значительного сопротивления обессоленной воды в камерах, толщина которых 2—5 мм. Сами диафрагмы, толщина которых порядка 0,5 мм, также имеют заметное сопротивление (порядка 20% от полного сопротивления аппарата).

В итоге, затраты энергии на обессоливание морской воды для получения питьевой воды (например, снижение концентрации солей с 2,5 до 0,025%) требует затрат электроэнергии порядка 5—8 kW·час/т.

Коэффициент полезного действия электродиализационной многокамерной системы, т. е. отношение идеальной термодинамической мощности, требуемой для отделения солей к реально потребляемой, составляет 10—15%. Следовательно, здесь имеются еще большие резервы для

дальнейших улучшений, как в отношении конструкции аппаратуры, так и в усовершенствовании мембран — путем создания более тонких и одновременно прочных диафрагм. Синтез ионитных диафрагм идет по двум путям. Один заключается в склеивании порошкообразных ионитов при помощи тех или иных полимеров, с последующей вулканизацией полученных пленок (гетерогенные мембранны). Второй способ заключается в прямом химическом синтезе ионитных мембран из подходящих полимерных пленок (гомогенные мембранны). Так, например, полиэтиленовые пленки с привитым к ним путем радиационного воздействия полистиролом служили исходным материалом для создания сульфокатионитных и других мембран³.

В настоящее время метод электродиализа через ионитные диафрагмы нашел широкое применение для получения питьевой воды, например на кораблях. Применяется он также с успехом в технологии антибиотиков и других органических веществ для деминерализации растворов, для перемены катиона или аниона и для изменения pH без введения щелочи или кислоты. Интересные применения ионитные мембранны находят в химическом анализе, в частности в автоматическом производственном контроле. При помощи ионитных мембран можно создать электроды, непрерывно измеряющие концентрацию интересующего нас иона в растворе (например, натриевый, аммониевый, хлорный, сульфатный и т. п. электроды) по концентрационному скачку потенциала, подобно тому как водородный электрод широко используется в промышленности для измерения концентраций водородных ионов⁴. Электроды, созданные при помощи ионитных мембранны, стабильны, малоинерционны (время установления равновесного потенциала измеряется долями минуты) и обладают хорошей электропроводностью, что облегчает измерение потенциала. Нет никаких сомнений в том, что ионообменные мембранны открывают много перспективных направлений перед техникой и будут все шире использоваться в будущем.

Второй метод деионизации, применимый специально к растворам неэлектролитов или слабых электролитов и не требующий периодической регенерации ионообменника, получил название «ионного исключения» (ion exclusion)^{5, 6}. Этот прием рационально применять для очень сильно засоленных растворов слабодиссоциированных веществ, так как в этом методе ионообменник вбирает в себя как раз неионизированный компонент, а электролит исключается и проходит через фильтр не сорбируясь. Метод ионного исключения основан на явлении равновесия Доннана. Ионитный фильтр, через который пропускается раствор, подвергающийся деминерализации, содержит тот же самый ион, от которого следует избавиться. Например, если деминерализация требует исключения NaCl, то ионитный фильтр заполняется сульфокатионитом натрия; степень набухания смолы такова, что ее частицы содержат воду в количестве 50 %. Вследствие доннановского равновесия, возникающего всегда, когда имеется способный к диффузии катион (в данном случае Na) и неподвижный анион (в данном случае макроанион смолы), или, наоборот, концентрация NaCl внутри жидкости, заполняющей частицы ионита, будет меньше, чем в растворе во много раз (иногда в десятки раз).

По теории доннановского равновесия эффективность процесса, т. е. отношение концентраций соли вне и внутри набухшего ионообменника, растет с уменьшением концентрации соли. Что касается слабо диссоциированного компонента, то он распределяется практически равномерно между раствором и набухшим ионитом. Это приводит к заметной, хотя и не слишком большой емкости ионита по отношению к неионному компоненту (например, для этанола — практическая емкость оказывается порядка 0,5 ммоля/г, что следует сравнивать с ионообменной емкостью, имеющей величину порядка 5 мэкв/г).

Процесс ионного исключения ведется таким образом, что через фильтр пропускается водный раствор исходной смеси. Неионизированный компонент задерживается в ионите, а соль, вытеснившаяся из частиц смолы, удаляется из фильтра. Затем пропускается вода, отмывающая неионный компонент от смолы, снова повторяется цикл питания и цикл вымывания и т. д.

При правильной организации процесса удается получить оба раствора — солевой и неионизированный без существенного разбавления. Но обессоливание в результате однократного процесса не бывает полным и обычно приходится повторять процесс несколько раз.

Ионное исключение применялось с успехом для отделения уксусной кислоты от соляной, борной кислоты от поваренной, аминокислот от хлористого аммония, этилового спирта и этиленгликоля от хлористого натра и т. п.⁷.

Для осуществления процесса ионного исключения пригодны обычные набухающие сильноосновные катиониты.

Обратимся теперь к процессам выделения отдельных ионов из сложных смесей. Для этих целей служат хроматографические методы, использующие ионообменные сорбенты.

Из трех альтернативных хроматографических методов — фронтального, элютивного и вытеснительного — наиболее приспособлен для промышленных применений первый, так как он крайне прост технологически и экономичен в смысле использования ионита. При этом процессе ионитный фильтр насыщается исключительно нужным нам ионом, а все остальные проходят не сорбируясь. По сути дела это одноактный процесс. Чтобы можно было реализовать этот процесс, необходимо синтезировать иониты высокой избирательности. Обычные ионообменные смолы имеют константы обмена различных ионов, мало отличающиеся от 1 и не превышающие 10. Такие ионообменники, как правило, непригодны для фронтальных разделений. Однако оказалось возможным синтезировать ионообменники с константами обмена по отношению к определенным ионам порядка 10^3 — 10^6 . С подобными смолами можно проводить фронтальные разделения для аналитических и препаративных целей. В этом методе успех зависит целиком от синтеза подходящих ионообменников, к чему мы вернемся позднее.

Обратимся теперь к развитию метода элютивной хроматографии. Основным затруднением в развитии этого варианта хроматографии было размытие зон и падение в них концентрации разделяемых компонентов. Этот недостаток фактически обесценивал элютивную хроматографию. Он был преодолен при помощи приема, позволяющего обострить или фокусировать хроматографические зоны. Этот прием — создание вдоль колонны градиента концентрации элюирующего агента, вследствие чего, как показывает теория, эффективная изотерма сорбции разделяемых компонентов становится искривленной и зоны фокусируются. Для создания градиента концентрации элюирующего электролита постепенно изменяют во времени, при помощи автоматического дозатора, концентрацию подаваемого в колонку раствора⁸⁻⁹.

В некоторых случаях для маленьких колонок можно создавать подобные же градиенты концентрации путем наложения электрического поля и пропускания тока вдоль хроматографической колонки. Элютивная хроматография с градиентной элюцией нашла применение для анализа особенно сложных многокомпонентных смесей. Примером может служить количественный анализ смеси из двадцати пяти аминокислот, который проводится на полностью автоматизированной установке¹⁰.

Другими примерами могут служить разделения радиоактивных, в частности трансурановых элементов на микроколонках (с сечением 1 мм²) при элюции комплексообразующими кислотами (молочной,

а-оксиизомасляной и др.). Фокусирование хроматографических зон осуществляется во всех упомянутых случаях путем создания градиента pH вдоль колонны. В микроколонках для этой цели можно пользоваться наложением электрического поля¹¹. Для препаративных целей этот метод можно применять только в случае выделения особо ценных веществ, производимых в сравнительно небольших весовых количествах (очистка инсулина).

Наконец, в качестве последнего развития хроматографических методов рассмотрим новый вариант вытеснительной хроматографии, в котором этот, казалось бы принципиально прерывный метод превращен в непрерывный со всеми вытекающими отсюда технологическими преимуществами. Подобный прием выгоден при разделении весьма близких по свойствам ионов, например изотопов. Его эффективность была продемонстрирована на примере разделения изотопов азота¹². Метод заключается в том, что серия колонн, которые могут по-разному присоединяться друг к другу, заполняются ионитом в форме иона предшественника. Затем в первую колонну вводится зона разделяемых веществ, которая продвигается вперед при помощи раствора иона вытеснителя. Как ион предшественник, так и ион вытеснитель выбираются в согласии с теорией таким образом, чтобы границы смешанной зоны всегда оставались острыми. Тогда зона будет стационарной, ее длина не будет изменяться при перемещении. В течение процесса зона переходит из одной колонны в другую. В освободившейся колонне ионообменник немедленно регенерируется из формы иона вытеснителя в форму иона предшественника и колонна снова включается в процесс, принимая в себя зону. Таким образом, процесс идет непрерывно, причем в моменты перехода зоны из одной колонны в другую производится отбор конечных продуктов из обоих концов зоны, а также подпитка исходной смесью.

В нашей лаборатории была развита детальная теория процесса непрерывной хроматографии с отбором¹³, а также проведены разделения смесей щелочных металлов, которые трудно разделяются другими методами. Для разделения пары Li—Na можно привести следующие данные: при разделении смеси, состоящей из 50% Li и 50% Na, была использована зона длиной 40 см. Она двигалась со скоростью 0,004 см/сек и равновесное распределение установилось по прохождении 1,5 м пути. После этого был начат отбор. Если отбирать продукты с чистотой 99,9%, то поток отбора (каждого из компонентов) составляет 25% от всего потока в колонне. Единственное серьезное требование к иониту — жесткость, т. е. малые изменения объема при переходе от одной солевой формы к другой. Вполне удовлетворительной оказалась сульфосмола СБС-1. Метод непрерывной хроматографии имеет значительные перспективы для разделения предельно близких веществ.

2. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В СОЗДАНИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНОВ

Мы рассмотрим три важнейших пути в создании ионитов. Во-первых, синтез органических полимерных смол. Наряду с традиционными направлениями по созданию полимерных кислот и оснований различной силы возникло совершенно новое направление — создание ионитов, несущих группы, способные к образованию внутрикомплексных соединений (хелатов) с заданными ионами. Применение этого принципа, означающего, что в процессе ионного обмена, наряду с электростатическими силами, участвует химическое донорно-акцепторное взаимодействие сорбента с сорбатом, приводит к огромным константам ионного обмена и высокой селективности ионитов.

Второй путь, который также интенсивно разрабатывается, это использование в качестве основы неорганических полимеров, образуемых

главным образом элементами четвертой группы (например, цирконием или титаном). К полимерным цепям, состоящим из атомов циркония и кислорода или титана и кислорода, легко присоединяются разнообразные функциональные группы. Открывается возможность получать большое разнообразие ионитов, способных комплексообразовать с различными ионами и вести разделение элементов фронтальным методом.

Третий путь, оказавшийся весьма важным для создания исключительно мягко действующих ионитов, позволивших сорбировать обратимо и без инактивирования сложнейшие органические вещества — белки и даже вирусы, использует в качестве полимерной основы для прикрепления ионообменных групп целлюлозу и крахмал. Мы остановимся последовательно на всех трех направлениях синтеза в связи с практическими применениями результирующих ионитов.

Обычные универсальные ионообменники достигли в настоящее время высокой степени совершенства. Самыми гибкими методами синтеза оказались те, в которых применяются полимеры стирола, сшитые дивинилбензолом или другим полифункциональным агентом или сополимеры стирола с диолефинами¹. Сульфирование подобных полимеров ведет к сильноосновным сульфокатионитам, хлорметилирование при помощи формальдегида и HCl ведет к хлорметилстиролу, который сочетается с третичным амином и дает сильноосновной анионит — полимерное четвертичное основание. Хлорметилированный полистирол — хорошее исходное вещество для синтезов ионитов с различными ионообменными группами (например, сульфогидрильной SH-группой). Слабоосновные катиониты, карбоксильные смолы получаются путем полимеризации и сшивки полиметакриловой кислоты. Ряд анионитов средней основности, содержащих вторичные и третичные аминогруппы, получается при помощи поликонденсационных реакций.

Таковы наиболее известные и общеупотребительные иониты. Они отличаются друг от друга по константе диссоциации функциональных групп, по емкости на 1 мл и по степени сшитости или набуханию. Хотя и в них наблюдаются вариации в селективности, однако в основном это сорбенты малоселективные с константами ионного обмена, не сильно отличающимися от единицы. Современные задачи создания селективных ионитов требуют введения в полимеры целой гаммы разнообразных функциональных групп. Каковы основные идеи в этой области? Основной опыт, который может быть использован для создания новых сорбентов — это опыт аналитической химии и химии комплексных соединений. В аналитической химии одним из центральных принципов является использование соединений низкой растворимости. Тот же принцип полностью относится к созданию селективных смол. Когда мы имеем дело с обычным сульфокатионитом, то большинство катионов образует с ним хорошо диссоциированные соли. Ионный обмен будет совершаясь с константами равновесия k (т. е. изменением свободной энергии $\Delta F = -RT \ln k$), зависящими от валентности иона, его радиуса, гидратации иона. В том случае, когда величина константы ионного обмена велика (10 в степени нескольких единиц), т. е. когда изменение свободной энергии $\Delta F = -RT \ln k$ достигает 3000—5000 кал/моль, то речь идет об образовании слабо растворимых или недиссоциированных соединений иона с ионитом.

Подобные соединения получаются либо когда связь анион — катион утрачивает в большой степени свою гетерополярность и становится ковалентной, либо если между полимером и катионом при солеобразовании одновременно возникает координационная донорно-акцепторная связь, т. е. возникает внутрикомплексное хелатное соединение. Оба явления могут приводить к одному и тому же итогу — низкой константе диссоциации соли. Их практически не легко отличить друг от друга.

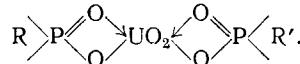
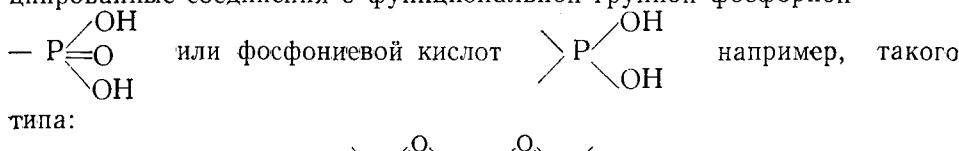
ТАБЛИЦА 1

Функциональная группа низкомолек. аналог.	Структура цепи	Сорбцион. специфиц.	Ссылки на литературу	Функциональная группа низкомолек. аналог.	Структура цепи	Сорбцион. специфиц.	Ссылки на литературу
R-SH		Ag, HgII FeIII, Co, Ni и др	14-17			CuII, FeII, CoII,	38
		Th, UIV UO2 ^{II} , Fe ^{III}	18-20 27, 28			Hg, Pb, Br	40
		K отделение от Na, Ca, Mg	29-31			Cu, Ni, Co	41-43
Dиметилглиоксим		Ni	32			ThIV отдел. от Ca, Mg, Zn	27, 28, 44
		Fe ^{III}	33			Cu, Co, Ni отделение от Na, Ca, Mg	45, 46
		Cu, Ni Ca	34-37			Cu отделение от Na, Ca, Mg	34, 35
		Cu, FeII, Zn	36-38			Cu, Ni, Co	34, 35
Шиффовы основания Динитрофенол + глиоксаль		UO2 ^{II}	39			Cu отделение от FeII, Co	



По-видимому, примером первого рода является известное действие сероводорода на тяжелые металлы. Сульфиды железа, меди, никеля, ртути и т. д. практически недиссоциированные гомеополярные соединения. Соответственно иониты, содержащие тиольную группу SH^{14-17} , поглощают и связывают прочно все металлы «сероводородной аналитической группы» — железо, медь, ртуть, кадмий, свинец, цинк и т. д. Как в огромном большинстве методов аналитической химии, мы сталкиваемся здесь с групповой специфичностью. Случай абсолютной специфичности по отношению к одному элементу чрезвычайно редки.

К счастью, в практически важных проблемах нам не приходится разделять все элементы менделеевской таблицы. Обычно дело сводится к смеси 2—5 компонентов, и тут сочетание групповых методов приводит к цели. Пример возникновения внутрикомплексной связи, это, по-видимому, случай солеобразования с фосфатной группой¹⁸⁻²⁰. Торий Th^{IV} , уран в форме иона уранила UO_2^{2+} , железо Fe^{2+} дают слабодиссоциированные соединения с функциональной группой фосфорной



Это приводит к константам обмена урана по отношению к ионам Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} порядка 10^4 — 10^5 . Все редкоземельные элементы, кроме лантана, сорбируются на фосфорных и фосфониевых смолах слабо. Здесь имеются большие возможности для селекции и фосфатные, а также фосфониевые смолы являются перспективными.

Прежде чем перейти к рассмотрению более сложных случаев, мы вернемся к обычным ионитам, о которых упоминалось выше. Из них карбоксильная смола несомненно способна к образованию внутренних комплексов²¹⁻²⁵ и это придает ей гораздо большую селективность, чем сульфосмоле. Так, например, константы обмена двухвалентных ионов Cu , Ni , Co по отношению к Na и K достигают 50—100, что нельзя объяснить обычным механизмом ионного обмена.

Любопытно, что при разбавлении звеньев полиметакриловой кислоты неионизированными звеньями, т. е. при уменьшении ее емкости, исчезает всякая селективность ионита по отношению к ионам переходных металлов²⁶. Причина тому — удаление карбоксильных групп друг от друга и стерическая невозможность образовать хелаты. Существует пока очень мало количественных данных о константах устойчивости комплексных солей, образованных полимерными смолами. Вся эта область еще только в стадии становления, однако уже выяснено, что эффект комплексообразования с полимерными смолами более отчетлив, чем с низкомолекулярными веществами. Здесь проявляется, по-видимому, особая черта полимерного каркаса, несущего функциональные группы, вступающие в реакцию. Замена диссоциированной соли на недиссоциированную переводит макромолекулярные цепи полиэлектролита в незаряженное состояние. При этом они свертываются в статистический клубок, размеры их сокращаются, а энтропия соответственно растет. Тем самым комплексообразование иона с боковыми группами линейного полимера дает больший выигрыш свободной энергии, чем при обычном комплексообразовании с гомологическими низкомолекулярными веществами. Следовательно, известные из химии константы устойчивости комплексов в условиях полимерной смолы несколько возрастают. Полимер стабилизирует комплексы. Все это важно для оценки возможностей, вытекающих из введения в смолу специфических комплексообразующих групп.

В первом приближении мы можем пользоваться константами устойчивости, измеренными для низкомолекулярных аддендов, имея в виду поправку на роль полимера. За последние годы синтезировано довольно много новых смол с различными комбинациями комплексообразующих групп. Большинство их собрано в табл. 1, где указана их специфичность.

ТАБЛИЦА 2

Константы устойчивости комплексов, образуемых ионами металлов с ЭДТА (в ионной форме)

$$\text{Реакция } \text{Me}^{(n)} + \text{A}^{-4} \rightleftharpoons [\text{Me A}]^{n-4}; \quad K = \frac{[\text{Me A}]}{[\text{Me}] [\text{A}]}$$

Металлы	$\log_{10} K$	Металл	$\log_{10} K$	Металл	$\log_{10} K$
H	10,22	Mn (II)	12,79	Nd	16,61
Na	1,66	Hg (II)	21,80	Sm	17,14
Li	2,79	Fe (II)	14,33	Eu	17,35
Mg	8,69	V (II)	12,70	Gd	17,37
Ca	10,70	V (III)	25,9	Tb	17,93
Sr	8,63	VO	18,77	DY	18,30
Ba	7,76	Fe (III)	25,1	Ho	18,74
Zn	16,50	In	24,95	Er	18,85
Cd	16,46	Ga	20,27	Tm	19,32
Cu	18,80	Al	16,13	Yb	19,51
Ni	18,62	La	15,50	Lu	19
Co (II)	16,31	Ce	15,98	Sc	23,1
Pb	18,04	Pr	16,40	Th	23,2

Наиболее важные смолы, содержащие группы *α*-оксихинолина, этилендиамин-тетраацетатную группу (ЭДТА) и большинство других, обладают групповой специфичностью, причем константы устойчивости различных металлов в комплексе, а следовательно, и константы ионного обмена, являющиеся их отношениями, сильно зависят от рН.

В табл. 2 приведены константы устойчивости комплексов ЭДТА с различными металлами (при таком рН, когда диссоциация карбоксилов полная).

Под константой K понимается константа равновесия:

$$K = \frac{[\text{MeA}]}{[\text{Me}^n] [\text{A}^{-4}]},$$

так как ион металла и адденд соединяются в эквимолекулярных количествах, независимо от валентности n металла. Практически K обратно пропорциональна $[\text{H}]^n$, если сорбция ведется при $\text{pH} < 5$, когда COOH -группы слабо диссоциированы.

Сорбируя целую группу элементов на специфической смоле, например редкие земли на полимерной ЭДТА, мы можем проводить их дифференциальную элюцию растворами с различной величиной рН и получать отдельные вещества в чистом виде. Фактически широко применяемые сейчас в промышленности методы ионообменного выделения металлов все без исключения уже используют комплексообразование.

Напомним, что выделение урана из руд более чем в половине промышленных предприятий осуществляется при помощи сильноосновного анионообменника. Здесь используется то обстоятельство, что уран в сульфатных или карбонатных растворах перезаряжается и дает анионы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Аналогичный принцип действует при выделении золота на анионите в форме AuCl_4^- из растворов хлорида.

Разделение редких земель ведется в больших масштабах на обычных сульфокатионитных колоннах, но с дифференциальной элюцией комплексообразователями — лимонной кислотой, молочной кислотой или

ЭДТА. Разница в том, что в этих уже ставших традиционными методах пользуются комплексообразованием в объеме раствора, в селективных ионитах комплексообразование переносится на поверхность ионита.

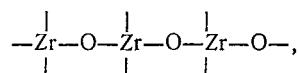
Очевидное технологическое преимущество, которое при этом получается — отсутствие затрат комплексообразующего вещества в каждом цикле элюции. Последние составляли основную стоимость процесса и делали его часто экономически нецелесообразным. Рассматривая табл. 1, мы видим, что имеются весьма неравнозначные по своим возможностям комплексообразующие смолы. Ряд смол сыграли известную историческую роль, но, не обладая особенно большими константами ионного обмена, не представляют сейчас большого интереса. Другие же, как, например, фосфатная, сульфидрильная, иминоацетатная, весьма многообещающи.

Общим для многих из ионитов недостатком является сильное комплексообразование с железом, присутствие которого рассматривается как обычно распространенное загрязнение, от которого следует избавляться при выделении редких и рассеянных элементов.

Другой недостаток всех сложных смол — их малая химическая стойкость. Естественно, что, затратив средства на синтез смол, необходимо их эксплуатировать хотя бы в течение нескольких сотен циклов. Часто это не удается, так как они утрачивают постепенно функциональные группы. Это обстоятельство, а также недостаточная разработанность, как методов синтеза комплексообразующих смол, так и методов их применения, являются причиной того, что подобные смолы до настоящего времени не получили широкого распространения. Однако нужно помнить, что первые образцы их появились в течение последних 3—5 лет и вся эта область находится еще в неустоявшемся состоянии.

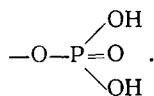
Конечно, окончательный выбор тех или иных селективных смол следует из конкретных проблем, возникающих перед промышленностью редких элементов. В связи с этим, упомянем ряд практически важных задач, которые могут быть решены при помощи селективных комплексообразующих ионитов. Сюда относятся разделение редких земель на ионите типа полимерной ЭДТА, разделение платиновых металлов, выделение Ni, Co, Cu, Ag, Au, W, Mo из разбавленных отходов, возможно, при помощи сульфидрильной смолы или того же комплексообразующего сорбента. Другая интересная проблема — выделение элементарного йода из минеральных вод на полимерном⁴⁷ амине. Уместно поставить задачи выделения и очистки ряда редких металлов, применяемых в технике полупроводников — германия, галлия, индия, вероятно, в фоме комплексных анионов на анионитах. Наконец, большой интерес представляет сорбция радиоактивных веществ — осколков деления тяжелых ядер.

До настоящего момента мы обсуждали только органические полимерные материалы. За последние годы была доказана возможность приготовлять разнообразные, в том числе и весьма селективные иониты из неорганических полимеров на основе циркония, титана, молибдена. Как известно, цирконий образует в растворах цепи типа



подобные же цепи дает и титан. Особенно сильно идет полимеризация вблизи pH, при которой происходит выпадение гидроокиси. Если к раствору соли Zr (или Ti) добавлять соль (или кислоту) с тем или иным анионом, то при благоприятном pH выпадает цирконильтитановый полимер, боковые связи которого замещены на остатки той или иной кислоты R. Если кислота многоосновна, то анион R, прикрепляясь прочно к це-

почке циркония, сохраняет способность присоединять к себе различные катионы — получается катионит. Первым, приготовленным таким образом катионитом был фосфат $Zr^{48, 49}$. Группы R, присоединившиеся к цепочкам циркония, были



Получился ионит с теми же характерными особенностями, что и у органических фосфатных смол. Но в отличие от последних неорганический ионит оказался более стоек к нагреванию и к радиоактивным излучениям.

Главная же особенность этого ионита, как и других циркониевых сорбентов — исключительная простота изготовления, совершенно непревзойденная со сложным синтезом органических смол. Кроме фосфатного катионита (его емкость была близка к 1 мэкв/г при pH 3 и 5 мэкв/г при pH 11), английские авторы приготовили смешанный фосфатно-цитратный катионит, обнаруживший селективность по отношению к редкоземельным элементам⁵⁰.

Целая гамма сорбентов с цирконильными цепями, несущими различные селективно действующие функциональные группы⁵¹, оказалась вполне пригодной для аналитических целей. Эти сорбенты давали коэффициенты разделения некоторых пар ионов в одном акте порядка 10^3 — 10^4 . Их свойства сведены в табл. 3. Методика их приготовления напоминает методику синтеза фосфатного ионита.

Из титана до настоящего времени были приготовлены фосфатный и арсенатный иониты. Большой интерес, в особенности для разделения осколков деления урана, представляет новый катионообменник — фосфомолибдат аммония⁵².

Неорганические полимерные сорбенты расширяют наши возможности в области синтеза избирательных ионитов и заслуживают детального изучения.

ТАБЛИЦА 3
Свойства ионитов на основе цирконильных полимеров

Ионообменная группа	Разделяемые ионы	Отношение концентрации	Обмен. емкость
$-\text{SH}$ сульфид	$\text{Cu}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{UO}_2^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{Fe}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{Th}^{+4}/\text{Ca}^{+2}$	$10^{-3}-10^{-4}$ $10^{-3}-10^{-4}$ 10^{-4} $10^{-4}-10^{-5}$	$\frac{\text{мэкв}}{\text{г}}$ 1,5 3
$-\text{H}_2\text{PO}_4$ фосфат			
$-\text{OOC}-\text{CH}_2$ цитрат			
$\text{HOOC}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{OH}}}-\text{CH}_2$	$\text{Ce}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{La}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{Co}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ $\text{Sr}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$	$10^{-2}-10^{-3}$ $10^{-2}-10^{-3}$ $10^{-3}-10^{-4}$ $10^{-4}-10^{-5}$	1,5
$-\text{HC}_2\text{O}_4$ оксалат			
$-\text{H}_2\text{AsO}_4$ арсенат	$\text{Co}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$	10^{-3}	1,5
$-\text{HCrO}_4$ хромат	$\text{Sr}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$	$10^{-4}-10^{-5}$	0,6
$-\text{HCO}_3$ карбонат	$\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$	$10^{-2}-10^{-3}$	1,2
$-\text{NO}_2$ цирконийнитрит	$\text{Co}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$	10^{-4}	1,5

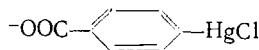
3. ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Особого рассмотрения заслуживает проблема создания селективных сорбентов для поглощения органических веществ из газовой или из жидкой фазы. Технические вопросы очистки различных органических продуктов, например, диолефиноных углеводородов перед полимеризацией, стоят сейчас очень остро и требуют разработки новых путей. Речь идет о том, чтобы избавляться от сотых и тысячных долей процента примесей, не поддающихся отделению или ректификации. Эта область переживает еще свою младенческую пору, но перспективы здесь велики. Мы остановимся лишь на нескольких примерах и возможностях. Простейший случай — сорбция различных фенолов на сульфофенольной смоле в Н-форме. Здесь действует принцип «подобное поглощает подобное»^{53, 54}.

Анионообменники в форме CN-ионов или бисульфитных ионов оказываются селективными сорбентами по отношению к альдегидам и кетонам^{55, 56}.

Полимеры, содержащие группы борной кислоты, селективно сорбируют многоосновные спирты и углеводы^{57—59}.

Металлы, комплексообразующие с органическими аддендами, рассматривались нами ранее как адсорбаты. Однако с тем же успехом они могут служить и адсорбентами, если требуется поглотить органические вещества с характерными функциональными группами. Так, например, атомы ртути на сорбенте являются ловушкой для веществ меркаптанной природы. Сорбенты делались двумя способами: 1) реакцией спирто-растворимой фенолформальдегидной смолы с ацетатом ртути в спиртовом растворе⁶⁰. При этом выпадает ртутная соль фенольных групп смолы. 2) Альтернативный метод создания «ртутного сорбента» — заполнение сильноосновного анионита паразоллеркурибензоатом⁶¹:



Получается специфический сорбент для веществ, содержащих SH-группу, причем элюция успешно осуществляется при помощи раствора H₂S. Далее амины сорбируются на катионитах, заполненных ионами серебра или меди, так как последние, будучи сорбированы на смоле, несколько не утрачивают своей способности комплексировать с органическими молекулами⁶². Можно предвидеть, что катионит, заполненный кобальтом, железом или медью и тщательно высушенный, будет специфически сорбировать из углеводородов вещества, способные давать комплексы с кобальтом и др., как-то спирты, альдегиды, кетоны. Другой интересный пример — специфическая сорбция ацетилена на веществах кетонной природы⁶³. Полиметилвинилкетон представляет собой полимер, который может оказаться удачным сорбентом для ацетилена. Количество возможностей, здесь возникающих, необозримо.

Отдельный практически важный вопрос — это использование ионитов для очистки сложных органических ионов большого объема — антибиотиков, витаминов, алкалоидов и т. д. Работа с подобными ионами предъявляет к ионитам специальные требования. Во-первых, оказывается, что полимерные цепи ионита должны быть слабо сшиты, чтобы ячейки сетки были проницаемы для больших ионов. Иначе говоря, при сорбции больших органических ионов приходится пользоваться весьма набухающими ионитами. Так, например, синтезирована целая гамма сульфокатионитов СБС (сульфобутадиенстирольных) с разными степенями набухания (константы набухания от 1,2 до 6—7). Для сорбции антибиотиков с $M=600—800$ следует пользоваться смолой с коэффициентом набухания

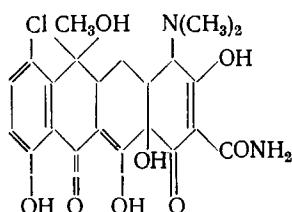
2,5—3 (при этом смола вбирает в себя количества некоторых антибиотиков, достигающие феноменальной величины 2 г/г ионита) ^{64—65}.

Для сорбции столь больших ионов, как инсулин ($M=12000$), берется максимально набухающий ионит (коэффициент набухания 5—6). При этом могут быть достигнуты емкости 0,3—0,5 г/г смолы ⁶⁶.

Для сорбции минеральных ионов вполне пригодна сильно сшитая смола (коэффициент набухания 1,2—1,3). Следовательно, возникает возможность пользоваться ионитами как «молекулярными ситами», проводя на сильно сшитой смоле обессоливание без потерь органического иона или проводя отделение высокомолекулярного белкового иона от низкомолекулярных аминокислот и пептидов, как это было проделано в нашей лаборатории на ряде примеров.

Второе существенное обстоятельство — стерическая невозможность для больших ионов занять все места на тесно расположенных функциональных группах. Поэтому на обычном ионите половина или даже большая часть групп замещается ионами низкомолекулярных примесей, которые впоследствии элюируются вместе с ценным продуктом и загрязняют его. Отсюда своеобразная задача — создание ионитов сильно набухающих, но с раздвинутыми на значительные расстояния ионообменными группами.

Для сорбции стрептомицина из культуральной жидкости была специально сконструирована по этому принципу смола КФУХ. КФУХ — продукт соконденсации феноксикусной кислоты, хлорфенола и формальдегида ⁶⁷. В этой смоле звенья феноксикусной кислоты несут карбоксильные группы, а звенья хлорфенола попросту увеличивают расстояния между ионообменными группами. В случае больших сложных ионов проблемы селективности также возникают с большой острой. Так, например, при сорбции антибиотиков группы тетрациклина, например ауреомицина



на набухающих сульфокатионитах, константа обмена по отношению к иону Na^+ достигает необычайно высоких значений порядка 10^3 . Это означает, что в данном случае также действуют не только электростатические, но и дополнительные силы. По-видимому, образуются водородные связи между водородом амидной группы и сульфогруппой.

Еще более характерные эффекты наблюдаются при сорбции аниона пенициллина на анионитах. Было замечено, что сорбция и особенно элюция пенициллина с анионитов сильно зависит от одновременного присутствия анионов сульфата и фосфата. Возникло предположение, что дополнительное связывание пептидной группы пенициллина водородной связью с адсорбированным соседним сульфатом или фосфатом создает столь большие дополнительные силы, что анионы пенициллина не элюируются с поверхности.

Это обстоятельство удалось использовать, проводя сорбцию пенициллина на сульфокатионите. Пенициллин сорбируется на смоле с большой емкостью (200—300 мг/г) в виде незаряженных молекул, удерживаемых водородной связью ⁶⁸. Элюция идет хорошо, если добавить к раствору минеральной кислоты 10% ацетона или 0,1% мочевины — агента, разрывающего водородные связи, образуемые пептидными группами. При помощи инфракрасных спектров образца тонкой сульфокатионит-

ной мембранны было показано, что пептидная группа пенициллина вовлекается в водородную связь, когда он насыщает ионитную пленку.

Сорбция кислоты — пенициллина на казалось бы неестественном для нее сорбенте — катионообменнике позволяет разработать селективный метод очистки. Целесообразное создание (здесь можно применить термин «конструирование») полимерных смол для селективной сорбции сложных органических веществ представляет собой довольно буквальное приложение принципа «ключа и замка». Сорбент и сорбат должны соответствовать друг другу по своей пространственной конфигурации. Сорбент должен содержать на нужных расстояниях группы заданной полярности или способные образовывать водородные связи с сорбатом. Из всего сказанного вытекает множество конкретных задач, в детали которых мы не будем вдаваться.

В заключение остановимся на ионообменной сорбции чрезвычайно сложных веществ: белков и нуклеиновых кислот. Здесь возникает особая трудность — возможность денатурировать объект, исказить его макромолекулярную структуру и тем самым лишить его специфической биохимической активности. В структуре многих смол имеются неблагоприятные особенности, играющие гибельную роль для сорбируемых белков. Так, например, сульфосмолы с тесно расположеннымми группами могут образовывать многочисленные водородные связи с пептидными группами белка и способствовать развертыванию его цепей, нарушая его нативное спиральное строение. В других случаях неблагоприятную роль играет наличие в структуре смолы, наряду с гидрофильными группами, также и гидрофобных углеводородных участков. Поэтому для сорбции этих веществ особый интерес представляют ионообменники, приготовленные на основе целлюлозы и крахмала⁶⁹. Сюда относятся сульфонатные катиониты, приготовленные путем действия $\text{ClCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ на целлюлозный порошок, набухший в NaOH . Сильный анионит — триэтиламиноэтилцеллюлоза (в форме Вг-соли) получался из диэтиламиноэтилцеллюлозы и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Альтернативный метод получения четвертичных оснований — реакция целлюлозы с триэтаноламином и эпихлоргидрином. Диэтиламиноэтилат целлюлозы готовился из целлюлозы и 2-хлоротриэтиламина. Обрабатывая алкалицеллюлозуmonoхлоруксусной кислотой получали карбоксилатный ионит, а обрабатывая POCl_3 — фосфатный ионит.

Целлюлозные ионообменники, хотя и обладают меньшей емкостью (до 0,5 мэкв/г), однако нашли широкое применение для фракционирования сложнейших веществ — биологически активных белков, нуклеиновых кислот, вирусов^{70—71}. Этот сорбент, в отличие от смол, оказался исключительно обратимым и неденатурирующим, по-видимому, вследствие однородности и гидрофильности своей поверхности, отсутствия на ней гидрофобных групп. Известно, например, что сахара в огромных концентрациях не только не денатурируют белки, но даже способствуют их устойчивости. Такое же действие оказывает и полимерная основа целлюлозного сорбента.

В технологическом аспекте применение ионитов к активным белковым препаратам обещает внести коренные изменения в методы производства сывороток, вакцин, антител, ферментов, белковых гормонов, т. е. важнейших медицинских препаратов.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В последние годы успешно начали разрабатывать новое направление в применении ионообменников — использование их в качестве катализаторов при химических реакциях. Эта область несомненно таит в себе большие возможности. Мы имеем перед глазами пример живой

природы, где все химические реакции протекают в весьма мягких условиях исключительно селективно и с высокой эффективностью. Все они катализируются ферментами, т. е. высокомолекулярными белковыми веществами. В ферментах мы несомненно имеем дело с катализом, связанным с определенным сочетанием близко расположенных функциональных групп, т. е. с явлением синергизма нескольких групп. В синтетических смолах этот принцип еще никогда не использовался.

Все примеры применения ионитов для катализа были пока довольно примитивны. Использовался монофункциональный полимер и катализировались реакции, требующие ионов водорода или гидроксила. Иначе говоря, иониты использовались как кислотные или щелочные катализаторы. Их преимущество заключается в том, что в реакционную смесь не приходится добавлять растворенные кислоту или щелочь, от которых впоследствии приходится избавляться и которые (в особенности кислота) создают аппаратурные трудности вследствие коррозии. Примеры синтезов, проводившихся под действием ионитов, многочисленны, причем некоторые были внедрены в крупномасштабное производство.

Простейшие применения катионитов и анионитов относятся к реакциям омыления и этерификации. В этих случаях были найдены некоторые элементы специфичности. Так, высокомолекулярные эфиры (поливинилацетат) труднее гидролизуются в присутствии ионитов. В то же время низкомолекулярные эфиры активно вступают в реакцию. Подобным же образом крахмал не гидролизуется полимерными ионитами, хотя и способен распадаться под действием обычных минеральных кислот.

Другие примеры специфичности возникают если в сульфокатионитной смоле (сульфостироле) заместить часть ионов водорода на органические катионы — четвертичные аммониевые основания с теми или иными органическими заместителями при азоте. Так, если четвертичное основание принадлежит к алифатическому ряду (цетилtrimетиламмоний), то ионит специфически активен по отношению к омылению алифатических эфиров, если органический катион содержит ароматические группы (метилтрибензиламмоний), то катионит, частично замещенный подобными ионами, приобретает специфичность по отношению к ароматическим эфирам (метилфенилацетату).

В присутствии сильноосновных анионитных смол может проводиться гидролиз нитрилов, в присутствии сульфокатионитов — гидролиз дисахаридов, гидролиз пептидов. Из конденсационных процессов успешно проводятся под действием ионообменных смол не только этерификация, но получение ацеталей и альдольная конденсация (например, синтез пентаэритрита). Последняя особенно успешно проходит на слабоосновных анионитах. При помощи сильноосновных анионитов проводится конденсация ацетона с образованием окиси мезитила и конденсация нитропарафинов с альдегидами. Все эти реакции идут при мягких условиях — при температурах, начиная с комнатной и не выше 100°. Другие важные катализитические реакции, которые можно проводить на сульфокатионитах, это — дегидратация спиртов. Примером может служить получение диоксана из этиленгликоля на сульфированных сополимерах стирола при 150°.

Процессы гидратации непредельных углеводородов также успешно идут на сульфосмолах. В частности, катализ реакции Кучерова (гидратация ацетилена) осуществляется при частичном насыщении сульфосмолы ионами ртути. Затем следует упомянуть реакции присоединения по двойной связи, например, реакцию синтеза этиленхлоргидрина, реакцию цианоэтилирования (присоединение спиртов к акрилонитрилу) и т. п.

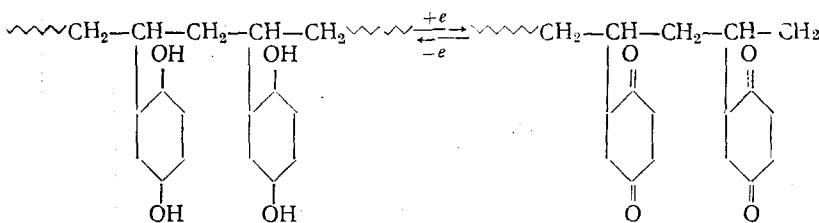
Интересные случаи катализа, разработанные за последнее время — реакции получения эпоксидов из олефинов и надкислот. Сульфости-

рольный катализатор позволяет проводить эту реакцию при 50° с хорошими выходами. Интересно, что попытки ускорить реакцию сильными минеральными кислотами не привели к успеху, так как происходило раскрытие эпоксидного цикла. Таким образом, иногда кислотные и основные иониты не только могут заменять сильные кислоты и щелочи, но и позволяют получать новые продукты. Ряд примеров катализа на ионитах сведен в табл. 4.

В заключение мы остановимся на электронообменных полимерах⁷²⁻⁷⁵, т. е. смолах, способных обратимо восстанавливаться и окисляться. Такие смолы способны окислять органические вещества и изменять валентность ионов переменной валентности, передавая или отнимая у них электрон, одновременно происходит выход из смолы в раствор иона водорода или его поглощение. Например, типичная реакция выглядит так:



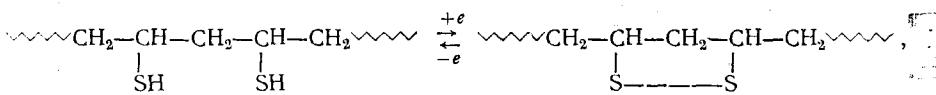
В качестве редокс-полимеров были синтезированы поливинил-гидрохиноны (путем радикальной полимеризации мономера)



и его сополимеры со стиролом. Основная трудность заключалась в недостаточном набухании этих смол и медленной диффузии в них. Она преодолевалась путем введения гидрофильных групп, например, сульфирования части звеньев.

Известный процесс перехода гидрохинона в хинон служит окисительно-восстановительной реакцией. Как обычно, равновесие этой реакции зависит от pH. Полимер может быть оттитрован окислителем до любого редокс-потенциала. Запас подобного полимера, доведенного до определенной степени окисления, добавленный к раствору, содержащему ионы переменной валентности, играет роль редокс-буфера, т. е. поддерживает в растворе определенное соотношение между окисленной и восстановленной формами. Если же пользоваться колоннами, заполненными электронообменником, можно проводить полное окисление или восстановление какой-либо формы иона в другую, причем полная электронообменная емкость достигает 5 мэкв/г. По аналогии с поливинилхиноном были синтезированы полимеры, содержащие группы антрахинона и нафтахинона, а также конденсационные смолы гидрохинона и его гомологов с формальдегидом.

Другой класс обратимо окисляющихся и восстанавливющихся смол — это поливинилтиольные смолы:



а также аналогичные полистиролтиольные смолы.

Главное преимущество применения электронообменных смол в химическом синтезе это их нерастворимость, возможность провести реакцию, не загрязняя систему какими-либо посторонними реагентами. Во многих случаях это очень важно. Поэтому различные варианты электро-

ТАБЛИЦА 4
Примеры катализа на ионообменных смолах

Реакция	Уравнение	Природа ионита	$t^{\circ}\text{C}$	Ссылки на литературу
Омыление эфиров	$\text{R}_1-\underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_1\text{COOH} + \text{HOR}_2$	Сульфокатионит сильнос основн. анионит слабоосновн. анионит	35—50	77, 78
Омыл. нитрилов	$\text{R}-\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HCN}$	Сильнос основн. анионит		79
Гидролиз углеводов	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_1\text{OH} + \text{HOR}_2$	Сульфокатионит		80
Гидролиз полипептидов	$\text{R}_1-\text{CONH}-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_1\text{COOH} + \text{R}_2\text{NH}_2$	Сульфокатионит		81, 82
Этерификация	$\text{R}_1-\text{COOH} + \text{R}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}_1-\text{COOR}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Сульфостирол		83, 84
Получение ацеталей	$2\text{R}_1\text{OH} + \text{R}_2\text{CHO} \rightarrow \text{R}_1-\underset{\text{R}_2}{\overset{ }{\text{OCH}}}-\text{OR}_1 + \text{H}_2\text{O}$	Сульфостирол	110	85, 86
Дегидратация спиртов	$2\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$	Сульфосмола	150	87
Конденсация кетонов	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	Сульфосмола	150	
Альдольная конденсация	$2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Сильнос основн. анионит (четвертичное основание)	0	89
Присоединение к двойной связи	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$ $\text{ROH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHO}$	Сульфосмола	50	90, 91
Гидратация ацетилена		Сильнос основн. анионит	40	
Получение эпоксидов	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{C}- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \\ \\ \text{C}-\text{C}+\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH} \end{array}$	Сульфостирол ртутная форма		93
		Сульфостирол	40	94

нообменников, лишенные этого преимущества, например, обычные катиониты, заполненные металлами переменной валентности, не являются особенно многообещающими.

Главный недостаток современных электронообменных смол тот же, что и у катионообменных — недостаточная химическая стабильность.

Это обстоятельство не позволяет применять электронообменники в сколько-нибудь жестких температурных условиях или пользоваться сильными окислителями для их перевода в окисленную форму.

Поэтому до настоящего времени не было существенных примеров промышленного применения электронообменников. Все предложения, относящиеся к этим веществам, как например, использование их в качестве катализаторов реакций окисления в системах, содержащих одновременно восстановитель и окислитель, очень интересны, но пока остались нереализованными.

Из существующих применений следует указать на поглощение растворенного в воде кислорода (на гидрохинон-пирогаллоловой конденсационной смоле), что важно в борьбе с коррозией, а также на приготовление перекиси водорода⁹⁵.

Окажутся ли химические процессы с использованием редокс-смол экономически рентабельными сейчас сказать трудно. Многое зависит от усовершенствования существующих электронообменников, которые, как уже говорилось, довольно сложны и малостабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. хим., **27**, 1084 (1958).
2. H. P. Gregor, Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 463 (1957).
3. W. K. Chen, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. J. Metz, A. Glines, J. Polymer Sci., **23**, 903 (1957).
4. G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2883 (1953).
5. D. R. Asher, D. W. Simpson, J. Phys. Chem., **60**, 518 (1956).
6. D. Reichenberg, Chem. a. Ind., **1956**, 958.
7. E. L. Shurts, R. R. White, Am. Inst. of Chem. Eng. Journal, **3**, 183 (1957).
8. C. Calmon, T. R. E. Kressman, Ion Exchangers in Organic and Biochemistry, Intersc. Publ. N. Y., 1957.
9. H. Schwab, W. Rieman, P. A. Vaughan, Anal. Chem., **29**, 1357 (1957).
10. D. H. Spackman, W. H. Stein, S. Moore, Anal. Chem., **30**, 1185 (1958).
11. E. Schumacher, Helv. chim. acta, **41**, 824 (1958).
12. F. Spedding, J. Powell, H. Svec, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6125 (1955).
13. С. Е. Бреслер, А. И. Егоров, Б. П. Константинов, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
14. H. P. Gregor, D. Dolar, G. K. Hoschele, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3675 (1955).
15. C. G. Overberger, A. Lebovits, там же, **77**, 3676 (1955).
16. Y. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 269 (1955).
17. J. P. Parrish, Chem. a. Ind., **1956**, 137.
18. J. Kennedy, R. V. Davies, там же, **1956**, 378.
19. G. C. Daul, J. D. Reid, R. M. Reinhardt, Ind. Eng. Chem., **46**, 1042 (1954).
20. J. Bregman, Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1867 (1952).
21. H. Morawets, A. M. Kotliar, H. Mark, J. Phys. Chem., **58**, 619 (1954).
22. A. M. Kotliar, H. Morawets, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3692 (1955).
23. H. Morawets, J. Polymer Sci., **17**, 442 (1955).
24. F. Wall, S. Gill, J. Phys. Chem., **58**, 1128 (1954).
25. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, J. Phys. Chem., **59**, 34, 364, 559 (1955).
26. J. R. Millar, Chem. a. Ind., **1957**, 606.
27. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Ж. анал. химии, **11**, 578 (1956).
28. E. N. Walsh, T. M. Beed, A. D. Toy, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4455 (1956).
29. A. Skogseid, диссертация, 1948, Norges Teknisk Hogsk.
30. D. Woermann, K. F. Bonhoeffer, F. Hefflerich, Ztschr. phys. Chem., **8**, 265 (1956).
31. P. N. Craig, Hsia, H. R. Gregor, Ann. New York Acad. Sci., **57**, 77 (1953).
32. J. Stamberg, J. Seidl, J. Rahm, J. Polymer. Sci., **31**, 15 (1958).
33. I. P. Cornaz, H. Deuel, Experientia, **10**, 137 (1954).
34. I. R. Parrish, Chem. a. Ind., **1955**, 386.
35. I. R. Parrish, там же, **1956**, 137.
36. H. Lilllin, Angew. Chem., **66**, 649 (1954).
37. E. Jenckel, H. Lilllin, Koll. Ztschr., **107**, 159 (1956).
38. R. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E. Becker, Ind. Eng. Chem., **44**, 2834 (1952).
39. E. Bayege, Angew. Chem., **71**, 426 (1959).

40. А. С. Смирнов, М. Блумштейн, ДАН, **70**, 449 (1950).
41. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, W. O. Forshey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4669 (1955).
42. H. Staudinger, M. Häberle, Angew. Chem., **64**, 532 (1952).
43. H. Staudinger, M. Häberle, Makromol. Chem., **9**, 52 (1952).
44. В. А. Клячко, Сб. Трудов комиссии по анал. химии, **4**, 298 (1955).
45. E. Blasius, G. Olbrich, Zschr. anal. Chem., **151**, 81 (1956).
46. D. W. Pepper, D. K. Hale, Ion Exchange and its Applications, Soc. of Chemical Industry, London, 1955.
47. M. Ziegler, Angew. Chem., **71**, 283 (1959).
48. C. B. Amphlett, L. A. McDonald, M. J. Redman, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958).
49. K. Kraus, H. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **78**, 694 (1956).
50. C. B. Amphlett, G. H. Naucollas, T. Williams, Chem. a. Ind., **1959**, 292.
51. С. Е. Бреслер, А. И. Егоров, Ю. Д. Синочкин, Д. Н. Перумов, Радиохимия, **1**, 507 (1951).
52. J. Van Smit, W. Robb, J. J. Jacobs, Nucleonics, **17**, 116 (1959).
53. V. Saki, J. Chem. Soc. Japan, **75**, 1297 (1954).
54. F. Nelson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **77**, 329 (1955).
55. R. Schlögl, Zschr. Elektroch., **57**, 195 (1953).
56. Gabrielson, J. Appl. Chem. (London), **7**, 533 (1957).
57. J. Solms, H. Deuel, Chimia, **11**, 311 (1957).
58. J. K. Khyum, C. P. Zill, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2090 (1952).
59. S. E. Zager, T. C. Doody, Ind. Eng. Chem., **43**, 1070 (1951).
60. H. T. Miles, E. R. Stadman, W. Riellier, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4041 (1954).
61. P. K. Besch, J. W. Goldzieher, Mc Cormack, Science, **126**, 650 (1957).
62. R. H. Stokes, H. F. Walton, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3327 (1954).
63. С. Е. Бреслер, ЖФХ, **14**, 435 (1940).
64. Г. В. Самсонов, С. Е. Бреслер, Колл. журн., **18**, 337 (1956).
65. Г. В. Самсонов, Л. М. Шувалова, М. П. Шестерикова и др., Колл. журн., **18**, 474 (1956).
66. Г. В. Самсонов, М. Д. Фадеева, Биохимия, **21**, 403 (1956).
67. Г. В. Самсонов, С. Е. Бреслер, А. А. Ваншейдт, Н. Н. Кузнецова и др., Антибиотики, **1**, 42 (1956).
68. Г. В. Самсонов, В. Веденеева, А. Селезнева, ДАН, **125**, 591 (1959).
69. E. A. Peterson, H. A. Sober, J. Am. Chem. Soc., **78**, 751 (1956).
70. G. W. Cochran, J. L. Childester, D. L. Stocks, Nature, **180**, 1281 (1957).
71. A. Bendich, J. Fresco, H. Rosenkranz, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3671 (1955).
72. H. Cassidy, Technique of Organic Chemistry, Weissberger, Vol. 10, Intersc. Publ., N. Y., 1957.
73. M. Ezrin, I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1610 (1953).
74. K. Knox, H. C. Thomas, J. Chem. Phys., **19**, 221 (1951).
75. M. Ezrin, H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2525 (1956).
76. L. Luttinger, H. Cassidy, J. Polymer Sci., **20**, 417 (1956).
77. H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz, G. Huber, Helv. chim. acta, **34**, 1849 (1951).
78. P. Riesz, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **76**, 992 (1954).
79. A. Galat, там же, **70**, 3945 (1948).
80. W. H. Wadman, J. Chem. Soc., **1952**, 3051.
81. L. Lawrence, W. J. Moore, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3973 (1951).
82. J. C. Paulson, F. E. Detherage, E. F. Almy, там же, **75**, 2039 (1953).
83. M. I. Astle, B. B. Schaeffer, C. O. Obenland, там же, **77**, 3643 (1955).
84. S. Sussman, Ind. Eng. Chem., **38**, 1228 (1946).
85. M. I. Astle, I. A. Zaslawsy, P. G. Lafayates, Ind. Eng. Chem., **46**, 787 (1954).
86. G. LaGrange, P. Mastaglis, Z. Zafiriadis, С. г., **236**, 616 (1953).
87. P. Mastaglis, Z. Zafiriadis, E. Swiston, С. г., **236**, 2325 (1953).
88. F. G. Klein, I. T. Banchero, Ind. Eng. Chem., **48**, 1278 (1956).
89. M. I. Astle, I. A. Zaslawsy, Ind. Eng. Chem., **44**, 2867 (1952).
90. M. I. Astle, F. P. Abbott, J. Org. Chem., **21**, 1228 (1956).
91. C. I. Schmidle, R. C. Mansfield, Ind. Eng. Chem., **44**, 1388 (1952).
92. B. A. Lister, Ind. Chemist, **32**, 257 (1956).
93. M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4770 (1953).
94. R. I. Gall, F. P. Greenspan, J. Am. Oil Chem. Soc., **34**, 161 (1957).
95. G. Manecke, Angew. Chem., **67**, 613 (1956); **68**, 582 (1956); Zschr. Elektroch., **58**, 369 (1954).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1749, 1750