

УДК 539.143.43

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ИОНИТ — РАСТВОРИТЕЛЬ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г. С. Быстров, Г. А. Григорьева, Н. И. Николаев

Подробно обсуждены и сопоставлены результаты измерений параметров спектров ЯМР (химические сдвиги, ширины линий и времена релаксации) молекул воды, противоионов и адсорбированных молекул в фазе ионита, проанализированы выводы об их состоянии и движении. Показаны возможности и трудности использования метода ЯМР для исследования равновесия и кинетики ионного обмена.

Библиография — 91 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1621
II. Химический сдвиг протонов внутренней воды	1622
III. Ширина линии ПМР	1628
IV. Времена релаксации T_1 и T_2	1631
V. Магнитный резонанс ядер противоионов	1632
VI. Равновесное состояние системы ионит — растворитель	1637
VII. Обменные процессы	1640

I. ВВЕДЕНИЕ

Иониты представляют собой нерастворимые, но набухающие в растворе вещества, способные поглощать из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов, имеющих заряд того же знака^{12, 13}. Каркас синтетических ионообменников состоит из нерегулярной сетки углеводородных цепей, чаще всего полистирола, сшитых необходимым количеством поперечных связей. В катионитах к матрице смолы привиты фиксированные группы, несущие отрицательные заряды ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ и т. д.), в анионитах — положительные ($-\text{NH}_3^+$, >NH_2^+ , >S^+ и т. д.).

Сухой ионит почти не представляет практического интереса. Все ионообменные процессы, включая диссоциацию ионогенных групп, диффузию противоионов, ионный обмен между внешним раствором и фазой ионита, протекают только в присутствии растворителя. Селективность ионного обмена также связывается с размерами гидратного комплекса вода — обменный ион. От содержания воды в ионите зависит его электропроводность. Для оптимизации ионообменных процессов необходимо изучить механизмы взаимодействия всех компонентов в фазе ионита. Состояние воды и гидратных комплексов в ионообменнике с успехом можно изучать методом ЯМР.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает большую информацию при исследовании веществ в любых агрегатных состояниях. Физическая сущность, теория и особенности аппаратуры ЯМР, а также результаты многолетних исследований этим методом изложены в ряде монографий¹⁻⁶ и обзоров⁷⁻¹¹. Непосредственно измеряемыми параметрами в методе ЯМР являются химические сдвиги, ширины и интеграль-

ные интенсивности спектральных линий, времена продольной и поперечной релаксаций.

Прошло более десяти лет с начала исследования синтетических ионообменных смол методом ядерного магнитного резонанса. Однако большое физико-химическое разнообразие ионитов, их возрастающее прикладное значение, стремление оптимизировать обменные процессы технического характера, необходимость изучить структуру растворителя в фазе ионитов с целью использования последних в качестве диэлектриков или электролитов — все это усиливает в настоящее время интерес исследователей к ионообменным смолам. Накоплен большой экспериментальный материал по исследованию методом ЯМР состояния растворителя (чаще всего воды) в определенных типах ионообменников. Параметры спектров ЯМР дают информацию не только о состоянии внешнего или внутреннего по отношению к иониту растворителя, но и о состоянии неорганических или органических обменных ионов. Эти параметры обычно зависят от исходного материала матрицы, способа изготовления ионита, природы фиксированных групп и противоионов, процентного содержания дивинилбензола или другого сшивающего агента, полной обменной емкости ионообменника, формы, размеров и степени дефектности зерен, загрязненности ионита, наличия концентрации и природы примесных или дефектных парамагнитных центров в ионите, содержания воды или другого растворителя и температуры образца.

II. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ ПРОТОНОВ ВНУТРЕННЕЙ ВОДЫ

1. Особенности методики эксперимента в системе ионит — вода

Система ионит — растворитель представляет собой набухшие зерна ионита, пространство между которыми может быть заполнено растворителем. Первое исследование¹⁴ суспензии сульфокатионита Дауэкс-50 в воде методом ЯМР показало, что спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) воды состоит из двух линий приблизительно равной интенсивности, принадлежащих внешней и внутренней воде. К возникновению химического сдвига между внешней и внутренней водой могут приводить различные причины.

Имеются многочисленные указания на то, что структура внутренней воды более разрушена, чем структура внешней. Этот эффект¹ должен смещать линию внутренней воды относительно линии внешней воды в сторону более высоких полей. Причиной смещения линии внутренней воды может быть также влияние кольцевых токов бензольных колец на постоянную экранирования ближайших протонов. Известно¹, что постепенное разбавление раствора ароматическим растворителем ведет к смещению сигнала протона в сильные поля. Этому эффекту приписывалась большая часть сдвига сигнала метильных протонов растворителя в ионите¹⁴. При исследовании химического сдвига в ионите очень часто влияние ароматических колец на положение линии либо совсем не рассматривается, либо вклад их считается незначительным.

Другой причиной возникновения химического сдвига между водой, абсорбированной ионитом, и чистой водой является различие объемной магнитной восприимчивости (χ_v) воды и материала ионообменника. Гордон¹⁴, оценивая величину (χ_v) для сферических зерен чистого поперечно-связанного полистирола и наблюдая влияние этих зерен на химические сдвиги воды, толуола, диоксана и ацетонитрила, сделал вывод, что положение линии внешнего растворителя определяется эффектом объемной магнитной восприимчивости. Для внутреннего растворителя не

требуется¹⁴ поправки на χ_v , если гранулы ионита представляют собой точные сферы. Однако известно¹⁵, что для наиболее распространенных смол КУ-2 и АВ-17 количество дефектных гранул достигает 50—60%. Немногочисленные экспериментальные данные о влиянии эффекта искусственного разрушения зерен ионита на химический сдвиг ПМР воды носят противоречивый характер. Большинство исследователей работают только со сферическими гранулами или с небольшим количеством дефектных зерен. В последующих работах было показано, что различие между χ_v воды и набухшего ионита увеличивается с увеличением сшитости последнего, емкости и атомной массы противоиона. Тем не менее, все авторы считают это различие небольшим и пренебрегают поправкой на данный эффект; Вейнер и Хавери¹⁶, используя метод вращающейся ампулы, определяли абсолютные значения χ_v в набухшем катионите Дауэкс-50 W (4, 8, 12% ДВБ) в десяти ионных формах (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , HMe^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^+ и La^{3+}). Химические сдвиги внешней и внутренней воды относительно эталона исправлены на χ_v с учетом полученных данных. Вклад поправки на χ_v в химический сдвиг внутренней воды действительно оказался незначительным.

Концентрация противоионов в фазе ионита достаточно высока. Поэтому следующим фактором, влияющим на положение линии ПМР внутренней воды, является поляризующее действие диамагнитных ионов на молекулы воды, как это имеет место в растворах электролитов.

Технология изготовления ионитов такова, что в них существует большой процент примесей, и в том числе парамагнитных. В растворах солей, содержащих парамагнитные ионы, наблюдаются¹ довольно большие сдвиги сигналов ПМР. Сдвиги вызваны контактным взаимодействием неспаренных электронов парамагнитных ионов с протонами. Искусственное введение в катионит КУ-2 небольшого количества ионов железа Fe^{3+} или Fe^{2+} вызывает¹⁷ заметное смещение линии ПМР воды, поглощенной ионитом. Поэтому даже при тщательной очистке ионита представляют определенную ценность сведения о содержании парамагнитных примесей, полученные другими физическими методами.

Известно^{13, 18}, что размеры гранул промышленных ионитов колеблются от 0,002 до 2,0 мм. Кроме того, большинство исследователей измеряют химический сдвиг линии ПМР поглощенной ионитом воды относительно сигнала ПМР внешней воды как эталона. Поэтому важно знать, как зависит положение резонансных линий внешней и внутренней воды от размера частиц. Дарикова и сотр.¹⁹ предложили разделить все зерна смолы по их размерам на три группы. К первой группе относятся крупнозернистые смолы, для которых химический сдвиг внешней воды приблизительно такой же, как для чистой воды, а химический сдвиг внутренней воды равен сдвигу водного раствора кислоты эквивалентной концентрации. Ко второй и третьей группам относятся промежуточные и мелкозернистые смолы (для сульфокатионитов диаметр менее $\sim 0,1$ мм), для которых уменьшение размера частиц сопровождается сближением сигналов ПМР внешней и внутренней воды. Это явление объясняется увеличением скорости обмена молекул воды между фазой смолы и внешним растворителем, что подтверждается зависимостью указанного эффекта от температуры и числа поперечных связей. Можно добавить, что с уменьшением диаметра гранул смолы уменьшается среднее число водородных связей на каждую молекулу во внешней воде, и сильнее проявляется эффект объемной магнитной восприимчивости.

Из сказанного выше следует, что некоторые причины смещения резонансных линий ПМР в водной суспензии ионообменника устраняются в процессе приготовления образца, включающего в себя удаление дефект-

ных гранул и очистку смолы от парамагнитных и органических примесей. Присутствие примесей в ионите является источником невоспроизводимости результатов. Другими причинами невоспроизводимости экспериментальных результатов могут быть нетождественность ионитов, имеющих одинаковую марку, но производимых различными фирмами, а также различие диаметров гранул исследуемых ионитов. Небольшие расхождения могут возникнуть вследствие различия методов удаления внешней воды (промывание фильтровальной бумагой, центрифугирование в пробирках с пористым дном, продувание колонки струей сухого воздуха и т. д.).

При интерпретации данных по химическим сдвигам практически всегда необходимы количественные данные о содержании воды в ионитах. В работе²⁰ показано, что наблюдается удовлетворительное согласие результатов определения содержания воды методом титрования Фишера, методом сушки и по интегральным интенсивностям сигналов ПМР. Однако метод титрования свободен от ограничений, встречающихся в методах сушки и ПМР, и дает быструю и точную оценку влагосодержания (10 масс. % или более) в большинстве ионитов.

Зная содержание воды и емкость ионита, можно рассчитать его моляльность. В работе Райхенберга и Лоуренсона²¹ установлено, что химический сдвиг между линиями внешней и внутренней воды — однозначная функция количества молекул воды на одну сульфогруппу. Так как химический сдвиг линии внутренней воды пропорционален^{21, 22} только моляльной концентрации ионов в фазе ионита, то моляльность ионитов возможно определять непосредственно по величине химического сдвига. Однако в более поздней работе¹⁹ показано, что определение концентрации фиксированных ионов методом ПМР возможно только для крупнозернистых ионообменных смол, причем наименьший допустимый размер зерен зависит от химического сдвига между внутренней и внешней водой, т. е. от степени поперечной связанности и моляльности в фазе смолы. Критерием возможности измерения внутренней моляльности в ионите методом ЯМР должна служить, по мнению авторов¹⁹, независимость разности химических сдвигов внешней и внутренней воды от размера зерен ионита.

2. Зависимость химического сдвига от концентрации противоионов

Существует несколько модельных представлений ионитов. Ионообменник иногда²³ сравнивают с концентрированным раствором электролита с учетом особенностей, вносимых матрицей ионита. Изучение ПМР внутренней воды подтвердили^{14, 24–30} справедливость такого сравнения. В этом случае при интерпретации химических сдвигов в фазе ионита возможно применение некоторых допущений и эмпирических формул, которые использовались ранее⁹ при изучении водных растворов электролитов с помощью спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Сдвиг линии ПМР внутренней воды должен в основном определяться взаимодействием диполей воды с противоионами и фиксированными группами. В моляльных химических сдвигах должна выявляться положительная или отрицательная гидратация противоионов. При этом следует учитывать, что внутренняя моляльность ионита зависит от степени его сшитости и природы противоиона.

Электростатический характер взаимодействия молекул воды с противоионами выразился в линейной зависимости сдвига сигнала ПМР от квадрата обратного радиуса катиона²⁶ (K^+ , Na^+ , Ba^+ , Sr^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+}) в КУ-2 или аниона²⁹ (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) в АВ-17. Моляльные химические сдвиги в катионитах δ_{M+}^0 и анионитах δ_{M-}^0 в форме одновалентных и

многовалентных противоионов по знаку и порядку величины одинаковы^{24, 25, 28, 30} с соответствующими значениями в водных растворах диамагнитных солей. Наибольшее несоответствие между ионитом и раствором наблюдается для ионов H^+ и F^- и объясняется высокой способностью этих ионов образовывать ионные пары с фиксированными группами.

Последовательно заниженные значения $|\delta_{\pm}^0|$ в смолах для одновалентных катионов²⁵ и анионов²⁸ по сравнению с величинами $|\delta_{\pm}^0|$ в соответствующих растворах электролитов рассматриваются авторами как доказательство усиливающихся ион-ионных взаимодействий в смоле. В работах^{25, 27, 28} подчеркивается, что противоионы в смоле проявляют свои «структурообразующие» или «структуроразрушающие» свойства почти в такой же степени, как в чистой воде. Зависимости химических сдвигов ПМР внутренней воды δ от внутренней моляльности m * ионитов похожи на соответствующие графики для водных растворов электролитов и имеют аналогичные отклонения от линейности в области высоких концентраций ионов в ионите. Исключение составляет водородная форма ионита, где линейность сохраняется вплоть до $m=7$. Величины δ для всех противоионов экстраполируются к нулю при $m \rightarrow 0$; таким образом, внешняя и внутренняя вода имеют одинаковый химический сдвиг при $m=0$. Так как δ стремится к нулю при $m \rightarrow 0$ и не зависит от размера зерна, то авторы объясняют возникновение сдвига сигнала внутренней воды относительно внешней результатом ион-дипольных взаимодействий противоионов с растворителем.

Отклонение от линейности в сторону уменьшения $|\delta|$ для Mg^{2+} , Be^{2+} и Al^{3+} -форм катионита выражено более резко, чем в случае одновалентных противоионов, и начинается при более низких концентрациях. При этом, если для Be^{2+} и Al^{3+} величина $|\delta|$ увеличивается вплоть до 16% ДВБ, хотя и с замедленной скоростью, то для Mg^{2+} график $\delta=f(m)$ проходит через максимум, и при $m=3,52$ (что соответствует 16% ДВБ) $\delta=0$. Шарма и Субраманиян²⁷ объясняют вид кривой $\delta=f(m)$ для Mg^{2+} -формы катионита переходом от ионной пары $SO_3^- - H_2O - Mg^{2+}$ к контактной ионной паре $SO_3^- - Mg^{2+}$ (т. е. фиксированная группа замещает одну молекулу воды в первой координационной сфере противоиона). Уменьшение полного эффекта этого катиона на структуру воды (или на δ внутренней воды) авторы объясняют увеличением числа молекул воды вне первой гидратной оболочки. Противоионы Be^{2+} и Al^{3+} благодаря высокой плотности заряда сохраняют свои первые гидратные оболочки в катионите с 16% ДВБ. Таким образом, продолжает сохраняться ассоциат типа фиксированная группа — растворитель — противоион, уменьшается лишь число молекул вне первой гидратной оболочки. Добавим, что увеличение отрицательного сдвига внутренней воды для Be^{2+} - и Al^{3+} -форм сульфокатионита при увеличении внутренней моляльности коррелирует со способностью этих ионов к протолитическому расщеплению молекул гидратной воды, на которую указал Цундель³¹.

3. Зависимость химического сдвига от температуры

а) Область положительных температур. Числа гидратации

Малиновский и соавт.³² развили метод определения полного эффективного числа гидратации h ионов в растворе электролита из температурной зависимости химического сдвига ПМР. Здесь h определяется как число

* Изменение моляльности осуществлялось путем изменения степени сшитости ионитов.

молей гидратной воды на единицу моляльной концентрации соли. При этом предполагалось, что химический сдвиг гидратной воды не зависит от концентрации и температуры. Так как в водных суспензиях ионита состояние внешней и внутренней воды различно, то Грикмор и Гейли³³, используя различие в температурной зависимости $\delta_{\text{внутр.}}$ и $\delta_{\text{внешн.}}$, применили метод Малиновского для вычисления h в фазе ионитов. Формула для расчета h имеет вид:

$$h = \frac{55,55}{m} \left[\frac{d\Delta/dt}{d\delta_{\text{H}_2\text{O}}/dt} \right], \quad (1)$$

где m — моляльность ионита; $\Delta = \delta_{\text{внешн.}} - \delta_{\text{внутр.}}$; $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta_{\text{внешн.}}$ и $\delta_{\text{внутр.}}$ — химические сдвиги чистой воды, внешней и внутренней воды и водной суспензии ионита. В таблице приведены полные эффективные числа гид-

Полные эффективные числа гидратации в фазе ионитов различных ионных форм

ДВВ, масс. %	2	4	8	10	12	16	8—10
AG-50W ^{27, 28(33)}							KY-2 ³⁴
NH ₄ ⁺	—	2,2	1,7	—	—	1,4	3,5
H ⁺	0,6	—	2,0 (2,9)	—	—	—	2,7
Li ⁺	—	—	—	—	—	—	3,7
Na ⁺	(3,5)	4,8 (3,0)	3,6 (2,9)	—	(2,8)	2,2	3,1
K ⁺	—	4,4	3,0 (2,7)	—	—	—	3,0
Rb ⁺	—	3,0	2,6 (2,6)	—	—	1,9	2,6
Cs ⁺	—	2,7	2,4 (3,2)	—	—	2,1	2,0
Ca ²⁺	—	—	—	—	—	—	4,9
Mg ²⁺	6,4	—	6,4 (6,7)	—	—	7,0	8,0
Zn ²⁺	—	—	—	—	—	—	6,4
Al ³⁺	11,9	—	15,1	—	—	—	—
AG-1 ²⁸⁽³³⁾							AB-17 ³⁴
OH ⁻	—	—	—	—	—	—	3,0
ClO ₄ ⁻	0,6	0,6	—	0,5	—	—	—
F ⁻	0,0	1,1	—	1,8	—	—	2,4
Br ⁻	—	—	(1,3)	—	—	—	1,7
I ⁻	—	1,6	(1,2)	0,7	—	—	1,4
NO ₃ ⁻	—	1,3	—	—	—	—	—
Cl ⁻	—	—	—	—	—	—	1,7

ратации для различных ионных форм катионтов Дауэкс-AG-50-W и KY-2, а также для анионитов Дауэкс-AG-1 и AB-17, взятые из работ^{27, 28, 33, 34}.

Видна качественная корреляция полученных величин в ионитах и соответствующих растворах электролитов. Числа гидратации противоионов в фазе катионитов систематически занижены по сравнению с h для аналогичных катионов в растворах солей. Этот факт объясняется более сильным взаимодействием между противоионом и фиксированной группой, чем между анионом и катионом в растворе, а также более сильной гидратацией анионов в растворе по сравнению с фиксированными группами. Предполагается, что в случае одновалентных противоионов одно координационное место может занимать сульфогруппа. Завышенные числа гидратации для двухвалентных противоионов объясняются распространением влияния их на вторую гидратационную сферу.

В работе Манка и соавт.³⁵ исследован карбоксильный катионит КБ-4П2 в H^+ - и K^+ -формах. Получены величины $h(H^+) = 2$ и $h(K^+) = 2,9$. Сделан вывод, что молекулы воды образуют прочные водородные связи

с карбоксильной группой типа $\begin{array}{c} O \cdots H_2O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ OH \cdots OH_2 \end{array}$. В ионите, содержащем проти-

воионы K^+ , только часть групп $-COOK$, находится в диссоциированном состоянии.

О результатах измерения зависимости химических сдвигов ПМР водных суспензий ионитов с разной степенью шитости и в различной ионной форме от температуры ($t > 0^\circ C$) сообщалось также в работах³⁶⁻⁴¹.

Вся вода в ионите условно может быть разделена⁴² на свободную и связанную, т. е. гидратную воду. Шарма и Субраманьян²⁸ определили относительное содержание свободной и связанной воды, используя для этой цели величины эффективных чисел гидратации, и сделали вывод, что количество свободной воды при заданном содержании дивинилбензола — почти постоянная величина для ионитов в ионной форме щелочных металлов.

Отличительной особенностью набухшего ионита по сравнению с раствором электролита является то, что в нем пространство между гидратированными сферами «заполнено» гидрофобной матрицей. Поэтому величина h может верно характеризовать число молекул, гидратирующих фиксированную группу и противоион, но не совпадать с h для соответствующего раствора соли. Уже имеется²⁸ попытка связать числа гидратации с селективностью ионообменника.

б) Область отрицательных температур

Систематические исследования методом радиоспектроскопии состояния воды в ионитах в области отрицательных температур были начаты Николаевым с соавт.^{37, 40-42} и затем Манком с соавт.^{34, 38, 39}.

При понижении температуры водной суспензии смолы до нуля внешняя вода кристаллизуется, и интенсивность ее спектральной линии становится ничтожно малой вследствие резкого уширения линии в результате возрастания диполь-дипольного взаимодействия протонов воды. Кристаллизация эквивалентного раствора Na_2SO_4 (1,45 моль/л) или толуолсульфокислоты происходит⁴¹ при -7° или $-30^\circ C$ соответственно. С понижением температуры ниже нуля сигналы ЯМР протонов внутренней воды смещаются в слабые поля, причем тем сильнее, чем меньше степень поперечной связанности ионита. Это объясняется^{37, 40} увеличением концентрации внутреннего раствора, которое происходит в результате вымораживания «свободной» воды из фаз ионита. Получен^{37, 40} интересный экспериментальный результат: для данной ионной формы смолы имеется определенная температура, при которой химический сдвиг ПМР внутренней воды не зависит от количества сшивающего агента и стремится к некоторой величине. Возможно, что эта величина будет определяться природой противоиона. В любом случае данные по химическим сдвигам внутренней воды в ионообменниках при температурах ниже -70° окажутся полезными для изучения устойчивых гидратных структур или комплексов противоион — вода — фиксированная группа.

В работах Манка и соавт.^{34, 39} отмечается возможность определения чисел гидратации ионов по числу молекул воды, не прекращающих трансляционное движение ниже 0° . Сравнивая площади под экспериментальными кривыми спектров ПМР при температурах водных суспензий выше и ниже 0° , они делают вывод о кристаллизации в фазе ионита той

воды, которая не связана с катионами. Найдено, что $h(\text{Ba}^{2+})=6$ и $h(\text{NH}_4^+)=5$.

Количество «свободной» воды (не испытывающей влияния противоионов и фиксированных групп) можно резко увеличить, если искусственно создать в ионите крупные поры. Состояние воды в гелевой части ионита и в его порах должно существенно различаться. Однако благодаря быстрому протонному обмену при температурах $>0^\circ$ для внутренней воды в макропористых катионитах наблюдается^{41, 45} одна резонансная линия. При -2°C протонный обмен замедляется³⁷ настолько, что линия внутренней воды в КУ-23 расщепляется в дублет. Отдельная линия ПМР воды в порах наблюдается до -15° и затем исчезает из-за сильного уширения, тогда как сигнал от воды в гелевой части КУ-23 регистрировался до -70° . Обе линии с понижением температуры смещались в сторону слабого поля.

Исследование состояния воды в синтетических ионообменных смолах при отрицательных температурах дает важные практические результаты³⁷. Отсутствие кристаллизации внутренней воды позволяет надеяться, что ионообменники гелевой структуры достаточно устойчивы к воздействию низких температур (до $\sim -70^\circ$). В то же время наличие дефектов и трещин в зернах ионита (размером более 100 \AA), в которых осуществляется фазовый переход в кристаллическое состояние, приводит к разрушению, растрескиванию ионитов при охлаждении. Полученные данные по состоянию воды в ионитах при охлаждении представляют интерес для анализа изменения состояния воды при понижении температуры ниже 0° в ионообменных мембранах и живых клетках.

III. ШИРИНА ЛИНИИ ПМР ВНУТРЕННЕЙ ВОДЫ

Ширина спектральных линий ПМР внутренней воды в фазе синтетических ионитов зависит от ряда факторов и обычно значительно больше ширины линии чистой воды. Для интерпретации результатов очень важно выделить доминирующую причину уширения линии и исключить уширение линии за счет устраняемых эффектов.

Присутствие неорганических парамагнитных примесей в товарных ионитах приводит^{14, 17} к существенному уширению спектральной линии внутренней воды. При спектрографическом исследовании золы даже в тщательно отмытых ионитах обнаруживаются^{22, 48} небольшие количества железа и марганца. Парамагнитные центры, возникшие при образовании различных дефектов в структуре матрицы, при спонтанном отрыве сульфогрупп или в результате окисления фенольных групп⁴⁴, также могут быть источником уширения линии.

Уширение линии, обусловленное различием объемных магнитных восприимчивостей воды и ионита в сферических гранулах не должно¹⁴ иметь места. Создание дефектов в зернах сульфокатионита IR-120 в H^+ -форме путем резкого изменения температуры³⁶ или механического измельчения²² практически не изменяет ширину резонансной линии. Противоположный результат получен²¹ при измельчении специально приготовленного сульфокатионита до размеров менее $0,076\text{ мкм}$, причем увеличение ширины линии ПМР воды при разрушении зерен зависело от ионной формы смолы. Во всех работах, где указывается форма гранул, исследовались сферические иониты. Однако эффект объемной магнитной восприимчивости может выразиться¹⁴ во влиянии размера зерен на ширину линии и объясняется созданием внутри гранулы неоднородных локальных магнитных полей от ближайших соседей. Причем изменение размера зерен сульфокатионита (8—15% ДВБ) в 2—3 раза не изменяет^{21, 36} ширину линии ПМР внутренней воды.

Хавери и соавт.^{16, 30} и затем Френкель³⁶ различными экспериментами показали, что основной причиной уширения линии является эффект объемной магнитной восприимчивости.

Внутренняя неоднородность зерна ионита (неравномерное распределение шивок и фиксированных групп) также приведет к увеличению ширины линии ПМР внутренней воды, если протонный обмен между химически неэквивалентными положениями равновесия молекул воды достаточно медленный. В противном случае ширина линии не будет являться мерой гомогенности ионита. Именно это подчеркивал Гордон¹⁴, когда характеризовал внутреннюю фазу зерна смолы как однородную. Тот факт, что смолы очень различной физической структуры (гелевые и макропористые) дают сравнимые ширины линий^{36, 37} подтверждает наличие быстрого протонного обмена между неоднородными участками смолы. Существование единственной резонансной линии внутренней воды, малая скорость протонного обмена между гранулами смолы и сильная зависимость положения линии внутренней воды от молярности противоиона устанавливают, по мнению Гордона¹⁴, узкие пределы неоднородности между зернами в отношении числа поперечных связей, степени сульфирования и т. д. Скорость обмена можно уменьшить, если понизить температуру образца. Так, в макропористом сульфокатионите КУ-23 при -2° получено³⁷ разрешение сигналов ПМР для воды, находящейся в макропорах и в гелевой части смолы. В области отрицательных температур значительное уширение резонансной линии внутренней воды наблюдается также в смолах гелевого типа^{40, 42, 43}.

В некоторых случаях различие в ширинах линий чистой воды и воды, поглощенной ионитом, может быть результатом неполного усреднения диполь-дипольных взаимодействий при уменьшении подвижности молекул воды внутри зерна. Независимость ширины линии от степени сшитости ионита^{14, 36} (содержание ДВБ менялось от 2 до 12%) и ионной формы⁴¹ ($\Delta\nu \approx 10$ гц в Cs^+ -, K^+ -, Na^+ - и Li^+ - формах катионита КУ-2-8) показывает, что для одновалентных противоионов при температурах $>0^\circ$ данная причина уширения не является доминирующей. Перевод смолы в ионную форму многовалентных противоионов приводит к уширению линии внутренней воды даже в сильноокислотных катионитах. Например²⁷, в Дауэкс-AG-50W $\times 16$ в Be^{2+} - и Al^{3+} -формах ширина линии равна 72 и 90 гц соответственно, причем линия становится шире при увеличении степени сшитости смолы или при понижении температуры. Этот эффект наблюдался для Zn^{2+} - и La^{3+} -форм²⁷ и для Mg^{2+} -формы^{27, 33}. Зависимости $\Delta\nu$ от содержания ДВБ и температуры были объяснены^{33, 27} наличием «свободной» и гидратной воды, большим различием времен релаксации свободной и гидратной воды и невысокой скоростью обмена между молекулами свободной и гидратной воды. Сужение линии в Дауэкс-AG-50 $\times 16$ в Mg^{2+} -форме может быть²⁷ результатом образования контактной ионной пары фиксированной группы и противоиона, т. е. захвата группой- SO_3^- одного координационного места в первой гидратной оболочке противоиона.

В слабоокислотных и слабоосновных смолах ширины спектральных линий адсорбированной воды обычно составляют несколько десятков гц, т. е. значительно больше, чем в сильноокислотных и сильноосновных^{14, 22, 35, 36}, причем при переводе смол в солевую форму резонансные линии существенно сужаются. Большая величина $\Delta\nu = 130$ гц в КБ-4П2 (H^+ -форма) объясняется³³ связыванием каждой группой COOH двух молекул воды посредством прочных водородных связей. Из наклона прямой $\ln(\Delta\nu)^{-1} = f(T^{-1})$, где $\Delta\nu$ — ширина линии в гц, а T — абсолютная температура, определена³⁶ энергия активации молекулярного движения

$E_a = 4,9$ ккал/моль, величина которой сравнима с энергией разрыва одной водородной связи. Уширение линии до $\Delta\nu = 30$ гц в сульфифенольном катионите КУ-1 приписывается ⁴¹ влиянию феноксильных радикалов, регистрируемых ⁴⁴ методом ЭПР.

Изучение состояния воды в синтетических ионообменниках при отрицательных температурах ^{38, 40-42, 45} представляет особый интерес. В отличие от чистой воды, переход в область отрицательных температур сопровождается плавным увеличением ширины линии, достигающей при -70° нескольких сотен гц. Ширина линии ПМР чистого льда при -70° равна ⁴¹ 65 000 гц. Если механизм уширения линий ПМР молекул чистой воды, чистого льда и воды в фазе ионита одинаков и связан только с подвижностью молекул, то в этих системах ширина линии пропорциональна времени корреляции диполь-дипольного взаимодействия τ_c . Зная ², что для воды $\tau_c = 10^{-12}$ сек, можно оценить время корреляции для льда $\tau_c \sim 10^{-7}$ сек ионита $\tau_c \sim 10^{-9}$ сек. Таким образом, при -70° подвижность молекул воды в ионите как минимум на два порядка выше, чем во льду, так как в действительности ширина линии ПМР воды в смоле может испытывать дополнительное уширение из-за рассмотренных выше эффектов. Манк и соавт. ⁴⁵ предложили оценивать время корреляции в ионообменнике при отрицательных температурах по формуле

$$\tau_c = A \cdot \Delta\nu, \quad (2)$$

где $\Delta\nu$ — ширина линии в гц, а постоянная $A = 1,7 \cdot 10^{-10}$ гц⁻². При отрицательных температурах проявляется влияние степени сшитости катионита ⁴¹ и природы противоиона ^{45, 46}. Чем больше гидратационная способность катиона, тем шире резонансная линия при данной температуре ⁴⁵.

К сожалению, практически нет очень важных экспериментальных данных об изменении интегральной интенсивности сигналов ПМР внутренней воды при понижении температуры. Только в работах Манка и соавт. ³⁹ показано, что при переходе от положительных температур к отрицательным число подвижных молекул H_2O на каждый противоион NH_4^+ в катионите КУ-2 резко уменьшается с ~ 12 до ~ 5 , которое в интервале от 0 до -30° остается почти без изменения. Этот эффект объясняется ³⁹ кристаллизацией свободной воды в ионите.

Зависимость ширины линии ПМР от содержания внутренней воды изучалась в катионитах Дауэкс-AG-50 (H^+ -форма; 4, 8 и 16% ДВБ) ⁴³ и КУ-2 (Li^+ -форма) ⁴⁶. Сильное уширение спектральной линии в процессе удаления воды приписывают ⁴³ нескольким причинам, из которых основной является неоднородность магнитного поля в фазе ионита. Уменьшение подвижности молекул воды ⁴⁶ и структурная неоднородность самого ионита ⁴³ также могут быть причинами уширения линии внутренней воды в процессе дегидратации ионообменника. При содержании воды менее ~ 2 молекул на каждый противоион линия неизмеримо уширяется ⁴³. Напомним, что по Цунделю ³¹ при такой степени гидратации сульфокатионита фиксированная группа и противоион водорода находятся в ассоциированном состоянии. Резкое увеличение ⁴⁶ ширины линии ПМР воды в Li^+ -форме катионита при влагосодержании ~ 4 молекулы H_2O на ион Li^+ объясняется более прочной сорбцией воды при малых влажностях ионита, и также согласуется с представлениями Цунделя ³¹. По значению ширины линии в полностью набухшем катионите оценен ⁴⁶ диаметр полостей, занимаемых молекулами воды; он равен ~ 8 Å.

В работе ⁴⁵ изучалась зависимость ширины линии от температуры в катионите КУ-2 с различным содержанием воды. Уменьшение содержания воды в Li^+ -форме катионита вплоть до ~ 4 моль H_2O /г-экв ионита

мало влияет на характер кривой $\Delta\nu=f(T)$. Этот факт еще раз подтверждает, что при переходе к отрицательным температурам кристаллизуется только та доля воды в ионите, которая не входит в гидратные оболочки противоионов. Из наклона прямых $\ln(\Delta\nu)=f(T^{-1})$ оценены энергии активации молекулярного движения в КУ-2 и Ca^{2+} -форме. Величины E_a изменяются от 16 ккал/моль для набухшей смолы до 8 ккал/моль для смолы с содержанием воды ~ 1 молекула H_2O на ион Ca^{2+} .

Френкель⁴⁷ указал, что в процессе изучения кинетики ионного обмена методом ПМР обнаруживаются дополнительные механизмы уширения спектральных линий, связанные с существованием профилей концентрации в зернах и с неравномерным распределением гранул, содержащих различные противоионы.

IV. ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ T_1 И T_2

Система магнитных ядер не является изолированной, так как каждое ядро в составе молекул участвует в тепловом движении и создает в месте нахождения соседнего ядра внутреннее локальное переменное или постоянное магнитное поле. Время T_2 называется временем спин-спиновой релаксации (или временем фазовой памяти), если оно дает среднюю продолжительность жизни определенного спинового состояния, обусловленного исключительно спин-спиновым взаимодействием. Время T_2 часто называют временем поперечной релаксации, чтобы охарактеризовать среднюю продолжительность жизни спинового состояния, независимо от природы ограничивающих ее взаимодействий. Время T_1 называют временем спин-решеточной релаксации; оно представляет собой меру времени, в течение которого энергия переходит от спиновой системы к другим степеням свободы. В слабо вязких жидкостях $T_1=T_2$; в твердых телах $T_1>T_2$.

В водной суспензии катионита Дауэкс-50W \times 8 при 31° С получены⁴⁸ значения $T_1=2,9$ сек для внешней воды и $T_1=0,45$ сек — для внутренней. Уменьшение времени релаксации внутренней воды объясняется увеличением времени корреляции τ_c в результате ограничения подвижности молекул воды матрицей смолы и наличием быстрого обмена избыточного протона между молекулами воды.

Блидел и соавт.⁴⁹, используя метод ядерного спинового эха, изучали зависимость T_1 и T_2 от количества молекул воды на обменную группу (r) в фазе катионита Дауэкс-50 W (Na^+ -форма; 2, 4, 8 и 12% ДВБ). Обнаружено, что при одинаковом содержании воды в ионите времена T_1 и T_2 не зависят от степени сшитости смолы, за исключением небольшого различия при высоком влагосодержании. Такое поведение времен релаксации можно ожидать, если молекулы внутренней воды локализованы в основном около фиксированных групп и противоионов. В области $r>6$ величина T_2 почти не изменяется, а T_1 слабо возрастает. В области $r<6$ время поперечной релаксации уменьшается на три порядка, тогда как время продольной релаксации проходит через минимум вблизи $r=1,8$ и затем снова возрастает. Такой характер изменения T_1 и T_2 указывает на сильное уменьшение подвижности молекул воды в фазе сульфокатионита при уменьшении влагосодержания от 6 молекул H_2O на противоион Na^+ и ниже. Из данных работы⁴⁹ можно оценить время корреляции магнитного диполь-дипольного взаимодействия при $r=1,8$, $\tau_c=4,1\cdot 10^{-8}$ сек.

В работах^{50, 51} также импульсным методом измеряли T_1 и T_2 протонов воды в фазе сульфифенольного катионита КУ-1 и сульфокатионита КУ-2 (2, 4, 8 и 12% ДВБ) в ионной форме щелочных металлов при отрицательных температурах. Варьирование формы бифункционального катионита

КУ-1 меняет релаксационные параметры воды. Наблюдается аномально большое отношение T_1/T_2 , что может быть объяснено либо наличием в КУ-1 парамагнитных центров⁴⁴, либо существованием нескольких времен корреляции. При -25° скорость протонной релаксации воды в КУ-2 \times 8 более чем на порядок превышает скорость релаксации протонов воды в замороженном растворе LiCl. Этот факт свидетельствует о большем количестве молекул воды, окружающих пару катион — анион в замороженном растворе электролита, чем в случае пары противоион — сульфогруппа в фазе ионита. Различным содержанием воды объясняется также увеличение скорости протонной релаксации внутренней воды с увеличением числа поперечных связей сульфокатионита при -10° . Влияние типа противоиона на подвижность молекул воды в КУ-2 \times 8 сильно уменьшено или замаскировано другими взаимодействиями. Увеличение отношения T_1/T_2 с понижением температуры, возможно, вызвано приближением T_1 к минимальному значению в точке $\omega_0\tau_c=0,6158$. В этом случае время корреляции имеет меньший порядок, чем 10^{-8} сек, а энергию активации молекулярного движения следует оценивать из температурной зависимости T_2 . Среднее для всех форм катионита значение энергии активации ~ 9 ккал/моль. Подвижность молекул воды в набухшем катионите при -50° выше, чем при 25° в том же катионите, но содержащем менее двух молекул воды на обменную группу, и значительно выше, чем во льду.

Таким образом, релаксационные параметры воды, поглощенной катионитом, указывают на сходство между фазой смолы и замороженным раствором электролита. Гидратированные участки в ионите окружены почти неподвижной матрицей, а в растворе — льдом.

У. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЯДЕР ПРОТlВlОlОНОВ

Непосредственную информацию о состоянии гидратных оболочек противоионов, об интенсивности ион-ионного взаимодействия, о подвижности противоионов можно получать, изучая параметры спектров ЯМР ядер противоионов в сочетании с параметрами спектров ПМР растворителя.

1. ЯМР ^1H (спин ядра $I=1/2$). Наблюдение ПМР возможно в противоионах, содержащих медленно обменивающиеся протоны. Спектр ПМР суспензии катионита Дауэкс-AG-50 W \times 2 в водном растворе $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ($m=2,5$) содержал⁴⁴ две линии для метильных протонов, которые принадлежали противоионам в фазе ионита и катионам во внешнем растворе. Ширина линии ПМР противоионов растет с увеличением поперечной связанности ионита и плавно приближается к значению, соответствующему водному раствору $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$. Такое поведение $\Delta\nu$ указывает на уменьшение подвижности противоионов с увеличением сшитости катионита.

В работе³⁹ наблюдали изменение с температурой спектра ПМР противоионов NH_4^+ в катионите КУ-2. В области $20-0^\circ\text{C}$ спектр представляет собой триплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием протонов с ядром ^{14}N . Константа этого взаимодействия равна 48 ± 1 гц. При температурах выше 20° и ниже 0° триплетная структура сигнала переходит в синглетную.

Спектры ПМР ряда аминокислот, поглощенных сульфокатионитом Дауэкс-AG-50W \times 4, приведены в работе⁵².

2. ЯМР ^7Li ($I=3/2$). Исследование структурных изменений вблизи ионов, ядра которых имеют спин $I>1/2$, возможно благодаря наличию у этих ядер квадрупольного электрического момента Q . Ядра не обладают дипольным электрическим моментом, и поэтому энергия ядра не зависит от его ориентации в однородном электрическом поле. Однако благодаря

броуновскому движению частиц, окружающих резонирующие ядра, на ядрах возникают флуктуации градиентов электрического поля. Вследствие наличия Q неоднородное электрическое поле может индуцировать переходы между магнитными уровнями энергии, т. е. создать дополнительный эффективный механизм магнитной релаксации. Результаты первых сообщений, полученные методами ЯМР высокого разрешения⁵³, широких линий⁵⁴ и спинового эха⁵⁵, показали перспективность применения магнитного резонанса ^7Li в исследованиях катионообменных смол.

В работе Манка и соавт.⁴⁶ изучалась зависимость химического сдвига и ширины линии ЯМР ^7Li от степени гидратации сульфокатионита КУ-2. Химический сдвиг линии ядер противоионов относительно сигнала ЯМР ^7Li в водном растворе LiCl находится в пределах экспериментальной точности измерения этой величины при изменении содержания воды от 12 (полностью набухший ионит) до ~ 2 молекул H_2O на каждый противоион, т. е. электронная плотность на ядре лития осталась без изменения. Резкий сдвиг сигнала в сторону сильного поля на ~ 16 м. д. после полной дегидратации смолы справедливо объясняется авторами образованием химической связи между противоионом и фиксированной группой, в результате чего увеличилась электронная плотность вокруг ядра лития.

Разрушение структуры гидратной оболочки противоиона и усиление электростатического ион-ионного взаимодействия в процессе дегидратации ионита должны выражаться в уширении линии ЯМР ^7Li . Уменьшение степени гидратации смолы от полностью набухшей до ~ 4 молекул H_2O на каждый противоион сопровождается⁴⁶ медленным увеличением ширины линий ПМР внутренней воды и ЯМР противоионов лития. При дальнейшей дегидратации смолы происходит резкое уширение линий ЯМР ^7Li и ^1H . Можно предположить, что когда гидратная оболочка противоиона сильно деформируется после удаления хотя бы одной молекулы воды из первой координационной сферы, сульфогруппа стремится занять ее место. При этом усиливается ион-ионное взаимодействие.

В работах Быстрова и Николаева^{56, 57} показано, что скорость продольной релаксации ядер противоионов лития в фазе сульфокатионита КУ-2 (или КРС) возрастает с увеличением молярности, (т. е. с увеличением числа поперечных связей в ионите). Из температурной зависимости T_1 ядер противоионов лития вычислены⁵⁴ энергии активации процессов релаксации E_a . Эти величины последовательно убывают с увеличением сшитости смол и равны:

ДВБ, %	p-p	LiCl	2	4	8	12
E_a , кал/моль		4,1	4,2	3,6	3,2	2,3

Согласно⁵⁸, энергия активации переориентации молекул воды в гидратной оболочке иона Li^+ равна 4,3 ккал/моль. Можно заключить, что модуляция магнитного и квадрупольного взаимодействий в слабосшитых сульфокатионитах осуществляется переориентацией или перескоками молекул воды первой гидратной оболочки.

Скорость релаксации ^7Li в растворе электролита может быть выражена суммой слагаемых

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{эксп.}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{м.д.д.}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)'_{\text{эл. кв.}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)''_{\text{эл. кв.}} \quad (3)$$

Здесь первый член характеризует магнитный диполь-дипольный механизм релаксации, которым для ядра Li^7 пренебрегать нельзя⁵⁹. Этот член пропорционален времени жизни молекулы воды в первой гидратной оболочке иона τ_h^+ . Член $(1/T_1)'_{\text{эл. кв.}}$ будет определяться градиентом элек-

трического поля, возникшим в результате броуновского движения молекул воды в гидратной оболочке иона, и характеризоваться либо временем реориентации молекулы воды вблизи иона τ_r^+ , либо τ_h^+ . Третий член уравнения (3) отражает величину прямого ион-ионного взаимодействия и пропорционален времени корреляции τ_{ci} , которое характеризует трансляционную диффузию ионов относительно друг друга. В фазе сульфокатионита соотношение между членами в уравнении может быть иным, чем в растворе.

Эксперимент с легкой и тяжелой водой показал⁵⁷, что при 25° С соотношение вкладов магнитного диполь-дипольного и электрического квадрупольного механизмов релаксации в общую скорость релаксации осталось почти таким же, как в растворе электролита⁵⁹. Таким образом, с увеличением сшитости ионита растут времена τ_R^+ и τ_r^+ (они характеризуют связанные друг с другом движения), а структура гидратной оболочки противоиона лития (во всяком случае, в катионитах с 8% ДВБ и менее) деформировалась незначительно по сравнению с гидратной оболочкой этого иона в чистой воде. Изменением τ_r^+ и τ_h^+ при изотопном замещении можно пренебречь⁶⁰, а уменьшение степени набухания катионита⁶¹ и накопление остатков H_2O в гидратных оболочках противоионов⁶² при переходе от H_2O к D_2O только увеличивают скорость релаксации противоионов лития в D_2O .

Известно^{12, 14}, что с изменением структуры ионита в большей степени изменяются коэффициенты диффузии противоионов, чем молекул воды. Поэтому следует ожидать увеличения времени τ_{ci} с ростом числа сшивок. Для объяснения уменьшения величины E_a при переходе от слабо сшитых к более сшитым ионитам надо предположить, что время корреляции τ_{ci} слабее зависит от температуры, чем τ_r^+ или τ_h^+ . Таким образом, энергия активации характеризует в каждом конкретном случае различного рода движения: в катионите КУ-2×2 — броуновское движение молекул воды вблизи противоиона; в КУ-2×12 — колебание гидратированного противоиона около положения равновесия, в котором на ядре противоиона существует максимальный градиент электрического поля.

В области 0° температурные зависимости T_1 претерпевают^{56, 57} одновременно скачкообразное изменение и излом. Это связано с вытеснением части внутриионитовой воды при кристаллизации внешней воды. О чувствительности времени продольной релаксации к структурным различиям ионита еще раз свидетельствует тот экспериментальный факт, что скорость релаксации 7Li в сульфокатионите типа КРС (4% ДВБ) больше, чем в сульфокатионите КУ-2 (4% ДВБ). Это, по-видимому, отражает более эффективную сшитость в КРС (использовался очищенный ДВБ), чем в КУ-2 (использовался промышленный ДВБ).

ЯМР ^{13}C ($I=1/2$). Малая распространенность изотопа углерода ^{13}C (~1,1%) и невысокая относительная интенсивность резонансных сигналов (в одинаковых полях в ~60 раз меньше, чем у протонов) является основной причиной немногочисленности работ по ЯМР ^{13}C . Имеется единственная пока работа Штернлихта и соавт.⁵², в которой методом ЯМР исследуется вещество (аминокислота), сорбированное на ионите (Дауэкс-AG-50 W с содержанием ДВБ, равным 4 и 8 масс. %). Общим для большинства аминокислот является то, что ширины спектральных линий ^{13}C в протонированных образцах были всего в 3—4 раза больше, чем в дейтерированных аналогах, вместо ожидаемого (10—15 раз). Кроме того, для всех измерений $T_1 \gg T_2$ и T_2 зависит от степени сшитости ионита значительно сильнее, чем T_1 . Эти результаты объясняются наличием анизотропных вращений, которые сохраняются после абсорбции молекул аминокислот на катионитах, что приводит к ненулевому усред-

ненному по времени взаимодействию. Предполагается, что в аминокислотах могут происходить внутренние вращения около одной или более межмолекулярных осей, например, вокруг связи $—D_3H^+ \dots O_3S—R$. Это быстрое вращение определяет скорость спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Медленные колебательного типа движения матрицы смолы обуславливают скорость спин-спиновой релаксации T_2^{-1} . Для внутренних вращений при комнатной температуре времена корреляции $\sim 10^{-9}$ сек, тогда как колебательное движение решетки ионита описывается более длинными временами корреляции.

ЯМР ^{19}F ($I=1/2$). Химический сдвиг ^{19}F в фазе анионита АВ-17 и катионита КУ-2 в зависимости от концентрации в водных растворах, которыми обрабатывались иониты, измерен в работе ⁶³.

Количество адсорбированного электролита в смолах сильно зависит от концентрации внешнего раствора c_{HF} . В катионите или в анионите возможны такие же формы существования фтора, как и в водном растворе плавиковой кислоты, т. е. катионы или противоионы F^- и HF_2^- , а также молекулы HF и ассоциаты $(HF)_n$. Однако во всех системах наблюдались одиночные резонансные линии ^{19}F , что указывает на быстрый обмен атома фтора между всевозможными состояниями. При этом 1) кривая $\delta=f(c_{HF})$ для КУ-2 имеет положительный, а для АВ-17 отрицательный сдвиг относительно раствора HF в H_2O . 2) В области $c_{HF} < 5$ М линия ЯМР ^{19}F в анионите резко смещается в сторону сильных полей. Кроме того, 3) до концентрации $c_{HF} = 18$ М экспериментальная кривая $\delta=f(c_{HF})$ в анионите смещена в слабые поля относительно расчетной кривой. Авторы объясняют первый результат структурными различиями анионита и катионита, второй результат — существованием нескольких форм фтора в анионите и третий результат — эффектами сольватации фиксированных групп молекулами HF . По-видимому, все результаты объясняются различием заселенности форм существования фтора в анионите и катионите.

Химический сдвиг противоионов фтора в анионите Дауэкс-1 смещается ³³ в слабые поля с увеличением числа поперечных связей: $-0,49$ (1% ДВБ), $-0,83$ (2%), $-2,24$ (8%) м. д. Отрицательный сдвиг ЯМР ^{19}F в анионитах относительно раствора KF объясняется дезкранированием ядра иона F^- в результате электростатической связи противоиона с фиксированной группой.

Френкель ⁴⁷ сообщил об изучении кинетики обмена противоионов F^- и Cl^- в анионите методом ЯМР ^{19}F , но без количественной интерпретации.

ЯМР ^{23}Na ($I=3/2$). Для растворов электролитов известно, что доминирующим механизмом обмена энергией системы спинов с решеткой является взаимодействие квадрупольного электрического момента с градиентом электрического поля в месте нахождения ядра, создаваемого соседними частицами. Первым членом в уравнении (3) пренебрегают (T_1 м. д. $\delta > 20$ сек). Механизм квадрупольной релаксации ядер ^{23}Na в растворах в данном случае определяется либо столкновениями гидратных комплексов в процессе броуновского движения ⁶⁴, либо трансляционными движениями молекул воды из первой гидратной оболочки иона и обратно ^{64, 65}, либо переориентацией молекул воды в первой гидратной оболочке иона ⁵⁸. При определенных условиях один из этих видов теплового движения может стать преобладающим.

На сильное уширение резонансной линии ядер противоионов натрия в Дауэкс-АГ-50×8 по сравнению с растворами электролитов впервые указано в работе ⁶⁶; оно объяснено сильной связью иона Na^+ с фиксированной группой. Процесс дегидратации катионита КУ-2 также сопровож-

дается⁵⁴ расширением резонансной линии ядер противоионов натрия. Уширение линии начинается при содержании воды ниже ~ 40 масс.%. По-видимому, сначала удаляются молекулы свободной воды, а потом молекулы из гидратной оболочки противоиона. Согласно⁵⁴, процесс дегидратации катионита значительно раньше проявляется в ЯМР ^{23}Na , чем в ЯМР ^7Li . Возможно, здесь отражается представление⁶⁷ о шестимолекулярной гидратной оболочке у иона Na^+ и четырехмолекулярной — у Li^+ . В этом случае можно было бы утверждать, что индивидуальные гидратационные свойства ионов Na^+ и Li^+ сохраняются и в фазе катионита. Именно к такому выводу пришли Быстров и Николаев⁵⁶, которые измеряли время продольной релаксации T_1 ядер противоионов натрия и лития в набухших сульфокатионитах КРС с содержанием ДВБ, равным 2 и 4 масс.%. Оказалось, что при 28° отношение скорости релаксации ^{23}Na к ^7Li в водном растворе электролита и в фазах катионитов КРС-2 и КРС-4 равно соответственно 277, 265, 254, т. е. практически остается постоянным. Если вывод⁵⁷ о структуре гидратной оболочки противоиона лития правильный, то гидратная оболочка противоиона натрия также не должна быть искажена, например, внедрением в нее сульфогруппы.

Предположение, что из четырех координационных участков вокруг противоиона Na^+ в Дауэкс-50 W один занимает сульфогруппа, выдвинули Грикмор и Рейли³³ на основании того, что число гидратации $h(\text{Na}^+) < 4$ (см. таблицу), и наблюдается уширение линии ЯМР ^{23}Na с увеличением сшитости катионита. Был сделан вывод об усилении электростатического взаимодействия противоиона с фиксированной группой и об увеличении времени корреляции квадрупольного взаимодействия с ростом числа шшивок.

Однако согласно данным работы⁴⁹, в которой исследовался катионит Дауэкс-50 W с содержанием ДВБ равным 2, 4, 8 и 12% в Na^+ -форме, времена релаксации T_1 и T_2 для ^{23}Na при одинаковом количестве молекул воды на каждый противоион Na^+ сильно зависят от степени поперечной связанности. При этом T_1 и T_2 протонов воды практически не зависят от числа шшивок. По-видимому, при рассмотрении механизма релаксации ^{23}Na большое значение имеет плотность и распределение заряда в единице объема. В процессе дегидратации ионита T_1 и T_2 ядер противоионов Na^+ уменьшаются тем раньше и тем сильнее, чем слабее сшита смола. При содержании воды меньше шести молекул H_2O на каждый противоион ($r < 6$) времена релаксации в этих смолах становятся сравнимы, а при $r = 3$ уже практически равны. Это можно объяснить разрушением гидратной оболочки в результате ион-ионного взаимодействия при $r < 6$ и образованием контантной ионной пары при $r = 3$. Определить отдельно характер изменения времени корреляции и константы квадрупольной связи при удалении воды из катионита пока невозможно.

ЯМР ^{133}Cs ($I = 7/2$). Об исследовании ЯМР ^{133}Cs в катионитах имеется лишь два предварительных сообщения. Измерена²⁸ ширина спектральной линии ядер противоионов Cs^+ в сульфокатионите Дауэкс-AG-50 W $\times 12$, которая оказалась равной $\Delta\nu \approx 500$ гц. Для сравнения приведем значение ширины линии ЯМР ^7Li в сульфокатионите КУ-2 (8—10% ДВБ)⁴⁶ $\Delta\nu \approx 165$ гц. Времена продольной релаксации T_1 ядер противоионов Li^+ и Cs^+ в бифункциональном катионите КУ-1 приблизительно равны⁵⁵: $T_1(^7\text{Li}) \geq 10^{-1}$ сек и $T_1(^{133}\text{Cs}) \approx 2 \cdot 10^{-2}$ сек. Грубое сравнение $\Delta\nu$ и T_1 показывает, что при переходе от растворов электролитов к катионитам скорость релаксации ^{133}Cs увеличивается на большую величину, чем скорость релаксации ^7Li . Это указывает на большую вероятность образования контактных ионных пар типа $\text{R}-\text{SO}_3^--\text{Cs}^+$.

В заключение раздела о магнитном резонансе ядер противоионов за-

метим, что имеющиеся экспериментальные работы носят во многом пока несистематический характер, чем в значительной степени затруднено сопоставление результатов. Поэтому выводы, сделанные в процессе обсуждения в этом разделе, следует считать предварительными. Совсем не рассматривался магнитный резонанс таких ядер, как ^{14}N , ^{27}Al , ^{31}P (имеются работы по изучению экстракции фосфорорганическими соединениями, например, ^{68}Ga , ^{35}Cl , ^{79}Br или ^{81}Br , ^{85}Rb или ^{87}Rb , ^{127}I и др.

VI. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ ИОНИТ — РАСТВОРИТЕЛЬ

Если ионит достаточное время находится в соприкосновении с раствором, то наступает равновесие, характеризующееся неизменным соотношением концентрации растворенного вещества в фазе ионита и раствора.

1. Определение константы диссоциации

Были проведены ^{69, 70} исследования ПМР водных растворов ряда кислот (HCl , HClO_4 , HNO_3 , *n*-толуол) в широком диапазоне концентраций, в которых химический сдвиг использовался для получения константы кислотной диссоциации. Наблюдаемый химический сдвиг относительно чистой воды определяется ¹ долей протонов, находящихся в ионах гидроксония (P),

$$\delta_{\text{набл}} = P \cdot \delta_{\text{H}_3\text{O}^+}, \\ P = 3\chi / (2 - \chi),$$

где χ — стехиометрическая молярная доля кислоты. Авторы ⁴³ исследовали смолы Дауэкс-50 (4, 8 и 12% ДВБ) при разной степени гидратации. Они предположили, что $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ остается приблизительно постоянной величиной, и по наклонам зависимостей $\delta_{\text{набл.}}$ от P сравнивали относительные кислотные силы ионитов с разной степенью сшитости и водных растворов кислот. По их данным, например, Дауэкс-50 с 4% ДВБ является более сильной кислотой, чем HCl или *n*-толуолсульфоновая кислота, и подобен по силе HClO_4 . Авторы указывают, что увеличение кислотной силы с уменьшением поперечной связанности смол может быть кажущимся, и является результатом разной степени образования ионных пар в ионитах, обусловленной различием электрических постоянных. Описанный метод имеет недостаток — неточности при определении положения линии и величины P .

В работе ⁷¹ использован прием, свободный от этого недостатка. Исследовали полностью набухший в воде ионит, переведенный в смешанную форму (водород + ион металла). Ионит выдерживали в растворе, приготовленном с заданной концентрацией необходимых компонентов, и затем отделяли от раствора. По анализу состава электролита делали вывод о концентрации компонентов в смоле. Авторы ⁷¹ получили константу диссоциации $K = 0,7$. Естественно, что степень диссоциации — SO_3H -групп зависит от природы второго противоиона. Был сделан вывод, что *n*-толуолсульфокислота и ионообменная смола имеют приблизительно одинаковую степень диссоциации, и ионообменник попадает в категорию сильных кислот.

2. Адсорбция растворенных веществ

Процесс распределения растворенного вещества между жидкостью в порах и внешним раствором часто именуется адсорбцией растворенного вещества ¹².

Адсорбция неэлектролитов. Концентрация растворенного вещества в ионите обычно не равна его концентрации в растворе, с которым ионит находится в равновесии, и характеризуется коэффициентом распределения. Важными факторами, которые необходимо учитывать при изучении процессов адсорбции неэлектролитов, являются: ситовый эффект, эффекты высаливания, различного рода силы взаимодействия, процессы комплексообразования. На адсорбцию влияют также свойства ионитов, как степень поперечной связанности, структура матрицы и природа иона, которым насыщен ионит. Адсорбция зависит от свойств растворенного вещества — от строения и величины молекул этого вещества, склонности к комплексообразованию. Кроме того, на адсорбцию влияют концентрация раствора и температура.

Гордон¹⁴ получил спектры ПМР суспензий анионитов или катионитов в 5%-ном растворе *трет*-бутанола или 80%-ном растворе диоксана в воде. В первом случае для водородной формы смолы спектр состоял из четырех линий: две линии для гидроксильных протонов, в фазе ионита и фазе раствора, а также две аналогичные линии для метильных протонов спирта. Положительный сдвиг метильных протонов внутренней жидкости относительно внешней объясняется в основном большой диамагнитной анизотропией ароматических участков матрицы, обусловленной циркуляцией подвижных π -электронов под влиянием внешнего магнитного поля. Эффектами сольватации фиксированных групп и противоионов пренебрегается. Во втором случае резонансная линия протонов диоксана в фазе смолы совпадает с линией внешнего диоксана. На основании полученных результатов Гордон делает вывод о возможности измерения коэффициентов распределения между фазами смолы и раствора компонентов бинарного раствора.

Хавери с соавт.⁷² изучали спектры ПМР суспензий Дауэкс-50W \times 8 (H^+ -форма) в водных растворах ацетона, диоксана, этанола, изопропанола, метанола, *трет*-бутанола и диметилсульфоксида. Линии внутренней воды для всех бинарных смесей сдвинуты в сторону низкого поля относительно линии внутренней воды, когда ионит набухал в чистой воде; химический сдвиг протонов внутренней воды увеличивается с увеличением мольной доли воды в системе. В некоторых случаях при относительно большой мольной доле воды наблюдается селективное поглощение органического растворителя ионитом. Увеличение химического сдвига внешней воды с увеличением мольной доли органического компонента в бинарной смеси связывается с возрастающей долей разорванных водородных связей между молекулами воды. Противоположный эффект для внутренней воды объясняется поляризующим действием катионов. При этом фаза ионита на физической структуре представляет собой гидратированные противоионы, окруженные молекулами органического растворителя. Кроме предпочтительной гидратации, рассматривается возможность более благоприятного взаимодействия органических молекул с матрицей ионита.

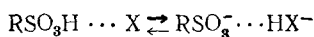
Селективное поглощение растворителя слабоосновной (Амберлит IR-45) и сильноосновной (Амберлит IRA-400) анионообменными смолами в контакте с водными растворами диметилсульфоксида и ацетонитрила исследовалось Френкелем⁷³. В работе⁷² анализировали состав смеси, контактирующей с ионитом, тогда как в работе⁷³ после установления равновесия в системе внешний растворитель удаляли центрифугированием, и определяли интегрированием площади под линиями спектра внутренней жидкости. Если x_w и x_i — мольные доли воды и органического компонента в бинарном растворителе, а x_w и x_i — аналогичные величины в ионите, то коэффициент селективности определяется

как $K = \bar{x}_i \bar{x}_w / \bar{x}_i x_w$. Он был равен: для фтористой формы смолы 3,12; хлорной — 1,6; бромистой — 1,4; иодистой — 1,01 и для свободного основания — 0,7. Величина $K > 1$ соответствует предпочтительной адсорбции воды. Сделан вывод, что преобладающие эффекты обусловлены предпочтительной сольватацией и структурой примесного растворителя, но не сольватацией фиксированных групп и не стерическими факторами.

В работе Григорьевой⁴¹ снята температурная зависимость химического сдвига протонов воды и ацетона, находящихся в фазе катионита КУ-2×8 в Rb-форме. Отмечен один интересный экспериментальный факт: присутствие во внешней фазе органического растворителя приводит только к понижению температуры кристаллизации внешней воды при 20°С, как это имеет место в смешанных растворах⁷⁴, в фазе ионита явления кристаллизации воды не наблюдается даже при —100°С.

Ионит в органическом растворе. Для понимания процессов селективного поглощения одного из компонентов бинарного раствора важно знать механизмы взаимодействия ионообменных смол с органическими растворителями различной природы.

Данные по ПМР-спектрам от суспензий катионита Дауэкс-AG-50W×8 в диоксане и ацетонитриле и дополнительные данные по ИК-спектрам позволили Гордону⁴⁴ сделать вывод, что в сульфокатионите в водородной форме равновесие



смещено вправо, если X — диоксан, и влево, если X — ацетонитрил.

В работах^{27, 75} показано, что положение линий гидроксильных и метильных протонов метанола в фазе ионообменника не зависит от размера зерен (от 0,297—0,149 до 0,074—0,037 мм), степени сшитости ионита (от 1 до 8% ДВБ) и его ионной формы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Al^{3+} в катионитах, F^- , Cl^- , B^- и I^- в анионитах). Результаты объясняются образованием контактных ионных пар в фазе ионита. Наибольший химический сдвиг между метильными и гидроксильными протонами, когда катионит находился в H^+ -форме, вызван⁷⁵ смещением линии гидроксильных протонов в сторону низкого поля, обусловленным протонным обменом между противоионами и группами ОН метанола.

Адсорбция сильных электролитов. Если ионит привести в контакт с раствором электролита, содержащего ионы той же природы, что и противоионы, возможен процесс одновременного поглощения из раствора ионов обоих знаков. Количество адсорбированного вещества зависит от природы растворенных веществ, степени сшитости ионита, природы и степени ионизации функциональных групп смолы, концентрации электролита и ряда других факторов.

Диниус и Чоппин⁷⁶ изучали распределение кислоты (HCl или HClO_4) между фазой водного раствора соответствующей кислоты и фазой сульфокатионита Дауэкс-50 (4% ДВБ). Установлено, что количество поглощенной HCl меньше, чем HClO_4 . Различие в распределении соляной и хлорной кислот соотносится авторами с различным воздействием HCl и HClO_4 на структуру воды. С помощью ЯМР⁶⁹- и ИК⁷⁷-спектров установлено, что растворение HClO_4 в воде приводит к более сильному разрушению структуры воды, чем растворение HCl . В своей ранней работе⁴³ Диниус и Чоппин указывали, что структура воды в фазе ионита более разрушена, чем в чистой воде. Поэтому они предполагают, что ионы кислоты HClO_4 сорбируются смолой, легче, чем ионы кислоты HCl .

Райхенберг и Лоуренсон²¹ нашли, что химический сдвиг сигнала ионов гидроксония от положения линии чистой воды равен 11,5 м.д., а экспериментальная зависимость $\delta = f(P)$ отклоняется от линейной с увеличением P . Диниус и Чоппин⁷⁶ также показали, что поведение химического сдвига для внутренней жидкости очень похоже на наблюдаемое в случае растворов кислот. Для умеренных концентраций кислот наклон кривых $\delta = f(P)$ уменьшается в ряду $(\text{HCl} + \text{HR}) > > (\text{HClO}_4 + \text{HR}) > \text{HR}$, что связывается с уменьшением в этом ряду структурообразующего эффекта. Отклонение от линейности указанных кривых начинается значительно раньше для HCl и ненамного раньше, но более резко для HClO_4 , чем в соответствующих растворах кислот. Результаты объясняются более ранней ассоциацией ионов кислоты HCl , чем HClO_4 , причем в последнем случае возможно, что раньше начинается ассоциация RSO_3H в соответствии с качественно установленной⁴³ кислотной силой $\text{HClO}_4 > \text{HSO}_3\text{R} > \text{HCl}$.

Ионообменное равновесие. Спектр ЯМР воды в системе сульфокатионит Дауэкс-AG-50W — H_2O , когда смола находится в смешанной $(\text{H}^+ + \text{NH}_4^+)$ -форме, представляет собой¹⁴ две линии (для внешней и внутренней жидкости). Это указывает на быстрый протонный обмен между двумя гидратными оболочками ионов H^+ и NH_4^+ . Хавери и соавт.^{78, 30} исследовали методом ЯМР катиообменник Дауэкс-50W (4, 8 и 12% ДВВ), находящийся в равновесии с водным раствором $\text{HCl} + \text{NaCl}$ (полная молярная концентрация катионов равнялась 0,02; менялось соотношение катионов в растворе). Известно^{1, 79}, что протонный химический сдвиг бинарных смесей электролитов является аддитивной величиной и зависит от природы и концентрации каждого иона в отдельности. Оказалось, что положение линии внутренней воды в катионите в смешанной $(\text{H}^+ + \text{Na}^+)$ -форме аналогичным образом зависит от соотношения концентраций противоионов. Экспериментальные результаты и величины, теоретически рассчитанные на основании принципа аддитивности протонных химических сдвигов, оказались очень близкими. Причем поскольку при переходе от одной формы ионита к другой меняется влагосодержание смолы, то предложено рассчитывать ожидаемый химический сдвиг с учетом этого эффекта по формуле³⁰

$$\delta = \frac{\delta_{\text{H}} \bar{x}_{\text{H}} \omega_{\text{H}} + \delta_{\text{Na}} \bar{x}_{\text{Na}} \omega_{\text{Na}}}{\bar{x}_{\text{H}} \omega_{\text{H}} + \bar{x}_{\text{Na}} \omega_{\text{Na}}},$$

где δ_{H} и δ_{Na} — сдвиги для внутренней воды в фазе катионитов в H^+ - и Na^+ -формах; \bar{x}_{H} и \bar{x}_{Na} — эквивалентные доли H^+ и Na^+ в смоле; ω_{H} и ω_{Na} — содержание воды в смолах соответствующих форм. Таким образом, каждый противоион влияет на химический сдвиг ближайших протонов, независимо от других противоионов. Этот очень важный вывод позволил Хавери и соавт.^{78, 30} рассматривать смолу как концентрированный раствор электролита. Кроме того, они предлагают использовать метод ПМР для определения эквивалентной доли определенного противоиона, если химические сдвиги воды для каждой из ионных форм смолы различаются не менее, чем на 20 гц.

ВИ. ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. Обмен протонами между фазой смолы и фазой раствора

Спектр суспензии зерен ионита в воде состоит, как уже упоминалось, из двух линий. Для простоты будем считать, что все протоны воды в фазе ионита находятся в одном состоянии А и имеют резонансную частоту

ту ω_A , время жизни в этом состоянии τ_A , населенность состояния P_A . Протоны воды, заполняющей пространство между зернами, находятся в состоянии В и имеют свои значения ω_B , τ_B и P_B , причем $P_A + P_B = 1$. Если времена жизни τ_A и τ_B велики по сравнению с величиной $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$, то спектр состоит из двух отдельных сигналов, расположенных в окрестностях частот ω_A и ω_B (медленный обмен). В другом предельном случае (быстрый обмен) τ_A и τ_B меньше $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$; спектр при этом состоит из одной линии с центром при $\omega_{cp} = P_A \omega_A + P_B \omega_B$. Промежуточные случаи, часто имеющие место на практике, подробно рассмотрены в книге¹. По расстоянию между сигналами Гордон¹⁴ установил нижние пределы (0,004—0,1 сек) для среднего времени жизни воды в любой фазе. Аналогичную оценку для макропористого катионита Амберлит-200 провел Френкель³⁶. Скорость обмена растворителя между внешней и внутренней водой меньше 100 сек^{-1} для водородной и 20 сек^{-1} для натриевой формы смолы. Так как не было получено отдельных линий для воды в порах и гелевой части смолы, то скорость протонного обмена между этими участками ионита должна быть больше $2 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (при 25°C). Столь большие скорости обмена в макропористых катионитах объясняются большой площадью поверхности.

Диниус и соавт.⁴³ использовали тяжелую воду для определения времени жизни протонов в определенной фазе. Зерна смолы, набухшие в H_2O , помещали в D_2O (проводили и обратный эксперимент). По изменению формы спектра со временем, т. е. по возрастанию сигнала от протонов воды, продиффундировавших из ионообменного зерна, и по уменьшению сигнала внутренней воды определялась скорость диффузии. Для смолы Дауэкс-50×4 (размер зерен $\sim 0,15 \text{ мм}$) продолжительность обмена составляла 13 сек, что соответствовало коэффициенту диффузии $8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Используя аналогичную методику, Грикмор и Рейли⁴⁸ также нашли, что практически полный обмен осуществляется за 10 сек. Затем с помощью метода двойного резонанса авторы нашли константу скорости свободного обмена протонов воды между внутренней и внешней фазами для суспензии Дауэкс-50W×8, равную $k = 7,3 \cdot 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Однако они подчеркивают, что найденная константа характеризует только изученный тип ионообменника, так как она зависит от степени сшитости, размера зерен, природы противоиона и т. д.

В обеих работах^{43, 48} указывается на возможность того, что найденные скорости протонного обмена характеризуют обмен молекулами воды между внешней и внутренней фазами, так как скорость обмена протонами близка к скорости обмена ^{18}O , а коэффициенты самодиффузии воды, измеренные методом меченых атомов (^{18}O) и методом протонного магнитного резонанса, одинаковы.

2. Кинетика ионного обмена

Поскольку химический сдвиг протонов воды в фазе ионита существенно зависит от ионной формы ионита, естественным представляется использование метода ПМР для регистрации процесса перехода ионита из одной формы в другую, т. е. для исследования кинетики ионного обмена. На это обстоятельство обращено внимание еще в работе Гордона¹⁴.

Френкель⁴⁷ провел обстоятельное исследование кинетики обмена между смесью зерен ионитов, находящихся в двух различных ионных формах (обмен H^+ на Na^+ , NH_4^+). В некоторых опытах пространство между зернами было заполнено циклогексаном, что облегчало расшифровку спектров ПМР, поскольку исключался сигнал от внешней воды.

Анализ полученных спектров ПМР и кинетических кривых позволил сделать ряд существенных выводов: зависимость скорости обмена от квадрата радиуса зерна подтвердила внутридиффузионный механизм обмена. Отмечена корреляция между данными, полученными радиоизотопным методом и методом ЯМР на ионитах различных марок и различной степени сшитости. Для успешного использования метода ЯМР необходимо, чтобы хорошо разрешались линии внутренней и внешней воды, или линии, соответствующие различным формам ионитам. В частности, отсутствие достаточного разрешения спектров ПМР в анионитах в F^- - и Cl^- -формах не позволила Френкелю проследить за кинетикой обмена между ионитами в этих двух формах. Использование метода ЯМР для исследования кинетики ионного обмена не доведено до совершенства, не решен основной методический вопрос об идентичности наблюдаемых химических сдвигов протонов, о степени обмена ионитов в динамических условиях. В то же время открывается ряд новых принципиальных возможностей, например, возможность изучения диффузионных процессов в отсутствие донанновского электролита в фазе ионита или обмена между зернами в смеси ионитов.

В период 1974—1976 гг. опубликован ряд работ, посвященных дальнейшему исследованию системы ионит—растворитель методом ЯМР^{80–90}. В работах Куриленко, Гребенюка и Манка^{80, 82} проведено обобщенное обсуждение на основе ранее выполненных ими исследований. Характер связи и подвижность обменных ионов H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Al^{3+} и F^- в ионитах с различным содержанием воды изучен методом ЯМР Зубенко и Манком⁸³. Авторы пришли к выводу о совместном движении обменных ионов и гидратирующей их воды при температуре ниже и выше 0° . Согласно полученным данным, совместное движение уменьшается при $t < -20$ — $-30^\circ C$. В⁸³ рассчитана энергия активации движения обменных ионов и сделана попытка определить характер связи противоионов с фиксированными ионогенными группами и окружающей водой. Авторами отмечена высокая подвижность ионов H^+ в обезвоженном КУ-2.

Несомненный интерес представляют исследования воды в фазе ионита КУ-2 \times 8, проведенные Квливидзе и соавт.^{84–86}. Почти все рассмотренные выше работы проводились на максимально насыщенных водой образцах. В работах^{84, 85} измерены продольное (T_1) и поперечное (T_2) времена релаксации воды в фазе ионита в начальной области заполнения ионита водой. Образцы тщательно^{85, 86} отмывались от парамагнитных примесей, так как времена релаксации протонов воды в фазе ионита существенно зависят от их содержания (при $1,3 \cdot 10^{-2}$ масс. % иона Mn^{2+} в образце уменьшение времен релаксации достигает двух порядков⁸⁶).

Букин и Квливидзе⁸⁴ показали, что в образце катионита КУ-2 \times 8 с содержанием воды 23% отсутствует кристаллизация воды вплоть до 240 К; при 220 К сигнал протонов воды много уже сигналов матрицы, при ~ 200 К в спектрах воды присутствуют широкая и узкая компоненты; только ниже 160 К спектры ЯМР представляют собой широкие дублеты, что свидетельствует о жесткой фиксации молекул воды и слабом межмолекулярном взаимодействии. Экспериментальные результаты по зависимости времен релаксации T_1 и T_2 от содержания воды представлены в рамках теории релаксации в двухфазной системе⁸⁵. Поперечная релаксация в обеих фазах обусловлена одинаковыми процессами. Определено среднее время корреляции вращения молекул H_2O ($\tau_c \sim 10^{-8}$ сек) и время трансляционной диффузии ($\tau_d \sim 10^{-7}$ сек). Эти данные хорошо согласуются с результатами работы⁹¹, где при оценке коэффициента са-

модиффузии воды методом измерения динамики адсорбции в ионите КУ-2 в Cu^{2+} -форме получено $\tau_d = 0,8 \cdot 10^{-7}$ сек. В сравниваемом диапазоне содержаний воды ширина линии ЯМР в ионите определяется в основном движением протонов сорбированной воды⁸⁵.

Время магнитной релаксации протонов воды в фазе карбоновой смолы (сшитой полиметакриловой кислоте и ее натриевой и цезиевой солях) изучены в работе⁸¹.

За последнее время возник повышенный интерес к изучению методом ЯМР систем ионит — неводный растворитель. В работе⁸⁹ получены предварительные данные по изучению методом ЯМР процесса сорбции аммиака катионитов КУ-2×8 при пониженных температурах. Манком с соавт.⁸⁷ изучены спектры ЯМР протонов метилового спирта в фазе сульфокатионита КУ-2 со степенью сшивки от 4 до 20% ДВБ. Установлено, что при взаимодействии молекул адсорбированного спирта с катионитом образуются ионы CH_3OH_2^+ , и их относительная доля возрастает с увеличением степени сшивки.

Гидратация сульфокатионита КУ-2, находящегося в равновесии с растворами серной кислоты, изучена в работах^{88, 90}.

Проведенный анализ результатов исследований системы ионит — растворитель методом ЯМР открывает большие возможности в получении ценной и часто уникальной информации, хотя многие результаты исследований носят несколько частный характер. Очевидно, требуются дальнейшие более систематические исследования ионитов методом ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Полл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
2. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., 1968.
3. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., 1963.
4. А. Лёше, Ядерная индукция, ИЛ, М., 1963.
5. И. В. Александров, Теория ядерного магнитного резонанса, «Наука», М., 1964.
6. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», М., 1966.
7. В. А. Шербаков, Ж. структ. химии, 2, 484, 1961.
8. В. И. Чижик, сб. Ядерный магнитный резонанс, II, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 5.
9. I. F. Hinton, E. S. Amis, Chem. Rev., 67, 367 (1967).
10. Ю. С. Чернышев, сб. Ядерный магнитный резонанс, II, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 188.
11. Э. И. Федин, Успехи химии, 39, 839 (1970).
12. Ф. Гольферих, Иониты, ИЛ, М., 1962.
13. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
14. * J. E. Gordon, Chem. and Ind., 6, 267 (1962); J. Phys. Chem., 66, 1150 (1962).
15. Н. С. Полипанов, А. В. Кожевников, М. З. Пикус, сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 198.
16. * P. H. Weiner, D. G. Hawery, Canad. J. Chem., 49, 2913 (1971).
17. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гнусин, Ф. Д. Овчаренко, Укр. хим. ж., 37, 542 (1971).
18. А. А. Лурье, Сорбенты и хроматографические носители, «Химия», М., 1972.
19. * A. Darickova, D. Doskocilova, S. Sevicik, J. Stamberg, Polymer Lett., 8, 259 (1970).
20. * H. D. Sharma, N. Subramanian, Anal. Chem., 41, 2063 (1959); 42, 1287 (1970).
21. * D. Reichenberg, I. J. Laurensen, Trans. Faraday Soc., 59, 141 (1963).
22. * I. P. Villiers, I. R. Parrish, J. Polymer Sci., 2A, 1331 (1964).
23. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, «Мир», М., 1968.
24. D. G. Hawery, H. I. Kittay, J. Macromol. Sci. Chem., 4, 1003 (1970).
25. * T. E. Gough, H. D. Sharma, N. Subramanian, Can. J. Chem., 48, 917 (1970).
26. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гнусин, Укр. хим. ж., 37, 956 (1971).

* Звездочкой помечены работы, в которых ионообменные смолы исследовались методом ЯМР.

27. * H. D. Sharma, N. Subramanian, *Canad. J. Chem.*, **49**, 3948 (1971).
28. * H. D. Sharma, N. Subramanian, Там же, **49**, 457 (1971).
29. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гнусин, *Укр. хим. ж.*, **36**, 1300 (1970).
30. * D. G. Hawery, L. Shore, B. H. Kohn, *J. Phys. Chem.*, **76**, 578 (1972).
31. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», М., 1972.
32. E. R. Malinowski, P. S. Knapp, B. Feuer, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4274 (1966).
33. * R. W. Greekmore, C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, **42**, 570 (1970).
34. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, О. Д. Куриленко, Докл. АН СССР, **203**, 1115 (1972).
35. * В. В. Манк, В. П. Лещенко, О. Д. Куриленко, И. Ф. Зубенко, Там же, **202**, 377 (1972).
36. * L. S. Frankel, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1211 (1971).
37. * Н. И. Николаев, Г. А. Григорьева, Н. И. Шапетько, В. А. Архипов, Докл. АН СССР, **198**, 369 (1971).
38. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, сб. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Изд-во ВГУ, Воронеж, 1971, стр. 51.
39. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, О. Д. Куриленко, Доповіді АН УССР, **5**, 639 (1972).
40. * Г. А. Григорьева, В. А. Архипов, Н. Н. Шапетько, Н. И. Николаев, Коллоидн. ж., **35**, 15 (1973).
41. * Г. А. Григорьева, Канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1972.
42. * Г. А. Григорьева, В. А. Архипов, Н. Н. Шапетько, Н. И. Николаев, сб. Ионный обмен и хроматография, I, Изд. ВГУ, Воронеж, 1971, стр. 52.
43. * R. H. Dinius, M. T. Emerson, G. R. Choppin, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1178 (1963).
44. Н. И. Николаев, В. И. Муромцев, Г. Г. Чувилева, М. Д. Калинина, сб. Окислительно-восстановительные высокомолекулярные соединения, «Химия», Л., 1967, стр. 47.
45. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, И. Ф. Зубенко, О. Д. Куриленко, Ж. физ. химии, **47**, 1510 (1973).
46. * В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, Н. П. Гнусин, Э. Д. Трунов, Там же, **46**, 344 (1972).
47. * L. S. Frankel, *Anal. Chem.*, **42**, 1638 (1970).
48. * R. W. Greekmore, C. N. Reilly, Там же, **42**, 725 (1970).
49. * W. J. Bleadel, L. E. Brower, T. L. James, J. H. Noggle, Там же, **44**, 982 (1972).
50. * Г. С. Быстров, Н. И. Николаев, Г. А. Григорьева, Ж. физ. химии, **47**, 1004 (1973).
51. * Г. С. Быстров, Г. А. Григорьева, Р. К. Мазитов, Н. И. Николаев, Коллоидн. ж., **35**, 336 (1973).
52. * H. Sternlicht, G. L. Kenyon, E. L. Packer, J. Sinclair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 199 (1971).
53. * Э. Д. Трунов, Проблемы коллоидной химии и химии воды, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 18.
54. * П. П. Смирнов, Изв. Ленинград. электротехн. ин-та им. В. И. Ленина, вып. 100, 165 (1971).
55. * Г. С. Быстров, Г. А. Григорьева, Н. И. Николаев, сб. Ионный обмен и хроматография, I, Изд-во ВГУ, Воронеж, 1971, стр. 54.
56. * Г. С. Быстров, Н. И. Николаев, Ж. физ. химии, **47**, 1006 (1973).
57. Г. С. Быстров, Н. И. Николаев, Там же, **47**, 1006 (1973).
58. H. G. Hertz, *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.*, **3**, 159 (1969).
59. D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr., and A. G. Ostroff, *J. Chem. Phys.*, **49**, 371 (1968).
60. В. И. Ионов, Г. С. Быстров, Ж. структ. химии, **11**, 210 (1970).
61. О. Н. Мякой, В. П. Мелешко, А. И. Рягузов, сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», М., 1966, стр. 3.
62. В. П. Мелешко, О. Н. Мякой, Докл. АН СССР, **150**, 842 (1963).
63. * П. М. Бородин, М. К. Никитин, Е. Н. Свентицкий, Ж. структ. химии, **6**, 188 (1965).
64. M. Eisenstadt, H. L. Freidman, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1407 (1966); **46**, 2182 (1967).
65. К. А. Валиев, Ж. эксперим. и теор. физики, **37**, 109 (1959).
66. * O. Jardetsky, I. E. Wertz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 315 (1960).
67. В. И. Чижик, М. К. Хрипун, сб. Ядерный магнитный резонанс, II, Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 93.
68. А. М. Розен, П. М. Бородин, З. И. Николотова, Е. Н. Свентицкий, В. И. Чижик, *Радиохимия*, **12**, 69 (1970).
69. G. C. Hood, O. Ridlich, C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2067 (1954); **27**, 1126 (1957).
70. R. H. Dinius, C. R. Choppin, *J. Phys. Chem.*, **66**, 268 (1962).
71. * K. Ochiai, K. Seto, *J. Nucl. Sci. and Technol.*, **8**, 377 (1971).
72. * D. G. Hawery, G. Senum, L. H. Madoff, *Anal. Lett.*, **3**, 483 (1970).
73. * L. S. Frankel, *Canad. J. Chem.*, **48**, 2432 (1970).
74. Г. С. Быстров, Н. Г. Мурыгина, Г. Н. Мансуров, Ж. физ. химии, **47**, № 9 (1973).
75. * А. А. Баран, Н. В. Гороховатская, О. Д. Куриленко, В. В. Манк, Л. М. Меньшова, сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, вып. 3, «Наукова думка», Киев, 1971.
76. * R. H. Dinius, G. R. Choppin, *J. Phys. Chem.*, **68**, 425 (1964).
77. G. R. Choppin, K. Ruys, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2042 (1963).

78. * *D. G. Howery, B. H. Kohn*, Anal. Lett., 3, 89 (1970).
79. * *C. Franconi, F. Conti*, Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, ed. by B. Pesce, Acad. Press, N. Y., 1965.
80. * *О. Д. Куриленко, В. Д. Гребенюк, В. В. Манк*, Вестник АН УССР, 11, 28 (1973).
81. * *A. Narebska, K. Erdmann*, Roczn. chem., 47, 1039 (1973).
82. * *В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, О. Д. Куриленко*, Укр. хим., ж., 40, 160 (1974).
83. * *И. Ф. Зубенко, В. В. Манк*, II конф. по физической химии, тезисы доклада 2-ой сессии, Киев, 1974, стр. 73.
84. * *А. С. Букин, В. И. Квливидзе*, Докл. АН СССР, 219, 629 (1974).
85. * *А. С. Букин, О. А. Букина, В. И. Квливидзе*, Вестник Моск. гос. ун-та, Физика, астрономия, 16, 113 (1975).
86. * *А. С. Букин, В. И. Квливидзе*, Деп. в ВИНТИ за № 2249-75, 1975.
87. * *В. В. Манк, О. Д. Куриленко, И. Д. Атаманенко, Н. В. Гороховская*, Докл. АН УССР, Б, № 2, 134 (1975).
88. * *Г. А. Григорьева, В. А. Григорьев, Н. И. Николаев, А. Б. Пашков, В. И. Фирсов, Л. Н. Курковская, Н. А. Пасхина*, II Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена, Минск, расширенные тезисы докладов, 1975, стр. 177.
89. * *Г. А. Григорьева, В. А. Абдюханов, Л. К. Васянина, В. А. Зубкевич, Н. И. Николаев, Н. Н. Шапетько*, Там же, стр. 98.
90. * *В. А. Григорьев, Г. А. Григорьева, Н. И. Николаев, А. Б. Пашков, Л. И. Курковская, Н. Н. Шапетько, В. И. Фирсов*, Труды НИИПМ и КНИИХП, изд-во КНИИХП, г. Кемерово, Научно-техническая конференция НИИПМ, Расширенные тезисы докладов, 1976, стр. 45.
91. * *Б. И. Середин, Н. И. Николаев, Ж. физ. химии*, 45, 2588 (1971).

Научно-исследовательский
физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова,
Москва