

УДК 541.183.12

## ИОННЫЙ ОБМЕН И НАБУХАНИЕ ИОНИТОВ

*Г. В. Самсонов и В. А. Пасечник*

В обзоре изложены современные представления о физико-химических свойствах ионообменных смол, а также их проявлении при взаимодействии смол с растворителем и растворенными веществами, главным образом, электролитами. Рассмотрены вопросы проницаемости ионитов, стерической недоступности функциональных центров и их экранирования. Особое внимание уделено взаимодействию ионитов с растворителем. Освещены термодинамические условия взаимодействия ионитов с растворителем (изменения интегральных и дифференциальных термодинамических потенциалов набухания). Обсуждены изотермы поглощения паров воды в зависимости от содержания сшивающего агента, ионной формы ионита и гидрофильности матрицы. При сравнении изотерм поглощения паров воды ионитами с различным содержанием сшивки обсуждены попытки их описания на основе осмотических представлений. Подробно рассмотрены методы осмотической теории; особенности гидратации ионитов, следующие из анализа дифференциальных и интегральных термодинамических потенциалов набухания, а также из данных других методов ИК спектроскопия, ЯМР. Описаны некоторые модельные подходы к изучению избирательности ионного обмена с участием растворителя. Приведены термодинамические методы анализа взаимосвязи избирательности и набухания ионитов.

Библиография — 126 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Пористость, проницаемость и набухание ионитов . . . . .	1257
II. Взаимодействие ионообменных смол с растворителями . . . . .	1266
а. Методы изучения взаимодействия ионитов с растворителями . . . . .	1266
б. Особенности взаимодействия ионитов с растворителями . . . . .	1270
III. Изменение свободной энергии при ионном обмене . . . . .	1281

## I. ПОРИСТОСТЬ, ПРОНИЦАЕМОСТЬ И НАБУХАНИЕ ИОНИТОВ

Ионнообменная сорбция и хроматография, возникшие на основе применения минеральных и некоторых природных органических ионообменников, приобрели особое значение после проведения систематических работ по синтезу ионообменных смол. Создание разнообразных сшитых полимеров, содержащих кислотные или основные функциональные группы, привело к получению нерастворимых кислот, оснований, амфотерных соединений и солей, способных сорбировать и обменивать различные типы ионов или поглощать электролиты из растворов. Возможность изменения структуры матрицы трехмерного полимера, свойств и расположения кислотно-основных группировок и других активных групп позволила создать высокоспецифические иониты, поглощающие преимущественно определенные типы ионов из раствора. Обмен ионов на ионообменных смолах протекает в гетерогенных системах, включающих гелеподобную фазу, состоящую из зерен набухшего ионита, и внешний раствор. Способность ионов, находящихся в растворе, достигать всех функциональных групп ионита и обмениваться с ионами, подвижно связанными с функциональными группами (противоионами), определяется

проницаемостью гелевой фазы зерен ионита для сорбируемых и десорбируемых ионов. Именно в таком смысле говорят о внутрисетчатой пористости ионита или микропористости, понимая под этим его проницаемость для подвижных ионов. При обмене минеральных и органических ионов небольшого молекулярного веса имеет место взаимодействие по всем центрам, независимо от того, как они располагаются в объеме зерна.

Известны, однако, и другие случаи, когда только часть обменных центров оказывается доступной для поглощаемых ионов. С такого рода явлениями мы встречаемся при поглощении ионитами ионов значительно молекулярного веса, в особенности органических ионов<sup>1, 2\*</sup>. При сорбции трехзарядного иона стрептомицина ( $M=580$  у. е.) на карбоксильных смолах наблюдается рост обменной емкости сорбентов с увеличением коэффициентов набухания, но достигнуть при этом величин, близких к полной обменной емкости смол по ионам металлов, не удастся. Это явление связано с тем, что сорбция иона стрептомицина сопровождается экранированием части обменных центров катионита<sup>4</sup> вследствие того, что размеры органического иона превышают среднее расстояние между соседними функциональными группами. При переходе к шестизарядным ионам неомицина (мицерина,  $M=720$  у. е.) можно отметить ту же тенденцию: емкость сорбции растет с увеличением набухаемости ионитов, но достигнуть значения полной обменной емкости не удастся. При значительном измельчении зерен сорбентов, которое обычно ведет к резкому возрастанию емкостей в случае стерической недоступности функциональных центров, можно отметить лишь незначительное возрастание обменной емкости смолы по неомицину. С другой стороны, иониты (даже относительно мало набухающие) с пониженной обменной емкостью поглощают большие органические ионы по всем функциональным группам. Так, карбокси-фенольные смолы с пониженной обменной емкостью сорбируют стрептомицин и неомицин по всем функциональным центрам, независимо от коэффициента набухания<sup>5</sup>.

Аналогичное явление было отмечено при сорбции нуклеотидов на ионообменных смолах. Емкость сорбции АТФ, АМФ и УМФ на Дауэкс-1 мало зависит от содержания сшивающего агента в смоле, а в определенном интервале ( $1\div 8\%$  дивинилбензола) почти не меняется<sup>6</sup>. При этом она намного меньше полной обменной емкости смол по малым ионам, т. е. большое число активных центров не участвует в процессах обмена. Частичное дезаминирование ионита и связанное с этим уменьшение полной обменной емкости приводит к резкому росту его относительной обменной емкости по нуклеотидам. В рассмотренных случаях имеет место экранирование части обменных центров, что делает их недоступным для взаимодействия с ионами раствора.

Другим примером зависимости равновесных свойств ионитов от особенностей их структуры является проблема соответствия размеров иона и размеров эффективных каналов, по которым происходит проникновение ионов. Это явление широко распространено и иногда называется явлением ионного ситования (по аналогии с молекулярным ситованием в случае разделения веществ), оно обнаруживается как по зависимости емкости сорбции данного иона от набухаемости ионита, так и по зависимости емкости поглощения данным ионитом ряда ионов различного размера. Так, емкость сорбции однозарядных катионов антибиотиков тетрациклинового ряда растет с увеличением набухаемости сульфосмол и почти достигает полной емкости сорбентов по ионам металлов (рис. 1). Ана-

\* Явление недоступности части сорбционных центров для минеральных ионов отмечено на цеолитах<sup>3</sup>.

логичные явления имеют место и при анионном обмене. С увеличением коэффициентов набухания анионитов растет емкость сорбции однозарядного иона пенициллина ( $M=244$  у. е.)<sup>7</sup>. Зависимость емкости сорбции однозарядного аниона новобицина ( $M=612$  у. е.) от коэффициентов набухания смолы ФАФ также имеет S-образный характер. Явления экранирования части сорбционных центров при сорбции крупных органических ионов и недоступности сорбционных центров не всегда можно однозначно разделить. Проблема соответствия физико-химических свойств ионообменных смол и особенностей их химического и пространственного строения охватывает значительный круг явлений и является одной из центральных проблем в теории ионного обмена. Решение этой проблемы связано с установлением количественных закономерностей между свойствами исходных компонентов реакционной смеси и свойствами образующихся в выбранных условиях сополимеров. В настоящее время эта задача не может быть решена в общем виде, хотя некоторые частные вопросы поддаются количественному изучению. Центральное место

в этой проблеме занимает представление о каналах или порах, по которым происходит проникновение сорбируемых ионитом веществ. Существуют ионообменные материалы, например, минеральные и синтетические цеолиты, для которых характерны правильные по форме и однородные по размерам каналы. Цеолиты являются алюмосиликатами и особенности их структуры связаны с тетраэдрической координацией алюминия и кремния по кислороду, а также прочностью связи этих элементов с кислородом. В сшитых органических полиэлектролитах подобную однородность каналов получить невозможно в силу различной реакционной способности мономеров, ее сложной зависимости от степени конверсии, а также возможности различной ориентации полимерной цепи благодаря вращению метильных и других групп. Каналы, по которым происходит сорбция веществ ионитами, не могут быть детально охарактеризованы. Для их описания принято использовать такие средние характеристики как пористость и проницаемость. Пористость ( $P$ ) — доля объема зерна ионита, занимаемого порами, т. е.

$$P = \frac{v_1}{v_2}$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  — объем пор и общий объем зерна ионита. Для некоторых ионитов  $v_1$  и  $v_2$  относительно мало изменяются при гидратации\*. Пористость таких ионитов принято называть явной пористостью.

Набухающие иониты также могут быть охарактеризованы величиной  $P$ ; однако она не является константой. В сухом состоянии величина  $P \approx 0$ , а в набухающем состоянии она может быть весьма высокой и пре-

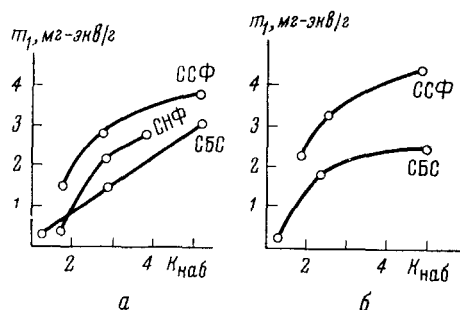


Рис. 1. Зависимость емкости поглощения ауреомицина (а) и тетраамицина (б) сульфосмолами от их набухаемости.  $K_{\text{наб}}$  — коэффициент набухания в исходной ионной форме.

\* Гидратация ионитов может происходить как без существенного изменения объема зерен (иониты с большим содержанием сшивающего агента, макропористые иониты), так и с заметным изменением его. В последнем случае гидратацию часто называют набуханием. В литературе по ионному обмену термин «набухание» используется как синоним термина «гидратация».

вышать, в частности, значение  $P$  для явно пористых ионитов. Эту пористость принято называть скрытой пористостью. Понятие «проницаемости» вводится при изучении течения жидкости через мембраны и фильтры, образованные мелкодисперсными телами. В этом случае проницаемость характеризуется коэффициентом проницаемости, входящим в линейный закон фильтрации Дарси. Определение проницаемости зерен ионитов не может быть дано в такой простой форме из-за отсутствия видимой параллели с явлением течения жидкости и сложности определения условий, в которых происходит диффузия поглощаемых веществ. Поэтому в настоящее время принято говорить о проницаемости дисперсных ионообменных материалов в том смысле, что она характеризует их способность поглощать вещества. Мерой проницаемости ионита является количество вещества, поглощенного в данных условиях. Таким образом, пористость характеризует главным образом сорбент, тогда как проницаемость — его взаимодействие с веществом среды\*. Проницаемость ионитов зависит от типа поглощаемого вещества. Поэтому проницаемость по отношению к растворителю, например, может отличаться от проницаемости по отношению к ионам. Проницаемость ионитов зависит от количества сшивающего агента и его природы. Так, использование при синтезе сульфостирольной смолы КУ-2 20% дивинилбензола приводит к получению ионита с коэффициентом набухания 1,3—1,4. Столь же малая степень набухания аналогичной сульфостирольной смолы СБС достигается введением 70% дивинила. Наиболее распространены три сшивающих агента: дивинилбензол (*о*-, *т*- и *р*-изомеры), дивинил и триазин. Сополимер с наиболее регулярным строением образуется при использовании в качестве сшивающего агента одного из чистых изомеров дивинилбензола. Мы полагаем, что иониты с дивинилом или триaziном в качестве сшивающих агентов обладают меньшей регулярностью структуры<sup>8</sup>.

Существенное влияние на проницаемость ионитов оказывают число и взаимное расположение их функциональных центров. Это явление было рассмотрено (см. стр. 1257) в связи с проблемой недоступности и экранировки функциональных центров. Для оценки проницаемости и пористости ионитов используются многочисленные методы, разработанные ранее для минеральных сорбентов. Последние в большинстве случаев являются явно пористыми сорбентами и пористость их может быть изучена как в сухом состоянии, так и при наличии в порах растворителя. Подобный подход, к сожалению, неприменим ко всем типам ионообменных смол, поскольку при набухании смол со скрытой пористостью проницаемость изменяется. Для изучения структуры ионообменных смол предпочтительны такие методы, которые позволяют оценивать размеры межсеточных разрежений при максимальном набухании смол, поскольку в этом случае можно сопоставить полученные данные с данными по их проницаемости в обычных условиях. Следует отметить, что ни один из применяемых в настоящее время методов оценки пористости или проницаемости смол не является абсолютным. Выбор того или иного метода связан как с особенностями поставленной задачи, так и с индивидуальными характеристиками сорбентов. Различные методы исследования структуры ионитов приведены в табл. 1 и описаны в ряде обзоров (см. <sup>4, 74</sup>).

На рис. 2 показаны графические модели ионообменных сорбентов с различной пористостью и проницаемостью. Наиболее распространенным

\* В случае ионитов со скрытой пористостью их пористость и проницаемость характеризует только взаимодействие ионита со средой.

ТАБЛИЦА 1

## Физико-химические методы исследования структуры ионитов

Метод	Объект исследования	Ссылки на литературу
Применение теории капиллярной конденсации	Дауэкс-50 в H <sup>+</sup> -форме	9
	КБ-4 в H <sup>+</sup> -форме	10
	Макросетчатые карбоксильные иониты в H <sup>+</sup> -форме	10
Измерение стерической доступности функциональных центров для органических ионов при увеличении их размеров	КМТ, КБ-4, КФУ, КФУХ	2
	Макропористые иониты	2
	Вофатит	11
	Амберлит IR-45	12
	Леватит, М II	12
	СБС, КУ-2, пермутит	2
	КРС, КРФ	13
Понижение точки замерзания растворителя в ионитах	Сульфифенольный ионит	14
Определение удельной поглощающей поверхности по БЭТ, пористости и среднему диаметру пор	Макросетчатые иониты	10
	Макропористые иониты	15
	СГ-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-17	15
	Скелеты макропористых ионитов	16
	Макропористые иониты	15
Определение микротвердости	СГ-1×5, АН-2Ф	17
Электронномикроскопический метод	Иониты Дауэкс-50	18
	Макропористые иониты	19
	Амберлит 15	20
Рентгенография	КУ-1; КУ-2, КБ4П2	21
Микрофотографическое исследование срезов ионитов	АН-2Ф, СГ-1	17
Оптические свойства в проходящих и отраженных лучах поляризованного света	Карбоксильные иониты	17
	ДК-3, ДКР, СГ-1Ц, СГ-1П×5, СГ-1×5	
Спектры поглощения в видимой области	Иониты, насыщенные красителями	22, 23
Спектры отражения в видимой области	Комплексы металлов с карбоксильными и сульфокатионитами	24, 25
Спектроскопия в ультрафиолетовой области	Сульфифенольные, полиэтиленполиаминовые и стирольные иониты	26, 27
Спектроскопия в инфракрасной области	Вода в ионитах	28—31
	Структура стирольных ионитов	32—34
Ядерный магнитный резонанс	Структура воды в ионитах стирольного типа	33, 35—39
	Аниониты в F <sup>-</sup> -форме	40, 41
Электронный парамагнитный резонанс	Катиониты в Сг- и Мп-формах	42—44
Измерение магнитной восприимчивости	Катиониты в Fe-форме	45
	Аниониты в ОН- и Cl-формах	46
	Иониты с комплексными катионами и анионами	47

до недавнего времени был структурный тип А, характеризующийся чередованием сгущений и разрежений сетки полимера. Следует заметить, что речь идет о набухающих ионообменных смолах, поэтому структура А представляет собой состояние ионита, содержащего растворитель. Если последний удалить, то цепи полимера сомкнутся и различия между областями с разной плотностью сшивки в значительной степени сгладятся. В сухом состоянии плотность упаковки цепей полимера такова, что ионит практически не поглощает молекулы нейтральных газов (см. табл. 2).

В набухшем состоянии иониты этого типа характеризуются значительной внутримолекулярной проницаемостью. Практически все функциональные центры в них доступны минеральным ионам. Однако при увеличении сшитости ионитов могут иметь место явления экранирования функциональных групп и их стерической недоступности. Пространственную модель стирол-дивинилбензольного катионита этого структурного типа предложил Грубхофер<sup>18</sup>.

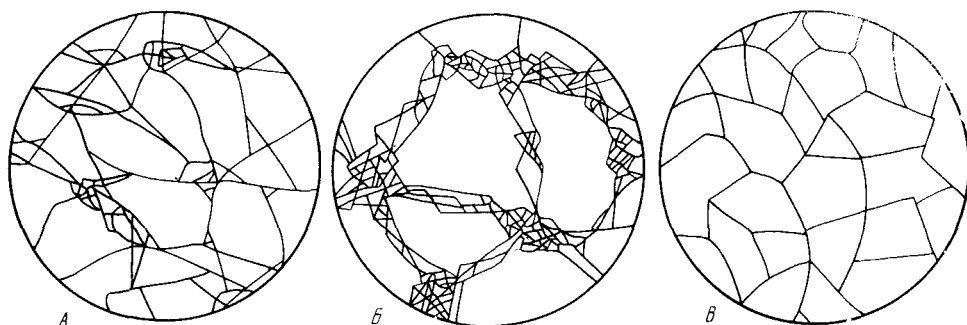


Рис. 2. Графические модели ионитов различных структурных типов. А — ионит типа Даужкс-50; Б — макропористый ионит; В — макросетчатый ионит

Если  $x$  — мольный процент сшивающего агента (дивинилбензола), то число этиленовых групп, приходящееся на 1 сшивку между точками сшивки,  $y = \frac{1}{2}(100/x + 1)$ . Расстояние между двумя точками разветвления цепи (с учетом толщины бензольного кольца, равного 4,5 Å, длины двух С-фенильных связей, равных 1,5 Å × 2 и размера одного звена мономера в 2,2 Å:

$$a(\text{Å}) = 2,2y + 7,5$$

Угол между главной цепью и сшивкой принят равным 90°. Для получения размеров ячейки, доступных для диффузии ионов, следует из получающегося диаметра ячейки вычесть толщину цепи полистирола, т. е. 15 Å. Результаты, полученные Грубхофером при большом содержании

ТАБЛИЦА 2

Внутренняя поверхность различных сорбентов				
Сорбент	Форма сорбента	$\bar{d}$ , нм	Поверхность каналов, м <sup>2</sup> /г	Ссылки на литературу
Цеолит СаА	Ca		1640	48
Цеолит NaX	Na		1400	48
Силикагель	—		507	49
Макропористые смолы:				
Амберлист 15	Na		42,5	50
Амберлист XN-4001	Cl		62,9	50
КР-1	Pb, Cr	300	3,0	19
КР-2	Pb, Cr	79	31,0	19
АР-1	PtCl <sub>6</sub>	160	3,2	19
Обычные иониты:				
Амберлит IR-120	Na		0,1	50
Амберлит IRA-400	Cl		0,1	50
Макросетчатые смолы				
Карбоксильный катионит	H, Na		<0,1	10, 51
Сульфокатионит	H, Na		<0,1	10, 51

сшивающего агента в ионитах удовлетворительно согласуются с независимыми оценками размеров ячеек в них, а при малом содержании сшивающего агента согласуются с данными электрономикроскопического изучения этих же образцов в сухом состоянии. Это показывает, что модель правильно передает основные структурные характеристики ионитов на основе стирола и дивинилбензола, несмотря на то, что она несомненно является довольно грубым приближением, не учитывающим целый ряд явлений, имеющих место при образовании структур сополимеров (наличие неструктурированных областей, неравномерное сульфирование, переплетение цепей и т. д.).

Особый тип пористости возникает при синтезе ионитов с использованием инертного компонента (в том числе и полимеров) в процессе сополимеризации<sup>52-55</sup>. Смолы такого типа носят название макропористых. Они отличаются значительной гетерогенностью структуры и характеризуются наличием областей с большей и меньшей плотностью матрицы (рис. 2 Б). Макропористость ионита существенно отличается от внутрисетчатой проницаемости. Каналы в макропористом сорбенте, обладающие большой внутренней поверхностью, существуют и в ненабухающем полимере (табл. 2). Подобных каналов в обычных ионитах нет. Если сравнивать структуру макропористых и обычных смол при максимальном увлажнении, то оказывается, что в первом случае имеются поры, размер которых в несколько раз превышает межсеточные разрежения обычных ионитов. При гидратации макропористых ионитов степень набухания их изменяется незначительно. Благодаря областям с высокой плотностью матрицы, макропористые иониты отличаются значительной механической прочностью. Пористость смол этого типа может быть охарактеризована как явная пористость.

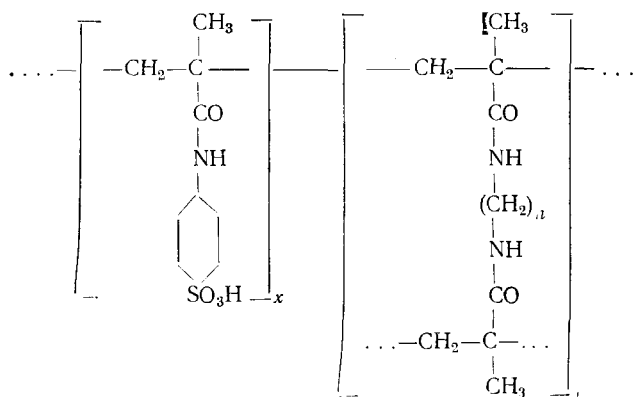
Некоторые физико-химические характеристики этих смол, приведены в табл. 2. Катионит КР-2 получен при использовании более низкомолекулярных добавок, чем катионит КР-1, в результате чего он обладает более развитой поверхностью, однако средние размеры пор в нем меньше.

Интересно, что могут иметь место промежуточные случаи между макропористыми и обычными смолами; эти смолы характеризуются скрытой, пористостью. Так, анионит АР-1 обладает всеми признаками макропористой смолы и в то же время способен набухать. Электронографический метод показывает, что структуры макропористых смол представляют собой агломераты квазисферических частиц, между которыми имеются переходящие друг в друга пустоты. Микросферы макропористых смол представляют собой гель, близкий по свойствам к гелю обычных смол, но содержащий значительно больше сшивающего агента и обладающий, следовательно, более высокой плотностью матрицы. Активные центры могут располагаться как на поверхности микросфер, так и в их массе. Поэтому измеряемые в макропористых смолах коэффициенты диффузии представляют собой результат наложения диффузии ионов в системе пустот и в геле микросфер. Аналогично этому поглощение макропористыми смолами растворителя следует рассматривать как в микросферах, так и в пространствах между микросферами. Куни<sup>56</sup> показал, что поглощение растворителя макропористыми смолами протекает в два этапа. Вначале происходит гидратация микросфер, а затем — заполнение пространств между микросферами, причем в изученных им случаях на долю микросфер приходится 28—30% от общего количества поглощенного растворителя. Экспериментальным доказательством этого явления является зависимость количества вдавленной ртути от содержания растворителя  $\bar{n}_w$ . До некоторого значения  $\bar{n}_w$  пористость либо не меняется, либо несколько растет, а по достижении критического значения — резко

падает. Очевидно, что на снижение пористости оказывает существенное влияние окончание гидратации и набухания микросфер и появление растворителя между микросферами. Результаты по вдавливанию ртути показывают также, что при набухании макропористых смол имеет место изменение размера пор: большие поры становятся еще больше, а поры меньшего размера претерпевают дальнейшее сокращение. Это явление можно объяснить конкуренцией процессов набухания микросфер и их деформации при набухании.

Микросферы макропористых ионитов можно охарактеризовать скрытой пористостью. При обмене небольших минеральных ионов все функциональные центры макропористых смол доступны. При переходе к органическим ионам проницаемость резко снижается. Это можно связать со стерической недоступностью для органических ионов функциональных центров, находящихся в объеме микросфер, и доступностью их на поверхности микросфер. Явление стерической недоступности для ионов тетраэтиламмония, триэтилбензиламмония, метиленового синего и кристалвиолета было обнаружено на макропористых ионитах, в которых емкость, обусловленная функциональными центрами на поверхности микросфер, составляла 40—50% от емкости по минеральным ионам. При дальнейшем увеличении размеров ионов проницаемость ионитов изменяется относительно мало<sup>2</sup>. Наличие областей гетерогенности сказывается и на кинетических свойствах макропористых ионитов. В случае стерической недоступности функциональных центров микросфер коэффициент диффузии определяется лишь размерами макропор. Так, коэффициенты диффузии ионов четвертичных аммониевых оснований в макропористую смолу КУ-2 мало зависят от размеров ионов в ряду тетраметиламмоний — триэтилбензиламмоний. Для обычных же смол аналогичного типа скорость диффузии той же группы ионов существенным образом уменьшается при увеличении их размера.

В последнее время появилось много работ по изучению способов синтеза и свойств новых типов ионитов, обладающих повышенной проницаемостью. Так, при использовании в качестве разбавителя теллагена возможно появление обрывов в основной цепи<sup>57</sup>. Проницаемость такого рода смол возрастает как за счет образования «дефектов» основной цепи, так и за счет разбавления мономерной смеси. Разработан метод синтеза сульфо- и карбоксильных катионитов с увеличенными размерами межцепных пространств за счет применения сшивающих агентов с различной длиной цепи. Удобным объектом для этой цели оказались  $N,N'$ -алкилендиметакриламиды<sup>4, 10, 58-60</sup>. Элементарное звено макросетчатых смол КМДМ имеет следующую структуру:





Проницаемость макросетчатых смол можно изменить как за счет изменения содержания сшивающего агента, так и за счет изменения длины его цепи. Макросетчатые иониты имеют, по-видимому, структуру типа В (рис. 2), которую называют изопористой. При надлежащих размерах «пор» этих ионитов для них возможно лишь явление экранирования функциональных центров. Высокая проницаемость макросетчатых смол по отношению к органическим ионам проявляется, в частности, в их способности к быстрой сорбции ионов значительного молекулярного веса. Коэффициент диффузии ионов стрептомицина в зерна такой смолы не только очень велик, но и не уменьшается в процессе сорбции (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3  
Коэффициенты взаимодиффузии ионов метиленового  
голубого и стрептомицина на ионитах

Сорбция метиленового голубого на сульфосмоле КУ-2 (H <sup>+</sup> -форма, 40°)		Сорбция стрептомицина на карбоксильной смоле КМДМ-6* (Na <sup>+</sup> -форма, 20°)	
степень заполне- ния, F	коэффициент диффузии, $D \times 10^{10}$ , см <sup>2</sup> сек <sup>-1</sup>	степень заполне- ния, F	коэффициент диффузии, $D \times 10^{-7}$ , см <sup>2</sup> сек <sup>-1</sup>
0	1,7	0,23	1,1
0,13	1,6	0,35	1,1
0,40	0,5	0,51	1,3
0,62	0,25	0,86	1,3
0,80	0,35	0,95	1,2

\* Сшивающий агент — гексаметилендиметакриламид.

До недавнего времени предполагалось, что способный к набуханию сшитый трехмерный полиэлектролит можно рассматривать как систему, обладающую высокоэластическими свойствами, в которой имеют место тепловые флуктуации плотностей<sup>61</sup>. На этом основании было высказано предположение, что внедрение ионов в зерна набухших ионитов может быть связано не только с наличием постоянных пор или каналов, а также с наличием флуктуирующих разрежений полимерной сетки. В этом случае расчет конформационных свойств сетки полимера может быть выполнен на основе теории растворов полимера Флори, одним из результатов которой является уменьшение энтропии сетки при набухании. Однако при изучении термодинамики обмена ионов четвертичных аммониевых оснований с ионом Na<sup>+</sup> на сшитых полисульфостирольных ионитах (содержащих 8% дивинилбензола) Бойд и Ларсон<sup>62</sup> обнаружили, что при переходе ионита в форму основания его объем увеличивается, а энтропия сетки не уменьшается, а наоборот, возрастает. Изучение эластических характеристик пленок сульфированных фенолформальдегидных смол также показало<sup>63</sup>, что изменение энтропии при их растяжении положительно. Эти экспериментальные факты, а также величина модуля Юнга ионообменных смол, равная  $10^8$ — $10^9$  дин/см<sup>2</sup> и превышающая, следовательно, на порядок модуль Юнга каучуков, привели авторов<sup>64</sup> к заключению, что ионообменные смолы некоторых типов ведут себя так, как если бы они являлись полимерами, находящимися в стеклообразном состоянии. В этом случае можно ожидать, что подвижность сетки полимера довольно низка, а флуктуации плотности сетки под действием теплового движения не могут привести к существенному изменению формы «пор».

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

### а. Методы изучения взаимодействия ионитов с растворителями

Исследование сольватации ионообменных смол\* имеет значение как для изучения их физико-химических свойств (структура, количество сшивающего агента, гидрофильность фиксированных групп и противоионов и др.), так и для объяснения механизма ионного обмена. Количественной характеристикой процесса взаимодействия ионита с растворителем являются изотермы поглощения последнего из паровой фазы или раствора (так называемые изопиэсты). Изопиэсты обычно определяют в интервале давлений пара от ничтожно малых величин до давления пара ( $p_0$ ) чистого растворителя  $\left(0 \leq \frac{p}{p_0} = \alpha \leq 1\right)$ . Большое значение

имеют также температурные коэффициенты изопиэст во всем интервале значений  $\alpha$ . Состав паровой фазы регулируется растворами солей<sup>65, 66</sup> или серной кислоты<sup>67</sup>, над которыми давление паров воды известно в широком интервале температур и концентраций. На основании изопиэст и их температурных коэффициентов (или из теплот гидратации) можно рассчитать все термодинамические функции, характеризующие взаимодействие ионита с растворителем. В применении к ионитам<sup>68, 69</sup> термодинамический метод развивался в значительной степени по аналогии с термодинамикой гидратации природных высокомолекулярных соединений<sup>70, 71</sup>.

Пусть имеется ионит заданного ионного состава, содержащий некоторое количество поглощенного растворителя ( $\bar{n}_{1w}$  молей на 1 г-экв ионов), находящегося в равновесии с парами последнего, давление у которых  $p_1$ . Если это давление изменяется, например растет, то соответственно изменяется и равновесное содержание растворителя в ионите. Приращение влагосодержания в процессе, когда сорбция не изменяет равновесного давления пара, можно представить следующим уравнением:

$$n_i [\bar{n}_{1w}(p_1)] + n_w(p_2) \rightarrow n_i [\bar{n}_{1w} + \bar{n}_w(p_2)] \quad (1)$$

где  $n_i$  — количество ионита (г), содержащего  $E$  эквивалентов обменных центров, а  $n_w(p_2) = \bar{n}_w(p_2)$ .

Приращение функции Гиббса системы в процессе (1) равно:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{наб}} &= n_i [\mu_i(p_2) - \mu_i(p_1)] + \bar{n}_{1w} [\bar{\mu}_w(p_2) - \bar{\mu}_w(p_1)] = \\ &= n_i \Delta \mu_i(p_2, p_1) + \bar{n}_{1w} RT \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Phi_{\text{наб}}$  — свободная энергия набухания в процессе (1), а  $\bar{\mu}_w(p_2) = \mu_w(p_2)$ . При выводе уравнения (2) изменением состава паровой фазы можно пренебречь, поскольку изучение набухания всегда можно проводить в условиях, когда изменение числа молей воды в паре будет очень мало, при небольшой навеске ионита, или когда это изменение будет компенсироваться за счет испарения части растворителя из электролита, поддерживающего заданное давление пара. Изменение свободной энергии пара в этом случае (при  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ) равно нулю и поэтому не дает термодинамического вклада в процессе набухания. С другой сторо-

\* Мы рассмотрим лишь взаимодействие с водой.

ны, к равновесной системе (при давлении  $p_2$ ) приложимо уравнение Гиббса — Дюгема:

$$n_{\text{и}} d\mu_{\text{и}} + (\bar{n}_{1\text{w}} + \bar{n}_{\text{w}}) d\bar{\mu}_{\text{w}} = 0 \quad (3)$$

$$d\mu_{\text{и}} = - \frac{(\bar{n}_{1\text{w}} + \bar{n}_{\text{w}})}{n_{\text{и}}} d\bar{\mu}_{\text{w}} \quad (4)$$

Из уравнения (4) изменение химического потенциала ионита при изменении равновесного давления пара от  $p_1$  до  $p_2$  равно

$$\mu_{\text{и}}(p_2) - \mu_{\text{и}}(p_1) = - \int_{\bar{\mu}_{\text{w}}(p_1)}^{\bar{\mu}_{\text{w}}(p_2)} \frac{(\bar{n}_{1\text{w}} + \bar{n}_{\text{w}})}{n_{\text{и}}} d\bar{\mu}_{\text{w}} \quad (5)$$

Так как  $\bar{n}_{1\text{w}}$  не зависит от давления  $p_2$ , то

$$\mu_{\text{и}}(p_2) - \mu_{\text{и}}(p_1) = - \frac{\bar{n}_{1\text{w}}}{n_{\text{и}}} RT \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{\bar{\mu}_{\text{w}}(p_1)}^{\bar{\mu}_{\text{w}}(p_2)} \frac{\bar{n}_{\text{w}}}{n_{\text{и}}} d\bar{\mu}_{\text{w}} \quad (6)$$

Подставляя изменение химического потенциала ионита, определенное по уравнению (6) в уравнение (2) получаем:

$$\Phi_{\text{наб}} = - \int_{\ln \alpha_1}^{\ln \alpha_2} \bar{n}_{\text{w}} RT d \ln \alpha \quad (7)$$

где  $\alpha = p/p_0$ ,  $p_0$  — давление пара над чистым растворителем. Для удобства сравнения потенциалов набухания различных ионитов следует выбрать стандартные состояния для ионита и паров растворителя; обычно выбирают сухой ионит и пар над чистым растворителем ( $p = p_0$ ). В этом случае набухание отсчитывается от состояния с  $p_1 = 0$ . Свободная энергия перехода  $n_{\text{w}}$  молей растворителя от пара с давлением  $p_0$  к пару с давлением  $p_2$  равна

$$\Phi_{\text{наб}_2} = n_{\text{w}} [\mu_{\text{w}}(p_2) - \mu_{\text{w}}(p_0)] = n_{\text{w}} RT \ln \alpha \quad (8)$$

Таким образом, изменение свободной энергии набухания ионита от выбранных стандартных состояний до заданного смешанного состояния равно

$$\Phi_{\text{наб}} = \Phi_{\text{наб}_1} + \Phi_{\text{наб}_2} = \bar{n}_{\text{w}} RT \ln \alpha - RT \int_0^{\alpha} \bar{n}_{\text{w}} d \ln \alpha = RT \int_0^{n_{\text{w}}} \ln \alpha dn_{\text{w}} \quad (9)$$

Отметим, что рассчитываемое по уравнению (9) значение  $\Phi_{\text{наб}}$  соответствует некоторому гипотетическому процессу набухания, когда при уравнивании сухого ионита ( $p = 0$ ) с парами чистого растворителя ( $p = p_0$ ) равновесное давление пара понижается до  $p_2 < p_0$ . Процессу, имеющему место во влагомере, при котором  $p_2 = \text{const}$ , соответствует  $\Phi_{\text{наб}_1}$ . Уравнение (9) соответствует, таким образом, следующей разнице свободных энергий<sup>68,69</sup>:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{наб}} &= \bar{n}_{\text{w}} \bar{\mu}_{\text{w}}(p_2) + n_{\text{и}} \mu_{\text{и}}(p_2) - n_{\text{w}} \mu_{\text{w}}(p_0) - n_{\text{и}} \mu_{\text{и}}(p=0) = \\ &= \bar{n}_{\text{w}} [\bar{\mu}_{\text{w}}(p_2) - \mu_{\text{w}}(p_0)] + n_{\text{и}} [\mu_{\text{и}}(p_2) - \mu_{\text{и}}(p=0)] \end{aligned} \quad (10)$$

Сравнение уравнений (9) и (10) показывает, что первый член в уравнении (9) характеризует изменение состояния растворителя, а второй — ионита в

процессе сорбции. Аналогичные уравнения могут быть написаны и для теплового эффекта сорбции (принимая, что  $\bar{h}_w(p_2) = h_w(p_2)$ ):

$$H_{\text{наб}} = \bar{n}_w [\bar{h}_w(p_2) - h_w(p_0)] + n_{\text{и}} [h_{\text{и}}(p_2) - h_{\text{и}}(p = 0)] \quad (11)$$

где  $\bar{h}_w$ ,  $h_{\text{и}}$  — парциальные теплоты сорбции растворителя и набухания ионита. Парциальные величины, относящиеся к растворителю, можно найти следующим образом:

$$\bar{h}_w(p_2) - h_w(p_0) = \frac{\partial \left( \frac{H_{\text{наб}}}{n_{\text{и}}} \right)}{\partial \left( \frac{\bar{n}_w}{n_{\text{и}}} \right)} \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (11) и (12) получаем разницу парциальных тепловых эффектов  $h_{\text{и}}(p_2) - h_{\text{и}}(p = 0)$ , характеризующую набухание ионита:

$$h_{\text{и}}(p_2) - h_{\text{и}}(p = 0) = \frac{H_{\text{наб}}}{n_{\text{и}}} - \frac{\bar{n}_w}{n_{\text{и}}} \cdot \frac{\partial \left( \frac{H_{\text{наб}}}{n_{\text{и}}} \right)}{\partial \left( \frac{\bar{n}_w}{n_{\text{и}}} \right)} = -n_{\text{э}}^2 \frac{\partial \left( \frac{H_{\text{э}}}{n_{\text{э}}} \right)}{\partial n_{\text{э}}} \quad (13)$$

где  $n_{\text{э}} = \frac{\bar{n}_w}{n_{\text{и}}}$  — эквивалентное влагосодержание ионита;  $H_{\text{э}} = \frac{H_{\text{наб}}}{n_{\text{и}}}$  — эквивалент-

ный тепловой эффект сорбции растворителя.

Разделение экспериментально измеряемого теплового эффекта сорбции растворителя на составляющие, связанные с изменением термодинамического состояния ионита (матрица или фиксированные на матрице ионы и противоионы) и растворителя позволяет произвести оценку их относительного вклада и тем самым дать количественные предпосылки для объяснения термодинамических эффектов набухания. Дополнительную информацию можно получить при сопоставлении изменений свободной энергии Гиббса и энтальпии набухания:

$$\bar{\mu}_w(p_2) - \mu_w(p_0) = \bar{h}_w(p_2) - h_w(p_0) - T [\bar{S}_w(p_2) - S_w(p_0)] \quad (14)$$

$$\mu_{\text{и}}(p_2) - \mu_{\text{и}}(p_0) = h_{\text{и}}(p_2) - h_{\text{и}}(p_0) - T [S_{\text{и}}(p_2) - S_{\text{и}}(p_0)] \quad (15)$$

Уравнения (14) и (15) позволяют определить парциальные изменения энтропий сорбции растворителя и набухания ионита ( $\bar{S}_w, S_{\text{и}}$ ). Определение парциальных термодинамических эффектов по уравнениям (12), (13), (14) и (15) возможно, когда наряду с изотермами сорбции растворителя (часто называемыми «изопиэстами», что отражает механизм сорбции по уравнению (1), так как давление пара при этом не меняется) измерены величины теплового эффекта сорбции. Наибольшие преимущества имеет калориметрическое определение теплового эффекта сорбции растворителя, поскольку при этом можно получить наиболее точные значения энтальпии набухания в зависимости от равновесного количества поглощенного растворителя. С экспериментальной точки зрения удобной является следующая методика определения этой функции. Вначале необходимо измерить интегральный тепловой эффект сорбции при смешении сухого ионита с избытком растворителя. Затем ионит уравнивают с парами растворителя и для этого состояния определяется тепловой эффект смешения с избытком растворителя. Разница между обоими эффек-

тами представляет тепловой эффект перехода сухого ионита в частично гидратированное состояние, соответствующее выбранному значению давления пара. Изменяя давление, равновесного пара, можно получить кривую зависимости  $H_{\text{наб}}$  от содержания растворителя в ионите. Однако эту зависимость можно получить и расчетным методом, если известны изопиэсты данного ионита при нескольких температурах. Известно, что тепловой эффект химической реакции, если он не зависит от температуры (если зависит, то используют средний тепловой эффект в данном интервале температуры), можно рассчитать через температурную зависимость функции Гиббса:

$$H_{\text{наб}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi_{\text{наб}}}{T} \quad (16)$$

При изменении температуры термодинамический потенциал набухания изменяется, так как при этом изменяется содержание растворителя в ионите. Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести понятие изостерного теплового эффекта  $H_{\text{из}}$ , т. е. теплового эффекта, который имеет место, когда при изменении температуры растворитель перераспределяется между ионитом и паром, причем общее количество растворителя остается неизменным.

$$H_{\text{из}} = -T^2 \frac{\partial^2}{\partial T \partial \bar{n}_w} \left[ \frac{\Phi_{\text{наб}}}{T} \right] \quad (17)$$

Легко показать, что

$$H_{\text{из}} = \left. \frac{\partial H_{\text{наб}}}{\partial \bar{n}_w} \right|_{T, p} \quad (18)$$

Экспериментальное определение изостерного теплового эффекта по двум изопиэстам, соответствующим различным температурам, удобно проводить по следующему уравнению:

$$H_{\text{из}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \bigg|_{\bar{n}_w} \quad (19)$$

где  $T_2 > T_1$  и  $\alpha_2$  соответствуют температуре  $T_2$ . Если величина  $H_{\text{из}}$  определена для различных значений  $\bar{n}_w$ , то интегральное изменение теплового эффекта сорбции  $H_{\text{наб}}$  можно определить следующим образом (см. уравнение (18)):

$$H_{\text{наб}} = \int_0^{\bar{n}_w} H_{\text{из}} d\bar{n}_w \quad (20)$$

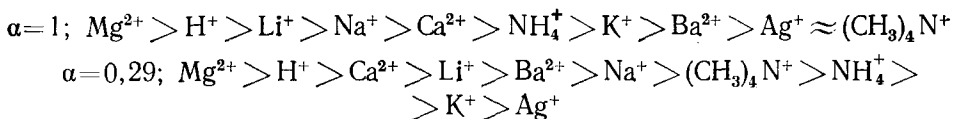
Расчет величины  $H_{\text{наб}}$  по уравнениям (16) и (20) должен, в принципе, приводить к одинаковым значениям энтальпии набухания, однако во втором случае получаются более точные результаты, так как число расчетных операций в уравнении (16) больше на одно интегрирование.

Изменение содержания растворителя в ионите при изменении температуры в пределах нескольких десятков градусов невелико, что, естественно, приводит к невысокой точности определения энтальпии набухания по температурной зависимости  $\Phi_{\text{наб}}$ . Вследствие условия  $\bar{n}_w = \text{const}$  расчет  $H_{\text{наб}}$  может быть проведен до меньшей в данном температурном интервале набухаемости (как правило, она соответствует большей температуре).

Наряду с развитием термодинамических методов исследования сольватации ионитов, в последнее время все шире применяются физические методы: ЯМР, ИК спектроскопия, изучение диэлектрических свойств ионитов и др. Основные выводы, к которым приводит использование этих методов, изложены ниже.

### 6. Особенности взаимодействия ионитов с растворителями

Изотермы поглощения воды ионитами зависят от типа (типов) противоионов, содержания сшивающего агента, гидрофильности матрицы и сшивающего агента, а также от особенностей пространственного строения матрицы ионитов. По классификации Брунауэра<sup>72</sup> их можно отнести ко второму типу, для которого характерна многослойная адсорбция без капиллярной конденсации. При увеличении относительной влажности паровой фазы вблизи нуля изотермы близки к прямолинейным зависимостям. Для полисульфостирольных ионитов, насыщенных ионами щелочных или щелочноземельных металлов, наклон этих кривых особенно велик<sup>68</sup>. Несколько меньше он для сульфонионитов, содержащих ионы  $\text{Ag}^+$ <sup>68</sup>, а также органические ионы. Резкое изменение изотерм в этой области характерно для некоторых карбоксильных ионитов в  $\text{H}^+$ -форме<sup>4</sup>, а также для анионитов<sup>76</sup>. В области промежуточных значений  $\alpha$  наклон кривой  $\bar{n}_w$  от  $\alpha$  уменьшается по сравнению с первым участком, однако, он, как правило, тем больше, чем больше была его величина на первом участке. Суммарное поглощение растворителя на обоих участках изотерм меньше (иногда намного) максимального поглощения растворителя ионитом при  $\alpha=1$ . Поэтому наибольшее изменение набухания приходится на область относительной влажности вблизи единицы. Наклоны изотерм в этой области также различны. Следующие два ряда иллюстрируют зависимость набухаемости от типа иона и от  $\alpha$ <sup>68</sup>:



Изменение содержания сшивающего агента в ионите наиболее значительно сказывается на третьем участке изотерм: с увеличением сшивки набухаемость резко уменьшается. В области более низких значений  $\alpha$  отмечены два противоположных результата: набухаемость ионитов с большим содержанием сшивки для одних ионитов меньше<sup>72, 73</sup>, а для других — больше<sup>64, 74, 75</sup> набухаемости менее сшитых аналогов (в этом случае имеет место обращение изотерм набухания при малых и больших значениях  $\alpha$ ). Первым явление обращения изотерм описал и дал им качественное объяснение Грегор<sup>69</sup>. По его предложению, в области низких  $\alpha$  в ионитах с небольшим содержанием сшивающего агента существует более сильное межцепное взаимодействие, уменьшающее набухание. Сшивающий агент, вследствие присущей ему жесткости, ограничивает это взаимодействие, что и приводит к явлению обращения изотерм. Интересно отметить, что изотермы поглощения растворителя несшитыми полиэлектролитами также проходят ниже изотерм сшитых аналогов при низких значениях  $\alpha$  и выше — при более высоких. Явление обращения изотерм особенно ярко проявляется в случае макросетчатых ионитов, чему, по-видимому, благоприятствует взаимодействие между амидными группами сшивающего агента и мономера. Следует отметить, что при гидратации макросетчатых ионитов получены данные, которые подтверждают гипотезу Грегора: изменение длины цепи сшивающего агента при

сохранении его относительного содержания приводит к обращению изотерм<sup>4</sup>. Влияние особенностей структуры ионитов на набухаемость можно проследить на примере обычных сульфокатионитов полимеризационного типа, макросетчатого<sup>75</sup> и макропористого<sup>76</sup>. При одинаковом содержании сшивающего агента в ионите КУ-2 и в макросетчатом ионите их изотермы практически сливаются в первых двух областях  $\alpha$  и существенно отличаются в третьей, где для макросетчатых ионитов характерен особенно резкий подъем, в результате чего максимальные значения набухаемости этих ионитов при  $\alpha = 1$  различаются в несколько раз. Это явление связано с большими размерами элементарных ячеек макросетчатого ионита и с меньшим числом физических узлов в его структуре. Изотермы макропористых ионитов напоминают изотермы макросетчатых смол. Для них также характерно резкое возрастание набухаемости при  $\alpha$  вблизи 1, однако в этом случае подъем связан не с образованием гомогенного внутреннего раствора, а, по-видимому, с процессом капиллярной конденсации в порах этих ионитов. При более низких значениях  $\alpha$  гидратация макропористых ионитов протекает в сгущениях матрицы\*, т. е. как в обычных ионитах с большим содержанием сшивающего агента. Наличие в матрице ионита других типов гидрофильных центров влияет на все три участка изотермы поглощения растворителя. Так, присутствие фенольных групп в сульфокатионите КУ-1 заметно повышает эквивалентное содержание растворителя в нем по сравнению с ионитом Дауэкс-50 $\times$ 2 (Na<sup>+</sup>-форма). Напротив, присутствие амидных групп в сульфокатионитах незначительно влияет на изотермы поглощения растворителя. Описание факторов, влияющих на форму изотерм поглощения растворителя ионитами показывает, что их количественное представление в виде функции  $\bar{n}_w = f(\alpha)$  во всем интервале изменения  $\alpha$  является исключительно трудной задачей. Некоторые авторы предложили эмпирические уравнения, описывающие адсорбцию воды в узких интервалах  $\alpha$ . В последнее время широко изучается применимость уравнения БЭТ для описания адсорбции воды в области  $0 < \alpha < (0,5 - 0,7)$ <sup>77, 78</sup>. В связи с этим необходимо отметить, что возможность представления изотерм адсорбции в узком интервале  $\alpha$  в виде линейной зависимости

$$\frac{\alpha}{v(1-\alpha)} = f(\alpha)$$

не является достаточной для доказательства того, что механизм адсорбции идентичен тому, который лежит в основе теории БЭТ. Необходимо, чтобы константы  $C$  и  $v_m$  (в двухпараметрическом уравнении) лежали в некоторых интервалах, согласующихся с физическим содержанием процесса. Второе условие состоит в том, чтобы измеренный температурный ход константы  $C$  совпадал с предсказываемым теорией. Более подробно эти вопросы рассмотрел Флуд<sup>79</sup>.

Различие изотерм поглощения растворителя ионитов можно связать с различием набухания этих ионитов во всех трех областях изотерм. Анализ этих эффектов основан главным образом на зависимости термодинамических потенциалов набухания от  $\alpha$  (см. стр. 1267).

Различие изотерм ионитов, содержащих различное количество сшивающего агента, может быть формально описано на основе осмотической теории, в которой принимается, что компоненты в фазе ионита находятся под большим давлением ( $p_0 + \pi$ ), чем в растворе ( $p_0$ )<sup>64, 68</sup>. Это положение, лежащее в основе осмотической теории ионного обмена, не имеет экспериментального подтверждения и его следует рассматривать как по-

\* В микросферах по Кунину<sup>56</sup>.

стулат. Из него следует, что введение сшивающего агента равносильно увеличению давления  $\pi$ . Расчет давления  $\pi$  осуществляется по изотермам поглощения паров воды ионитами, содержащими различное количество сшивающего агента. Химический потенциал растворителя в ионите в соответствии с осмотической теорией можно представить как

$$\bar{\mu}_w = \bar{\mu}_w^0(T, p_0 + \pi) + RT \ln \bar{a}_w \quad (21)$$

где  $a_w \neq \varphi(\pi)$ . Очевидно, что

$$\frac{\partial \bar{\mu}_w^0(T, p_0 + \pi)}{\partial \pi} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \pi \partial n_s} = \bar{v}_w^0 \quad (22)$$

где  $\bar{v}_w^0$  — парциальный молярный объем растворителя в стандартном состоянии ионита

$$\bar{\mu}_w^0(T, p_0 + \pi) = \bar{\mu}_w^0(T, p_0) + \int_{\pi=0}^{\pi} \bar{v}_w^0 d\pi \quad (23)$$

Разлагая парциальный молярный объем растворителя в ряд по  $\pi$  получаем

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_w^0(T, p_0 + \pi) = \bar{\mu}_w^0(T, p_0) + \int_{\pi}^{\pi} \left[ \bar{v}_w^0(p_0) + \pi \frac{\partial \bar{v}_w^0(p_0)}{\partial \pi} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \pi^2 \frac{\partial^2 \bar{v}_w^0(p_0)}{\partial \pi^2} + \dots \right] d\pi \cong \bar{\mu}_w^0(T, p^0) + \bar{v}_w^0 \left( 1 - \kappa \frac{\pi}{2} \right) \cdot \pi = \bar{\mu}_w^0(T, p_0) + \pi \hat{v}_w^0 \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\kappa$  — сжимаемость воды,  $\hat{v}_w^0$  — парциальный молярный объем воды в стандартном состоянии при давлении  $\frac{\pi}{2}$ . Поэтому выражение для химического потенциала растворителя в сшитом ионите принимает следующий вид:

$$\bar{\mu}_w(T, p_0 + \pi) = \bar{\mu}_w^0(T, p_0) + \pi \hat{v}_w^0 + RT \ln \bar{a}_w \quad (25)$$

При равновесии с паром растворителя ( $\bar{\mu}_w = \mu_w$ ):

$$\bar{\mu}_w^0(T, p_0) + \pi \hat{v}_w^0 + RT \ln \bar{a}_s = \mu_w^0(T, p_0) + RT \ln \bar{a} \quad (26)$$

Если стандартные химические потенциалы растворителя в ионите и в паре выбрать одинаковыми ( $\bar{\mu}_w^0 = \mu_w^0$ ), то

$$\pi \hat{v}_w^0 + RT \ln \bar{a}_w = RT \ln \bar{a} \quad (27)$$

Если предположить, что в слабо сшитом ионите  $\pi = 0$ , то для него

$$RT \ln \bar{a}_w = RT \ln \bar{a} \quad (28)$$

$\bar{a}$  — относительное давление пара растворителя, находящегося в равновесии со слабо сшитым ионитом. Заметим, что уравнение типа (22) может быть применено не только к стандартному химическому потенциалу ионита, но также и к химическому потенциалу ионита с любым содержанием растворителя (при этом должно быть удовлетворено еще условие постоянства влагосодержания ионитов с различными величинами  $\pi$ ):

$$\bar{\mu}_w(T, p_0 + \pi) = \bar{\mu}_w(p_0) + \pi \hat{v}_w^0 \text{ при } x_w = \text{const} \quad (29)$$



или с учетом уравнений (25, 28) и положив, что  $\bar{\mu}_w(p_0) = \tilde{\mu}_w(p_0)$ :

$$\bar{\mu}_w^0(p_0) + \pi \hat{v}_w^0 + RT \ln \bar{a}_w = \tilde{\mu}_w^0(p_0) + RT \ln \tilde{a} + \pi \hat{v}_w^0 \quad (30)$$

при  $\bar{x}_w = \tilde{x}_w$

При указанном выше выборе стандартных состояний получаем \*

$$\bar{a}_w = \tilde{a}_w \text{ при } \bar{x}_w = \tilde{x}_w \quad (31)$$

или

$$\bar{f}_w = \tilde{f}_w \text{ при } \bar{x}_w = \tilde{x}_w \quad (32)$$

Тогда из уравнений (27) и (28) следует, что

$$\pi = \frac{RT}{\hat{v}_w^0} \ln \frac{\bar{\alpha}}{\tilde{\alpha}} \text{ при } \bar{x}_w = \tilde{x}_w \quad (33)$$

Уравнение (33) является исходным для определения величины осмотического давления. Поскольку  $\hat{v}_w^0$  соответствует парциальному молярному объему чистого растворителя, он может быть определен из табличных данных. Иногда используется другое выражение для величины давления  $\pi$ :

$$\pi = \frac{RT}{v_w} \ln \frac{\bar{\alpha}}{\tilde{\alpha}} \text{ при } \bar{x}_w = \tilde{x}_w \quad (34)$$

где  $v_w$  — парциальный молярный объем растворителя в набухом ионите (сшитом).

Происхождение уравнения (34) связано с другой формой записи выражения для химического потенциала растворителя в ионите по сравнению с уравнением (21):

$$\bar{\mu}_w(T, p_0 + \pi) = \bar{\mu}_w^0(T, p_0) + RT \ln \bar{x}_w \bar{\gamma}_w(p_0 + \pi) \quad (35)$$

На возможность такого подхода впервые указал Холм<sup>81</sup>. Основное различие уравнений (21) и (35) обусловлено выбором различных идеальных систем сравнения \*\*: В первом случае она определяется при том же давлении ( $p_0 + \pi$ ), что и компоненты сшитого ионита, а во втором — при постоянном давлении  $p_0$  ( $x_w$  практически не зависит от  $\pi$ ):

$$\frac{\partial \bar{\mu}_w(T, p_0 + \pi)}{\partial \pi} = RT \frac{\partial \ln \bar{\gamma}_w}{\partial \pi} = v_w \quad (36)$$

$v_w$  — парциальный молярный объем растворителя в набухом сшитом ионите. Из (36) следует, что

$$RT \ln \bar{\gamma}_w(p_0 + \pi) = RT \ln \gamma_w(p_0) + \int_{\pi'}^{\pi} v_w d\pi \quad (37)$$

при  $\bar{x}_w = \text{const.}$

\*Условие осмотической теории (31) является по существу математической записью указанного выше постулата.

\*\* Идеальной системой сравнения называется система, химический потенциал которой удовлетворяет следующему уравнению:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ .

В области не слишком низких значений  $\bar{a}_w = \text{const}^{82}$ , и тогда

$$\bar{\gamma}_w(p_0 + \pi) = \bar{\gamma}_w(p_0) e^{\frac{\pi v_w}{RT}} \text{ при } \bar{x}_w = \text{const} \quad (38)$$

При равновесии сшитого ионита с чистым растворителем:

$$\bar{\mu}_w^0(p_0) + RT \ln \bar{a}_w(p_0 + \pi) = \mu_w^0(p_0) + RT \ln \bar{\alpha} \quad (39)$$

или

$$\bar{a}_w(p_0 + \pi) = \bar{\alpha} \quad (40)$$

если стандартные химические потенциалы приняты равными в обеих фазах. Аналогичное выражение получается для несшитого ионита:

$$\tilde{a}_w(p_0) = \tilde{\alpha} \quad (41)$$

При равновесии с паром одного и того же состава

$$\frac{\bar{a}_w(p_0 + \pi)}{\tilde{a}_w(p_0)} = \frac{\bar{x}_w}{\tilde{x}_w} \cdot \frac{\bar{\gamma}_w(p_0 + \pi)}{\tilde{\gamma}_w(p_0)} = 1 \quad (42)$$

Тогда, используя уравнение (38), получаем

$$\frac{\bar{x}_w}{\tilde{x}_w} \cdot \frac{\bar{\gamma}_w(p_0 + \pi, \bar{x}_w)}{\tilde{\gamma}_w(p_0, \tilde{x}_w)} = \frac{\bar{x}_w}{\tilde{x}_w} \cdot \frac{\tilde{\gamma}_w(p_0, \bar{x}_w)}{\tilde{\gamma}_w(p_0, \tilde{x}_w)} \cdot e^{-\frac{\pi v_w}{RT}} \quad (43)$$

В уравнении (43) указаны влагосодержания, которым соответствуют коэффициенты активности. Заметим, что при выводе уравнения (43), так же как и в уравнении (30), использовано основное условие осмотической теории, т. е.

$$\bar{\gamma}_w(p_0, \bar{x}_w) = \tilde{\gamma}_w(p_0, \bar{x}_w)$$

Уравнение (43) можно также представить так [см. (40) и (41)]

$$\frac{\bar{a}_w(\bar{x}_w)}{\tilde{a}_w(\tilde{x}_w)} = \frac{\tilde{\alpha}(\bar{x}_w)}{\tilde{\alpha}(\tilde{x}_w)} \cdot e^{-\frac{\pi v_w}{RT}} \quad (44)$$

которое идентично уравнению (34).

Сравнение уравнений (33) и (34) показывает, что величина осмотического давления зависит от способа расчета, тогда как величина химического потенциала — не зависит. Компенсация достигается за счет различных величин коэффициентов активности.

Для определения величины осмотического давления в фазе ионита применяется также распределение неэлектролитов между раствором и ионитом (метод Гинзбурга и Коэна)<sup>83</sup>. Используя уравнение (25), записанное для растворителя и неэлектролита, получаем

$$\pi(v_w^0 - v_e^0) = RT \ln \frac{\bar{m}_e}{m_e} \frac{\bar{f}_e}{f_e} \cdot \frac{f_w}{\bar{f}_w} = RT \ln \left[ K_e \frac{\bar{f}_e f_w}{f_e \bar{f}_w} \right] \quad (45)$$

где  $K_e$  — коэффициент распределения\*,  $\bar{m}_e$ ,  $m_e$  — моляльности неэлектролита

\* Величина коэффициента распределения находилась по объемам задержки неэлектролитов в колоночном эксперименте.

в ионите и во внешнем растворе,  $\bar{f}_e, \bar{f}_e^0, \bar{f}_w, f_w$  — коэффициенты активности неэлектролита и растворителя (в ионите и растворе, соответственно). Оказалось, что для ряда неэлектролитов (сахароза, глюкоза, арабиноза, маннит, рафиноза, глицерин, этиленгликоль)  $\ln K_e$  прямо пропорционален величине  $(v_w^0 - v_e^0)$ . Наклон кривой зависимости  $RT \ln K_e = \phi(v_w^0 - v_e^0)$  дает величину осмотического давления, когда отношение  $\frac{\bar{f}_e}{f_e} \cdot \frac{f_w}{\bar{f}_w}$  незначительно

зависит от  $(v_w^0 - v_e^0)$ . Полученные этим методом величины осмотического давления согласуются с величинами, к которым приводит уравнение (33), хотя и превосходят их в 2—3 раза. Этот метод следует рассматривать как независимый метод определения  $\pi$ , поскольку в нем не используются постулаты осмотической теории.

Из качественного описания хода изотерм поглощения растворителя следует, что осмотическое давление увеличивается с увеличением содержания сшивающего агента в области относительно больших значений  $\alpha$ . Обращение изотерм поглощения растворителя при низких значениях  $\alpha$  сторонники осмотической теории объясняют как проявление отрицательного осмотического давления, поскольку считается, что в этом случае  $\pi$  равно нулю в отсчетном ионите (в качестве отсчетных принято выбирать иониты, содержащие 0,5—2% сшивающего агента<sup>62, 64</sup>).

Представляет также интерес линейная зависимость осмотического давления от эквивалентного объема ионита  $V_s$ <sup>64</sup>. Такие зависимости найдены для катионитов Дауэкс-50 в формах ионов щелочных металлов, а также для анионитов Дауэкс-1 в формах галоген-анионов<sup>64</sup>. При обмене ионов тетраэтиламмония и натрия на ионите Дауэкс-50×8 Бойд и Шварц<sup>117</sup> также наблюдали линейную зависимость типа

$$\pi = a\Delta V_s + b \quad (46)$$

с константами  $a = 1,05 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{атм}$  и  $b = -239 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Зависимости типа (46), как считается в настоящее время<sup>64</sup>, указывают на то, что ионит можно рассматривать как упругое твердое тело или как эластомер. Представляя ур. 46 в виде

$$\pi = k(V_s - V_s^0) = B \frac{\Delta V_s}{V_s^0} \quad (47)$$

где  $V_s^0$  — значение  $V_s$  при  $\alpha = 0$ ,  $B$  — константа, имеющая размерность модуля эластичности, можно по величине  $B$  рассчитать некоторый эффективный модуль Юнга для ионитов. Величины модулей Юнга для ионитов Дауэкс-50×8 и Дауэкс-1×6 равны  $2,2 \times 10^8 \text{ дин/см}^2$ , т. е. приблизительно на порядок больше модулей Юнга полимеров в эластическом состоянии (в частности, каучуков).

По нашему мнению возможно и другое объяснение природы зависимости 46, связанное не с особенностями упругой деформации сетки полиэлектролита, а с особенностями гидратации ионитов в области  $\alpha \rightarrow 1$  (при низких влагосодержаниях величины  $a$  и  $b$  в ур. 46 становятся зависящими от влагосодержания). В этой области  $\alpha$  наклон изотерм поглощения растворителя, в особенности величина производной  $\frac{\partial n_w}{\partial \ln \alpha}$ : а) от-

носительно мало зависит от влагосодержания и б) относительно мало зависит от ионной формы. Поэтому для каждого ионита можно найти

такой интервал  $\alpha$  ( $\alpha^* < \alpha < 1$ ), в котором справедливо следующее приближение:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_s &= \int_0^{\bar{n}_w} \bar{v}_w dn_w = \int_{-\infty}^{\ln \alpha} \bar{v}_w \frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha} d \ln \alpha = \Delta v_s + \int_{\ln \alpha^*}^{\ln \alpha} \bar{v}_w \frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha} d \ln \alpha \approx \\ &\approx \Delta v_s^0 + \bar{v}_w \frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha} \cdot \ln \frac{\alpha}{\alpha^*} = \sim v_s^0 + \beta \frac{v_w \pi}{RT} + \beta \ln \frac{\alpha}{\alpha^*} \approx C + \gamma \cdot \pi, \quad (48) \end{aligned}$$

где  $\beta = \bar{v}_w \frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha}$ ,  $\gamma$ ,  $C$  — константы;  $\Delta v_s$  — значение  $\Delta V_s$  при  $\alpha$ , начиная с которого  $\beta \approx \text{const}$ .

Если в рассматриваемом интервале относительной влажности  $\frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha}$  и  $\bar{v}_w$  относительно постоянны, то ур. 48 эквивалентно ур. 47. По поводу этих условий можно отметить следующее: а) Крутизна изотерм поглощения растворителя ионитов, насыщенных одновалентными ионами вблизи от  $\alpha=1$  для многих ионитов одинакова<sup>68</sup>. Крутизна изотерм поглощения растворителя изменяется при переходе к поливалентным ионам, а также к органическим ионам<sup>122, 123, 68</sup>. Так, в работе<sup>73</sup> показано, что зависимости типа (46) для  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  форм ионита КУ-2 имеют различные константы  $a$  и  $b$ ; б) Поскольку парциальный молярный объем растворителя в ионитах вблизи  $\alpha=1$  изменяется относительно мало при изменении влагосодержания в смолах<sup>124</sup>, величина  $\bar{v}_w \cdot \frac{\partial \bar{n}_w}{\partial \ln \alpha}$  может в этой области действительно рассматриваться как постоянная.

Большое значение в осмотической теории имеет содержание понятия осмотического давления в ионите. Существует точка зрения, что это реальное давление, действующее в ионите<sup>64, 85</sup>. Впоследствии появилось утверждение, что давление  $\pi$  — всего лишь мера тех изменений в системе, которые вносит сшивка<sup>84</sup>. Имеются попытки связать давление  $\pi$  с капиллярным давлением<sup>76</sup>. В этом случае напряжение полимерного каркаса сорбента рассматривается как реакция на капиллярное давление, возникающее вследствие искривленности внешней поверхности зерен ионитов.

Во всех случаях появление давления  $\pi$  связано с использованием зависимости химического потенциала от внешнего давления. Этим самым утверждается идентичность меры сеточного эффекта с реальным гидростатическим давлением. До настоящего времени не было экспериментальных доказательств существования избыточного давления в ионите по сравнению с раствором. Метод Гинзбурга и Коэна также не является доказательством существования осмотического давления, поскольку оно вводится в расчеты. Применение осмотической теории для описания изотерм поглощения растворителя ионитами с различным содержанием сшивки не привело, однако, к пониманию сущности процесса набухания. Это объясняется тем, что не установлена связь между давлением  $\pi$  и механизмом гидратации. Несколько большие успехи достигнуты при анализе зависимостей дифференциальных и интегральных термодинамических потенциалов от  $\alpha$ , типа противоиона и степени сшитости ионита. При увеличении  $\alpha$  (или  $\bar{n}_w$ ) от нуля интегральные термодинамические потенциалы набухания, оставаясь отрицательными, резко увеличиваются.

Наибольшие изменения происходят при поглощении первых молекул растворителя, после чего термодинамические потенциалы набухания изменяются относительно мало. Однако именно в этой области ионит поглощает наибольшее количество растворителя. (Это касается в равной степени интегральных и дифференциальных термодинамических потенциалов набухания.) При больших значениях  $\alpha$   $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  некоторых ионитов имеют слабо выраженный максимум, т. е. их изменения при возрастании  $\alpha$  вблизи от  $\alpha = 1$  положительны. Объяснение хода потенциалов набухания  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  при увеличении  $\alpha$  или  $n_w$  строится в настоящее время в основном как и объяснение концентрации зависимости теплот и энтропий гидратации кристаллических солей<sup>86</sup>.

Основными энергетическими эффектами являются гидратация фиксированной на матрице группы и противоионов ( $H_r < 0$  и  $S_r < 0$ ), а также диссоциация пары фиксированная группа — противоион ( $H_d > 0$ ,  $S_d > 0$ ). Поскольку суммарные значения  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  отрицательны, естественно предположить, что эффект гидратации превосходит эффект диссоциации. Влияние второго эффекта превалирует при  $\alpha$  вблизи 1 в тех случаях, когда

$$\frac{\partial H_{\text{наб}}}{\partial \alpha} > 0 \text{ и } \frac{\partial S_{\text{наб}}}{\partial \alpha} > 0.$$

Следует иметь в виду, что потенциалы  $H_r$ ,  $S_r$  и  $H_d$ ,  $S_d$  при набухании ионитов будут относиться к межионным взаимодействиям только тогда, когда термодинамические характеристики гидратации и диссоциации неионогенных участков полимера ( $\Phi_{\text{гм}}$ ,  $H_{\text{гм}}$ ,  $S_{\text{гм}}$ ;  $\Phi_{\text{дм}}$ ,  $H_{\text{дм}}$ ,  $S_{\text{дм}}$ ) рассматриваются независимо. Выше было показано, что межцепное взаимодействие может быть значительным даже в несколько набухших ионитах (эффект обращения изопиэст). В сухих ионитах это взаимодействие, по-видимому, еще значительнее и может приводить к упорядоченному расположению цепей полиэлектролита. Об этом свидетельствуют, в частности, электрономикроскопические снимки дегидратированных ионитов, полученные Каргиным с сотр<sup>87</sup>, а также данные Ласкорина и др.<sup>17</sup>

Представляет большой интерес установить связь между величинами термодинамических потенциалов набухания и упорядоченностью расположения цепей в сухих ионитах.

При описании зависимости  $\Phi_{\text{наб}}$ ,  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  от  $\alpha$  принято также указывать еще на два фактора, определяемых высокомолекулярной природой ионита, — увеличение напряжения матрицы при набухании и смещение цепей полимера с растворителем. Экспериментальные методы определения этих эффектов отсутствуют; качественную оценку их величины можно получить из теории набухания сшитых полиэлектролитов Райсса и Гарриса<sup>88</sup>. При выборе в качестве стандартных состояний дегидратированного сшитого полиэлектролита и чистого растворителя оба вклада отрицательны. Расчеты показывают, что вклад этих составляющих (конформационной энтропии и энтальпии набухания  $H_{\text{наб}}$ ,  $S_{\text{наб}}$ ) действительно невелик<sup>89</sup>. Например, при набухании катионита Дауэкс-50 в  $K^+$ -форме (от сухого ионита до максимально набухшего) конформационная свободная энергия равна —0,43 ккал/экв и —0,81 ккал/экв при содержании дивинилбензола 3 и 15% соответственно, что составляет 10 и 20% от интегрального изменения свободной энергии набухания. Таким образом, на величину интегральной свободной энергии набухания  $\Phi_{\text{наб}}$  влияет, по крайней мере, пять факторов:

$$\Phi_{\text{наб}} = \Phi_r + \Phi_d + \Phi_{\text{кон}} + \Phi_{\text{гм}} + \Phi_{\text{дм}} \quad (49)$$

Однако в настоящее время экспериментально можно определить только  $\Phi_{\text{наб}}$ , так что вклады каждого эффекта в отдельности остаются неизвестными\*. Это обстоятельство является одним из основных препятствий развития теории набухания сшитых полиэлектролитов, поскольку оно не позволяет получить величины, необходимые для моделирования отдельных эффектов и их проверки. В этой области необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных.

Иониты принято рассматривать как электролиты с высокой концентрацией ионов, создаваемой за счет их фиксации на матрице. Интересно отметить некоторое сходство и различие термодинамических потенциалов гидратации ионитов и кристаллических солей (на примере тепловых эффектов): 1.  $H_{\text{наб}}$  резко изменяется при сорбции первых молекул растворителя, а затем изменяется мало. Теплота растворения в воде кристаллической соли относительно мало изменяется при разбавлении ее вблизи насыщенного раствора. С другой стороны, тепловые эффекты растворения солей в органических растворителях значительно более экзотермичны, а их изменения при изменении концентрации также больше. Возможно, что влияние органической матрицы ионита идентично влиянию органического растворителя. 2. Между энтальпией и энтропией гидратации солей существует зависимость, близкая к прямолинейной<sup>90</sup>. Как видно из рис. 3, между  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  также существует прямолинейная зависимость ионитов в воде. На кривую этой зависимости ложатся точки, соответствующие данной степени сшитости ионита при различных ионных формах, а также соответствующие ионитам с различным содержанием сшивающего агента, но в одной и той же форме. Отметим, что потенциалы набухания ионитов Дауэкс-50 мало зависят от степени сшитости, макросетчатых ионитов — значительно сильнее. С увеличением степени сшитости макросетчатых ионитов и ионитов Дауэкс-50 абсолютные величины  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  возрастают. Термодинамические потенциалы  $H_{\text{наб}}$  и  $S_{\text{наб}}$  несшитой полиметилстиролсульфокислоты и ее натриевой соли превышают величины соответствующих потенциалов сшитых ионитов (содержание вплоть до 15% дивинилбензола). Тем не менее эти величины удовлетворяют зависимости, представленной на рис. 3. Существование сходных по форме зависимостей между энтальпиями и энтропиями набухания ионитов и гидратации кристаллических солей показывает, что между этими процессами имеется глубокая аналогия. Насколько нам известно, объяснения этих зависимостей не имеется.

Механизм поглощения паров воды ионообменными сорбентами изучается также с помощью анализа дифференциальных свободных энергий, энтальпий и энтропий набухания. Величины дифференциальных термодинамических потенциалов набухания наиболее успешно использованы для анализа механизма взаимодействия с растворителем, особенно в области небольших  $\alpha$ . Работа Глюкауфа и Китта<sup>91</sup> определила в значительной мере это направление. Гидратация ионитов рассматривалась как ступенчатый адсорбционный процесс. Из анализа термодинамических потенциалов сорбции воды следует, что первая молекула воды сорбируется исключительно группой  $\text{SO}_3^-$ , фиксированной на матрице. Такой механизм поглощения воды приписан всем солевым формам сульфосмол. Разброс значений дифференциальных потенциалов для различных солевых форм связан, по-видимому, с различием взаимодействия между негидратированными катионами и гидратированными группами. Было

\*Аналогичные проблемы имеют место в теории растворов электролитов средней и высокой концентрации, где концентрационная зависимость теплот и энтропий гидратации также определяется рядом отдельных факторов<sup>86</sup>.

также показано, что второй и последующие гидратационные слои образуются в результате гидратации катиона.

По температурной зависимости изотерм поглощения паров воды были рассчитаны энтальпийные и энтропийные составляющие для сорбции первой, второй и последующих молекул растворителя в расчете на одну функциональную группу ионита. Анализ дифференциальных тепловых эффектов и энтропий поглощения растворителя привел к следующим выводам. Если на одну активную

группу приходится одна молекула воды, то ее взаимодействие с противоионом, а также противоиона с молекулой воды не является линейной функцией только ионного радиуса, т. е. чисто кулоновским. Для таких больших ионов, как  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , эти взаимодействия могут зависеть кроме того от таких факторов как поляризация. Присоединение второй молекулы воды, по-видимому, несколько разрыхляет структуру сорбционного комплекса и ослабляет проявляющиеся на коротком расстоянии поляризационные взаимодействия. После этого для всего ряда щелочных ионов становится характерным кулоновское взаимодействие. Позднее методы этой работы подвергались критике как с точки зрения правильности термодинамического описания гидратации смол, так и с точки зрения надежности экспериментальных данных<sup>89, 92</sup>. Перегибы термодинамических потенциалов, полученных по температурной зависимости изотерм, не были подтверждены калориметрическими измерениями на сходных смолах<sup>89, 92-94</sup>. Отметим, что для всех изученных Глюэкауфом и Киттом<sup>91</sup> ионных форм ошибка в определении дифференциальных термодинамических потенциалов приблизительно одинакова, и тем не менее для различных ионных форм кривые существенно отличаются.  $\text{H}^+$ -,  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -формы смол не имеют перегибов, тогда как для  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Cs}^+$ -форм перегибы термодинамических потенциалов довольно отчетливо выражены. В последнее время для некоторых типов сорбентов перегибы дифференциальных термодинамических потенциалов были получены и калориметрическими методами<sup>95, 97</sup>. Тем не менее окончательные выводы о наличии или отсутствии перегибов дифференциальных термодинамических потенциалов набухания преждевременны, так как во всех известных нам работах отсутствует оценка достоверности величин этих потенциалов при наличии перегибов.

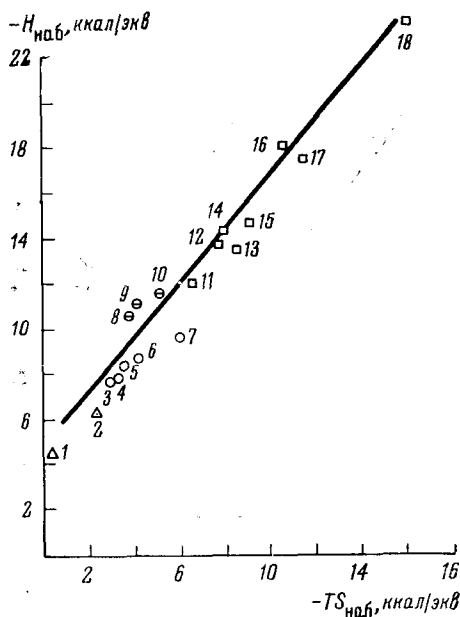


Рис. 3. Зависимость между энтальпиями и энтропиями набухания ионитов в воде. 1 — Дауэкс-50×3,  $\text{K}^+$ ; 2 — Дауэкс-50×15,  $\text{K}^+$ ; 3 — Дауэкс-50×1,  $\text{Na}^+$ ; 4 — Дауэкс-50×3,  $\text{Na}^+$ ; 5 — Дауэкс-50×8,  $\text{Na}^+$ ; 6 — Дауэкс-50×15,  $\text{Na}^+$ ; 7 — КУ-2,  $\text{Na}^+$ ; 8 — Дауэкс-50×0,5,  $\text{H}^+$ ; 9 — Дауэкс-50×3,  $\text{H}^+$ ; 10 — Дауэкс-50×8,  $\text{H}^+$ ; 12 — КУ-2,  $\text{H}^+$ . Макросетчатые иониты с различным количеством сшивающего агента: 11 — декаметилендиметакриламид (ДМДМА) 16%,  $\text{H}^+$ ; 13 — ДМДМА 16%,  $\text{Na}^+$ ; 14 — гексаметилендиметакриламид (ГМДМА) 9%,  $\text{Na}^+$ ; 15 — этилендиметакриламида (ЭДМА) 16%,  $\text{H}^+$ ; 16 — ГМДМА 16%,  $\text{Na}^+$ ; 17 — ЭДМА 16%,  $\text{Na}^+$ ; 18 — ГМДМА 41%,  $\text{Na}^+$ .

Механизм гидратации ионообменников интенсивно изучался также разнообразными физическими методами. Изучение ИК спектров тонких пленок (до 5 мк) полисульфостирола привело к выводу<sup>29, 30</sup>, что гидратация солевых форм сульфосмол начинается с взаимодействия воды с противоионом. Присоединяя первую молекулу воды, катион несколько удаляется от фиксированной группы сорбента. Последующие гидратационные слои образуются как между противоионом и фиксированной группой, так и в объеме, окружающем оба иона. Эти выводы получены главным образом, на основании изучения валентных и деформационных колебаний молекул сорбированной воды. Однако прямое изучение частот межйонных колебаний<sup>96</sup> в пленках поливинилсульфокислоты и ее солей показало, что при поглощении первых молекул растворителя расстояние между ионами изменяется относительно мало. Межйонное расстояние увеличивается, однако это изменение недостаточно для внедрения молекул воды между ионами. Там же было показано, что гидратная вода не участвует в колебаниях ионов, т. е. жесткого связывания молекул воды не происходит. На основании этого сделан вывод, что в ионообменных пленках гидратируются не отдельные ионы, а ионные пары. Таким образом, имеются различные объяснения механизма первичной гидратации. Причина этого различия остается невыясненной. С уменьшением кристаллографического радиуса иона (от  $Rb^+$  к  $Li^+$  и от  $Ba^{2+}$  к  $Mg^{2+}$ ) его взаимодействие с молекулами воды усиливается. Расщепление антисимметричных валентных колебаний группы  $-SO_3^-$  и особенно независимость этого расщепления от влажности для всех противоионов показывает, что во всех случаях противоион располагается в пирамидальной структуре сульфогруппы несимметрично, а именно около одного из атомов кислорода. Были рассмотрены следующие противоионы<sup>29, 30</sup>:  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $(CH_3)_4N^+$ ,  $(C_2H_5)_4N^+$ . При гидратации водородных форм сульфопленок в них возникают агрегаты из нескольких молекул воды, связанных водородными связями с общей формулой  $H_{4n+3}O_{2n+1}$  ( $n$  зависит от относительной влажности). Ион гидроксония при всех значениях влажности также располагается несимметрично по отношению к сульфогруппе, при этом протон может легко переходить от одной молекулы воды в агрегате к другой. Механизм первичной гидратации карбоксильных катионитов<sup>98</sup> в  $H^+$ -форме, судя по величинам дифференциальных термодинамических потенциалов, близок к рассмотренному выше<sup>96</sup> механизму гидратации солевых форм сульфокатионитов. После образования первичного гидратационного слоя происходит полимолекулярная конденсация воды. Механизм гидратации солевых форм карбоксильных катионитов, наоборот, по-видимому, близок к механизму гидратации солевых форм сульфокатионитов, предложенному Глюкауфом и Киттом<sup>91</sup>.

Для характеристики влагопоглощения водородных форм смол Дауэкс-50 с различной степенью сшитости был использован метод ЯМР<sup>33, 35-39</sup>. Количественные сведения о состоянии воды в смолах получали, учитывая величины химического сдвига и изменения ширины сигнала. Уменьшение влагосодержания смол приводит к увеличению ширины сигнала, а его максимум сдвигается в сторону меньшей напряженности поля. Этот сдвиг различен для смол с разным количеством сшивающего агента. Величина химического сдвига зависит также от наличия водородных связей в сорбированной воде. Поэтому при низком влагосодержании, когда нормальная структура воды нарушается вследствие интенсивного взаимодействия молекул воды с полярными группами сорбента, резонансная полоса смещена в сторону меньшей напряженности поля, как и в обычной воде при повышении температуры. Величи-



на химического сдвига в сторону большей напряженности магнитного поля пропорциональна числу бензольных колец и увеличению расстояния между сульфогруппой и молекулами гидратационной воды. Ширина резонансной полосы поглощения для сорбированной воды значительно больше, чем для чистой воды (20—100  $\text{гц}$  по сравнению с 0,5  $\text{гц}$ ), но меньше, чем у льда. Это показывает, что молекулы воды в фазе смолы находятся в достаточно быстром, хотя и ограниченном движении. Возрастание ширины полосы поглощения связано с неоднородностью магнитного поля зерен смолы. При низких влагосодержаниях не все активные группы смолы могут быть в равной степени гидратированы, а следовательно, могут иметь разные величины химических сдвигов. В этом случае наблюдаемая резонансная полоса будет складываться из полос, соответствующих нескольким различным состоянием молекул воды, вследствие чего и возникает ее уширение. Наряду с полосой поглощения сорбированной воды наблюдается также полоса поглощения воды, находящейся между зернами. Исчезновение этой второй полосы при уменьшении влагосодержания смол, обратимые обострения и сглаживания полос при понижении и повышении температуры, соответственно, показывают, что имеет место обмен протонов воды, находящихся в смоле и вне ее. Кинетика этого обмена изучалась с использованием тяжелой воды, а обработка результатов была выполнена по методу Бойда и Солдано<sup>99</sup>. Коэффициент диффузии оказался порядка  $800 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Использование метода ЯМР дает возможность качественной характеристики гетерогенности смол. Наличие единственной узкой полосы поглощения внутренней воды указывает на высокую степень гомогенности использованных материалов. Эту гомогенность следует рассматривать в том смысле, что среднее по времени окружение для молекул сорбированной воды постоянно. Поскольку не исключено, что в зернах смол имеются градиенты плотности сшивающего агента или концентрации активных групп, то этот результат может свидетельствовать о быстром обмене между молекулами воды в различных состояниях. При этом рассматривается обмен внутри зерен, так как этим же методом было показано, что обмен молекул воды между зернами происходит значительно медленнее.

Таким образом, наличие узкой резонансной полосы поглощения может вызываться как кинетическими причинами (миграцией молекул воды), так и такими структурными особенностями смол, как постоянство плотности сшивающего агента и концентрации активных групп во всем объеме зерна. Изучая температурную зависимость полуширины резонансной полосы, можно в отдельных случаях разграничить обе составляющие, поскольку первая из них зависит от изменения температуры, а вторая — не зависит.

### III. ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Известно много работ, в которых изучено ионообменное равновесие минеральных, а также органических и минеральных ионов<sup>100–105</sup>. Природа иона существенно влияет на избирательность его поглощения: факторы, являющиеся доминирующими в первом случае, могут стать второстепенными во втором. Эти работы, в особенности Бойда с сотр.<sup>101, 102</sup> подтвердили качественные представления об основных эффектах, определяющих термодинамическую избирательность (электростатическое взаимодействие, изменение структуры гидратных оболочек ионов в ионите по сравнению с раствором, влияние структуры растворителя на взаи-

модействие ионов, влияние матрицы ионита и т. д.). Среди этих качественных представлений следует отметить теории Даймонда, Айзенмана, Измайлова<sup>107-109</sup>. Дальнейшее развитие этих представлений требует, однако, знания термодинамических функций, связанных с изменением состояния растворителя в ионите и в растворе. В связи с этим необходимо остановиться на методах расчета термодинамических эффектов изменения гидратации ионитов при обмене ионов.

Экспериментальные данные показывают, что при ионном обмене состояние равновесия зависит от изменения степени набухания и, следовательно, от факторов, определяющих взаимодействие ионитов с растворителем. В случае, когда избирательное поглощение ионов определяется понижением энтальпии системы, т. е. когда усиливается электростатическое взаимодействие с фиксированной группой, их взаимодействие с растворителем ослабляется. При вытеснении иона  $\text{Li}^+$  ионами других щелочных металлов на ионитах Дауэкс-50 избирательность увеличивается при переходе от  $\text{Na}^+$  к  $\text{Cs}^+$ ,  $\Delta H^0 < 0$ , а набухаемость ионита монотонно уменьшается. Поскольку средство карбоксильной группы к протону особенно велико, набухаемость карбоксильных катионитов в  $\text{H}^+$ -форме значительно ниже, чем в солевых формах. Избирательная сорбция ионов четвертичных аммониевых оснований и ряда других органических катионов на ионитах Дауэкс-50 также сопровождается падением набухания ионита<sup>62</sup>. В тех случаях, когда понижение свободной энергии ионного обмена обусловлено ростом энтропии, набухаемость ионита может уменьшаться в меньшей степени, а в некоторых случаях наоборот, увеличиваться<sup>110</sup>. В ранних теориях ионного обмена (Грегор<sup>80</sup>, Глюкауф<sup>111</sup>) предполагалось, что изменение набухания ионита при ионном обмене целиком определяет его специфичность. С количественной стороны влияние набухания на избирательность в этих теориях учитывается двояко: в величине осмотической работы  $\pi \Delta v_i$  ( $\pi$  — давление набухания,  $\Delta v_i$  — разность парциальных молярных объемов резинатов), а также в некоторой степени — величинами коэффициентов активности резинатов. Для двух способов выбора систем сравнения в осмотической теории (см. II), возможны два формально отличных выражения термодинамической константы ионообменного равновесия\*. Если отсчетные состояния в растворе \*\* и в ионите выбираются при различных давлениях (в растворе  $p = 1 \text{ атм.}$ , в ионите  $p = \pi$ ), получаем следующее выражение для  $K_B^A$ <sup>81</sup>:

$$RT \ln K_B^A = \int_{p_0}^{p_0+\pi} [z_B^0 v_A^0(p, m_A, m_B) - z_A^0 v_B^0(p, m_A, m_B)] dp \quad (50)$$

где

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_B^z}{\bar{a}_A^z} \frac{a_A^z}{a_B^z} = \tilde{K}_B^A \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} = \tilde{\tilde{K}}_B^A \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} \cdot \frac{\gamma_A^z}{\gamma_B^z}$$

$$RT \ln \tilde{\tilde{K}}_B^A = RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} - RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}(\pi, m_A, m_B) + \int_{p_0}^{p_0+\pi} (z_B^0 v_A^0 - z_A^0 v_B^0) dp \cong$$

$$\cong RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} - RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}(\pi, m_A, m_B) + \pi [z_B^0 v_A^0 - z_A^0 v_B^0] \quad (51)$$

\* Как показал Холм<sup>81</sup> оба уравнения могут быть получены из некоторого более общего уравнения при различном выборе отсчетных состояний.

\*\* Отсчетные состояния в растворе соответствуют бесконечному разбавлению.

где  $v_B^0, v_A^0$  — парциальные молярные объемы резинатов в стандартном состоянии. В этом уравнении набухаемость ионита влияет на два члена, последний и предпоследний. Член  $RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}}$  учитывает также взаимодействие ионов с ионитом и между собой. С другой стороны, если выбрать все отсчетные состояния при одинаковом давлении, например, атмосферном давлении, то получаем следующее выражение для  $K_B^A$  (стандартные состояния для всех компонентов совпадают \*)

$$\ln K_B^A = 0$$

$$\begin{aligned} RT \ln \tilde{K}_B^A &= RT \ln \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}} - RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} (p_0, m_A, m_B) + \int_{p_0}^{p_0 + \pi} (z_B v_A - z_A v_B) dp \simeq \\ &\simeq RT \ln \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}} - RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} (p_0, m_A, m_B) + \pi [z_B v_A - z_A v_B] \end{aligned} \quad (52)$$

В уравнении (52) коэффициенты активности в фазе ионита не зависят от давления и, следовательно, от набухания заданного сшитого ионита. Влияние набухаемости на избирательность связано с последним справа членом. Однако он учитывает частично также отклонение системы от идеальной. Таким образом, ни в одном из случаев нельзя выделить составляющую, которая целиком зависела бы только от изменения набухаемости при обмене ионов \*\*. Величины  $v_B^0, v_A^0$ , входящие в уравнение (51), соответствуют парциальным молярным объемам гидратированных резинатов при бесконечном разбавлении и могут быть приближенно оценены по соответствующим величинам для тех низкомолекулярных электролитов, которые являются подходящими моделями ионитов. Для нахождения величины осмотической работы по уравнениям (51) и (52) необходимо использовать изопизестические измерения (определяющие  $\pi v_w$ ), а также пикнометрические измерения (определяющие  $v_w, \Delta v_i$ ). При применении уравнения (52) можно указать более простой способ определения величины осмотической работы, использующий только изопизестические данные. Для многих ионитов имеется зависимость (для некоторых — прямолинейная) между давлением набухания  $\pi$  и эквивалентным объемом ионита  $V_3^{64}$ :

$$\pi = F(V_3) \quad (53)$$

Из определения эквивалентного объема следует

$$z_A z_B dV_3 = (z_B v_A - z_A v_B) d\theta_A + z_A z_B v_w dn_w \quad (54)$$

$v_A, v_B, v_w$  — парциальные молярные объемы резинатов А, В и растворителя,

\* Более общий случай см. <sup>81</sup>.

\*\* По этой причине, как справедливо отметил Холм <sup>81</sup>, осмотическая свободная энергия и энергия межионных взаимодействий, введенные в работе Бойда <sup>82</sup>, не являются независимыми.

$\theta_A$  — эквивалентная доля иона А в сорбированном состоянии. Отсюда можно показать<sup>112</sup>, что:

$$\pi(z_B v_A - z_A v_B) = z_A z_B \int_0^{\bar{n}_w} \frac{\partial \pi_w}{\partial \theta_A} d\bar{n}_w \quad (55)$$

Интеграл в правой части уравнения может быть вычислен, если известны изотермы поглощения паров данного и отсчетного ионитов при нескольких ионных составах.

В осмотической теории имеется несколько способов расчета коэффициентов активности резинатов (а также их отношений) по изотермам поглощения растворителя. Значительная группа работ (Глюкауф, Грегор, Солдано и др.) связана с определением зависимости осмотического коэффициента растворителя в ионите от моляльности противоионов, расчетом по уравнению Гиббса — Дюгема коэффициента активности моноионных форм и их комбинированием для определения коэффициентов активности ионов в ионитах смешанного состава<sup>100, 111, 113, 115</sup>. Солдано<sup>114</sup> показал, что правило Харнеда не применимо к фазе ионита, и для коэффициентов взаимодействия была предложена эмпирическая зависимость от моляльности в ионите, на основании которой удалось получить удовлетворительное совпадение измеренных и расчетных величин  $\tilde{K}_B^A$  при обмене ряда одновалентных и двухвалентных ионов. Более строгим, с термодинамической точки зрения, является метод Бойда<sup>82</sup>. Для дальнейшего удобно рассмотреть вывод уравнения Бойда способом, несколько отличным от применяемого в оригинальной статье<sup>112</sup>.

Если ионит рассматривать как трехкомпонентную систему (два противоиона и растворитель), то соотношения Мак-Кея принимают следующий вид:

$$\left. \frac{\partial \ln \bar{a}_B}{\partial \bar{n}_w} \right|_{\bar{n}_A, \bar{n}_B} = \left. \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_B} \right|_{\bar{n}_A, \bar{n}_w} \quad (56)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \bar{a}_A}{\partial \bar{n}_w} \right|_{\bar{n}_A, \bar{n}_B} = \left. \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_A} \right|_{\bar{n}_B, \bar{n}_w} \quad (57)$$

Умножим (56) на  $z_A$ , а (57) на  $z_B$ . Вычитая из уравнения (56) уравнение (57) и учитывая\* что:

$$\frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} = \frac{\bar{m}_B \bar{\gamma}_B}{\bar{m}_A \bar{\gamma}_A} = \frac{\bar{x}_B \bar{\gamma}_B}{\bar{x}_A \bar{\gamma}_A} \quad (58)$$

где  $\bar{m}_B$ ,  $\bar{m}_A$  — моляльности противоионов,  $\bar{\gamma}_B$ ,  $\bar{\gamma}_A$  — моляльные коэффициенты активности;  $\bar{x}_B$ ,  $\bar{x}_A$  — эквивалентные доли, получаем следующее уравнение:

$$\left. \frac{\partial \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}}{\partial \bar{n}_w} \right|_{\bar{n}_A, \bar{n}_B} = z_A \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_B} \right)_{\bar{n}_A, \bar{n}_w} - z_B \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_A} \right)_{\bar{n}_B, \bar{n}_w} \quad (59)$$

\* В теории Бойда используется моляльная шкала концентраций.

Перейдем теперь от независимых переменных  $\bar{n}_B$ ,  $\bar{n}_A$ ,  $\bar{n}_w$  к переменным  $\bar{\theta}_B$ ,  $\bar{\theta}_w$ ,  $n$ , где:

$$\bar{\theta}_B = \frac{\bar{n}_B z_B}{\bar{n}_A z_A + \bar{n}_B z_B} = \frac{\bar{n}_B z_B}{n} \text{ — эквивалентная доля иона В в ионите} \quad (60),$$

$$\bar{\theta}_w = \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_A z_A + \bar{n}_B z_B} = \frac{\bar{n}_w}{n} \text{ — эквивалентное содержание} \quad (61)$$

растворителя ( $n = \bar{n}_A z_A + \bar{n}_B z_B$ ).

Можно показать<sup>125</sup>, что:

$$z_A \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_B} \right)_{\bar{n}_A, \bar{n}_w} - z_B \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{n}_A} \right)_{\bar{n}_B, \bar{n}_w} = \frac{z_A z_B}{n} \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \theta_B} \right)_{\bar{\theta}_w, n} \quad (62)$$

Тогда из уравнения (59) с учетом (62):

$$\frac{\partial \ln (\bar{\gamma}_B^z / \bar{\gamma}_A^z)}{\partial \theta_w} \bigg|_{\bar{\theta}_B, n} = z_A z_B \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \theta_B} \right)_{\bar{\theta}_B, n} \quad (63)$$

Рассмотрим теперь уравнение (63) при условии  $n = \text{const}$ , т. е. при условии постоянства обменной емкости [с учетом уравнения (40)]

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} = \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} (\text{отсч}) + z_A z_B \int_{\bar{\theta}_w (\text{отсч})}^{\bar{\theta}_w} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \theta_B} d\theta_w \quad (64)$$

где  $\theta_w (\text{отсч})$  — эквивалентное содержание растворителя в отсчетном состоянии ионита (например, при максимальном набухании). Интеграл в правой части уравнения (64) с точностью до числового множителя равен интегралу  $J_R$  в работе Бойда<sup>82</sup> \*:

$$\begin{aligned} \int_{\bar{\theta}_w (\text{отсч})}^{\bar{\theta}_w} \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \theta_B} d\theta_w &= \frac{\partial}{\partial \theta_B} \left[ \int_{\bar{\theta}_w (\text{отсч})}^{\bar{\theta}_w} \ln \bar{a}_w d\theta_w \right]_{\bar{\theta}_w, \bar{\theta}_w (\text{отсч})} = - \int_0^{\ln \bar{a}_w} \frac{\partial \bar{\theta}_w}{\partial \theta_B} d \ln a_w = \\ &= 55,51 \int_0^{\ln \bar{a}_w} \frac{\partial}{\partial \theta_A} d \ln a_w = 55,51 J_R \end{aligned} \quad (65)$$

Расчет величины интеграла  $J_R$  [или же интеграла в уравнении (64)] осуществляется по изопиэстическим данным ионита при нескольких ионных составах. В уравнении (52) величина кажущейся константы ионообменного равновесия  $\tilde{K}_B^A$  зависит при  $\pi = 0$  от отношения коэффициентов активности сшитого

ионита  $\left( \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z} (p_0 m_A m_B) \right)$ . Если принять, как постулируется в осмотической

\* В публикации<sup>82</sup> имеется опечатка: знак в правой части уравнения (7e) и перед интегралами в последующих уравнениях должен быть изменен на противоположный. Эта опечатка отсутствует в более поздних работах Бойда<sup>116–117</sup>. Тем не менее она попала в некоторые монографии по ионному обмену (см. например,<sup>100</sup>).

теории, что их можно приравнять коэффициентам активности несшитого ионита того же ионного состава, т. е.:

$$\ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}}(p_0, m_A, m_B) = \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}}(p_0, m_A, m_B) \quad (66)$$

то подстановка уравнений (64, 66) в уравнение (52) приводит к искомой связи величины  $\tilde{K}_B^A$  и некоторой функции набухаемости сшитого ионита

$$RT \ln \tilde{K}_B^A = RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}} - RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}}(\text{отсч}) + z_A z_B \int_{\bar{\theta}_w(\text{отсч})}^{\bar{\theta}_w} \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right)_{\bar{\theta}_w, n} d\bar{\theta}_w + \\ + \pi [z_B v_A - z_A v_B] \quad (67)$$

Влияние набухаемости сшитого ионита проявляется через величины  $\pi$ ,  $\bar{\theta}_w$ ,  $v_A$ ,  $v_B$ . Для определения величины члена  $RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}}(\text{отсч})$  применим уравнение (67)

к слабосшитому иониту, по изотермам поглощения которого рассчитывалась величина интеграла  $J_R(\bar{\theta}_w = \bar{\theta}_w(\text{отсч}), \pi = 0)$ :

$$RT \ln \tilde{K}_B^A(\text{отсч}) = RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}} - RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_B^{z_A}}{\tilde{\gamma}_A^{z_B}} \quad (68)$$

Отношение коэффициентов активности во внешнем растворе в уравнениях (67) и (68) одинаково, если кажущиеся константы ионообменного равновесия  $\tilde{K}_B^A$  и  $\tilde{K}_B^A(\text{отсч})$  определяются при контакте сшитого и отсчетного, слабосшитого ионита с одними и теми же растворами. Подстановка уравнения (68) в уравнение (67) приводит к:

$$RT \ln \tilde{K}_B^A = RT \ln \tilde{K}_B^A(\text{отсч}) + \int_{\bar{\theta}_w(\text{отсч})}^{\bar{\theta}_w} \left( \frac{\partial \ln \bar{a}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right)_{\bar{\theta}_w, n} d\bar{\theta}_w + \pi [z_B v_A - z_A v_B] \quad (69)$$

Уравнение (69) позволяет на основании комбинации изопиэстических и пикнометрических данных (а для систем, подчиняющихся условию (53) — только изопиэстических данных) рассчитать величину отношения кажущихся констант ионообменного равновесия сшитого и отсчетного ионита  $\tilde{K}_B^A / \tilde{K}_B^A(\text{отсч.})$ . Для нахождения величины  $\tilde{K}_B^A$  сшитого ионита необходимо еще экспериментальное определение величины  $\tilde{K}_B^A(\text{отсч.})$ . Важно заметить, что если величина  $\tilde{K}_B^A(\text{отсч.})$ , а также интеграл  $J_R$  известны для какого-либо отсчетного ионита, то можно рассчитать  $\tilde{K}_B^A$  для любых ионитов, в которых выполняется условие (66). При использовании уравнения (51) можно также прийти к уравнению (69), если воспользоваться следующей зависимостью коэффициента активности компонентов от давления

$$RT \frac{\partial \ln \bar{\gamma}_i(\pi)}{\partial p} = v_i - v_i^0 \frac{\partial p_f}{\partial p} \quad (70)$$

где  $p_i$  — давление системы в отсчетном состоянии. В уравнении (51) предполагается, что отсчетные состояния выбираются при тех же давлениях, которые присущи реальной системе. В ионитах таким давлением является осмотическое давление. Комбинация интегралов уравнения (70) для противоионов А и В приводит к следующему соотношению:

$$RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}(\pi, m_A, m_B) = RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}(p_0, m_A, m_B) + \int_{p_0}^{p_0 + \pi} (z_A v_B - z_B v_A) dp - \pi (z_A v_B^0 - z_B v_A^0) \quad (71)$$

Подстановка уравнения (71) в уравнение (51) приводит к уравнению (69).

Поэтому методы определения величины  $\pi \Delta v_i$  и  $RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^z}{\bar{\gamma}_A^z}(p_0, m_A, m_B)$ , описан-

ные выше, имеют прямое отношение к анализу избирательности ионного обмена с позиций этого варианта осмотической теории. Бойд полагал, что условие (66) применимо для ионитов одного типа, например, сульфостирольных ионитов, сшитых дивинилбензолом\*. Сравнение величин  $\bar{K}_B^A$ , рассчитанных по уравнению (69) и найденных экспериментально, показывает, что методы осмотической теории с хорошим количественным совпадением передают характер зависимости кажущейся константы ионообменного равновесия от степени сшитости ионита (или от его набухаемости). В настоящее время такие сопоставления проведены как в случае малых величин  $\pi \Delta v_i$  и больших вкладах коэффициентов активности (обмен ионов щелочных металлов на катионитах Дауэкс-50<sup>82</sup>, обмен галлоидных анионов на анионитах<sup>116</sup>), так и в случае больших величин  $\pi \Delta v_i$  и относительно меньших вкладах коэффициентов активности (обмен тетраметаламмоний — натрий на полисульфостирольных ионитах). Интересно, что в последнем случае теория предсказывает обращение избирательности, наблюдаемое экспериментально. Во всех случаях расхождение теории с экспериментом увеличивается при увеличении степени сшитости ионита. Попыток рассмотрения этого расхождения с количественной точки зрения не имеется.

Одновременно с осмотической теорией развивались другие методы, среди которых особенно интересны формально термодинамические методы, не связанные с какими-либо моделями или допущениями, кроме тех, которые проистекают из природы термодинамических законов. Таковыми являются метод Боннера — Давидсона<sup>118, 119</sup> и метод Гейнса — Томаса<sup>120, 121</sup>. Несмотря на то, что первый метод не принимает во внимание растворитель, тогда как второй содержит оценку его вклада, оба метода приводят практически к одинаковым величинам коэффициентов активности, а также констант ионообменного равновесия. Можно легко убедиться, что причина этого заключается в характере стандартных состояний ионитов (чистые моноформы в равновесии с бесконечно разбавленным раствором или чистым растворителем). При использовании других стандартных состояний термодинамический вклад растворителя возрастает. Хотя выбор стандартных химических потенциалов является, в принципе, произвольным, однако целесообразно выбирать их так, чтобы иметь удобный для экспериментальной оценки вклада каждого компонента метод. Только в этом случае можно будет сопоставить изменения

\* В некоторых случаях отсчетным ионитом может быть ионит, принадлежащий к другому химическому типу. Если такое замещение допустимо, возможности осмотической теории расширяются.

отдельных эффектов при изменении типа иона, типа ионита и т. д., т. е. получить возможность количественного перехода к моделям. Нам представляется, что выбор в качестве стандартных состояний дегидратированных моноформ ионитов удовлетворяет этим требованиям. Рассмотрим расчет величин коэффициентов активности и константы ионообменного равновесия при этом способе выбора стандартных состояний. Для этого применим уравнение (63) к сшитому иониту, принимая во внимание, что в этом случае активность растворителя в ионите независимо от содержания сшивающего агента принимается равной активности растворителя в паре. Интегрируя уравнение (63) от состояния дегидратированного ионита ( $\bar{\theta}_w=0$ ) до состояния ионита максимально набухшего в растворителе, получаем

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} = \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{0z_A}}{\bar{\gamma}_A^{0z_B}} + z_A z_B \int_0^{\bar{\theta}_w} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \bar{\theta}_B} d\bar{\theta}_w \quad \bar{\theta}_B = \text{const}, \bar{n} = \text{const} \quad (72)$$

где  $\bar{\gamma}_B$ ,  $\bar{\gamma}_A$  — активности противоионов в набухом ионите при ионном составе  $\bar{\theta}_A$ ,  $\bar{\theta}_B$ ,  $\bar{\gamma}_B^0$ ,  $\bar{\gamma}_A^0$  — активности противоионов в дегидратированном ионите того же ионного состава.

Интеграл в уравнении (72) можно преобразовать, используя правило дифференцирования определенного интеграла по параметру, а также уравнение (9)

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} = \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{0z_A}}{\bar{\gamma}_A^{0z_B}} + z_A z_B \frac{1}{RT} \left. \frac{\partial \left( \frac{\Phi_{\text{наб}}(n_w)}{n} \right)}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\alpha} - \left. \frac{\partial \bar{\theta}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\bar{a}_w} \cdot \ln \bar{a}_w z_A z_B \quad (73)$$

Подставляя уравнение (73) в уравнение

$$-RT \ln \bar{K}_B^A = -RT \ln K_B^A + RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} \quad (74)$$

получаем следующее выражение для  $\bar{K}_B^A$ :

$$-RT \ln \bar{K}_B^A = -RT \ln K_B^A + RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{0z_A}}{\bar{\gamma}_A^{0z_B}} + z_A z_B \Delta \Phi_{\text{наб}} - RT z_A z_B \left. \frac{\partial \bar{\theta}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\alpha} \ln \alpha \quad (75)$$

где  $\Delta \Phi_{\text{наб}}$  — дифференциальная свободная энергия набухания при ионном

обмене  $\left( \Delta \Phi_{\text{наб}} = \left. \frac{\partial \Phi_{\text{наб}}}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\alpha} \right)$ . Член  $\left. \frac{\partial \bar{\theta}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\alpha} \ln \alpha$  становится равным 0, если рас-

сматривается ионообменное равновесие в бесконечно разбавленном растворе ( $\alpha=1$ ). В более концентрированных растворах он мал. Этот член учитывает отклонение состояния воды в рассматриваемой системе от ее стандартного состояния. Величина  $\Delta \Phi_{\text{наб}}$  рассчитывается по изопиэстическим данным сшитого ионита при нескольких ионных составах. Следует отметить, что

в (75) член  $RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{0z_A}}{\bar{\gamma}_A^{0z_B}}$  учитывает эффекты взаимодействия при отсут-

ствии растворителя в ионите, тогда как член  $\left( \Delta \Phi_{\text{наб}} - RT \ln \alpha \cdot \left. \frac{\partial \bar{\theta}_w}{\partial \bar{\theta}_B} \right|_{\alpha} \right) = \Delta \Phi_s$



представляет собой изменение этих взаимодействий за счет влияния растворителя. Для нахождения члена  $RT \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{0z_A}}{\bar{\gamma}_A^{0z_B}}$  рассмотрим состояние дегидратированного ионита смешанного ионного состава. Такую систему можно рассматривать как двухкомпонентную, т. е. для нее

$$\bar{n}_A d \ln \bar{\gamma}_A^0 + \bar{n}_B d \ln \bar{\gamma}_B^0 = 0 \quad (76)$$

Решим это уравнение совместно с дифференциалом уравнения (75):

$$d \ln \bar{\gamma}_B^0 = -\frac{\bar{\theta}_A}{z_A} d \ln \tilde{K}_B^A - \frac{z_B \bar{\theta}_A}{RT} d \Delta \Phi_s \quad (77)$$

$$d \ln \bar{\gamma}_A^0 = \frac{\bar{\theta}_B}{z_B} d \ln \tilde{K}_B^A + \frac{z_A \bar{\theta}_B}{RT} d \Delta \Phi_s \quad (78)$$

При выборе в качестве стандартных состояний дегидратированных моноионных форм ионитов (здесь мы используем симметричную систему сравнения<sup>120</sup>) получаем:

$$\lg \bar{\gamma}_B^0 = -\frac{\bar{\theta}_A}{z_A} \ln \tilde{K}_B^A(\theta_A) - \int_1^{\bar{\theta}_B} \frac{\ln \tilde{K}_B^A}{z_A} d\theta_B - \frac{z_B \bar{\theta}_A}{RT} \Delta \Phi_s - \frac{z_B}{RT} \int_1^{\bar{\theta}_B} \Delta \Phi_s d\theta_B \quad (79)$$

$$\lg \bar{\gamma}_A^0 = \frac{\bar{\theta}_B}{z_B} \ln \tilde{K}_B^A(\theta_A) - \int_0^{\bar{\theta}_B} \frac{\ln \tilde{K}_B^A}{z_B} d\theta_B + \frac{z_A \bar{\theta}_B}{RT} \Delta \Phi_s - \frac{z_A}{RT} \int_0^{\bar{\theta}_B} \Delta \Phi_s d\theta_B \quad (80)$$

Подставляя (79) и (80) в (75), получаем:

$$-\Delta \Phi^0 = RT \ln K_B^A = RT \int_0^1 \ln \tilde{K}_B^A d\theta_B + z_A z_B \int_0^1 \Delta \Phi_s d\theta_B \quad (81)$$

При равновесии в очень разбавленных растворах

$$-\Delta \Phi^{0*} = RT \ln K_B^A = RT \int_0^1 \ln \tilde{K}_B^A d\theta_B + z_A z_B [\Phi_{\text{наб}}(\theta_B=1) - \Phi_{\text{наб}}(\theta_B=0)] \quad (82)$$

Таким образом, при выборе в качестве стандартных состояний дегидратированных моноионных форм вклад растворителя в избирательность пропорционален разности свободных энергий набухания ионитов в чистых моноионных формах. В табл. 4 приведены термодинамические эффекты при обмене ионов триэтилбензиламмония и натрия на ионитах КУ-1 и Дауэкс-50×2, из которых видно, что при данном способе расчета стандартная свободная энергия ионного обмена становится более отрицательной. Это увеличение необходимо для компенсации термодинамически невыгодного эффекта вытеснения растворителя из ионита при ионном обмене. Таким образом, снижение избирательности ионов при уменьшении содержания сшивки ионитов в значительной степени определяется термодинамически невыгодными сжатием ионита и уменьшением содержания растворителя в нем, которые во многих случаях больше для более набухающих сорбентов. Аналогичные выводы получены нами при изучении и других систем<sup>122, 123</sup>. Отметим, что использование уравнений (75) и (79), (80) позволяет рассчитать величину  $\tilde{K}_B^A$  по изопи-

ТАБЛИЦА 4

Термодинамические функции набухания и обмена ионов триэтилбензиламмония (ТЭБА) и  $\text{Na}^+$  на ионитах Дауэкс-50 и КУ-1

	$\theta_{\text{ТЭБА}}$	$\Phi_{\text{наб./н.}}$ ккал/г-экв	$\Delta\Phi_{\text{наб.}}$ ккал/г-экв	$\tilde{K}_{\text{ТЭБА}}^{\text{Na}}$	$\ln K_{\text{ТЭБА}}^{\text{Na}} = \int_0^1 \tilde{K}_{\text{ТЭБА}}^{\text{Na}} d\theta_{\text{ТЭБА}}$	$\Delta\Phi^0 = -RT \ln K_{\text{ТЭБА}}^{\text{Na}}$ ккал/г-экв	$\Delta\Phi^* = \Delta\Phi^0 + \Phi_{\text{наб}}$ [ $\theta_{\text{ТЭБА}} = 1$ ] - $\Phi_{\text{наб}}[\theta_{\text{ТЭБА}} = 0]$
Дауэкс-50×2	0	4,7	4,0	—	1,7	—1,0	—2,0
	0,14	4,2	2,4	7,4			
	0,23	4,1	1,2	5,8			
	0,48	3,9	0,6	3,6			
	0,95			2,0			
	1,0	3,7	0,3	—			
КУ-1	0	8,7	7,5	—	5,6	—3,4	—7,0
	0,15	7,7	6,0	450			
	0,32	6,8	4,5	230			
	0,40	6,6	2,8	180			
	0,95			20			
	1,0	5,1	2,2	—			

Примечание. Значения  $\tilde{K}_{\text{ТЭБА}}^{\text{Na}}$  при  $\theta_{\text{ТЭБА}} = 0$  и  $\theta_{\text{ТЭБА}} = 1$  получены экстраполяцией

Принято, что  $\frac{\gamma_{\text{ТЭБА}}}{\gamma_{\text{Na}}} = 1$  в условиях опыта ( $\mu = 0,1$  н).

эстическим данным данного ионита при его нескольких составах, а также по изотерме ионного обмена на данном ионите. Можно, однако, свести расчет величины  $\tilde{K}_{\text{В}}^{\text{A}}$  на сшитом ионите к расчетам по изопиэстическим данным другого ионита данного типа с другим количеством сшивающего агента, поскольку между величинами  $\Delta\Phi_{\text{s}}$  ионитов различной сшитости существует следующее уравнение связи<sup>125</sup>

$$\Delta\Phi_{\text{s}} - \Delta\Phi_{\text{s}}(\text{отсч}) = \int_0^{\theta_{\text{w}}} \frac{\partial(\pi v_{\text{w}})}{\partial \theta_{\text{B}}} d\theta_{\text{w}} + RT \int_{\theta_{\text{w}}(\text{отсч})}^{\theta_{\text{w}}} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \theta_{\text{B}}} d\theta_{\text{w}} \quad (83)$$

Для систем, в которых  $\pi = F(V_{\text{s}})$  (см. уравнение 53):

$$\Delta\Phi_{\text{s}} - \Delta\Phi_{\text{s}}(\text{отсч}) \cong \pi \Delta v_{\text{t}} + RT \int_{\theta_{\text{w}}(\text{отсч})}^{\theta_{\text{w}}} \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \theta_{\text{B}}} d\theta_{\text{w}} \quad (84)$$

Если предположить, что константа ионообменного равновесия  $K_{\text{В}}^{\text{A}}$  не зависит от количества сшивки (на аналогичном предположении основано уравнение (52) осмотической теории), то, комбинируя, можно получить уравнение для определения  $\tilde{K}_{\text{В}}^{\text{A}}$  данного ионита по  $\tilde{K}_{\text{В}}^{\text{A}}(\text{отсч})$  отсчетного ионита, его изопиэстическим данным при нескольких составах и величинах максимальной набухаемости данного ионита при нескольких составах. Таким образом, и в рамках формально термодинамического метода возможен независимый расчет величин кажущихся констант ионообменного равновесия.

Структурные особенности ионитов, проявляющиеся, в частности, в явлениях стерической недоступности и экранирования сорбционных центров, а также гидратационные свойства ионитов оказывают существенное влияние на избирательность ионитов по отношению к различным ионам. Для дальнейшего развития представлений в этой области необходимо систематическое накопление экспериментальных данных по взаимосвязи избирательности и набухаемости ионитов различной структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Сорбция и хроматография антибиотиков, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, В. С. Юрченко, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», 1968, стр. 169.
3. R. M. Baggett, L. V. C. Rees, M. Schamsuzzoha, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 629 (1966).
4. В. С. Юрченко, Г. И. Кильфин, К. Б. Мусабеков, В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Сб. Избирательная ионообменная сорбция антибиотиков, Тр. ЛХФИ, вып. 25, стр. 121, 1968.
5. Г. В. Самсонов, А. Б. Петушина, Сб. Выделение и очистка антибиотиков, Тр. ЛХФИ, вып. 7, стр. 28, 1959.
6. Л. В. Дмитренко, В. С. Пирогов, Г. В. Самсонов, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 162.
7. Г. В. Самсонов, В. В. Введенеева, Л. Н. Завьялова, Т. А. Вихорева, Сб. Вопросы ферментации и очистки антибиотиков, Тр. ЛХФИ, вып. 15, стр. 93, 1962.
8. Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 178.
9. E. Blasios, H. Pittack, M. Negwer, Angew. Chem., **68**, 671 (1956).
10. В. А. Динабург, Г. В. Самсонов, К. М. Генендер, В. А. Пасечник, В. С. Юрченко, Г. Э. Елькиц, С. Ф. Белая, Ж. прикл. химии, **41**, 891 (1968).
11. K. Gärtner, R. Griebbach, E. Anton, Kolloid Ztschr., **175**, 123 (1961).
12. A. Narebska, J. Koteska, Roczniki Chem., **39**, 1305 (1965).
13. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, И. Н. Мурашко, Е. В. Егоров, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 17.
14. R. Schlögl, H. Schurig, Ztschr. Elektrochem., **65**, 863 (1961).
15. Б. Н. Ласкорин, А. П. Южин, Л. А. Стрелков, см.<sup>13</sup>, стр. 34.
16. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. Б. Пашков, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, Пластмассы, **1966**, № 3, 23.
17. Б. Н. Ласкорин, П. В. Прибытков, Л. П. Водолазов, Т. Г. Кононова, см.<sup>13</sup>, стр. 152.
18. N. Grubhofer, Macromol. Chem., **30**, 96 (1959).
19. Z. Pelzbauer, V. Forst, Coll., **31**, 2338 (1966).
20. B. Chu, D. N. Tan Creti, J. Phys. Chem., **71**, 1943 (1947).
21. Ю. М. Марчевская, О. Д. Куриленко, В. Р. Клочков, А. А. Шпигун, Укр. хим. ж., **31**, 1161 (1965).
22. З. В. Жидкова, И. И. Меньшова, ЖФХ, **39**, 545 (1965).
23. З. В. Жидкова, ЖФХ, **39**, 1823 (1965).
24. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. А. Ключарева, Укр. хим. ж., **31**, 321 (1965).
25. M. Fujimoto, G. Körtum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68**, 488 (1964).
26. B. Calmanovici, Mater. Plast., **2**, 369 (1965).
27. B. Calmanovici, Там же, **3**, 199 (1966).
28. Ю. М. Марчевская, О. Д. Куриленко, С. В. Герей, Укр. хим. ж., **31**, 717 (1965).
29. G. Zundel, H. Noller, G.-M. Schwab, Ztschr. Elektrochem., **66**, 122 (1962).
30. G. Zundel, H. Noller, G.-M. Schwab, Там же, **66**, 129 (1962).
31. G. Zundel, A. Murr, G.-M. Schwab, Ztschr. Phys. Chem., **35**, 199 (1962).
32. A. Strasheim, K. Buijs, Spectrochim. Acta, **17**, 388 (1961).
33. J. E. Gordon, J. Phys. Chem., **66**, 1150 (1962).
34. R. Hart, R. Janssen, Macromol. Chem., **43**, 242 (1961).
35. R. H. Dinius, G. R. Choppin, J. Phys. Chem., **68**, 425 (1964).
36. D. Reichenberg, I. J. Lawrenson, Trans. Faraday Soc., **59**, 141 (1963).
37. R. H. Dinius, G. R. Choppin, J. Phys. Chem., **66**, 268 (1962).
38. R. H. Dinius, M. T. Emerson, G. R. Choppin, Там же, **67**, 1178 (1963).
39. J. E. Gordon, Chem. Ind., **1962**, 267.
40. N. Ishibashi, T. Seyama, W. Sakai, Yu. Ishii, Denki Kagaku, **31**, 752 (1963).
41. П. М. Бородин, М. К. Никитин, Е. Н. Свентицкий, Ж. структ. химии, **6**, 188 (1965).
42. M. Konstantinesku, O. Konstantinesku, I. Pascaru, Rev. Phys. Acad. Rep. Populaire Romaine, **7**, 367 (1962).
43. M. Konstantinesku, O. Konstantinesku, I. Pascaru, Studii si cercetari fiz. Acad. RPR, **13**, 631 (1962).
44. O. Konstantinesku, I. Pascaru, M. Konstantinesku, Rev. Rom. Phys., **9**, 705 (1964).
45. C. E. A. Brownlow, Nature, **194**, 175 (1962).

46. Г. Л. Старобинец, С. Д. Кулкина, ЖФХ, **39**, 3089 (1965).
47. T. Nortia, Suomenkemistilehti, **B38**, 171 (1965).
48. М. М. Дубинин, В сб. Природные сорбенты, «Наука», М., 1967, стр. 5.
49. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радужкевич, ЖФХ, **21**, 1351 (1947).
50. R. Kunin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 305 (1962).
51. К. Б. Мусабеков, А. Ш. Генедиа, Г. Э. Елькин, В. А. Динабург, В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Тезисы докладов на XIV конф. ИВС, «Наука», Л., 1967.
52. R. Kunin, E. F. Meitzner, N. M. Bortnik, J. Am. Chem. Soc., **84**, 305 (1962).
53. K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., **B2**, 389, 587 (1964).
54. J. Seidl, J. Malinsky, J. Chem. Prum., **13**, 97 (1963).
55. J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., **1964**, 2740.
56. K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., **16C**, 1475 (1967).
57. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ф. А. Наумова, Высокомол. соед., **8**, 1240 (1963).
58. А. А. Ваншейдт, В. А. Динабург, К. М. Генендер, С. Н. Коробейникова, Авт. свид. СССР 168427 (1963), Бюлл. изобр., **1965**, № 4.
59. К. Б. Мусабеков, В. А. Динабург, Авт. свид. СССР 215504 (1968). Бюлл. изобр., **1968**, № 13.
60. Б. Н. Трушин, А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, А. Б. Белоусова, Ж. прикл. химии, **41**, 1293 (1968).
61. А. А. Тагер, Высокомол. соед., **2**, 994 (1960).
62. G. E. Boyd, Q. V. Larson, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6038 (1967).
63. D. Koshel, R. Schlögl, Ztschr. Phys. Chem., **11**, 137 (1957).
64. G. E. Boyd, S. A. Soldano, Ztschr. Elektrochem., **57**, 162 (1953).
65. J. E. Vincent, K. E. Bristol, Ind. Eng. Chem., **17**, 465 (1945).
66. L. E. Copeland, J. C. Hayes, J. Am. Concrete Inst., **52**, 633 (1956).
67. Intern. Critical Tables of Numer. Data in Physics, Chemistry and Technology, London, 1928.
68. H. P. Gregor, B. R. Sundheim, K. M. Held, M. H. Waxman, J. Coll. Sci., **7**, 511 (1952).
69. M. H. Waxman, B. R. Sundheim, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., **57**, 969 (1953).
70. H. B. Bull, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1499 (1944).
71. A. D. McLaren, J. W. Rowen, J. Polymer Sci., **7**, 289 (1951).
72. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.
73. Л. К. Архангельский, Сб. Физико-химические свойства растворов, ЛГУ, **1964**, 188.
74. J. Stamberg, Chem. Listy, **62**, 153 (1963).
75. К. Б. Мусабеков, В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1968**, № 5, 64.
76. G. Dickel, K. Bunzl, Ztschr. phys. Chem., **39**, 198 (1963).
77. А. М. Киргинцев, А. В. Лукьянов, Сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», М., **1966**, стр. 31.
78. Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко, Там же, стр. 40.
79. E. A. Flood, Solid-gas interface, N. Y., 1967, т. 1.
80. H. P. Gregor, J. Am. Chem. Soc., **73**, 642 (1951).
81. L. W. Holm, Arkiv Kemi, **10**, 151 (1956).
82. G. E. Boyd, G. E. Myers, J. Phys. Chem., **60**, 521 (1956).
83. B. Z. Ginzburg, D. Cohen, Trans. Faraday Soc., **60**, 185 (1963).
84. Л. К. Архангельский, Е. А. Матерова, Сб. Физико-химические свойства растворов, ЛГУ, **1964**, стр. 163.
85. G. Dickel, Ztschr. Phys. Chem., **25**, 233 (1960).
86. К. П. Мищенко, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., **1968**.
87. В. А. Каргин, М. Е. Богданов, Е. П. Чернева, Высокомол. соед. А Х, **429** (1968).
88. S. Rice, F. E. Harris, Ztschr. Phys. Chem., **8**, 207 (1956).
89. D. Dolag, S. Lapanje, Paljik, Там же, **34**, 360 (1962).
90. В. Е. Конуэй, Дж. О'М. Бокрис, Сб. Некоторые проблемы современной электрохимии, ИЛ, М., **1958**, стр. 63.
91. E. Gluekauf, P. Kitt, Proc. Roy. Soc., **A228**, 322 (1955).
92. S. Lapanje, D. Dolag, Ztschr. Phys. Chem. (N. F.), **21**, 376 (1959).
93. S. Lapanje, D. Dolag, Там же, **18**, 11 (1958).

94. Н. Г. Перышкина, Н. И. Сударикова, В. С. Солдатов, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 187.
95. Е. Ф. Некряч, О. Д. Куриленко, А. В. Думанский, ДАН, **165**, 611 (1965).
96. К. К. Кальвиниш, Программа XV науч. конф. ИВС, Л., 1968.
97. G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas, J. W. Hartman, *Ztschr. Phys. Chem.*, **20**, 121 (1959).
98. K. Gärtner, J. Giesemann, Там же, **228**, 129 (1965).
99. G. E. Boyd, B. A. Soldano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6105 (1953).
100. Ф. Гельфрих, Иониты, ИЛ, М., 1962.
101. G. E. Boyd, F. Vaslow, S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, **68**, 590 (1964).
102. F. Vaslow, G. E. Boyd, Там же, **70**, 2507 (1966).
103. В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов, «Наука», М., 1964, стр. 36.
104. Г. В. Самсонов, Б. В. Москвичев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 742.
105. D. Reichenberg, *Ion exchange*, ed. Marinsky, стр. 227.
106. B. Chu, D. C. Whitney, R. M. Daimond, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1405 (1962).
107. R. M. Daimond, D. C. Whitney, см. <sup>105</sup>, стр. 277.
108. G. Eisenman, *Biophys. J. Suppl.*, **2**, 259 (1962).
109. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966.
110. G. E. Boyd, F. Vaslow, S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2214 (1967).
111. E. Gluekauf, *Proc. Roy. Soc.*, **A214**, 207 (1952).
112. Г. Э. Елькин, В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 111.
113. B. A. Soldano, Q. V. Larson, G. E. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1336 (1955).
114. B. A. Soldano, D. Chesnut, Там же, **77**, 1334 (1955).
115. B. A. Soldano, Q. V. Larson, Там же, **77**, 1331 (1955).
116. G. E. Boyd, S. Lindenbaum, G. E. Myers, *J. Phys. Chem.*, **65**, 577 (1961).
117. A. Schwarz, G. E. Boyd, Там же, **69**, 4268 (1965).
118. O. D. Bonner, W. J. Argersinger, A. W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1044 (1952).
119. W. J. Argersinger мл., A. W. Davidson, O. D. Bonner, *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **53**, 404 (1950).
120. G. L. Gaines, H. C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953).
121. G. L. Gaines, H. C. Thomas, Там же, **23**, 2332 (1955).
122. Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник, ЖФХ, **36**, 2727 (1962).
123. В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов, «Наука», М., 1964, стр. 44.
124. Л. К. Архангельский, А. А. Воеводина, Е. А. Матерова, Вестник ЛГУ, **1961**, № 22, 102.
125. Г. Э. Елькин, В. А. Пасечник, Г. В. Самсонов, Сб. Избирательная ионообменная сорбция антибиотиков. Тр. ЛХФИ, вып. 25, стр. 92, 1968.
126. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.

Ин-т высокомолекулярных соединений, Ленинград