

ПОГЛОЩЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРТО- И ПОЛИФОСФАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Волокнистые ионообменники, не уступающие по обменной емкости синтетическим смолам, но с высокоразвитой поверхностью и хорошей фильтрующей способностью, нашли применение в промышленности, науке, медицинской практике [1—3]. Доступность сырья, простота изготовления, дешевизна повышают интерес исследователей к этим сорбентам. В литературе недостаточно сведений об избирательности обмена ионов на нонитах, изготовленных на основе целлюлозы. Нами изучена избирательность обмена ряда однозарядных (Li^+ , Na^+ , K^+), двухзарядных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) и трехзарядных (Al^{3+} , Fe^{3+}) катионов на орто- и полифосфате целлюлозы, изготовленных в Институте общей и неорганической химии АН БССР.

Результаты и их обсуждение

Орто- и полифосфат целлюлозы изготовлены путем обработки медицинской марли фосфорными кислотами [4, 5]. Полная статическая обменная емкость различных партий образцов целлюлозы в зависимости от режима фосфорилирования колебалась от 2,0 до 3,0 мг-экв/г. Набухаемость различных партий ионообменников также различна и изменялась для водородной формы в пределах 50—70%. На кривых потенциометрического титрования ортофосфата целлюлозы, снятых по общепринятой методике [6], наблюдается два скачка в области $\text{pH} \sim 5$; ~ 10 . Кривые титрования полифосфата целлюлозы имеют три скачка при $\text{pH} \sim 3$; ~ 6 . В первом приближении скачки на кривых титрования соответствуют величинам pK ступенчатой диссоциации кислот по второй и третьей ступени ($\text{pK}_2=7,2$ и $\text{pK}_3=11,9$) для ортофосфорной кислоты и 3—5 ступеням ($\text{pK}_3=2,3$, $\text{pK}_4=6,9$, $\text{pK}_5=8,9$) для трифосфорной [7]. Диссоциация по нижним ступеням происходит, по-видимому, в процессе фосфорилирования целлюлозы.

Коэффициенты распределения ионов на орто- и полифосфате целлюлозы в натриевой и водородной формах

Ионы	Ортофосфат целлюлозы		Полифосфат целлюлозы	
	Na-форма	H-форма	Na-форма	H-форма
Li^+	—	70	—	30
Na^+	—	100	—	45
K^+	—	180	—	120
Mg^{2+}	1900	200	1600	200
Ca^{2+}	630	500	750	450
Ba^{2+}	720	900	800	—
Zn^{2+}	—	460	—	380
Cu^{2+}	2400	1400	2000	480
Ni^{2+}	1700	—	700	—

Оба ионообменника поглощают одно- и двухзарядные катионы металлов, что дает возможность применять их для стабилизации крови. Коэффициенты распределения ионов (см. таблицу) рассчитаны по тангенсу угла наклона касательных к начальным участкам изотерм обмена, снятых в статических условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Из таблицы видно, что способность к поглощению двухзарядных ионов орто- и полифосфатом целлюлозы примерно одинакова и больше на натриевой форме, чем на водородной. Обмен на водородной форме

сопровождается подкислением равновесных растворов и подавлением диссоциации ионизированных групп орто- и полифосфата целлюлозы как типичных слабокислотных групп. По этой причине, а также вследствие гидролиза солей по катиону трехзарядные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+}) слабо поглощаются водородной формой изученных обменников. Натриевая форма ионитов для поглощения алюминия и железа также не пригодна,

так как гидролиз солей алюминия и железа приводит к выпадению их гидроксидов. Хотя при обмене катионов солей слабых оснований на орто- и полифосфате целлюлозы возможна нейтрализация продуктов гидролиза соли внешнего раствора и солевой формы ионита, приводящая

к установлению в системах рН, близких к 7, но и при этих рН алюминий и железо будут находиться в осадке в виде гидроксидов.

Как видно из таблицы, однозарядные ионы поглощаются ионитами на основе целлюлозы также значительно хуже двухзарядных. Таким образом, для избирательного поглощения двухзарядных ионов из многокомпонентных смесей пригодна как натриевая, так и водородная формы ионообменников, но вследствие больших значений коэффициентов распределения двухзарядных ионов на натриевой форме последняя предпочтительнее (см. таблицу).

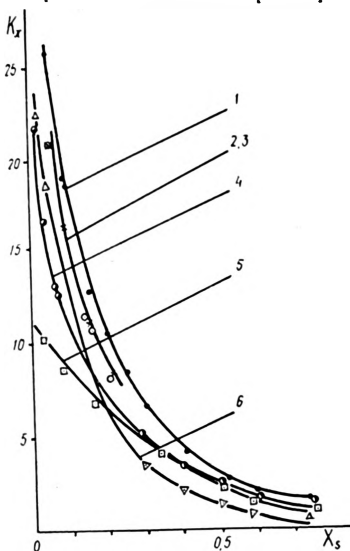
На рисунке приведена зависимость коэффициентов избирательности (K_x) двухзарядных ионов на натриевой форме ионитов от эквивалентной доли (X_s) обменивающихся ионов в равновесных растворах, рассчитанных при ионной силе, равной 0,3. Видно, что различия в избирательности обмена этих ионов на орто- и полифосфате невелики. Отсюда следует, что изученные иониты более пригодны для улавливания двухзарядных ионов из смесей с одно- и трехзарядными ионами, чем для разделения двухзарядных.

Отклонение кривых, приведенных на рисунке, от прямой говорит о том, что поглощение ионов из водных растворов изученными ионитами идет не только за счет обменной реакции, но и сопровождается молекулярной сорбцией [8], что требует дальнейшего изучения.

В заключение авторы приносят благодарность заведующему лабораторией неорганических и сорбционноактивных волокон и пленок ИОНХ АН БССР доктору химических наук, профессору И. Н. Ермоленко и кандидату химических наук Н. К. Луновой за предоставленные для работы образцы ионитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П.—ЖПХ, 1972, т. 45, с. 748.
2. Ермоленко И. Н., Буглов Е. Д., Довгалева С. И., Люблинер И. П.—Полимеры в медицине, 1976, т. 6, № 3, с. 135.
3. Ермоленко И. Н., Довгалева С. И., Буглов Е. Д., Люблинер И. П. и др.—Весті АН БССР. Сер. хім навук, 1975, № 3, с. 29.
4. Скорыннина И. С., Гусев С. С., Воробьева Н. К., Ермоленко И. Н.—Высокомолек. соед., 1970, т. 11, с. 2452.
5. Ермоленко И. Н., Лунова Н. К.—Cellulose Chem. Technol., 1977, т. 11, с. 647.
6. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии.—М., 1966, с. 35.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии.—М., 1970, т. 1, с. 440.
8. Измайлов Н. А., Мушинская С. Х.—ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1210.



Избирательность обмена ионов Mg^{2+} (1, 4), Ni^{2+} (2, 3), Ca^{2+} (5, 6) раствора на Na^+ фазы ионита; 1, 3, 5 — орто-; 2, 4, 6 — полифосфат целлюлозы