

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 661.183.123
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-135-143>

Поступила в редакцию 16.02.2021
Received 16.02.2021

В. С. Солдатов, Н. В. Вонсович, Т. А. Коршунова

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И КАЛИЯ НА ПРОТОН
НА ВОЛОКНИСТОМ КАРБОКСИЛЬНОМ ИОНИТЕ**

Аннотация. Методом потенциометрического титрования волокнистого аминокарбоксильного полиамфолита с преобладающим содержанием карбоксильных групп изучено равновесие катионного обмена ионов кальция, магния и калия на ион водорода. В связи с низкой растворимостью гидроксидов кальция и магния в этих случаях титрование проводилось $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующихся в растворе, контактирующим с Н-формой ионита, при добавлении в нее возрастающих порций твердых CaO и MgO . Это позволило получить кривые титрования в широком интервале рН и концентраций хлоридов кальция и магния (0–0,1 экв/л). Получены зависимости набухания ионитов от их степени нейтрализации основаниями изученных катионов. Рассчитаны коэффициенты равновесия обмена. Установлено, что набухание ионита сравнительно мало зависит от степени замещения водорода металлическим ионом ионной формы. Ионит имеет более высокое сродство к иону кальция, чем магния.

Ключевые слова: волокнистый карбоксильный ионит, потенциометрическое титрование, твердые титранты, ионный обмен кальция и магния

Для цитирования. Солдатов, В. С. Равновесия ионного обмена кальция, магния и калия на протон на волокнистом карбоксильном ионите / В. С. Солдатов, Н. В. Вонсович, Т. А. Коршунова // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 135–143. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-135-143>

V. S. Soldatov, N. V. Vonsovich, T. A. Korshunova

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**EQUILIBRIUM OF ION EXCHANGE OF CALCIUM, MAGNESIUM AND POTASSIUM
FOR PROTON ON FIBROUS CARBOXYLIC ION EXCHANGER**

Abstract. By the method of potentiometric titration of a fibrous aminocarboxylic polyampholyte with a predominant content of carboxyl groups, the equilibrium of the cation exchange of calcium, magnesium, and potassium ions for a hydrogen ion was studied. Due to the low solubility of calcium and magnesium hydroxides in these cases, titration was carried out by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which are formed in solution upon contact with the H-form of the ion exchanger of increasing portions of solid CaO and MgO . This made it possible to obtain titration curves in a wide range of pH and calcium and magnesium chlorides concentration (0–0.1 eq./L). The dependences of the swelling of ion exchangers on the neutralization degree with the bases of the studied cations are obtained. The coefficients of ion-exchange equilibria are calculated. It was found that the swelling of the ion exchanger is relatively little dependent on its ionic form. The ion exchanger has a higher affinity for calcium than magnesium ion.

Keywords: fibrous carboxyl ion exchanger, potentiometric titration, solid titrants, ion exchange of calcium and magnesium

For citation. Soldatov V. S., Vonsovich N. V., Korshunova T. A. Equilibrium of ion exchange of calcium, magnesium and potassium for proton on fibrous carboxylic ion exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 135–143 (in Russian).* <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-135-143>

Введение. Волокнистая форма ионитов создает возможность разработки новых нетрадиционных ионообменных технологий [1–6]. Одной из них является использование ионообменных текстильных материалов в качестве питательных сред для растений [7]. Карбоксильные иониты, получаемые щелочным гидролизом гидразидированного полиакрилонитрильного волокна,

наиболее распространенные ионообменные материалы, допускающие текстильную переработку [1, 3, 4] и предположительно могут использоваться в качестве компонентов таких субстратов.

Волокнистые иониты этого типа нашли значительное применение в областях, в которых их потребность исчисляется тоннами или десятками тонн. Они производятся в Республике Беларусь по технологиям, разработанным в Институте физико-органической химии (ИФОХ) НАН Беларуси, на фирмах ИМТ-фильтр, ИМАТЕК, опытном производстве ИФОХ НАН Беларуси и в Российской Федерации по разработкам Института химических волокон (фирма ЛИРСОТ). Несмотря на многолетнюю историю применения волокнистых карбоксильных ионитов, ионообменные свойства этих материалов изучены недостаточно, чтобы решить, пригодны ли они для применения в качестве носителей биогенных макрокатионов в составе питательных волокнистых ионитных субстратов для растений. Основная цель работы – выяснить этот вопрос путем изучения равновесий обмена калия, магния и кальция на протон на ионите данного типа. Исследованные ионы являются основными участниками катионообменных процессов в системах «ионит–раствор–корень растения».

Кроме этой конкретной задачи, информация о подобных процессах необходима и для использования волокнистых ионитов и их гранульных аналогов в традиционных областях применения ионообменных технологий, таких как деионизация, умягчение и извлечение из воды ионов тяжелых металлов [8–10], очистка и выделение биологически активных веществ [11, 12]. Предложены также и новые области их использования – раздельное выделение кальция и магния из морской воды [13], получение молока с пониженным содержанием кальция [14].

В настоящей работе приводятся результаты исследования распределения ионов кальция, магния и калия между волокнистым карбоксильным ионитом на основе промышленного полиакрилонитрильного волокна Нитрон С и водными растворами солей соответствующих катионов в зависимости от их концентрации, рН равновесного раствора и набухания ионита. Равновесие характеризуется рассчитанными из этих данных коэффициентами селективности и равновесия. Получение этих данных стало возможным благодаря применению ранее не описанного метода титрования ионита малорастворимыми щелочами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующимися при взаимодействии с водой оксидов CaO и MgO при их добавлении в воду или раствор, непосредственно контактирующий с ионитом.

Экспериментальная часть. Карбоксильный волокнистый ионит Панион 110, полученный щелочным гидролизом гидразидированного промышленного волокна Нитрон С, предоставлен производителем (ИМТ-фильтр, Минск, Беларусь). Ионит содержал преимущественно карбоксильные группы и небольшое количество слабоосновных групп. Он был поставлен в виде расчесанного гомогенизированного штапеля с длиной волокон 60 мм и эффективным диаметром 20 мкм. Обменные емкости в $\text{H}^+ - \text{OH}^-$ -форме по катионам K^+ и анионам Cl^- равны 5,3 и 0,5 мэкв/г соответственно. Образцы для исследования нарезались на фрагменты длиной ~ 3 мм.

Водопоглощение из воды и равновесных растворов определяли методом центрифугирования; концентрацию катионов металлов в исходных и равновесных растворах – методом капиллярного электрофореза на приборе Капель-104Т, относительная погрешность определения составляла 2–5 % в зависимости от концентрации. Стеклянным электродом с иономером Hanna рН 213 измеряли рН растворов.

Потенциометрическое титрование ионита твердыми титрантами. Точные навески ионита в Н-форме ~ 0,5 г помещали в пластиковые пробирки. К ним добавляли 50 мл деионизированной воды или раствора хлорида катиона заданной нормальности – 0, 0,005, 0,02 или 0,1 н. и возрастающие по массе навески порошкообразных CaO или MgO с шагом 20 мг (всего 20 навесок), пока не достигли полной нейтрализации ионита. В случае титрования KOH добавляли порции раствора 1 н. KOH , содержащие KCl указанной выше концентрации. Пробирки герметично закрывали и непрерывно перемешивали на ротационном смесителе в течение времени, гарантирующего наступление равновесия, которое определялось по постоянству рН. В случае с MgO для этого требовалось до 24 ч. По окончании процесса устанавливали рН и отбирали aliquоту раствора, в которой определялась концентрация катиона металла. Ионит переносили в центрифужную пробирку, взвешивали после отделения раствора в полностью набухшем состоянии

и сушили до постоянной массы при 105 °С. Из этих данных рассчитывали водопоглощение ионитов и содержание в них металлических ионов в зависимости от рН равновесных растворов. Полученные результаты описывали с помощью следующих зависимостей и величин.

Коэффициент селективности (избирательности) ионного обмена:

$$k_x = x_{\text{Me}}^{1/z} y_{\text{H}} / (y_{\text{Me}}^{1/z} x_{\text{H}}), \quad (1)$$

где x и y – эквивалентные доли ионов в ионите и растворе, z – заряд иона металла.

$$x_I = zn_I/E, \quad (2)$$

$$y_{\text{Me}} = zm_{\text{Me}}/N y_{\text{H}} = 10^{-\text{pH}}/N, \quad (3)$$

n – число молей соответствующего иона I на грамм безводного ионита; m – моляльность, практически равная молярности; E – обменная емкость ионита в Н-форме, определенная как вертикальная точка перегиба кривой титрования; N – суммарная нормальность раствора, которая равна:

$$N = zm_{\text{Me}} + m_{\text{H}} \quad (4)$$

Коэффициент равновесия:

$$k_m = m_{R\text{Me}}^{1/z} m_{\text{H}} / (m_{\text{Me}}^{1/z} m_{\text{RH}}), \quad (5)$$

индекс R относится к фазе ионита. Моляльность ионов в ионите рассчитывали из водопоглощения w .

Результаты и их обсуждение. При титровании низкомолекулярных кислот не имеет значения какой щелочью проводится процесс нейтрализации, кривые титрования всегда идентичны, так как практически единственным процессом здесь является реакция нейтрализации, а состояние других ионов, присутствующих в растворе, в процессе не изменяется.

В отличие от этого, при титровании ионитов в Н-форме двухфазной системы «ионит–раствор» при добавлении в раствор порций щелочи наряду с нейтрализацией протекает процесс ионного обмена между ионом водорода и катионом титрующей щелочи. Катион титранта переходит в фазу ионита и его состояние меняется в соответствии с селективностью его сорбции ионитом. Поэтому кривые титрования ионитов несут информацию о сродстве катионов титранта к функциональным группам ионита. Однако возможность получения такой информации ограничена тем, что количество водорастворимых сильных оснований весьма незначительно – практически это только гидроксиды щелочных металлов и (с некоторым ограничением) бария. Применение $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в качестве титранта позволяет резко повысить качество кривых титрования и точность определения точек эквивалентности [15]. Для наших целей необходимо получить количественные данные о сродстве и селективности ионов кальция и магния к карбоксильному иониту, гидроксиды которых являются сильными основаниями, но они недостаточно растворимы в воде для использования в качестве титрантов традиционными методами. С использованием предложенного метода титрования ионитов твердыми титрантами были получены кривые титрования, которые показаны на рис. 1 и 2.

При анализе закономерностей ионного обмена на ионите Панион 110 необходимо учитывать, что он содержит значительное количество анионообменных групп (0,5 мэкв/г) и является, по сути, полиамфолитом. Кроме того, он содержит два типа карбоксильных групп с pK_a , равные 5,3 и 8,3, количества которых 4,7 и 0,5 м-кв/г соответственно [16]. Проведенные расчеты показали, что при концентрациях солевого фона порядка 10^{-2} моль/л при $\text{pH} < 4$ ионизируются практически только анионообменные группы. При pH 5–8 (это физиологический интервал для растений) ионизируются практически только «сильные» карбоксильные группы, а при более высоких pH начинают ионизироваться «слабые» кислотные группы. В связи с этим в интересующем нас интервале pH волокно Панион 110 будет описываться как монофункциональный карбоксильный катионит.

На рис. 1, 2 сравниваются кривые титрования ионита в Н-форме раствором КОН и твердыми титрантами СаО и MgO. Последние мало различаются между собой и идут гораздо ниже кривой

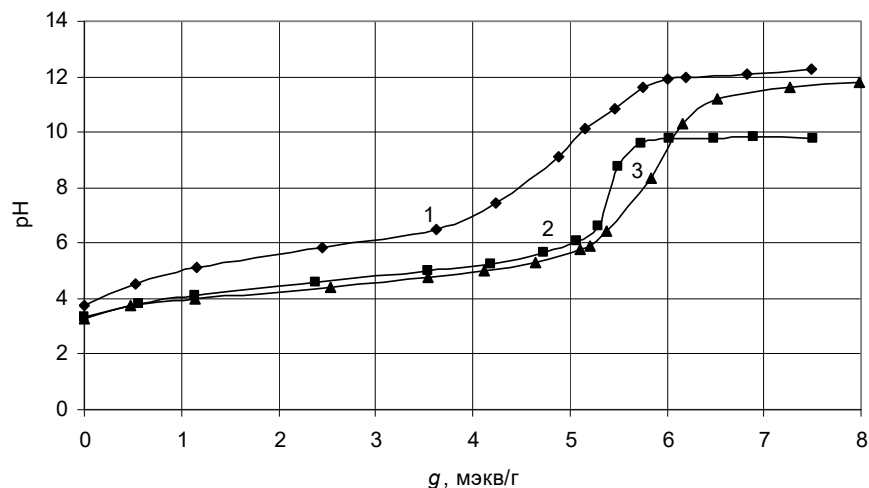


Рис. 1. Кривые титрования Н-формы ионита гидроксидами: 1 – K^+ , 2 – Mg^{2+} , 3 – Ca^{2+} на фоне 0,1 н. растворов соответствующих хлоридов

Fig. 1. Titration curves of H-form of the ion exchanger with hydroxides: 1 – K^+ , 2 – Mg^{2+} , 3 – Ca^{2+} in 0,1 N chlorides

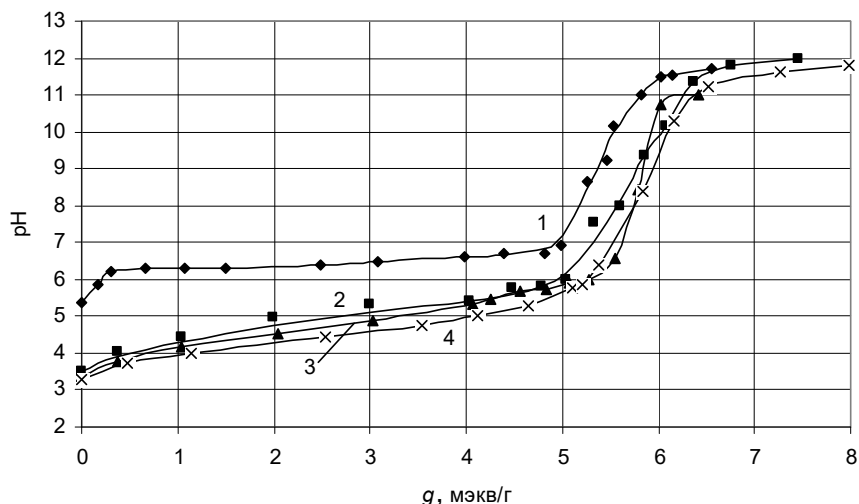


Рис. 2. Кривые титрования Н-формы ионита гидроксидом кальция в растворах $CaCl_2$ различной концентрации: 1 – 0, 2 – 0,005, 3 – 0,02, 4 – 0,1 н.

Fig. 2. Titration curves of H-form of the ion exchanger with calcium hydroxide in the solutions of $CaCl_2$ of different concentrations: 1 – 0, 2 – 0,005, 3 – 0,02, 4 – 0,1 N.

титрования для КОН, что свидетельствует о более высокой селективности обмена двухвалентных катионов на H^+ . Вид кривых титрования одинаков для всех катионов. Особенности проявляются только при $pH > 7$, когда большая часть карбоксильных групп уже нейтрализована. Кривая для Mg^{2+} выходит на насыщение при pH 9,8, что связано с низкой растворимостью $Mg(OH)_2$. Вертикальные точки перегиба кривых (точки эквивалентности) для Mg^{2+} и Ca^{2+} смещены в сторону более высоких значений g по сравнению с кривыми для калия. Это соответствует несколько различным обменным емкостям для исследуемых катионов (5,0 для калия, 5,4 для магния и 5,9 для кальция при максимальной концентрации солевого фона). Причина этого состоит в том, что ионит содержит некоторое количество очень слабо диссоциирующих карбоксильных групп, часть которых не может быть нейтрализована КОН в 0,1 М КСl, но нейтрализуется гидроксидами магния и в большей степени кальция. Это приводит к некоторой неопределенности рассчитываемых по общепринятым методам величинам «полной» обменной емкости ионитов такого типа, даже если их обменные группы принадлежат к одному химическому типу. Смещение точки перегиба в область более низких g наблюдается и при уменьшении концентрации нейтраль-

ного электролита, что следует из закона действующих масс при неполной диссоциации нейтрализуемых групп в условиях эксперимента. Очевидно, что положение кривых титрования в порядке возрастания соответствует уменьшению поглощения ионитом металлических ионов от Ca^{2+} к K^+ , так как процесс титрования является частным случаем ионного обмена. Коэффициент равновесия (в идеальном случае константа равновесия) связан с коэффициентом селективности этого процесса соотношением (6), которое непосредственно вытекает из их определений (1) и (4):

$$\lg k_x = \lg k_m + (1/Z)\lg N_R - (1/Z)\lg N_S, \quad (6)$$

где через N_R и N_S обозначены общие весовые нормальности ионов в фазе ионита и раствора соответственно.

Закономерности изученных ионообменных процессов оказались очень простыми. Коэффициенты равновесия ионообменных равновесий $\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$ и $\text{Mg}^{2+}\text{-H}^+$ представлены на рис. 3, 4. Видно, что они мало зависят от степени обмена x и почти одинаковы для Ca^{2+} и Mg^{2+} . Суммарные весовые нормальности (N_R) также оказались близкими для Ca-H - и Mg-H -форм ионита и мало зависящими от x , поэтому возрастание селективности сорбции этих ионов практически целиком определяется слагаемым $-(1/Z)\lg N_S$ (эффектом электроселективности), одинаковым для всех двухзарядных ионов.

Стандартные свободные энергии Гиббса, рассчитанные как

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_m, \quad (7)$$

равны: для обмена $\text{H}^+\text{-K}^+$ +30,3 кДж/экв., +23,4 кДж/экв. для обменов $\text{H}^+\text{-Ca}^{2+}$ и $\text{H}^+\text{-Mg}^{2+}$ соответственно. Обмен протона на металлические ионы термодинамически невыгоден, а ряд сродства катионов к иониту (выражаемого величиной ΔG°) в порядке уменьшения имеет вид: $\text{H}^+ \gg \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Близкие величины сродства ионита к ионам кальция и магния, вероятно, связаны с тем, что взаимодействие ионов с карбоксильной группой и молекулами воды имеет конкурентный характер и осуществляется путем образования ион-молекулярных связей Me-O , в которых атом кислорода почти с равной вероятностью может принадлежать или молекуле воды, или карбоксилатной группе [17]. Ион Mg^{2+} , имеющий меньший размер, чем Ca^{2+} , сильнее взаимодействует и с карбоксилатной группой, и с молекулами воды, разница же энергий этих взаимодействий может иметь любой знак или быть близкой к нулю, как это оказалось в нашем конкретном случае.

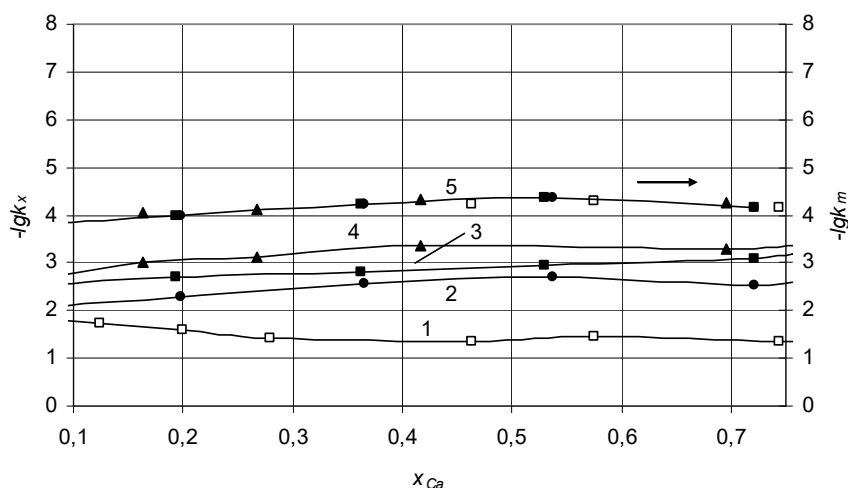


Рис. 3. Зависимость коэффициента селективности (k_x) и коэффициента равновесия (k_m) обмена $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$ от x_{Ca} при различных концентрациях фона Ca^{2+} : k_x – кривые 1–4, k_m – кривая 5. Концентрации CaCl_2 : □ – 0, ● – 0,005, ■ – 0,02, ▲ – 0,1 н.

Fig. 3. The selectivity coefficient (k_x) and equilibrium coefficient (k_m) of $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$ exchange as a function of x_{Ca} at different concentrations of the background Ca^{2+} : k_x – curves 1–4, k_m – curve 5. Concentrations of CaCl_2 : □ – 0, ● – 0,005, ■ – 0,02, ▲ – 0,1 N.

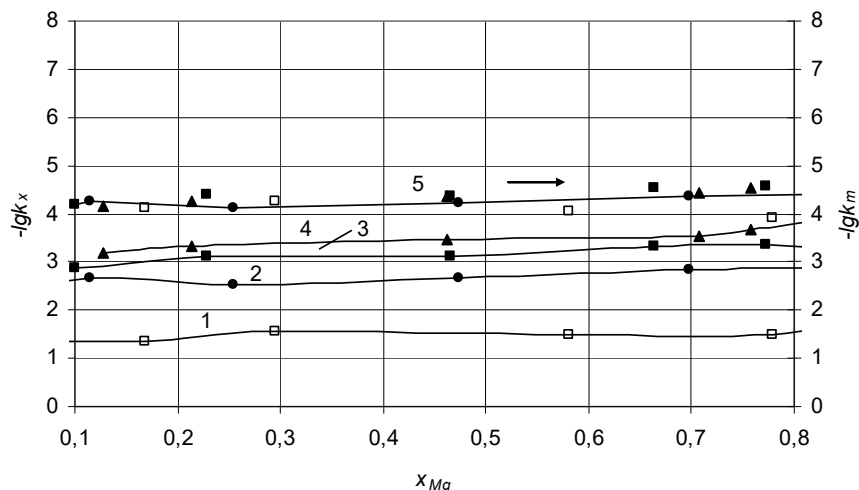


Рис. 4. Зависимость коэффициента селективности (k_x) и коэффициента равновесия (k_m) обмена $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+}$ от x_{Mg} при различных концентрациях фона Mg^{2+} : k_x – кривые 1–4, k_m – кривая 5. Концентрации MgCl_2 :
 \square – 0, \bullet – 0,005, \blacksquare – 0,02, \blacktriangle – 0,1 н.

Fig. 4. The selectivity coefficient (k_x) and equilibrium coefficient (k_m) of $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+}$ exchange as a function of x_{Mg} at different concentrations of the background Mg^{2+} : k_x – curves 1–4, k_m – curve 5. Concentrations of MgCl_2 :
 \square – 0, \bullet – 0,005, \blacksquare – 0,02, \blacktriangle – 0,1 N.

Особый интерес представляют кривые титрования при очень низких концентрациях солевого фона или при его отсутствии. Из соотношения (6) следует, что в ионообменной системе, в отличие от обычного титрования растворов, pH зависит не только от количества добавленного титранта, но и от концентрации и вида добавленного в раствор нейтрального электролита. Обычно кривые титрования получают, используя в качестве фонового электролита хлориды натрия или калия с фиксированной концентрацией в интервале 0,1–1 М. Применение высоких концентраций электролита оправдано при определении обменной емкости ионитов, так как оно способствует лучшему разрешению точек эквивалентности. Однако есть области применения слабодиссоциирующих ионитов, где требуется корректировать составы разбавленных водных растворов по содержанию одно- и двухзарядных ионов и показателю pH. Это, например, умягчение и деионизация воды с исходной концентрацией электролитов порядка 10^{-3} М. Сюда же относится и получение ионитных почв на основе слабодиссоциирующих ионитов. В этом случае требуется задать иониту такой состав по трем изученным в этой статье катионам, чтобы он удовлетворял потребностям растений и имел суммарную ионную концентрацию 10^{-4} – 10^{-2} М и pH 5–8, что не всегда возможно. В настоящей работе этот вопрос выяснялся применительно к иониту Панион 110. Для этого требовалось получить кривые титрования при отсутствии солевого фона или при его концентрации указанного выше порядка. Одновременно измерялись и pH, и концентрация катиона титранта в равновесном растворе, поскольку при отсутствии фона или в области его низких концентраций m_{Me} фактическая концентрация иона металла отличается от номинальной и существенно непостоянна при $m_{\text{An}} = 0$.

$$m_{\text{Me}} = (1/z)(m_{\text{An}} + 10^{(\text{pH}-14)} - 10^{-\text{pH}}), \quad (8)$$

m_{An} – моляльность однозарядного ко-иона в растворе.

Уравнение (8), которое является условием электронейтральности раствора, показывает разницу между солевым фоном раствора (в нормальностях) и концентрацией катиона титранта в растворе. Концентрация солевого фона равна концентрации аниона m_{An} и может быть равной нулю. Концентрация катиона титранта m_{Me} не может равняться нулю, так как при отсутствии фона не происходит полного поглощения катиона и его концентрация становится равной:

$$m_{\text{Me}} = (1/z)(10^{(\text{pH}-14)} - 10^{-\text{pH}}), \quad (9)$$

а при $\text{pH} < 6$ с высокой точностью $m_{\text{Me}} \cong (1/z)10^{-\text{pH}}$.

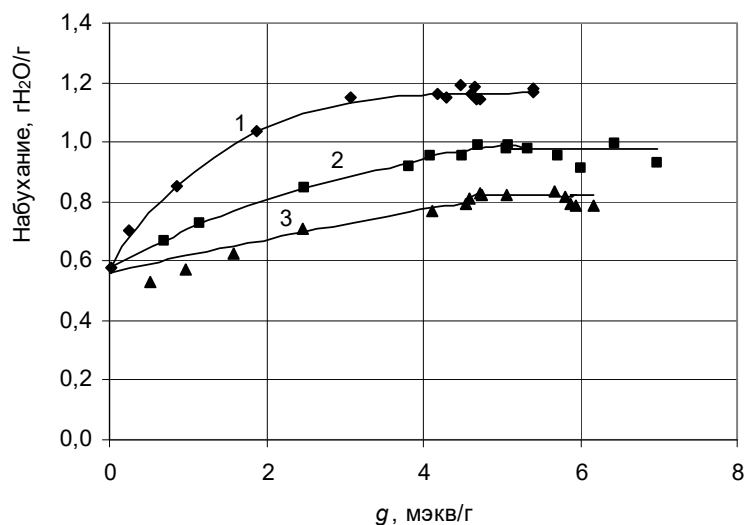


Рис. 5. Набухание ионита в 0,1 N растворах хлоридов K, Mg, Ca в зависимости от количества добавленного титранта:
1 – K⁺, 2 – Mg²⁺, 3 – Ca²⁺

Fig. 5. Swelling of the ion exchanger in 0,1 N solutions of chlorides of K, Mg, Ca as a function of the titrant added:
1 – K⁺, 2 – Mg²⁺, 3 – Ca²⁺

Из соотношения (6) видно, что рН раствора кроме степени нейтрализации ионита x определяется его набуханием, которое используется для расчета моляльностей (слагаемое, $(1/Z)\lg N_R$) и индивидуальных свойств ионов титранта, выражаемых термом $pk_m(x, m_{Me})$, учитывающим заряд и средство ионов к иониту.

Набухание ионита в растворах в зависимости от рН при различных номинальных концентрациях фонового электролита иллюстрируется рис. 5, 6. Видно, что его величины близки к таковым для наиболее распространенных гранульных ионитов и сравнительно мало зависят от рН равновесного раствора, что совершенно нетипично для карбоксильных ионитов и является существенным упрощающим фактором при их использовании в обработке воды. Наибольшим набуханием обладает ионит в калиевой ионной форме несмотря на принадлежность к отрицательно гидратированным ионам [17]. Это вызвано его сравнительно низким средством к карбоксильной группе ионита и наибольшему количеству свободных K⁺ ионов в ионите, вызывающих набухание ионита за счет их осмотической активности. Набухание Mg- и Ca-форм ионита ниже, чем K несмотря на их сильную гидратируемость. В этих случаях набуханию препятствует их сильная связь с атомами кислорода карбоксилатного фиксированного аниона, не обладающего осмотической активностью. Разница между набуханием Ca- и Mg-форм ионита определяется более сильной гидратацией иона Mg²⁺.

Коэффициенты равновесия обмена ионов относятся к интервалу концентраций ионов титрантов $1,7 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ M и рН 5–8 и интервалу эквивалентных долей металлических ионов в ионите $x = 0,1 - 0,8$, что соответствует ионообменным процессам на карбоксильных группах с параметрами кислотности по иону калия $pK_0 = 5,3$; $\Delta pk = 0,5$; $b = 0,8$ с обменной емкостью 4,7 мэкв/г [15].

Коэффициенты равновесия обмена ионов водорода на ионы кальция и магния при различных фоновых концентрациях электролита и степенях обмена оказались мало зависящими от этих параметров и очень близкими для кальция и магния. Обмен этих ионов описывается постоянным коэффициентом равновесия с $pk_m = 4,1 \pm 0,1$.

Заключение. Предложен метод потенциметрического титрования Н-формы катионита твердыми малорастворимыми гидроксидами кальция и магния, образующимися в растворе, контактирующими с Н-формой ионита при добавлении в него возрастающих порций твердых СаО и MgO. Поскольку до сих пор потенциметрическое титрование Н-форм ионитов проводилось только растворами щелочей, применение твердых титрантов позволило расширить применение этого метода на исследование взаимодействия ионитов с ионами двухвалентных ионов, образующих малорастворимые гидроксиды.

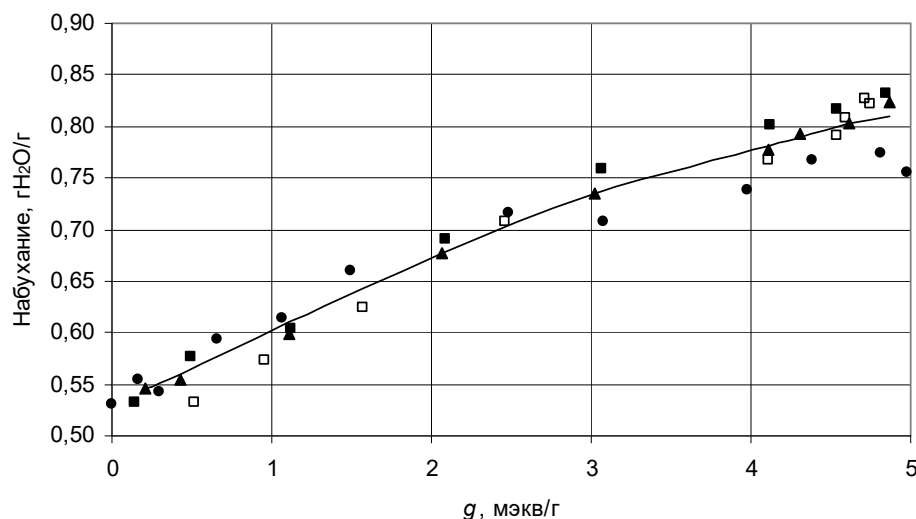


Рис. 6. Набухание ионита в растворах CaCl_2 в зависимости от количества добавленного Ca^{2+} . C_{Ca} : □ – 0, ● – 0,005, ■ – 0,02, ▲ – 0,1 н.

Fig. 6. Swelling of the ion exchanger in solutions CaCl_2 of different concentrations as a function of the amount of Ca^{2+} added. C_{Ca} : □ – 0, ● – 0,005, ■ – 0,02, ▲ – 0,1 N.

С использованием этого метода получены кривые титрования волокнистого аминокарбоксильного полиамфолита твердыми гидроксидами Ca и Mg в широком интервале pH и концентраций хлоридов катионов – титрантов 0–0,1 экв./л. Из этих данных рассчитаны коэффициенты равновесия обмена. Изучено набухание ионитов в зависимости от их степени нейтрализации основаниями. Установлено, что набухание ионита сравнительно мало зависит от степени замещения водорода металлическим ионом. Ионит имеет более высокое сродство к иону кальция, чем магния. Полученные данные позволяют очертить область возможных применений изученного ионита.

Список использованных источников

1. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М.: Химия, 1981. – 191 с.
2. Вольф, Л. А. Волокна с особыми свойствами / Л. А. Вольф, Л. В. Емец, Ю. А. Костров. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
3. Egava, H. Preparation of carboxylic acid type cation exchange fibers / H. Egava // J. Chem. Soc. Japan. – 1965. – Vol. 68, N 7. – P. 1304–1306. https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.68.7_1304
4. Kosandrovich, E. G. Fibrous ion exchangers / E. G. Kosandrovich, V.S. Soldatov // Ion exchange technology I: theory and materials / ed. by Inamuddin [et al.]. – London, 2012. – P. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
5. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения / И. Н. Ермоленко [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1978. – 215 с.
6. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers / V. Soldatov [et al.]. – Lublin: Monografie Polska Akademia Nauk, 2004. – 127 p.
7. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск: Наука и техника, 1978. – 270 с.
8. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V. S. Soldatov [et al.] // Desalination. – 1999. – Vol. 124. – P. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
9. Greenleaf, J. E. Environmentally benign hardness removal using ion exchange fibers and snowmelt / J. E. Greenleaf, A. K. Sengupta // Environ. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 40, N 1. – P. 370–376. <https://doi.org/10.1021/es051702x>
10. Орловская, Л. А. Сорбционное концентрирование ионов тяжелых металлов при анализе природных и сточных вод / Л. А. Орловская // Здоровье и окружающая среда. – 2006. – № 7. – С. 328–330.
11. Шатаева, Л. К. Карбоксильные иониты в биологии / Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, Г. Э. Елькин. – Ленинград: Наука, 1979. – 280 с.
12. Либинсон, Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов / Г. С. Либинсон. – М.: Наука, 1969. – 140 с.
13. Muraviev, D. Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water by carboxylic resins with temperature-induced selectivity / D. Muraviev, Y. Noguero, M. Valiente // React. Polymers. – 1996. – Vol. 28, N 2. – P. 111–126. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00046-1)
14. Ranjih, H. Production of calcium – reduced milks using ion exchange / H. Ranjih, M. J. Lewis, D. Maw // J. Dairy Res. – 1999. – Vol. 66, N 1. – P. 139–144. <https://doi.org/10.1017/s0022029998003276>

15. Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers // *Reactive and Functional Polymers*. – 1988. – Vol. 38, N 2–3. – P. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
16. Шахно, Д. В. Получение ионитных почв на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов / Д. В. Шахно, В. С. Солдатов // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2018. – № 3. – С. 263–273. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273>
17. Состояние ионов и молекул воды в водно-солевых растворах полиакриламида и сополимера «акриламид-Na/K соль акриловой кислоты» / В. С. Солдатов [и др.]. // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі.* – 2019. – Т. 63, № 6. – С. 695–703. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-6-695-703>

References

1. Zverev M. P. *Chemisorption fibers*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 191 p. (in Russian).
2. Volf L. A., Emets L. V., Kostrov Yu. A. *Fibers with special properties*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 240 p. (in Russian).
3. Egava H. Preparation of carboxylic acid type cation exchange fibers. *Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 1965, vol. 68, no. 7, pp. 1304–1306. https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.68.7_1304
4. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers. *Ion exchange technology I: theory and materials*. London, GB, 2012, pp. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
5. Ermolenko I. N., Buglov E. D., Liubliner S. I. *New fibrous sorbents for medical applications*. Minsk, Nauka i Tehnika Publ., 1978. 215p. (in Russian).
6. Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers. Lublin, Monografie Polska Akademia Nauk, 2004. 127 p.
7. Soldatov V., Piorishkina N. G., Horoshko R. P. *Ion Exchange Soils*. Minsk, Nauka i Tehnika Publ., 1978. 270 p. (in Russian).
8. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Elinson I. S., Johann J., Iraushek H. Chemically active textile materials as efficient means for water purification. *Desalination*, 1999, vol. 124, pp. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
9. Greenleaf J. E., Sengupta A. K. Environmentally benign hardness removal using ion exchange fibers and snowmelt. *Environmental Science & Technology*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 370–376. <https://doi.org/10.1021/es051702x>
10. Orlovskaya L. A. Sorption concentration of the heavy metal ions in analysis of natural and waste waters. *Zdorov'e i okruzhayushchaya sreda [Health and Environment]*, 2006, no. 7, pp. 328–330 (in Russian).
11. Shataeva L. K., Kuznetsova N. N., Elkin G. E. *Carboxylic Ion Exchangers in biology*. Leningrad, Nauka Publ., 1979. 280 p. (in Russian).
12. Libinson G. S. *Physical Chemical Properties of Carboxylic Ion Exchangers*. Moscow, Nauka Publ., 1969. 140 p. (in Russian).
13. Muraviev D., Noguero Y., Valiente M. Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water by carboxylic resins with temperature-induced selectivity. *Reactive and Functional Polymers*. 1996, vol. 28, no. 2, pp. 111–126. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(95)00046-1)
14. Ranjith H., Lewis M. J., Maw D. Production of calcium – reduced milks using ion exchange. *Journal of Dairy Research*, 1999, vol. 66, no. 1, pp. 139–144. <https://doi.org/10.1017/s0022029998003276>
15. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*. 1988, vol. 38, pp. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
16. Shahno D. V., Soldatov V. S. Preparation of ion exchange soils based on weak dissociating fibrous ion exchangers. *Vestsi Natsyunal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, no. 3, pp. 263–273 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273>
17. Soldatov V. S., Davlyud D. N., Bezyazychnaya T. V., Vorobieva E. V., Kosandrovich E. G., Vorobiev P. D. State of ions and water molecules in the water salt solutions of polyacrylamide and co-polymer of “acrylamide-acrylic acid Na /K salt”. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2019, vol. 63, no. 6, pp. 695–703 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-6-695-703>

Информация об авторах

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларусі (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Вонсович Наталья Васильевна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларусі (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by

Коршунова Татьяна Александровна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларусі (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: 2019Korshunova@gmail.com

Information about the authors

Vladimir S. Soldatov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Natalya V. Vonsovich – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by

Tatyana A. Korshunova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 2019Korshunova@gmail.com