

УДК 661.185.23 : 661.183.123

## КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ

*А. Б. Сигодина, Н. И. Николаев и Н. Н. Туницкий*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Основные вопросы теории кинетики ионного обмена . . . . .	439
II. Экспериментальные методы исследования . . . . .	446
III. Самодиффузия в катионитах . . . . .	447
IV. Диффузия ионов-микрокомпонентов . . . . .	451
V. Кинетика полного обмена . . . . .	453
VI. Особенности кинетики обмена больших органических ионов . . . . .	457
VII. Соотношение между диффузией и электропроводностью в ионитах . . . . .	458

Решение задачи создания высококачественных ионитов и рациональный подход к выбору оптимального режима ионообменных установок и регенерации ионитов возможен лишь при детальном учете как равновесных, так и кинетических данных.

Однако, если статистике ионообменных процессов посвящено множество работ, то кинетика ионного обмена и кинетические свойства ионитов исследованы в значительно меньшей степени. Из обзорных работ, вышедших за последнее время, следует отметить три<sup>1, 2, 3</sup>, в которых частично были обсуждены вопросы кинетики ионного обмена. В обстоятельной монографии Гельфериха<sup>3</sup>, где достаточно полно изложены вопросы теории процессов ионного обмена, мало внимания уделено экспериментальным данным по кинетике ионного обмена и, в особенности, по коэффициентам диффузии и самодиффузии в ионитах; кроме того, недостаточно отражены работы советских авторов. В настоящем обзоре мы хотели бы восполнить этот пробел и обратить особое внимание на обобщение теоретического и экспериментального материала по кинетике ионного обмена в процессах самодиффузии, диффузии ионов-микрокомпонентов, полного обмена и обмена крупных ионов на сильно-кислотных катионитах. При изложении материала мы не будем возвращаться к тем вопросам, которые изложены в книге Гельфериха.

## I. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

Если ион А из раствора замещает ион В в ионите, то процесс обмена принципиально проходит через следующие стадии: диффузия иона А через слой жидкости, прилегающей к частице ионита, переход иона А из фазы раствора в фазу ионита, диффузия и обмен ионов А и В внутри ионита, переход иона В из фазы ионита в фазу раствора, диффузия иона В через слой раствора, прилегающего к частице ионита. При этом следует иметь в виду, что в силу необходимости сохранения электронейтральности раствора, перемещение ионов при диффузии происходит балансированным противотоком.

На первых стадиях исследования кинетики ионного обмена (примерно до 1950 г.) некоторые авторы пытались применить для объяснения экспериментальных данных представления о «порядке реакции» про-

цесса ионного обмена, предполагая наличие химического механизма в процессах ионного обмена. Однако в настоящее время считается общепризнанным, что во всех до сих пор исследованных процессах ионного обмена на сульфокатионитах химические стадии не являются лимитирующими и обмен представляет собой совокупность чисто физических процессов — процессов переноса — диффузионных процессов. При этом считается, что стадиями, определяющими скорость обмена (лимитирующими стадиями) являются либо диффузия ионов в растворе, либо диффузия внутри частицы ионита. В некоторых случаях на скорость обмена оказывают влияние оба упомянутых выше процессы.

При анализе кинетики ионного обмена обычно принимается, что перемешивание приводит к мгновенному выравниванию концентрации в объеме раствора, но вблизи твердой поверхности существует тонкая пленка неподвижного раствора, в которой процесс переноса осуществляется только за счет диффузии. Конечно, истинное положение дел гораздо сложнее и требует решения сложных гидродинамических задач, но тем не менее, модель пленки конечной толщины оказалась весьма продуктивной для объяснения ряда процессов. Поскольку толщина пленки не есть физическая величина, а скорее фиктивная, то ее нельзя определить прямым путем. Из данных по скорости растворения твердых веществ и по исследованию кинетики электродных процессов получаются значения толщины пленки порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$  см, а при больших скоростях потока даже  $\sim 10^{-4}$  см; такие же значения толщины пленки получаются при исследовании кинетики ионного обмена во внешнедиффузионной области.

Одним из отличительных признаков наличия внешнедиффузионного механизма обмена является зависимость скорости обмена от скорости фильтрования раствора или интенсивности перемешивания.

Диффузия в частицу будет лимитирующим процессом тогда, когда перенос ионов к поверхности частицы происходит быстрее, чем их перенос в твердой фазе. На практике этому будут способствовать следующие факторы: а) высокая концентрация обменивающего иона в растворе, б) эффективное перемешивание или быстрое течение раствора; в) большой размер частицы; г) высокая степень сшивки или крупные и многозарядные ионы.

Определение области перехода от внешнедиффузионной кинетики к внутридиффузионной представляет особый интерес. Байд, Адамсон и Майерс<sup>4</sup>, работая с сульфокатионитами средней степени сшитости при довольно высоких скоростях потока, показали, что в 0,1 M и более концентрированных растворах скорость ионного обмена определяется внутренней диффузией, а в 0,001 M и более разбавленных — внешней диффузией. В соответствии с теорией Адамсона и Гроссмана<sup>5, 6</sup>, при величинах параметра  $D_p R / D_c \delta k$ , значительно меньших единицы, лимитирующей стадией процесса обмена является внешняя диффузия, а при величинах этого параметра больших единицы — внутренняя диффузия. В приведенном параметре  $D_p$  и  $D_c$  — коэффициенты диффузии соответственно в растворе, и в ионите,  $R$  — радиус частицы,  $\delta$  — толщина пленки и  $k$  — коэффициент распределения для дифундирующих частиц (т. е.  $[A]/[A_p]$ ). Гельферих<sup>3</sup> несколько уточнил вид этого параметра  $c D_p R / a D_c \delta$  ( $5 + 2K_B^A$ ), где  $K_B^A$  — концентрационная константа равновесия,  $a$  — емкость ионита и  $c$  — концентрация внешнего раствора. Следует указать, что все эти соотношения, определяющие область перехода от внешнедиффузионной кинетики к внутридиффузионной, являются приближенными по своему характеру и, в основном, применимы при средних степенях обмена.

При анализе экспериментальных данных, как это следует из дальнейшего рассмотрения, необходимо иметь в виду, что при внешнедиф-

фузионном механизме ионного обмена (это, в основном, относится к процессам самодиффузии и диффузии ионов-микрокомпонентов) относительная скорость обмена обратно пропорциональна радиусу зерна ионита, а при внутридиффузионном механизме для первых стадий обмена — обратно пропорциональна квадрату радиуса. Если бы лимитирующей стадией процесса обмена была химическая реакция, то скорость обмена на ионитах не зависела бы от их зернения.

При описании диффузионных процессов ионного обмена возникают значительные математические трудности, часть из которых еще не преодолена до настоящего времени.

Основные диффузионные процессы ионного обмена, с точки зрения математического их описания, можно разделить на пять случаев: 1) диффузия через пленку раствора, прилегающего к частице ионита, при постоянной концентрации внешнего раствора; 2) диффузия через пленку при переменной концентрации внешнего раствора; 3) диффузия в частице ионита при постоянной концентрации внешнего раствора; 4) диффузия в частице ионита при переменной концентрации внешнего раствора, 5) диффузионные процессы, происходящие одновременно как в пленке раствора, так и в частице ионита.

Поскольку сульфокатиониты чаще всего представляют собой частицы сферической формы, мы остановимся только на случае сферической симметрии.

При математической обработке результатов экспериментов предполагается, что толщина диффузионной пленки постоянна, хотя имеются попытки<sup>7</sup> учсть асимметричность толщины пленки по отношению к потоку раствора. При дальнейшем изложении мы будем пользоваться следующей общей системой обозначений:

$c$  — концентрация внешнего раствора в  $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{см}^3$ ,  
 $c_0$  — начальная концентрация внешнего раствора,  
 $\delta$  — толщина диффузионной пленки в  $\text{см}$ ,  
 $D_p$  — коэффициент диффузии в растворе в  $\text{см}^2\cdot\text{сек}^{-1}$ ,  
 $D_c$  — коэффициент диффузии в зерне ионита в  $\text{см}^2\cdot\text{сек}^{-1}$ ,  
 $R$  — радиус частицы ионита в  $\text{см}$ ,  
 $a$  — емкость ионита в  $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{см}^3$ ,  
 $F$  — степень достижения равновесия,  
 $n$  — мольная доля вытесняющего иона в растворе,  
 $N$  — мольная доля вытесняющего иона в ионите,  
 $1-n$  и  $1-N$  — соответственно мольные доли вытесняемых ионов,  
 $v_p$  и  $v_c$  — объем раствора и ионита соответственно,  
 $t$  — время в сек.

При постоянной концентрации внешнего раствора для случая изотропного обмена, когда перенос через пленку можно характеризовать одним коэффициентом диффузии, в работе<sup>4</sup> было найдено выражение:

$$F = N = 1 - \exp \left( - \frac{3D_p c_0}{R \delta a} \cdot t \right). \quad (1)$$

Нетрудно вывести соотношение и для более общего случая, когда  $k \neq 1$ . Приравнивая диффузионный поток через пленку

$$4\pi R^2 D_p \frac{c(n_0 - n)}{\delta} \cdot dt$$

изменению содержания вытесняющего иона в частице ионита

$$\frac{4\pi R^3}{3} a \cdot dN,$$

при учете установления равновесия на границе раздела фаз

$$\frac{N}{1-N} = k \frac{n}{1-n}$$

получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{3D_p c_0}{\delta Ra} \left( n_0 - \frac{N}{k - (k-1)N} \right) = \frac{dN}{dt}. \quad (2)$$

Интегрирование этого уравнения для случая полного обмена, т. е. с учетом того, что  $n_0 = 1$  и  $N = 0$  при  $t = 0$ , дает окончательное выражение:

$$\frac{3D_p c_0 k}{\delta Ra} \cdot t = -\ln(1-N) + (k-1)N \quad (3)$$

Из уравнения (3) невозможно установить  $N(t)$ , но результаты некоторых численных расчетов по уравнению (3), представленные на рис. 1, дают наглядное представление о влиянии константы равновесия

на характер внешнедиффузионной кинетики обмена. При  $k=1$  уравнение (3) преобразуется в уравнение (1). В уравнении (3) под  $D_p$  следует понимать коэффициент диффузии электролита.

Адамсон и Гроссман<sup>5, 6</sup> предложили для описания кинетики уравнения, более сложные, чем (3). В эти уравнения входят различные коэффициенты диффузии для обменивающихся ионов и не введено электрическое поле, уравновешивающее потоки. Поэтому предложенные ими уравнения не являются последовательными, и их громоздкость не оправдана.

Рис. 1. Расчетные кривые для случая полного обмена при постоянной концентрации внешнего раствора (при  $D_c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ;  $\delta = 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ ;  $R = 0,05 \text{ см}$ ;  $a = 2 \text{ мг} \cdot \text{экв}/\text{см}^3$ ;  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{экв}/\text{см}^3$  и различных значениях константы равновесия  $k$ )

Авторы<sup>6</sup> на примере реакции обмена водород — цезий и натрий — цезий установили линейную зависимость между  $\frac{\ln(1-N)}{t}$  и  $\frac{N}{t}$ . В работе<sup>8</sup> была сделана попытка учесть влияние диффузионного электрического потенциала на внешнедиффузионную кинетику. Взяв в качестве исходного уравнение Нернста — Планка и пренебрегая селективностью обмена ( $k=1$ ), авторы получили следующее уравнение:

$$\ln \left\{ \frac{y(t)-1}{(D_A/D_B)^{1/2}-1} \right\} + \frac{1}{2} \left[ y^2(t) - \frac{D_A}{D_B} \right] + y(t) - \left( \frac{D_A}{D_B} \right)^{\frac{1}{2}} = - \frac{3D_A c}{\delta Ra} t \quad (4)$$

$$y(t) = [D_A N + D_B (1-N)]/D_B.$$

Если происходит процесс обмена через пленку между ионитом и раствором ограниченного объема, то для случая изотопного обмена ( $D_{pA} = D_{pB}$  и  $k = 1$ ) применимо уравнение (3):

$$F = \frac{N(0) - N(t)}{N(0) - N(\infty)} = 1 - \exp \left[ - \frac{3D(v_c a + v_p c)}{R \delta a v_p} \cdot t \right]. \quad (5)$$

Для других случаев обмена при ограниченном объеме растворителя можно получить дифференциальные уравнения, описывающие процесс, но решение их будет довольно сложным и вряд ли пригодным для практического применения."

Процесс диффузионного обмена в частице при постоянной концентрации внешнего раствора описывается известным решением уравнения диффузии в шаре:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 B t)}{n^2}; \quad B = \frac{\pi^2 D_c}{4 R^2}. \quad (6)$$

При проведении экспериментов по результатам измерений определяется степень обмена  $F$ , которая зависит от времени. Затем, по таблице, приведенной в работе<sup>4</sup>, где представлена зависимость  $F$  от  $B t$ , находят величину  $B$  для соответствующих  $F$  и  $t$ , а затем из выражения  $D_c = \frac{B R^2}{\pi^2}$  вычисляют коэффициент диффузии  $D_c$ .

В случае обмена с ограниченным объемом раствора при внешнедиффузионной кинетике концентрация раствора электролита переменна, и при решении диффузионного уравнения должно быть учтено граничное условие, выражающее сохранение общего количества ионов:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{4\pi R^2 D_c}{v_p} \left[ \frac{\partial(aN)}{\partial r} \right], \quad (7)$$

де  $r = R$ .

Решение соответствующей задачи для теплопроводности было дано Петерсоном<sup>9</sup>:

$$F = 1 - \frac{2}{3w} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda_n \tau}}{1 + \lambda n^2 / 9w(1+w)}, \quad (8)$$

где  $w = k \frac{v_c}{v_p}$ ;  $k$  — коэффициент сорбции,  $\tau = \frac{D_c t}{R^2}$  — безразмерный параметр,  $\lambda_n$  — корни трансцендентного уравнения  $\lambda \operatorname{cth} \lambda = 1 + \frac{\lambda^2}{3w}$ .

Уравнение (8) применимо для значений  $\tau > 0,1$ . Для  $\tau < 0,1$  степень обмена должна определяться из выражения

$$u' \simeq \frac{1}{\alpha - \beta} \{ \alpha e^{\alpha^2 t} (1 + \operatorname{erf} \alpha \sqrt{\tau}) - \beta e^{\beta^2 t} (1 - \operatorname{erf} \beta \sqrt{\tau}) \}, \quad (9)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — корни уравнения  $x^2 + 3wx - 3w = 0$ .

Из уравнения (9)  $F$  определяется при помощи соотношения

$$F = \frac{1 - u'}{1 - 1/w + 1}. \quad (10)$$

Для практического использования выражений (8), (9) и (10) необходимо предварительно построить зависимости  $F$  от  $\tau$  для значения  $w$ , соответствующего условиям проведения эксперимента, и затем по экспериментально определенным значениям  $F(t)$  найти  $\tau$  и соответственно  $D_c$  (см. рис. 2). Такой метод определения коэффициента диффузии был успешно использован в работах Солдано и др.<sup>10, 11, 12</sup>.

В зерне ионита, так же как и в растворе электролита, при обмене ионов разной подвижности возникает электрический диффузионный потенциал. В работах<sup>13, 14, 15</sup> были рассмотрены диффузионные процессы

полного обмена в ионитах с учетом влияния электрического поля. Диффузионный поток можно выразить соотношением

$$I = kTBz \frac{da}{dx} + BEzea \quad (11)$$

где  $B$  — подвижность иона в ионите;  $ze$  — заряд иона;  $E$  — напряженность электрического поля, возникающего в ионите при обмене ионов разной подвижности;  $a$  — концентрация, выраженная в г-экв.

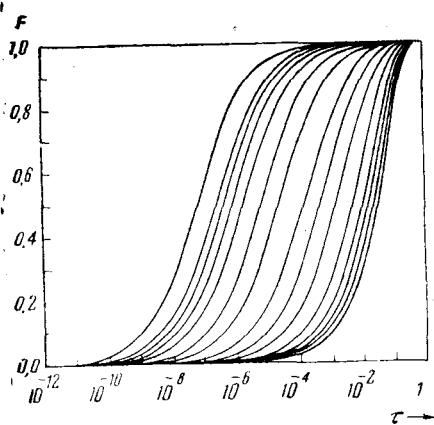


Рис. 2. Зависимость  $F$  от  $\tau$  для различных значений  $\omega^9$  (слева направо кривые, соответствующие  $\omega=1000; 500; 400; 300; 200; 100; 50; 20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0$ ).

Из рассмотрения выражения для эффективного коэффициента диффузии видно, что в начальных и конечных стадиях обмена, когда один из обменивающихся ионов присутствует в ионите в малых количествах (ион-микрокомпонент),  $D_{\text{эфф}}$  определяется подвижностью этого иона.

Наибольшие сложности возникают при математическом описании процессов полного обмена, когда скорость процесса определяется одновременно и диффузией через пленку раствора и диффузией внутри зерна ионита.

Задачу о кинетике адсорбции из растворов при учете внутренней и внешней диффузии для случая линейной изотермы сорбции рассмотрели Поухлы и Эрдёш<sup>16, 17, 18</sup>. Однако даже при предположении о линейной изотерме сорбции для скорости процесса обмена получаются достаточно громоздкие выражения.

В работе<sup>19</sup> дано математическое соотношение между средним временем адсорбции ионов из частиц  $\tau$  и коэффициентами внутренней и внешней диффузии, а также другими величинами, определяющими скорость процесса ионного обмена. Для сферических частиц это соотношение имеет вид

$$\bar{\tau} = \frac{R^2}{15L_c} + \frac{R\delta\gamma}{3D_p}, \quad (13)$$

где  $\gamma$  — коэффициент сорбции, отнесенный к  $1 \text{ см}^3$ , остальные обозначения см. выше.  $\bar{\tau}$  обозначает среднее время десорбции из частицы

ионита и на опыте определяется как  $\tau = \int_0^\infty \left[ 1 - \frac{A(t)}{A(\infty)} \right] dt$ ,

где  $A(t)$  и  $A(\infty)$  — количества ионов в сферической частице в моменты времени соответственно  $t$  и  $t=\infty$ . Предполагается, что при  $t=0$  ионы

равномерно распределены по объему. Этот интеграл легко может быть вычислен графически по экспериментально определенным значениям  $A(t)$ . Соотношение (13) позволяет, в частности, по экспериментально определенному  $\tau$  и известным  $D_p$  и  $\delta$  найти  $D_c$ . В случае очень крупных частиц и малых  $\gamma$  и  $\delta$  (растворы высокой концентрации и большие скорости потоков) соотношение (13) сразу же позволяет определить коэффициент диффузии ионов в ионите.

Острота хроматографического разделения различных ионов зависит от размытия зон, содержащих эти ионы. При линейной изотерме сорбции и бесконечно высокой скорости обмена хроматографические зоны не размываются; размытие является результатом конечной скорости процессов диффузии. Данные по кинетике ионного обмена могут быть с практической точки зрения применены для оценки степени размытия хроматографических зон. Правомерна постановка и обратной задачи — определения кинетических характеристик процесса обмена по размытию хроматографических зон.

Перемещение и размытие зоны в хроматографической колонке, содержащей ионы одного из разделяемых элементов в микролитрах, можно описать следующим уравнением:

$$\frac{(\Delta\bar{v})^2}{v} = \frac{2R^2 u}{15D_c} + \frac{2\Gamma\delta u}{S_{уд} D_p} + \frac{2Q^2 D_{пп} \Gamma}{u}, \quad (14)$$

где

$\bar{v}$  — средний объем промывающего раствора, необходимый для переноса иона через колонку;

$(\Delta v^2)^2 = (\bar{v} - v)^2$  — средний квадрат флуктуации  $v$ ;

$u$  — объемная скорость потока раствора через колонку;

$D_{пп}$  — коэффициент диффузии ионов, обусловленной продольным перемешиванием раствора в колонке;

$\Gamma$  — коэффициент адсорбции, отнесенный к  $1 \text{ см}^3$  зернистого слоя;

$S_{уд}$  — поверхность  $1 \text{ см}^3$  зернистого слоя сорбента;

$Q$  — площадь поперечного сечения колонки.

Если приближенно принять, что  $\delta \approx \frac{1}{u}$  и пренебречь влиянием продольного перемешивания, то уравнение (14) можно записать в виде:

$$\frac{(\Delta\bar{v})^2}{v} = i + bv,$$

где

$$i = \frac{2cT}{S_{уд} \cdot D_p}; \quad b = \frac{2R^2}{15D_c} \quad (15)$$

Соотношение (15) приближенно справедливо также в тех случаях, когда роль внешней диффузии мала. Таким образом, при этих предположениях  $\frac{(\Delta\bar{v})^2}{v}$  является линейной функцией скорости. Из наклона прямых, передающих зависимость  $\frac{(\Delta\bar{v})^2}{v}$  от скорости потока через колонку, используя выражение для  $b$ , можно легко найти значение коэффициента диффузии. В тех случаях, когда роль процессов в растворе ощутимо сказывается на размытии хроматографических зон, вклад внешней диффузии может быть учтен и более точно, как это сделано в работе<sup>19</sup>.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В принципе при исследовании кинетики ионного обмена применяются два метода: метод тонкого неподвижного слоя (при постоянной концентрации внешнего раствора) и обмен между раствором и ионитом в ограниченном объеме растворителя (с переменной концентрацией раствора). Наибольшее распространение получил первый метод, поскольку при обработке результатов, полученных в опытах с ограниченным объемом растворителя, возникают значительные математические трудности.

Некоторые исследователи полагают, что основным препятствием в дальнейшем развитии и усовершенствовании метода обмена в ограниченном объеме является отсутствие математического решения некоторых основных уравнений, описывающих процесс обмена при этих условиях.

**1. Метод тонкого слоя** 4, 10, 13, 20–23. На рис. 3 изображена схема установки, которая была использована в опытах по кинетике ионного обмена в работах 13, 20, 21, 24. В кювету, дно которой представляло собой мелкую сетку, загружали 50 мг воздушно-сухого катионита. Сверху катионит также поджимали сеткой, и кювету помещали в прибор из нержавеющей стали с плотно закрывающейся крышкой. Через катионит пропускали раствор со скоростью порядка 8–10 м/сек. Измерения проводили как по адсорбции, так и по десорбции. При работе по адсорбционной методике катионит первоначально промывали раствором, содержащим тот же катион, что и катионит. Затем в течение определенного времени пропускали раствор, содержащий замещающий катион (меченный радиоактивным изотопом), после этого катионит промывали дистиллированной водой и сушили ацетоном. Радиоактивность катионита после определенного времени контакта его с активным раствором измеряли при помощи торцевого счетчика. При работе по десорбционной методике через катионит

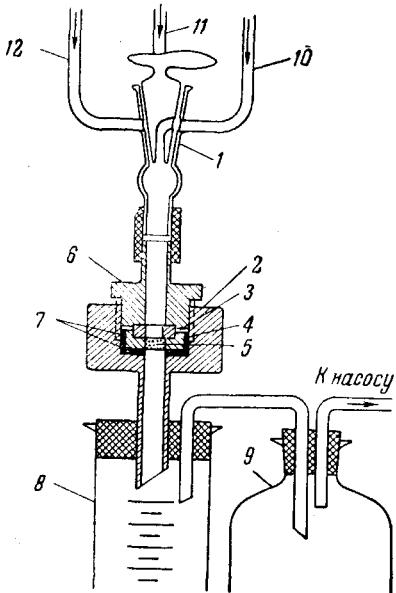


Рис. 3. Установка для измерения коэффициента диффузии в катионитах<sup>24</sup>. 1 — четырехходовой кран; 2 — прибор из нержавеющей стали; 3 — шайба для прижимания никелевой сетки к кювете; 4 — кювета для катионита; 5 — зерна катионита; 6 — крышка; 7 — резиновые прокладки; 8 — мерный цилиндр; 9 — буферный сосуд; 10, 11, 12 — соединительные трубы

сначала пропускали радиоактивный раствор со скоростью ~0,2 см/сек до полного насыщения катионита радиоактивным изотопом. Затем катионит в течение определенного времени промывали с большой скоростью раствором, содержащим замещающий катион, и измеряли уменьшение активности катионита в зависимости от времени контакта с неактивным раствором.

**2. Метод обмена в ограниченном объеме растворителя** впервые использовали Байд и Солдано<sup>12, 25</sup> для изучения самодиффузии и Драйден и Кей<sup>26</sup>. Навеску ионита помещали в раствор, содержащий примесь радиоактивного изотопа. После достижения равномерного распределения радиоактивного индикатора в ионите раствор отделяли, ионит промывали водой и суспендировали в 150 мл дистиллированной воды в сосуде, находящемся в термостате. После достижения термического равновесия (в течение нескольких часов) в раствор вводили

объем электролита ( $\sim 50$  мл) той же температуры и содержащий тот же ион, что и ионит. Добавление производили быстро — в течение 1—3 сек. Затем из раствора отбирали и анализировали по активности пробы до тех пор, пока активность проб не становилась постоянной. Этот метод можно применять и без использования радиоактивных индикаторов. Однако при всей своей экспериментальной простоте, этот метод приводит к довольно сложной обработке результатов для вычисления коэффициентов диффузии.

Для подсчета коэффициентов диффузии необходимо точное знание диаметра частицы ионита. В работе<sup>20</sup> диаметр частиц ионита измеряли в набухшем состоянии под микроскопом и брали среднее значение из 400 измерений. Частицы ионита с повышенным содержанием дивинилбензола имели правильную сферическую форму, частицы ионита с низким содержанием дивинилбензола имели неправильную форму, поэтому размер частиц определяли по измерениям в двух направлениях.

### III. САМОДИФФУЗИЯ В КАТИОНИТАХ

Коэффициент самодиффузии ионов зависит от ряда факторов и, прежде всего, от степени поперечной сшивки<sup>10, 12, 22, 24</sup>, определяемой количеством дивинилбензола (ДВБ), температуры и заряда иона.

Байд и Солдано<sup>12</sup> исследовали зависимость коэффициента самодиффузии от поперечной сшивки ионита для ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в широком интервале содержания ДВБ — от 2 до 24% (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Такого же рода данные получил Солдано<sup>10</sup> для коэффициента самодиффузии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  при изменении содержания ДВБ от 5 до 25%. Для иона  $\text{Y}^{3+}$ , например, с изменением содержания ДВБ в ионите коэффициент самодиффузии уменьшается более чем на 2 порядка.

В работе<sup>24</sup> было показано, что с уменьшением содержания ДВБ в катионите с 7 до 12% коэффициент самодиффузии иона  $\text{Na}^+$  увеличивался в 2,5 раза, а  $\text{Sr}^{2+}$  — в 8 раз.

Зависимость коэффициента самодиффузии от величины заряда иона изучалась в работах<sup>10, 12, 24, 27–34</sup>.

Данные работ<sup>10, 12</sup> хорошо согласуются и могут быть рассмотрены одновременно (табл. 2).

Из приведенных выше величин коэффициентов самодиффузии видно, что с изменением величины заряда на единицу коэффициент самодиффузии изменяется примерно в 10 раз.

При исследовании ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  в ионите Дауэкс-50 при 25° Холм<sup>27</sup> нашел, что увеличение заряда на единицу вызывает снижение коэффициента самодиффузии в  $\sim 4$  раза.

Однако коэффициент самодиффузии не определяется однозначно зарядом иона, а зависит еще и от его природы. Из данных работы<sup>24</sup> следует, что коэффициент самодиффузии иона  $\text{Na}^+$  в катионите с 7%

Зависимость коэффициента самодиффузии от степени поперечной сшивки ионита<sup>12</sup>

% ДВБ	Диффундирующий ион	Коэффициент самодиффузии $D$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	
		0,3°	25°
Дауэкс-50	$\text{Na}^+$	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
		$3,50 \cdot 10^{-7}$	$9,44 \cdot 10^{-7}$
		$1,15 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$
		$6,58 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$
	$\text{Zn}^{2+}$	$2,69 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
		$2,95 \cdot 10^{-7}$	$7,37 \cdot 10^{-7}$
		$2,06 \cdot 10^{-8}$	$6,30 \cdot 10^{-8}$
		$8,77 \cdot 10^{-9}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$
Дауэкс-50	$\text{Zn}^{2+}$	$3,12 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$
		$5,52 \cdot 10^{-10}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$
		$5,18 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$
		$2,96 \cdot 10^{-8}$	$6,85 \cdot 10^{-8}$
	$\text{La}^{3+}$	$3,01 \cdot 10^{-9}$	$9,20 \cdot 10^{-9}$
		$1,53 \cdot 10^{-10}$	$5,10 \cdot 10^{-10}$

ДВБ в 18 раз больше коэффициента самодиффузии иона  $\text{Sr}^+$ , а в катионите с 12% ДВБ — в 60 раз больше.

При сравнении коэффициентов самодиффузии для ионов с одинаковыми зарядами в случае щелочных металлов<sup>12</sup> при прочих равных условиях (содержание ДВБ 8,6%, температура 0,3°) были получены следующие значения  $\bar{D}$  (в  $\text{см}^2/\text{сек}$ ): для  $\text{Na}^+$   $3,50 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{K}^+$   $6,28 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{Rb}^+$   $6,36 \cdot 10^{-7}$  и  $\text{Cs}^+$   $6,61 \cdot 10^{-7}$ .

ТАБЛИЦА 2

**Влияние величины заряда иона на коэффициент самодиффузии**

Диффундирующий ион	Коэффициент самодиффузии при 25° $D$ , $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$	Степень сшивки смолы
$\text{Na}^+$	$2,76 \cdot 10^{-7}$	10% ДВБ <sup>10</sup>
$\text{Zn}^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$	
$\text{Y}^{3+}$	$3,18 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Na}^+$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	Дауэкс-50 <sup>12</sup>
$\text{Zn}^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$	
$\text{Y}^{3+}$	$3,18 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Th}^{4+}$	$2,15 \cdot 10^{-10}$	
$\text{Na}^+$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	24% ДВБ <sup>10</sup>
$\text{Zn}^{2+}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Y}^{3+}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$	

исследована самодиффузия на сульфированием сульфополистирольного нагревания в воде при температуре выше 100°. Исследования показали (табл. 3), что с уменьшением емкости коэффициенты самодиффузии сильно падают, а энергии активации растут. Для того, чтобы определить как изменяется сшивка ионита при десульфировании, были проведены опыты по изучению сорбции воды. Эти опыты привели к заключению, что на первых стадиях десульфирования происходит разрушение связей, а на дальнейших оно компенсируется образованием новых связей. Таким образом, можно предполагать, что образцы, десульфированные до емкостей ниже 4 мг·экв/г сухой смолы, имеют примерно одинаковую связанность.

Весьма интересное влияние оказывает на коэффициент самодиффузии ионная сила внешнего раствора электролита<sup>12, 41, 46</sup>. Измерения<sup>12</sup> коэффициента самодиффузии иона  $\text{Na}^+$  в катионите с 8,6% ДВБ при 25° дали значения  $\bar{D}=9,44 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$  при концентрации электролита 0,22 N и  $\bar{D}=11,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$  при концентрации электролита 1 N. Для самодиффузии  $\text{Y}^{3+}$  в катионите Дауэкс-50 при увеличении ионной силы раствора с 0,26 до 0,53 M коэффициенты самодиффузии уменьшались с  $3,18 \cdot 10^{-9}$  до  $2,83 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ . Однако экспериментально измерять коэффициенты диффузии в области низких концентраций весьма трудно. Бойд и Солдано<sup>12</sup> рассмотрели также влияние

ряд ионов щелочных металлов по уменьшению скорости самодиффузии:  $\text{Cs} \geq \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  соответствует уменьшению их радиусов.

Влияние температуры на значения коэффициента самодиффузии рассматривалось в работах<sup>10, 12, 35-40</sup>. Приведенные в табл. 1 значения  $\bar{D}$  для двух температур (0,3 и 25°) указывают на увеличение коэффициента самодиффузии с ростом температуры.

Большой интерес представляет изучение влияния емкости катионита на коэффициент самодиффузии. К сожалению, трудно получить образцы ионитов с различной емкостью, но постоянной поперечной связанностью, которая, как мы видели, сильно влияет на скорость самодиффузии. В работе<sup>10</sup> была обработана катиониты, полученных дегидратацией катионита путем его длительного нагревания в воде при температуре выше 100°. Исследования показали, что с уменьшением емкости коэффициенты самодиффузии сильно падают, а энергии активации растут.

ТАБЛИЦА 3

**Влияние емкости катионита на величину коэффициента самодиффузии и энергии активации<sup>10</sup>**

Емкость, мг·экв	Коэффициент самодиффузии, $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$		Энергия активации, кал/моль
	0,3°	25°	
г сухого в-ва в н-форме			
4,3	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$3,32 \cdot 10^{-7}$	6600
3,2	$6,84 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	6660
2,5	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$6,98 \cdot 10^{-8}$	8180

на коэффициент самодиффузии природы аниона при постоянной ионной силе раствора. Для иона  $\text{Ag}^+$  при концентрации внешнего раствора  $0,22 N$ , процента сшивки 16 и 25 в растворе  $\text{AgClO}_4$   $D=2,85 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ , а в растворе  $\text{AgNO}_3$   $D=2,62 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ , то есть нитрат-ион несколько понижает коэффициент самодиффузии. Для иона  $\text{La}^{3+}$  такого рода эффект не наблюдался. Авторы объяснили влияние ионной силы наружного раствора электролита относительным вкладом двух процессов: 1) сжимающего действия внешнего электролита, который с увеличением концентрации будет увеличивать плотность сферической ионообменной частицы и снижать скорость процесса, и 2) внедрения диффундирующих анионов из наружного раствора в обменник, которое может вызвать снижение энергии активации и, следовательно, возрастание коэффициента диффузии.

Количественная интерпретация процессов диффузии ионов в ионите основывается обычно на теории абсолютных скоростей реакций Эйринга<sup>47</sup>, согласно которой коэффициент диффузии равен.

$$D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (16)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,

$\lambda$  — длина пути между двумя положениями равновесия,

$k$  — постоянная Больцмана,

$h$  — постоянная Планка,

$\Delta S^\ddagger$  — энтропия активации,

$E$  — энергия активации.

Уравнение Эйринга связывает величину коэффициента диффузии с энергией активации и энтропией активации процесса. Причем, чем больше энтропия активации, тем больше коэффициент диффузии.

Величину  $\lambda^{12}$  на первый взгляд казалось бы естественно принять как расстояние между активными группами, т. е. величину порядка  $10 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Однако это значение представляется слишком большим. Определить  $\lambda$  без некоторых дальнейших предположений нельзя. Полагая, что энтропия активации для ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ag}^+$  равна нулю (или близка к нулю), более правильно, по-видимому, принять  $\lambda=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , т. е. взять значение, найденное Вэнгом<sup>48</sup> для самодиффузии в воде.

ТАБЛИЦА 4

Зависимость энергии активации процесса самодиффузии от степени поперечной сшивки катионита и заряда катиона<sup>12</sup>

Ион	сшивка ионита (% ДВБ)	Энергия активации, кал/моль	Ион	сшивка ионита (% ДВБ)	Энергия активации, кал/моль
$\text{Na}^+$	8,6	6500	$\text{Ag}^+$	8,6	5895
	16	8400		16	6590
	24	8620		24	7200
$\text{Cs}^+$	8,6	4790	$\text{Sr}^{2+}$	4	5640
	24	5205		16	10 980
$\text{Zn}^{2+}$	8	7040	$\text{La}^{3+}$	4	5520
	16	8520		8	7310
	24	10 250		16	7870

Энергия активации процесса самодиффузии зависит от ряда основных факторов, характерных для участвующих в процессе обмена катионита и катиона: степени поперечной сшивки катионита<sup>10, 12, 23</sup>, температуры<sup>12</sup>, заряда и размеров катионов<sup>12, 23, 29, 38</sup>. По данным табл. 4 можно проследить влияние этих основных факторов.

Для ряда щелочных металлов наблюдается увеличение энергии активации с уменьшением размеров ионов. По уменьшению энергии активации щелочные металлы располагаются в ряд следующим образом:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . С увеличением заряда иона энергия активации в основном также возрастает.

Температурную зависимость энергии активации можно продемонстрировать на примере ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>12</sup>. Для температур 6, 18, 35 и 36,9° в катионите с 8,6% ДВБ энергия активации для иона  $\text{Na}^+$  падает и составляет соответственно 7600, 6280 и 4640 кал/моль. Для иона  $\text{Zn}^{2+}$  в катионите с 16% ДВБ энергия активации изменилась от 8580 (6,6°) до 8440 (19°) и 7800 кал/моль (37,5°). Сходные данные по изменению энергии активации с изменением степени поперечной сшивки даны в работе<sup>10</sup>. Для иона  $\text{Zn}^{2+}$  энергия активации составляет 5200, 7700, 8500 и 10 000 кал/моль при содержании ДВБ 4, 10, 16 и 24% соответственно.

Солдано<sup>10</sup> связывает значение энергии активации процесса обмена с двумя основными факторами: работой создания прохода для диффундирующих частиц в обменной среде (эта работа в большинстве ионных систем в водной среде относительно постоянна и не зависит от размера катиона) и работой против электростатического взаимодействия, которая зависит от диэлектрической проницаемости среды, степени ассоциации ионов и расстояния между ними. Однако большие изменения коэффициента диффузии с изменением заряда ионов нельзя объяснить только за счет энергии активации, так как они в значительной мере зависят от изменения энтропии активации. При увеличении степени поперечной сшивки катионита значение  $\Delta S^\ddagger$  растет, кроме того оно растет и в связи с тем, что многозарядные ионы сами могут действовать как дополнительные «сшивющие» агенты и увеличивать плотность и запутанность системы.

В работе<sup>12</sup> величины энтропии активации рассматриваются в зависимости от вклада двух противоположных процессов: 1) нарушений в среде, вызываемых диффундирующими ионом (положительный вклад) и 2) электрического взаимодействия воды (отрицательный вклад). Авторы полагают, что первый эффект будет преобладать при больших диффундирующих ионах и малой ассоциации с ионной группой, а второй — при увеличении степени гидратации. Из уравнения (16) видно, что коэффициент диффузии зависит и от энергии активации, и от энтропии активации. Влияние этих двух величин настолько комплексно, что оказалось невозможным определить относительный вклад каждой из них. Тем не менее, Солдано<sup>10</sup> делает заключение, что значения энергии активации процессов самодиффузии сравнимы со значениями энергии активации, наблюдаемыми для большинства водных систем, в противоположность более высоким значениям энергии активации для ионной диффузии в твердых телах. Представляет интерес сопоставить коэффициенты самодиффузии соответствующих ионов в воде и в катионите. В многочисленных работах<sup>10–12, 25, 27, 32, 44, 50–52</sup> было отмечено, что подвижность противоионов в ионите значительно меньше подвижности этих же ионов в воде, особенно для многовалентных ионов. Обобщая имеющиеся данные, можно сказать, что абсолютные значения коэффициентов диффузии для среднесшитых катионитов составляют для однозарядных противоионов от 0,3 до 0,1 их значения в водных растворах, для двухзарядных ионов — от 0,2 до 0,01 и для трехзарядных — от 0,1 до 0,001<sup>44</sup>.

В работе<sup>11</sup> были определены коэффициенты самодиффузии и энергии активации для воды в ионитах разных форм в сравнении с теми же величинами в чистой воде. Коэффициент самодиффузии воды в чистой воде при 25° составлял  $30,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ <sup>11</sup> и  $23,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ <sup>49</sup>, в катионите в Н-форме с 4% ДВБ —  $9,14 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,

в катионите  $\text{La}^{3+}$  форме  $8,20 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  (все данные для  $3,4^\circ$ ). Значения энергии активации для чистой воды  $4410 \text{ кал/моль}$ , а для катионита в Н-форме  $4600$  и  $5200$  ( $4$  и  $8\%$  ДВБ соответственно). Таким образом, коэффициенты самодиффузии воды в ионите уменьшаются с увеличением степени поперечной сшивки и ниже коэффициентов самодиффузии в воде, кроме того, они зависят от ионной формы катионита. Энергия активации процесса мало возрастает с увеличением степени поперечной сшивки катионита. Подобные данные по коэффициенту самодиффузии воды приведены в работе <sup>10</sup>.

#### IV. ДИФФУЗИЯ ИОНОВ-МИКРОКОМПОНЕНТОВ

При диффузии в ионите ионов, содержащихся в микроконцентрациях (ионов-микрокомпонентов) катионная форма ионита практически остается неизменной. Это дает возможность считать коэффициент диффузии постоянным и сравнительно легко его вычислять.

Скорость диффузии ионов-микрокомпонентов зависит, в основном, от тех же факторов, что и скорость процесса самодиффузии: степени поперечной сшивки катионита <sup>21, 24, 25</sup>, заряда дифундирующего иона <sup>24, 25, 53</sup>, температуры в процессе диффузии <sup>4, 25</sup>, а также и от свойственных именно данному виду обмена факторов, таких, как влияние катионной формы и состава <sup>4, 13, 21, 24, 25, 34</sup> катионита и концентрации иона-макрокомпонента в растворе <sup>4, 21, 24, 53</sup>.

Байд и Солдано <sup>25</sup> рассматривали диффузию ряда ионов-микрокомпонентов в сульфополистирольных катионитах, сшитых  $8,6\%$  и  $16\%$  ДВБ. На примере диффузии ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}^+$  в преимущественно Н-форме катионита и  $\text{Na}^+$  в Cs-форме катионита они показали, что с ростом степени поперечной сшивки коэффициент диффузии уменьшается, а энергия активации процесса диффузии ионов-микрокомпонентов возрастает. Для диффузии, например, натрия в Н-форме катионита с  $8,6\%$  ДВБ  $D=8,82 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  и  $E_{\text{акт}}=5320 \text{ кал/моль}$ , а с  $16\%$  ДВБ  $D=3,90 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ ,  $E_{\text{акт}}=6880 \text{ кал/моль}$ .

Подобные данные о влиянии содержания дивинилбензола на скорость процесса диффузии ионов-микрокомпонентов получила Федосеева <sup>24</sup>.

Была обнаружена <sup>24</sup> примерно линейная зависимость коэффициентов диффузии ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  от степени поперечной связности для катионитов, содержащих соответственно  $7$ ,  $10$  и  $12\%$  ДВБ. С ростом содержания ДВБ от  $7$  до  $12\%$  коэффициенты диффузии ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  уменьшались соответственно в  $2,5$  и  $4,8$  раза. В табл. 5 представлены данные о влиянии степени сшивки катионита на коэффициенты диффузии ионов-микрокомпонентов <sup>21</sup>.

Байд, Адамсон и Майерс <sup>53</sup> отместили замедление процесса обмена с ростом заряда иона-микрокомпонента. Значения коэффициентов диффузии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{UO}_3^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  из растворов  $\text{HCl}$  равны соответственно  $3,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $3,6 \cdot 10^{-7}$  и  $9,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Влияние температуры на коэффициенты диффузии ионов-микрокомпонентов, вероятно, аналогично влиянию на коэффициенты самодиффузии, хотя этому вопросу посвящено меньшее количество исследований. В работе <sup>4</sup> рассматривалась диффузия иона-микрокомпонента  $\text{Na}^+$  из раствора  $\text{KCl}$  при  $30^\circ$  и  $13,5^\circ$ . Соответственно были получены коэффициенты диффузии  $3,5 \cdot 10^{-6}$

ТАБЛИЦА 5

Зависимость коэффициента диффузии иона-микрокомпонента от степени сшивки катионита<sup>21</sup>. Внешний раствор 1 N

Форма катионита	Дифундирующий ион	Содержание ДВБ, %	$D, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$
RH	$\text{Sr}^{2+}$	12	$6,25 \cdot 10^{-8}$
RH	$\text{Sr}^{2+}$	7	$2,81 \cdot 10^{-7}$
RNa	$\text{Sr}^{2+}$	12	$5,50 \cdot 10^{-8}$
RNa	$\text{Sr}^{2+}$	7	$2,30 \cdot 10^{-7}$

и  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Увеличение коэффициента диффузии с ростом температуры найдено и в работе<sup>25</sup> для иона-микрокомпонента  $\text{Na}^+$  в цезиевой, калиевой и цинковой формах катионита.

Влияние размеров частиц катионита на скорость поглощения ионов-микрокомпонентов рассматривалось на примере извлечения ионов  $\text{Na}^+$  из растворов  $\text{HCl}^4$ , причем было показано, что коэффициент диффузии от размеров частиц практически не зависит. В работе<sup>54</sup> измеряли коэффициенты диффузии ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}$  и  $\text{Rb}$  из 0,1 N растворов  $\text{HCl}$  на зернах катионита диаметром 0,26 и 0,48 м.м. Коэффициент диффузии иона  $\text{Na}^+$  был найден равным  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  для обоих размеров зерен; практически независимые от зернения значения коэффициентов диффузии были получены и для иона  $\text{Rb}^+$ .

Специфичным именно для обмена ионов-микрокомпонентов является влияние на коэффициент диффузии катионной формы ионита<sup>25</sup>. Бойд и Солдано установили, что коэффициент диффузии иона-микрокомпонента натрия в ионите, содержащем ион щелочного металла или ион водорода, больше, чем в ионите в чистой натриевой форме. В гетероионных обменниках, т. е. в ионитах, содержащих ионы двух или нескольких типов, значения коэффициента диффузии натрия могут достигать значений коэффициента самодиффузии главного иона, когда доля иона натрия становится очень мала (меньше 5%). Так, в преобладающей калиевой форме (96,7% иона  $\text{K}^+$ , 16% ДВБ)  $D_{\text{Na}^+} = 3,63 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  при 25°, что близко к значению  $D_{\text{K}^+} = 3,74 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . То же наблюдается и для иона  $\text{Cs}^+$  в натриевой форме катионита. Для 90% натрия при 16% ДВБ энергия активации для иона  $\text{Cs}^+$  составляла 8220 кал/моль, а энергия активации иона  $\text{Na}^+$  в чистой натриевой форме 8400 кал/моль, т. е. величину, не многим большую. При рассмотрении взаимного влияния на диффузию ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  их содержания в катионите отмечалась почти линейная зависимость  $D_{\text{Na}^+}$  и  $D_{\text{Zn}^{2+}}$  от его состава.

Было отмечено также, что скорость диффузии обоих ионов становится меньше по мере того, как катионит насыщается ионом  $\text{Zn}^{2+}$ . Для диффузии иона-микрокомпонента  $\text{Na}^+$  в цинковой форме обменника коэффициент диффузии равен  $8,56 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , а для диффузии  $\text{Zn}^{2+}$  в натриевой форме  $2,21 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Из этих данных было сделано качественное заключение о том, что более подвижные катионы замедляются, а менее

ТАБЛИЦА 6

Влияние формы катионита КУ-2 на коэффициент диффузии ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}^{24}$ ,  $\text{Rb}^{86}$  и  $\text{Ca}^{45}$  по данным работ<sup>13, 34</sup>

Форма ионита	$D_{\text{Na}^+} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$ <sup>13</sup>	$D_{\text{Rb}^+} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$ <sup>13</sup>	$D_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$ <sup>34</sup>
H	2,6	3,7	0,43
K	—	1,6 (25°)	—
K	—	2,1 (28°)	—
Na	2,2	1,45 (20°)	—
Na	—	2,0 (26°)	—
Ca	—	1,15	0,16

той натриевой форме. Все приведенные данные еще раз подтверждают вывод о том, что в гетероионных солевых формах ионита более подвижные ионы замедляются, а менее подвижные — ускоряются.

В работах<sup>13, 34</sup> изучалась диффузия ионов  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Na}^+$  в различных солевых формах катионита КУ-2.

Из табл. 6 видно, что наибольший коэффициент диффузии для  $\text{Rb}^+$  наблюдается в случае H-формы ионита ( $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ ), а наименьший — в случае Ca-формы ( $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ ). Таким образом,

подвижные — ускоряются. Это подтверждается и тем фактом, что в гомоионных солевых формах ионита  $D_{\text{Na}^+} : D_{\text{Zn}^{2+}} = 20$ , а для гетероионных то же отношение равно ~8. В работе измерялась также скорость диффузии иона  $\text{Na}^+$  в предпочтительно лантановой форме катионита. Хотя отношение  $D_{\text{Na}^+} : D_{\text{La}^{3+}}$  в чистых солевых формах близко к 500, коэффициент диффузии натрия при содержании натрия в ионите меньше 10%, уменьшался в 6 раз по сравнению с коэффициентом диффузии в чистой натриевой форме.

данные работы<sup>13</sup> показывают, что катионная форма оказывает заметное влияние на подвижность исследуемого катиона. По величине коэффициентов диффузии иона-микрокомпонента  $Rb^+$  в разных катионных формах ионита можно составить следующий ряд катионных форм в порядке убывания коэффициентов диффузии:  $H^+ > K^+ \geqslant Na^+ > Ca^+$ . Такой же ряд отмечался для иона-микрокомпонента  $Na^+$  в работе<sup>4</sup>:  $H^+ > K^+ > Na^+$ .

В работе<sup>21</sup> было показано, что коэффициент диффузии иона-микрокомпонента в катионите, содержащем двухзарядные ионы, несколько ниже по сравнению с катионитом, содержащим однозарядные ионы, хотя эта зависимость и несильно выражена. Аналогичные зависимости отмечены и в работе<sup>24</sup>, некоторые данные которой о значениях коэффициентов диффузии иономикрокомпонентов катионита с 10% ДВБ представлены в табл. 7.

Из приведенных выше данных можно заключить, что как одно- так и двухзарядные катионы быстрее диффундируют в катионите, содержащем однозарядные катионы, чем в катионите, содержащем двухзарядные катионы. Влияние формы катионита на скорость диффузии ионов тем значительнее, чем выше степень поперечной спивки катионита и больше заряд диффундирующего иона. Так<sup>21</sup>, если ионы  $Sr^{2+}$  диффундируют в катионите в водородной форме, то коэффициент диффузии этих ионов в катионите с 12% ДВБ в 2,9 раза больше, чем коэффициент самодиффузии, а в катионите с 7% ДВБ — только в 1,6 раза. При рассмотрении процесса диффузии в катионите с 12% ДВБ<sup>24</sup> отмечалось, что, если коэффициент самодиффузии иона в 1,4 раза больше коэффициента диффузии иона-микрокомпонента  $Na^+$  в катионите в стронциевой форме, то коэффициент самодиффузии иона  $Sr^{2+}$  в 2,5 раза меньше, чем коэффициент диффузии иона-микрокомпонента  $Sr^{2+}$  в натриевой форме катионита.

В литературе упоминалось о том, что коэффициент диффузии, по-видимому, зависит от концентрации внешнего раствора электролита. Однако при изучении поглощения ионов  $Na^+$  из растворов  $KCl$  в зависимости от концентрации было найдено<sup>4</sup>, что при изменении концентрации иона-макрокомпонента от 0,1 до 0,2  $M$  коэффициент диффузии иона  $Na^+$  оставался постоянным ( $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ ). Измеренные в работе<sup>21</sup> коэффициенты диффузии иона-микрокомпонента  $Sr^{2+}$  в катионите в натриевой форме из 0,25 и 1  $N$  растворов  $NaCl$  различались весьма незначительно ( $2,62 \cdot 10^{-7}$  и  $2,34 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  соответственно). Следует обратить внимание на то, что значения коэффициентов диффузии иономикрокомпонентов, полученные при концентрациях внешнего раствора 0,165, 0,25 и 1  $N$ , находятся в хорошем согласии с данными работ<sup>21, 24</sup>:  $2,91 \cdot 10^{-7}$  (0,25  $N$ ) и  $2,80 \cdot 10^{-7}$  (1  $N$ )  $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$ .

## V. КИНЕТИКА ПОЛНОГО ОБМЕНА

Мы рассмотрели наиболее простые случаи ионного обмена: процессы самодиффузии и диффузии иономикрокомпонентов. В этих процессах практически не происходит изменения формы катионита, поэтому полагают, что процессы протекают с постоянными значениями ко-

ТАБЛИЦА 7

Зависимость коэффициентов диффузии ионов-микрокомпонентов от формы катионита<sup>24</sup>

Форма катионита	Диффундирующий ион	$D, \text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$	Концентрация $N$ внешнего раствора
Rb	$Rb^+$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,165
H	$Rb^+$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	0,165
Na	$Na^+$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	0,165
Ca	$Na^+$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	0,165
Ca	$Ca^{2+}$	$0,98 \cdot 10^{-7}$	0,25
Na	$Ca^{2+}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	0,25
Sr	$Sr^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,25
Na	$Sr^{2+}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	0,25

эффективентов диффузии. В случае процесса полного обмена изменяется ионная форма катионита, так что уже нельзя сделать предположения о постоянстве коэффициента диффузии, потому что обменивающиеся ионы могут иметь существенно различные подвижности. Кроме того, с изменением формы катионита изменяется и его набухаемость. Для характеристики процессов полного обмена вводится понятие об эффективном коэффициенте диффузии см. уравнение (12). Очевидно, что скорости полного обмена в предельных случаях соответствуют скоростям диффузии катионов, концентрации которых малы, т. е. скоростям диффузии ионов-микрокомпонентов. Именно поэтому целесообразно сопоставление скорости полного обмена со скоростью процесса обмена тех же ионов, находящихся в микроконцентрациях.

Среди случаев полного обмена особый интерес представляют процессы обмена с участием иона водорода<sup>13, 20, 55-57</sup>. В перечисленных работах было изучено влияние на скорость обмена следующих факторов: концентрации обменивающихся ионов в растворе, степени поперечной сшивки и размеров частиц ионита, температуры процесса; определялась энергия активации. В работе<sup>56</sup> проводили изучение процесса полного обмена между ионами натрия и водорода на двух сульфированных полистирольных катионитах с различной степенью поперечной сшивки (5 и 17% ДВБ). Райхенберг<sup>56</sup> было установлено, что при обмене иона  $H^+$  из смолы на  $Na^+$  из раствора скорость обмена при высокой концентрации ионов  $Na^+$  в растворе  $>1 N$  не зависит от концентрации этого иона и обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна ионита. При низких концентрациях ионов в растворе ( $<0,05 N$ ) скорость была пропорциональна концентрации ионов  $Na^+$  в растворе и обратно пропорциональна радиусу частицы ионита. Таким образом, при низких концентрациях процесс обмена лимитировался диффузией через пленку раствора, прилегающую к частице ионита. В этой же работе рассматривалось влияние температуры и степени поперечной сшивки катионита на величину эффективного коэффициента диффузии для процесса, который лимитировался диффузией в частицу. Для катионита с 5% ДВБ при размере частиц 544  $\mu$  при  $25^\circ D=7,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , а при  $50^\circ D=1,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , для катионита с 17% ДВБ и размером частиц 546  $\mu$   $D=1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  ( $25^\circ$ ) и  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  ( $50^\circ$ ), а для того же катионита, но с размером частиц 893  $\mu$   $D=1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  ( $25^\circ$ ). Таким образом, с увеличением степени поперечной сшивки ионита и в процессе полного обмена происходит уменьшение коэффициента диффузии. С ростом температуры наблюдается обычное увеличение коэффициента диффузии; энергия активации для обоих катионитов составляла  $\sim 5,9 \text{ ккал/моль}$ . Коэффициент диффузии не зависел от размера частиц катионита.

Сходные данные были получены в работе<sup>57</sup>. Для процесса полного обмена между ионами щелочных металлов в растворе и ионом водорода в катионите при концентрации внешнего раствора менее 1  $N$  было показано, что эффективный коэффициент диффузии не зависит от размеров зерен ионита и возрастает с температурой. Было установлено, что в процессе полного обмена щелочные металлы можно расположить в следующий ряд по величине эффективного коэффициента диффузии в процессе обмена с ионом водорода:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Энергия активации при обмене иона  $H^+$  на ион  $Na^+$  оценивалась в  $\sim 5 \text{ ккал/моль}$ .

Исследование полного обмена<sup>13</sup> проводилось при замещении иона  $H^+$  в катионите на ион  $Na^+$  из 0,1  $N$  раствора  $NaCl$ . Кинетические кривые диффузии иона-микрокомпонента  $Na^+$  из 0,1  $N$  раствора  $HCl$  в катионит в водородной форме при  $18^\circ$  приведены на рис. 4.

При полном обмене коэффициент диффузии иона  $Na^+$  равен  $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , а при обмене иона-микрокомпонента  $Na^+$   $2,6 \cdot$

$\cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. в 2 раза больше, что вполне объяснимо, поскольку подвижность иона  $\text{H}^+$  много выше подвижности иона  $\text{Na}^+$ .

Процессы полного обмена между ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  и  $\text{Rb}^+$  изучались в работах<sup>20, 24</sup>. Некоторые экспериментальные данные по полному обмену между ионами водорода и натрия представлены на рис. 5 и в табл. 8. Наиболее быстрый процесс — обмен ионов  $\text{H}^+$  из катионита на ионы  $\text{Na}^+$  из раствора, наиболее медленный — диффузия ионов-микрокомпонентов  $\text{Na}^+$  в катионите в водородной форме. Полный обмен между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  происходит с эффективными коэффициентами диффузии, лежащими между этими двумя предельными значениями.

Полученные в работе<sup>20</sup> данные подтверждают теоретические выводы о том, что наибольшую величину эффективные коэффициенты диффузии в процессах обмена с участием водородных ионов имеют при малом содержании в катионите ионов  $\text{H}^+$ . На этих стадиях, по-видимому, эффективные коэффициенты диффузии близки к коэффициентам диффузии иона-микрокомпонента водорода в натриевой или рубидиевой формах катионита.

Кинетика полного обмена однозарядных ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на ион  $\text{H}^+$  в 1 N водных и водно-спиртовых растворах изучалась в работе<sup>58</sup>. Авторы<sup>58</sup> также полагали, что в начальных стадиях процесса обмена коэффициенты диффузии являются постоянными величинами, а потому применяли при расчетах уравнение для диффузии в шар с постоянным коэффициентом диффузии (см. уравнение (6)). Найденные таким образом коэффициенты диффузии для водных растворов соответственно составляли: для иона  $\text{Li}^+$   $2,96 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , для иона  $\text{Na}^+$   $4,55 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  и для иона  $\text{K}^+$   $4,60 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Кроме того, было отмечено, что при обмене иона  $\text{H}^+$  на ион  $\text{Li}^+$  коэффициент диффузии из раствора сульфата лития больше, чем из раствора хлорида лития.

ТАБЛИЦА 8

Эффективные коэффициенты диффузии при обмене ионов натрия и водорода (сульфокатионит с 7% ДВБ)<sup>20</sup>

Система	Время обмена, сек.	Степень обмена $F$ , %	$D_{\text{эфф.}} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$
RNa— $\text{H}^+$	5	53,7	5,99
	10	69,0	5,50
	20	77,6	3,80
	30	88,2	4,18
	40	91,5	3,80
RH— $\text{Na}^+$	6	65,0	8,2
	10	81,0	10,2
	15	94,6	13,2
	20	97,0	13,0

Процесс полного обмена между одно- и двухзарядными ионами изучался в работах<sup>21, 24</sup>. Особенности кинетики в данном случае в значительной степени определяются различием в свойствах катионитов, содержащих одно- и двухзарядные ионы, в частности, различием в наbuahемости. Приведенные на рис. 6 кривые показывают, что на первых стадиях обмен ионов из катионита на ионы  $\text{Na}^+$  из раствора происходит много быстрее, чем диффузия иона-микрокомпонента  $\text{Sr}^{2+}$  в катионите в натриевой форме, а на последних стадиях скорости обоих процессов выравниваются. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии приведены в табл. 9.

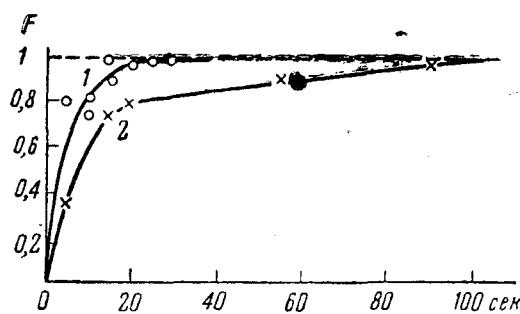


Рис. 4. Кинетические кривые полного обмена ионов водорода на натрий на катионите КУ-213. 1 — раствор 0,1 N  $\text{NaCl} + \text{Na}^{24}\text{Ci}$  (индикатор), катионит в водородной форме

Процесс полного обмена между одно- и двухзарядными ионами изу-

чался в работах<sup>21, 24</sup>. Особенности кинетики в данном случае в зна-

чительной степени определяются различием в свойствах катионитов,

содержащих одно- и двухзарядные ионы, в частности, различием в на-

buahемости. Приведенные на рис. 6 кривые показывают, что на первых

стадиях обмен ионов из катионита на ионы  $\text{Na}^+$  из раствора происходит

Таким образом, в ходе процесса обмена в системе  $\text{RSr}-\text{Na}^+$  эффективный коэффициент диффузии понижается и становится на порядок ниже эффективного коэффициента диффузии для полного обмена в системе  $\text{RNa}-\text{Sr}^{2+}$ , в то время как при обмене в системе  $\text{RNa}-\text{Sr}^{2+}$  эффективный коэффициент диффузии почти постоянен на протяжении всего процесса обмена и близок к коэффициенту диффузии

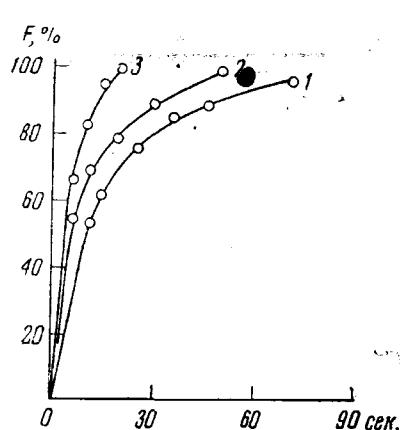


Рис. 5. Катионит с пониженным содержанием дивинилбензола<sup>20</sup>. 1 — диффузия иона-микрокомпонента натрия в катионит в водородной форме; 2 — обмен ионов натрия из катионита на ионы водорода из раствора; 3 — обмен ионов водорода из катионита на ионы натрия из раствора

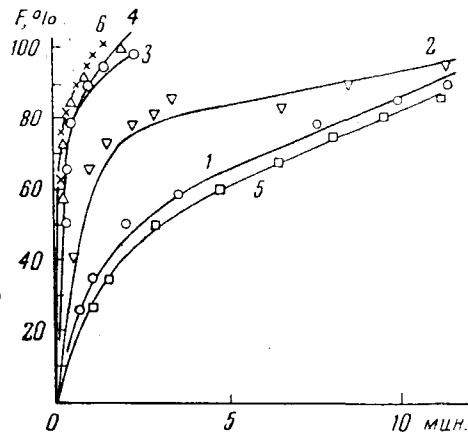


Рис. 6. Катионит с пониженным содержанием дивинилбензола. Обмен в 0,25 N растворах при 19—20°<sup>21</sup>. 1 — диффузия ионов-микрокомпонентов стронция в катионит в катионевой форме; 2 — обмен ионов стронция из катионита на ионы натрия из раствора; 3 — обмен ионов натрия из катионита на ионы стронция из раствора; 4 — диффузия ионов-микрокомпонентов натрия в катионит в стронциевой форме; 5 — самодиффузия ионов стронция; 6 — самодиффузия ионов натрия

иона-микрокомпонента  $\text{Na}^+$  в катионите в стронциевой форме. Следует отметить, что вначале обмен ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в катионите на ионы водорода идет быстрее, чем обмен ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^+$ , но на последних стадиях скорости обоих процессов становятся примерно равными. Вероятно, первоначальная разница скоростей обмена обусловлена боль-

ТАБЛИЦА 9

**Эффективные коэффициенты диффузии процесса полного обмена между ионами стронция и натрия<sup>21</sup>**

Система	Время контакта раствора с катионитом, сек.	Степень обмена, $F, \%$	$D_{\text{эфф}}, \text{см}^2/\text{сек}$	Система	Время контакта раствора с катионитом, сек.	Степень обмена, $F, \%$	$D_{\text{эфф}}, \text{см}^2/\text{сек}$
$\text{RSr}-\text{Na}^+$	30	50,5	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$\text{RNa}-\text{Sr}^{2+}$	10	51,0	$2,8 \cdot 10^{-6}$
	60	64,5	$9,1 \cdot 10^{-7}$		15	65,9	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	80	73,0	$8,5 \cdot 10^{-7}$		25	77,2	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	140	79,0	$7,3 \cdot 10^{-7}$		40	86,5	$2,94 \cdot 10^{-6}$
	180	80,0	$6,1 \cdot 10^{-7}$		60	90,5	$2,70 \cdot 10^{-6}$
	400	85,0	$2,8 \cdot 10^{-7}$		90	97,5	$2,85 \cdot 10^{-6}$
	520	91,0	$2,5 \cdot 10^{-7}$		120	99,3	—
	760	93,5	$2,3 \cdot 10^{-7}$		200	100	—

шей подвижностью ионов водорода в катионите, а на последних стадиях скорость обмена определяется диффузией иона-микрокомпонента стронция в катионите в водородной или натриевой формах.

## VI. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОБМЕНА БОЛЬШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

Определенный интерес представляет изучение кинетики процессов ионного обмена при сорбции на катионите больших многозарядных органических ионов. Брунс с сотрудниками<sup>59–66</sup> показали, что скорость сорбции ионов стрептомицина на катионитах определяется диффузией в частице. Было установлено, что скорость обмена зависит от ряда факторов: степени поперечной связаннысти катионита, температуры, концентрации ионов в растворе и катионной формы катионита. В работах<sup>59–61, 63, 64</sup> было обнаружено, что с ростом степени поперечной связаннысти диффузия в катионите замедляется, а количество поглощенных больших ионов становится меньше полной обменной емкости ионита. К данному явлению Яхонтова, Савицкая и Брунс применили понятие о «ложном равновесии». Установление «ложного равновесия» объяснялось образованием на поверхности зерна катионита «стрептомициновой корки», причем предполагалось, что стрептомициновая форма катионита мало проницаема для ионов стрептомицина. Наблюдаемое замедление сорбции наиболее вероятно объясняется влиянием стерического фактора и величиной заряда иона (ион стрептомицина трехзаряден).

Замедление диффузии наблюдалось также в работах<sup>67, 68</sup>, в которых изучалась сорбция органических красителей метиленового голубого, антипиринового красного и других больших ионов. Полученные авторами<sup>67</sup> микрофотографии срезов показывают, что интенсивное прокрашивание наблюдается только во внешнем слое зерна, центральная же часть остается совершенно не прокрашенной.

В работах<sup>59, 60, 64–73</sup> изучалось влияние на скорость сорбции размеров частиц катионита. Было показано, что наибольшее количество больших органических ионов сорбируется мелкодисперсным катионитом, а с ростом диаметра зерен наблюдалось уменьшение количества сорбирующегося стрептомицина. В частности<sup>60</sup>, при применении катионита с 9% ДВБ в водородной форме с размерами зерен 0,25–0,5 мм количество поглощенного стрептомицина было в два раза меньше, чем на катионите с размерами зерен 0,03–0,06 мм. Кроме того, при дроблении крупных зерен после установления на них «ложноравновесного» состояния наблюдалась дополнительная сорбция стрептомицина. Эти явления можно объяснить тем, что в более мелких частицах ионита доля объема, занимаемого «стрептомициновой коркой» значительно больше.

Интересны данные по влиянию температуры на процесс сорбции стрептомицина на катионите<sup>59, 61, 63</sup>. Было показано, что возрастание температуры от 6 до 37° приводит к увеличению скорости диффузии в 2–4 раза. Повышение температуры приводит также к смещению «ложного равновесия», вызывая дальнейшую сорбцию.

Существенное влияние на скорость сорбции больших ионов оказывают форма катионита и концентрация дополнительных катионов в растворе<sup>59–66, 68</sup>. Авторы<sup>59–66</sup> отмечали, что натриевая форма катионита поглощает стрептомицин лучше, чем водородная, и «ложное равновесие» наиболее ярко выражено для водородной формы катионита (речь идет о слабокислотном катионите). В работе<sup>60</sup> исследовался обмен стрептомицина на водородной форме катионита со средним числом поперечных связей в растворах с различной концентрацией сульфата натрия. Было найдено, что рост концентрации ионов натрия в растворе до 0,3 N вызывал увеличение сорбции стрептомицина, дальнейшее же увеличение концентрации до 1 и 2 N приводило к снижению

сорбции. При этом с ростом концентрации время, необходимое для завершения процесса обмена, значительно сокращалось. Брунс с сотрудниками объяснили это явление тем, что смешанная натрий-стрептомициновая форма катионита более проницаема для иона стрептомицина, то есть, сильноподвижный одновалентный ион натрия стимулирует диффузию трехвалентного стрептомицина в катионите.

В работе<sup>68</sup> были определены коэффициенты диффузии ионов метиленового голубого в сульфокатионитах КУ-2 с 2 и 6% ДВБ в начальные периоды сорбции, причем в исходных ионитах часть ионов водорода была предварительно замещена на ионы красителя. Было установлено, что при сорбции ионов красителя на катионите с 2% ДВБ при 40 и 75° коэффициенты диффузии ионов метиленового голубого в фазе катионита уменьшаются примерно в два раза по мере увеличения эквивалентной доли ионов красителя в исходных ионитах от 0 (водородная форма) до 0,8 (80% ионов водорода замещены на ионы красителя). То же самое имеет место и при сорбции красителя на катионите с 6% ДВБ при 75°. При проведении сорбции при более низких температурах коэффициенты диффузии ионов метиленового голубого в КУ-2 с 6% ДВБ уменьшаются на 1—2 порядка по мере увеличения эквивалентной доли ионов красителя в исходном ионите от 0 до 0,8. При этом в последнем случае наблюдается сильное увеличение энергии активации и реализации «ложноравновесного состояния».

Итак, основной особенностью сорбции больших органических ионов следует считать уменьшение проницаемости катионита по отношению к сорбируемому иону в ходе процесса обмена («ложноравновесное» состояние). Это уменьшение проницаемости выражается в уменьшении коэффициента диффузии больших ионов в фазе ионита и в увеличении энергии активации по мере перехода ионита из одной формы в другую, причем добавка одновалентного подвижного иона в систему обмена приводит к ликвидации «ложноравновесного» состояния, увеличению коэффициента диффузии и уменьшению энергии активации.

## VII. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ДИФФУЗИЕЙ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ В ИОНИТАХ

В заключение мы хотели бы остановиться на определении коэффициента самодиффузии ионов в ионите посредством измерения электропроводности.

Как известно, коэффициент диффузии и подвижность ионов связаны соотношением

$$D = \frac{K_t \cdot TB}{zF}, \quad (17)$$

где  $T$  — температура в °К,

$B$  — подвижность иона,

$Rt$  — газовая постоянная,

$z$  — заряд иона,

$F$  — константа Фарадея.

Если подвижность иона выразить через удельную электропроводность и число переноса, то соотношение Нернста — Эйнштейна запишется в виде:

$$D = \frac{R_t}{z \cdot F} \cdot T \cdot \frac{10 \cdot 00 \cdot \kappa \cdot t}{a^2}, \quad (18)$$

где  $t$  — число переноса,

$\kappa$  — удельная электропроводность,

$a$  — емкость ионита в расчете на 1 см<sup>3</sup>.

В растворах электролитов, помещенных в электрическое поле, на ионы действует внешняя сила, пропорциональная напряженности поля, а также две внутренние тормозящие силы: электрофоретическая, возникающая вследствие того, что электрическое поле, протаскивая ион в одном направлении, оттягивает его ионную атмосферу в противоположном, и релаксационная, возникающая из-за потери ионной атмосферой сферической симметрии при движении.

Из-за наличия тормозящих сил соотношение Нернста — Эйнштейна в растворах электролитов выполняется только при бесконечном разбавлении. Для катионита следует ожидать, что это соотношение будет в большей степени справедливо, поскольку катионит может быть представлен в виде большой неподвижной матрицы, на которой закреплены анионы, и подвижных катионов. Число переноса катионов относительно такой матрицы близко к единице.

Следует сразу отметить, что согласно имеющимся экспериментальным данным соотношение Нернста — Эйнштейна удовлетворительно выполняется для однозарядных ионов и не выполняется в ионитах, насыщенных двух- и многозарядными ионами.

Многочисленные попытки измерения электропроводности были сделаны на ионообменных материалах, взятых в виде мембран или монолитных столбиков. Однако в ряде случаев получение материалов в таком виде затруднительно, поэтому особый интерес представляют работы, в которых определялась электропроводность ионитов в виде гранул<sup>69, 70, 71, 72</sup>. Так, например, в работе<sup>72</sup> изучалась удельная электропроводность сульфокатионита типа КУ-2 разной емкости. Измерения проводились при 19° с растворами хлоридов. Основная идея метода — нахождение раствора электролита такой концентрации, электропроводность которого равнялась бы электропроводности частиц катионита, находящегося с ним в равновесии. Из полученных значений электропроводности по уравнению (18) был вычислены коэффициенты самодиффузии соответствующих ионов (табл. 10). При вычислениях из измеренной электропроводности вычиталась поправка на добавочную электропроводность, связанную с эффектом Доннана. При этом следует отметить удовлетворительное согласие между значением коэффициента самодиффузии для иона  $\text{Na}^+$ , полученным при помощи радиоактивного изотопа на том же образце катионита ( $D = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) и вычисленным из данных по электропроводности.

Для  $\text{K}^+$  получено, по-видимому, слишком высокое значение  $\bar{D}$  для  $\text{Sr}^{2+}$  — разумное значение. Низкое значение  $\bar{D}$  для иона  $\text{K}^+$  в малоемком катионите согласуется с понижением коэффициентов самодиффузии при десульфировании, наблюдаемом в работе<sup>10</sup>. Полученные значения коэффициента диффузии для иона водорода являются аномально высокими. Однако подобные результаты наблюдались и в работе<sup>73</sup>. Было найдено, что при обмене иона  $\text{H}^+$  ионита на  $\text{Na}^+$  из раствора эффективные коэффициенты диффузии весьма высоки (до  $13 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ), и ион водорода обладает в ионитах повышенной подвижностью, так же, как и в водных растворах электролитов.

ТАБЛИЦА 10  
Значения коэффициентов диффузии,  
вычисленных из данных по электропровод-  
ности<sup>72</sup>

Емкость катионита мг-экв/г	Форма катионита	Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Коэффициент самодиффузии $D \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ (вычисленное значение)
0,18	$\text{K}^+$	0,00063	0,022
4,5	$\text{H}^+$	0,092	18,7
4,5	$\text{Na}^+$	0,024	4,1
4,5	$\text{K}^+$	0,045	7,9
4,5	$\text{Sr}^{2+}$	0,010	0,86

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Сенявин, Элементы теории ионного обмена и ионообменной хроматографии. В сб. «Ионный обмен и его применение», Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Дж. А. Китченер, Физическая химия ионообменных смол. В сб. «Modern Aspects of Electrocemistry», Ind. Butterworth's Sci. Publ., 1959. Русский перевод в сб. Новые проблемы соврем. электрохимии, ИЛ, М., 1963.
3. Ф. Гельферих, Иониты. Основы ионного обмена, ИЛ, М., 1962.
4. G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2836 (1947). Русский перевод в сб. Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, М., 1949, стр. 368.
5. A. W. Adamson, J. J. Grossman, J. Chem. Phys., **17**, 1002 (1949).
6. J. J. Grossman, A. W. Adamson, J. Phys. Chem., **56**, 97 (1952).
7. В. С. Голубев, Г. М. Панченков, ЖФХ, **36**, 2271 (1962).
8. R. Schlögl, F. W. Helfferich, J. Chem. Phys., **26**, 5 (1957).
9. S. Patterson, Proc. Phys. Soc., **49**, 59 (1947).
10. B. A. Soldano, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 116 (1953).
11. G. E. Boyd, B. A. Soldano, J. Am. chem. Soc., **75**, 6105 (1953).
12. G. E. Boyd, B. A. Soldano, Там же, **75**, 6091 (1953).
13. Н. Н. Туницкий, В. В. Некрасов, Е. П. Чернева, ЖФХ, **30**, 2185 (1956).
14. F. Helfferich, M. S. Plesset, J. Chem. Phys., **28**, 418 (1958).
15. F. Helfferich, M. S. Plesset, J. N. Franklin, Там же, **28**, 1064 (1958).
16. J. Pouchlý, E. Egđös, Collect. czechosl. commun., **23**, 1706 (1958).
17. J. Pouchlý, E. Egđös, Chem. listy, **52**, 874 (1958).
18. J. Pouchlý, Там же, **52**, 996 (1958).
19. В. В. Некрасов, Е. П. Чернева, В. А. Брюханов. Н. Н. Туницкий, Хроматография, ее теория и применение. Труды Всес. Совещ. по хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 47.
20. О. П. Федосеева, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, **33**, 936 (1959).
21. О. П. Федосеева, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, **33**, 1140 (1959).
22. D. Woegtl, K. F. Bonhoeffer, F. Helfferich, Ztschr. physik. chem., N. F., **8**, 265 (1956).
23. G. E. Boyd, B. A. Soldano, O. D. Воппег, J. Phys. Chem., **58**, 456 (1954).
24. О. П. Федосеева, Диссертация, М., НИФХИ им. Карпова, 1958.
25. G. E. Boyd, B. A. Soldano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6107 (1953).
26. D. E. Dryden, W. B. Kay, Ind. Eng. Chem., **46**, 2294 (1954).
27. L. W. Holm, J. Chem. Phys., **22**, 1132 (1954).
28. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. В. Некрасов, Ж. неорг. химии, **3**, 66 (1958).
29. C. K. M. Nair, K. R. Govindan, S. I. Bafna, J. Scient. a. Ind. Res., **14** (B—C), 478 (1955).
30. A. O. Jakubovic, G. J. Hills, J. A. Kithener, J. Chim.-phys. et phys.-chim., biol., **55**, 263 (1958).
31. A. Despic, G. J. Hills, Trans. Faraday Soc., **53**, 1262 (1957).
32. E. Neumann, I. J. O'Daniel, J. Colloid Sci., **4**, 405 (1949).
33. M. Dumitru, O. Constantinescu, S. Jonescu, Studii si cercentări fiz. Acad. R. P. R., **11**, 383 (1960).
34. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. И. Андреев, ЖФХ, **28**, 2006 (1954).
35. R. Schlögl, B. Stein, Ztschr. physik. chem., N. F., **13**, 111 (1957).
36. R. Schlögl, B. Stein, Ztschr. Elektrochem., **62**, 340 (1958).
37. Sugai Shintaro, Furuichi Jiro, J. Chem. Phys., **23**, 1181 (1955).
38. Sugai Shintaro, Furuichi Jiro, J. Phys. Soc. Japan, **10**, 1032 (1955).
39. P. Fodorné Csányi, Magyar Kém. folyoirat, **64**, 417 (1958).
40. P. Fodorné Csányi, Там же, **65**, 306 (1959).
41. R. Schlögl, Ztschr. Elektrochem., **57**, 195 (1953).
42. H. P. Gregor, F. Tetenbaum, J. Phys. Chem., **58**, 1156 (1954).
43. D. Richman, H. C. Thomas, Там же, **60**, 237 (1956).
44. K. S. Spiegler, M. R. J. Wyllie, Physical Techniques in biological Research, Bd. 2. Academic Press, N. Y., 1956.
45. P. Fodorné Csányi, Magyar Kém. folyoirat, **67**, 137 (1961).
46. О. М. Мамонтова, ЖФХ, **29**, 476 (1955).
47. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, стр. 501.
48. J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1612 (1952).
49. K. F. Alexander, Fortschritte der physik, **8**, 1 (1960).
50. N. W. Rosenberg, J. H. B. George, W. D. Potter, J. Electrochem. Soc., **104**, 111 (1957).
51. G. Manecke, E. Otto-Laupenmühlen, Ztschr. physik. Chem., N. F., **2**, 336 (1954).
52. G. E. Boyd, B. A. Soldano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6099 (1953).
53. G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, Там же, **72**, 4807 (1950).
54. Н. Н. Туницкий, Р. В. Дзагацпаниян, ДАН, **105**, 1282 (1955).

55. D. Hale, D. Reichenberg, Disc. Faraday Soc., **7**, 79 (1949).
56. D. Reichenberg, J. Am. Chem. Soc., **75**, 589 (1953).
57. G. Dickel, H. Grimmelss, J. chim-phys. et phys.-chim. biol., **55**, 269 (1958).
58. В. И. Горшков, Г. М. Панченков, Т. В. Иванова, ЖФХ, **36**, 1690 (1962).
59. Л. Ф. Яхонтова, Диссертация, ВНИИА, М., 1957.
60. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 100.
61. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Там же, стр. 108.
62. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, **110**, 249 (1956).
63. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, **111**, 388 (1956).
64. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Высокомол. соед., **1**, 1416 (1959).
65. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ЖФХ, **33**, 15 (1959).
66. Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, ДАН, **115**, 358 (1957).
67. Г. Я. Герасимов, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Высокомол. соед., **2**, 864 (1960).
68. Г. С. Либинсон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, **145**, 133 (1962).
69. Е. Нейтапп, J. J. O'Donnell, J. Colloid. Sci., **4**, 395 (1949).
70. M. R. J. Wyllie, M. C. Sauer, R. F. Southwick, K. S. Spiegler, Ind. Eng. Chem., **47**, 2187 (1955).
71. K. S. Spiegler, C. D. Coguill, J. Phys. Chem., **57**, 687 (1953).
72. А. А. Перов, Е. П. Чернева, Н. Н. Тунецкий, ЖФХ, **36**, 407 (1962).
73. О. П. Федосеева, Н. Н. Тунецкий, Е. П. Чернева, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 62.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

---