

А. А. Крылова

**ОТРАЖЕНИЕ СПЕЦИФИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ВОДОЙ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ИОННОГО ОБМЕНА $Me^{++} \rightleftharpoons H^+$**

Для практических целей представляют интерес растворы электролитов в области средних и высоких концентраций. При рассмотрении таких растворов с точки зрения количественных теорий исследователи вынуждены пользоваться сильно упрощенными моделями, вводить ряд допущений. Это пока мало способствует развитию теории неразбавленных растворов. Между тем требования промышленности заставляют вносить количественные характеристики в описание концентрированных растворов, что в свою очередь требует накопления большого количества экспериментальных данных с охватом широкого диапазона систем при различных температурах. При количественной расшифровке данных полезны термодинамические характеристики. Однако чисто термодинамические теории часто не в состоянии объяснить всю сложность тех или других химических процессов, так как получаемые термодинамические статистические функции являются суммарными величинами. Поэтому приходится прибегать к различным моделям, опираться на представления о характере взаимодействия компонентов в исследуемой системе.

При изучении ионного обмена мы имеем дело с растворами различных концентраций. В то время как фаза раствора чаще всего представляет собой разбавленный раствор, в фазе ионита концентрация ионов даже в случае сильнонабухающих обменников достаточно велика, а в случае слабонабухающих ионитов достигает величины 8 н. Но даже и в таких концентрированных растворах мы имеем дело с ионами, окруженными тем или иным количеством молекул воды. Поэтому при описании ионообменных зависимостей мы не можем игнорировать взаимодействие ионов, принимающих участие в обмене, с молекулами растворителя. Представляет интерес рассмотрение этого вопроса с двух точек зрения: как влияет степень сольватации ионов на обмен и как отражается специфика взаимодействия ионов с молекулами растворителя на ионообменное равновесие.

Степень сольватации в случае водных растворов может быть охарактеризована гидратными числами, значения которых имеются в литературе. К сожалению, из изученных нами ионов (Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cd^{++}) только для некоторых известны гидратные числа:

$$Ba^{++} - 4,2; \quad Ca^{++} - 6,0; \quad Sr^{++} - 5,3; \quad Mg^{++} - 7,0. \quad (1)$$

Поэтому связь между числами гидратации и ионообменными характеристиками не может быть проиллюстрирована для всех ионов.

Сродство смолы к иону в случае обмена разновалентных ионов может быть охарактеризовано величиной

$$K_x = \frac{\frac{1}{Z_1} \cdot \frac{1}{Z_2}}{x_{2r} \cdot x_1} \cdot \frac{1}{\frac{1}{Z_2} \cdot \frac{1}{Z_1}} \cdot \frac{1}{x_{1r} \cdot x_2}$$

где K_x — коэффициент избирательности;
 x_{1r} и x_{2r} — эквивалентные доли ионов в фазе ионита;
 x_1 и x_2 — эквивалентные доли соответствующих ионов в фазе равновесного раствора.

На рис. 1 показана зависимость $K_x = f(x_r)$ для изученных обменов: $Ba^{++} - H^+$, $Pb^{++} - H^+$, $Sr^{++} - H^+$, $Ca^{++} - H^+$, $Mg^{++} - H^+$, $Cu^{++} - H^+$, $Mn^{++} - H^+$, $Ni^{++} - H^+$, $Co^{++} - H^+$, $Cd^{++} - H^+$.

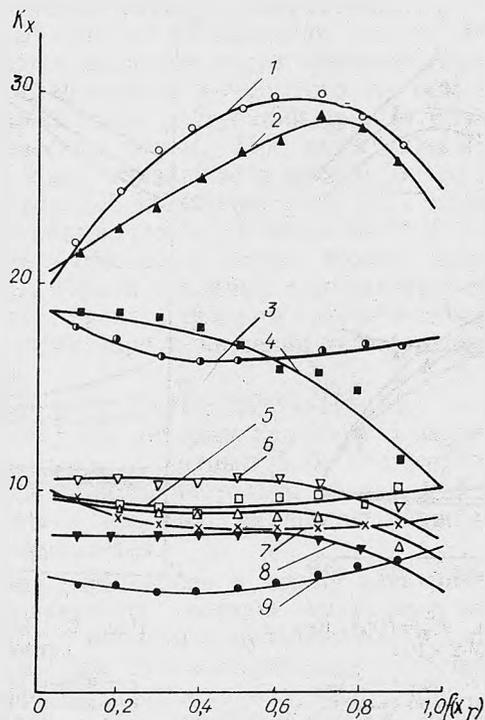


Рис. 1. Зависимость коэффициента избирательности обменов от эквивалентной доли металлического иона в фазе смолы на ионите КУ-2×10,5 при температуре 20°C:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 — обмен $Ba^{++} - H^+$, | 6 — обмен $Ni^{++} - H^+$, |
| 2 — обмен $Pb^{++} - H^+$, | 7 — обмен $Mg^{++} - H^+$, |
| 3 — обмен $Mn^{++} - H^+$, | 8 — обмен $Co^{++} - H^+$, |
| 4 — обмен $Sr^{++} - H^+$, | 9 — обмен $Cd^{++} - H^+$. |
| 5 — обмен $Ca^{++} - H^+$, | |

Если сравнить данные по коэффициентам избирательности и числам гидратации, то можно заметить симбатность в изменении этих величин: в ряду $Mg^{++} - Ca^{++} - Sr^{++} - Ba^{++}$ избирательность растет, в этом же ряду уменьшаются числа гидратации данных ионов. Из литературных источников известно также, что степень гидратации таких ионов, как Mg^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , близка [2]. Как видно из рис. 1, коэффициенты избирательности обменов $Mg^{++} - H^+$, $Ni^{++} - H^+$, $Co^{++} - H^+$, $Cu^{++} - H^+$ также близки. Ион Cd^{++} отличается от других исследован-

ных ионов тем, что его гидратация приводит к сильной деформации воды, координирующей в первом слое, в результате чего расстояние между ионом Cd^{++} и водой становится меньше суммы их кристаллографических радиусов [3]. Такое сильное взаимодействие с водой ухудшает условия взаимодействия ионов Cd^{++} с сульфогруппами смолы, что уменьшает избирательность обмена $\text{Cd}^{++}-\text{H}^+$. Из рис. 1 видно, что избирательность обмена $\text{Cd}^{++}-\text{H}^+$ меньше, чем у всех изученных обменов.

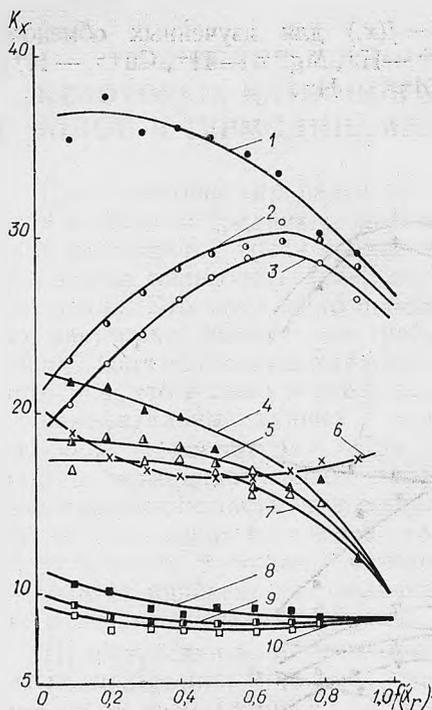


Рис. 2. Зависимость $K_x = f(x_r)$ на катионите КУ-2×10,5:

- 1 — обмен $\text{Ba}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,
- 2 — обмен $\text{Ba}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 3 — обмен $\text{Ba}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 4 — обмен $\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,
- 5 — обмен $\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 6 — обмен $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,
 20°C , 60°C ,
- 7 — обмен $\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 8 — обмен $\text{Mg}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 9 — обмен $\text{Mg}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 10 — обмен $\text{Mg}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,

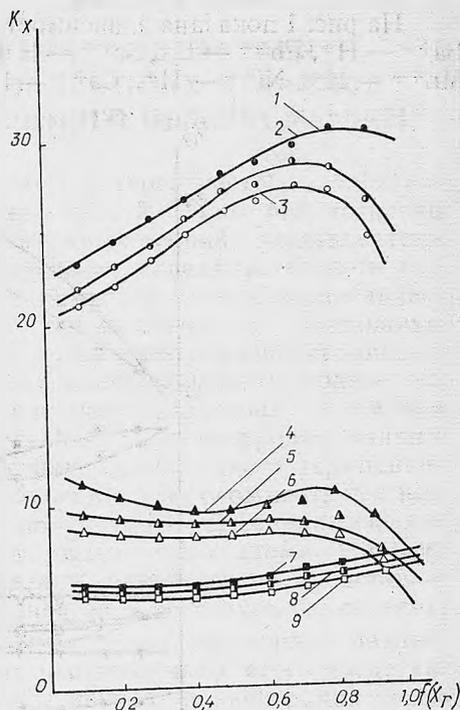


Рис. 3. Зависимость $K_x = f(x_r)$ на катионите КУ-2×10,5:

- 1 — обмен $\text{Pb}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 2 — обмен $\text{Pb}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 3 — обмен $\text{Pb}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,
- 4 — обмен $\text{Ni}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 5 — обмен $\text{Ni}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 6 — обмен $\text{Ni}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$,
- 7 — обмен $\text{Cd}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 60^\circ\text{C}$,
- 8 — обмен $\text{Cd}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 20^\circ\text{C}$,
- 9 — обмен $\text{Cd}^{++} - \text{H}^+$ при $t = 0^\circ\text{C}$.

Анализируя вышеизложенное, можно в первом приближении заключить, что существует связь между ионообменными характеристиками и степенью гидратации ионов: чем менее гидратирован ион, тем больше средство смолы к данному иону.

Представляет интерес рассмотрение вопроса о влиянии гидратационных свойств ионов на термодинамические зависимости изученных обменов. Были исследованы обмены $\text{Ba}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Sr}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Mg}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Pb}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Ni}^{++}-\text{H}^+$, $\text{Cd}^{++}-\text{H}^+$ на одном и том же ионите КУ2×10,5 при трех температурах: 0, 20 и 60°C . На рис. 2 и 3 представлена зависимость $K_x = f(x_r)$ для данных обменов.

Из рисунков видно, что температура по-разному влияет на избирательность: избирательность обменов $Ba^{++}-H^+$, $Sr^{++}-H^+$ уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с ее понижением, избирательность обмена $Ca^{++}-H^+$ не зависит от температуры, коэффициенты избирательности обменов $Mg^{++}-H^+$, $Pb^{++}-H^+$, $Ni^{++}-H^+$, $Cd^{++}-H^+$ растут с увеличением температуры, при понижении температуры в этом случае мы наблюдаем небольшое падение избирательности. В то же время известно, что степень гидратации таких ионов, как Ba^{++} и Pb^{++} , близка [4]. Следовательно, опираясь только на данные о степени гидратации, мы не можем объяснить многие ионообменные зависимости.

Рассмотрим, существует ли связь между спецификой взаимодействия ионов Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Pb^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} с молекулами воды и влиянием температуры на избирательность.

Из литературных данных [5] известно, что такие ионы, как Ba^{++} и Sr^{++} , характеризуются наличием чисто электростатических связей с молекулами воды. В фазе ионита, в силу того что обменные места фиксированы на довольно близком расстоянии друг от друга, мы имеем дело с сильным электрическим полем. При вхождении ионов Ba^{++} и Sr^{++} в смолу молекулы воды, связанные с ионами чисто электростатически, не могут препятствовать взаимодействию их с противоположно заряженными сульфогруппами смолы, и ионы Ba^{++} и Sr^{++} приближаются на такое расстояние к обменным местам ионита, которое возможно при данной температуре. При повышении температуры подвижность ионов возрастает, связь их с сульфогруппами смолы несколько ослабляется — избирательность падает. При понижении температуры наблюдается обратная зависимость.

В случае обменов $Pb^{++}-H^+$, $Ni^{++}-H^+$, $Mg^{++}-H^+$, $Cd^{++}-H^+$ мы имеем дело с ионами, для которых характерно наличие связей с молекулами воды, близких к ковалентным [5, 6]. При этом они связаны с оболочкой окружающей их воды настолько прочно, что могут перемещаться в растворе вместе с ней. Трансляционное движение воды в окрестности этих ионов замедляется.

При вхождении таких ионов в смолу электрическое поле внутри ионита не может разрушить плотную гидратную оболочку. Поэтому данные ионы не могут подойти к сульфогруппам на такое расстояние, где могли бы проявиться их специфические свойства. При повышении температуры та оболочка, которая окружает ионы, частично разрушается, и они могут ближе подойти к обменным местам ионита — избирательность возрастает. При понижении температуры для всех этих обменов наблюдается падение избирательности.

Как видно из приведенных данных, можно установить взаимосвязь между ионообменными и гидратационными свойствами ионов. К сожалению, в настоящее время в литературе имеется мало данных по гидратации ионов металлов усложненной электронной структуры. По мере накопления данных представится возможность более полно изучить связь между закономерностью ионообменных равновесий и характером взаимодействия всех компонентов сложных смесей.

Выводы

1. Изучены обмены $Ba^{++}-H^+$, $Sr^{++}-H^+$, $Ca^{++}-H^+$, Mg^{++} , H^+ , $Pb^{++}-H^+$, $Cu^{++}-H^+$, $Mn^{++}-H^+$, $Ni^{++}-H^+$, $Co^{+}-H^+$ и $Cd^{++}-H^+$ на ионите КУ-2×10,5 при температуре 20°C.

2. Рассмотрена связь между средством смолы к изученным ионам и степенью их гидратации.

3. Исследовано влияние температуры на обмены $Ba^{++}-H^+$, $Sr^{++}-H^+$, $Ca^{++}-H^+$, $Mg^{++}-H^+$, $Pb^{++}-H^+$, $Ni^{++}-H^+$, $Cd^{++}-H^+$.

4. Показано, что существует симбатность в изменении избирательности обменов и специфики взаимодействия ионов с молекулами растворителя.

Л и т е р а т у р а

- [1] P. Робинсон, P. Стокс. Растворы электролитов. М., 1963. [2] W. J. Argersinger, D. M. Mohilner. J. Phys. Chem., 61, 1 (1957). [3] Л. А. Мюнд, Д. Н. Глебовский, В. А. Латышева. Тез. докл. 1-й менделеевской дискуссии по проблеме «Специфичность воды как растворителя электролитов в сравнении с органическими растворителями». Л., 1968. [4] H. F. Walton, D. E. Jordon, S. R. Samedy. W. N. Mc. Kay. J. Phys. Chem., 65, 9 (1961) [5] О. А. Самойлов, Р. Т. Головатенко, В. И. Яшкичев, Радиохимия, 5, 499 (1963). [6] Т. Г. Башичева, С. Н. Андреев. Ж. структ. химии, 5 29(1964).