
Katedra i Zakład Chemii Ogólnej. Wydział Lekarski. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: doc. dr Irena Krzeczowska

Stanisław SZCZEPANIAK

**Porównawcza ocena niektórych kationitów fenolosulfonowych
zagranicznych i krajowych**

**II Badania nad zdolnością wymienną w warunkach statycznych
i nad polifunkcyjnością**

**Сравнительная оценка некоторых сульфифеноловых катионитов
зарубежного и отечественного производства**

**Часть II. Исследования обменной способности в статических усло-
виях и над полифункциональностью**

**Comparative Assessment of some Foreign and Home-Made
Phenolsulphonic Cation Exchange Resins**

**II Studies on the Exchange Capacity under Static Conditions,
and on the Content of Cation Exchange Groups**

W I części pracy (16) przeprowadzono porównawcze badania nad zdolnością wymienną w procesie dynamicznym niektórych kationitów typu fenolosulfonowego produkcji zagranicznej i krajowej. W metodzie tej oznaczało się zdolność wymienną roboczą, która jest zwykle zależna od wielu czynników, a przede wszystkim od stężenia nanoszonego elektrolitu, jego pH, szybkości wypływu eluatu z kolumny i wielu innych. W tych warunkach jonity stykały się z roztworem elektrolitu stosunkowo krótko, bo około 1 godz. W tak krótkim czasie nie wszystkie grupy funkcyjne, tkwiące w strukturze jonitu „zdążyły” uczestniczyć w wymianie jonów. Ilość grup czynnych, wchodzących do reakcji wymiany wzrastała wraz ze zmniejszaniem się szybkości przepływu roztworu przez złożę wymiennicza.

Reakcja wymiany jonów, odbywająca się w warunkach statycznych pozwalała oznaczyć zdolność wymienną całkowitą danego jonitu, ponieważ czas trwania procesu wymiany był tu wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi chemicznej. Znane są różne sposoby oznaczania zdolności wymiennej całkowitej.

Fischer i Kunin (5) określali zdolność wymienną samych grup sulfonowych zadając odważkę jonitu 4% Na₂SO₄, a następnie ilość wydzielonego kwasu odmiareczkując 0,1n NaOH. Zdolność wymienną wszystkich grup czynnych autorzy ci oznaczali następująco: do odważki wymiennicza w kolbie Erlenmayera

do dawali nadmiar 0,1n NaOH w 5% roztworze chlorku sodu i po 24-godzinnym staniu odmiareczkowali ilość pozostałej zasady mianowanym roztworem HCl. Gupta i Bose (8) stosowali metodę podobną, z tym, że zawieszinę jonitu w roztworze poddawali wstrząsaniu. Zimmermann (18) zdolność wymienną grup — SO_3H oznaczał w ten sposób, że do próbki żywicy dodawał pewną ilość wody wodociągowej, całość wytrząsał i w filtracie określał twardość wody.

Jednoczesne oznaczanie zdolności wymiennej samych grup sulfonowych i wszystkich obecnych w jonicie, polega na jego pehametrycznym lub potencjometrycznym miareczkowaniu, które może być wykonane sposobem bezpośrednim (4, 15) lub tzw. metodą oddzielnych naważek (7, 12). Próby wstępne wykazały, że do rozwiązania postawionego zagadnienia metoda ostatnia jest bardziej odpowiednia.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały, aparatura, metody

Przebadano sześć kationitów syntetycznych fenolosulfonowych: Wofatyt P, Wofatyt F, Amberlit IR-100 (produkcji zagranicznej), K-26 WL, MK-2 i MK-3 (produkcji krajowej) oraz jeden kationit półsyntetyczny, węgiel sulfonowany Escarbo.

Zdolność wymienną całkowitą oznaczano miareczkowaniem pehametrycznym, przy pomocy pH-metru produkcji krajowej — Nowe Tychy, stosując metodę oddzielnych naważek (waga analityczna F-my: Zakłady Mechaniki Precyzyjnej — Gdańsk).

Używano następujących odczynników: 0,02n KCl cz. d. a. Gliwice, oraz 0,106n KOH cz. d. a. Lachema Praga.

BADANIA WŁASNE

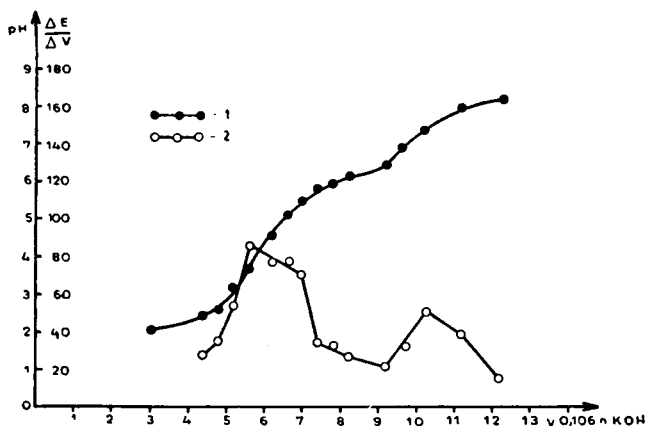
Zdolność wymienna całkowita i polifunkcyjność

Zdolność wymienną całkowitą samych grup sulfonowych i wszystkich grup funkcyjnych wyznaczono w jednym procesie za pomocą pehametrycznego miareczkowania, stosując metodę oddzielnych naważek. Punkty do kreślenia krzywych miareczkowania uzyskiwano w sposób podobny do metody Kunina, podanej przez Polaka i Bortela (12). W niektórych szczegółach metoda ta została zmodyfikowana.

Na wadze analitycznej odważano 16 półgramowych próbek z każdej żywicy powietrznie suchej. Do odważek znajdujących się w kolbach miarowych na 100 cm³ dodawano po 25 ml 0,02n KCl. Następnie z mikrobiurety wkraplano stopniowo wzrastające o 0,4 ml objętości 0,106n KOH. Do próbki pierwszej dodawano taką ilość zasady, aby pH roztworu, po ustaleniu się równowagi, leżało w pobliżu punktu zobojętnienia grup sulfonowych. W przybliżeniu można ją było wyliczyć z uprzednio oznaczonej zdolności wymiennej tych grup w warunkach dynamicznych. W końcu zawartość kolbek uzupełniano wodą destylowaną do 50 ml, zamknięto szczelnie korkiem doszlifowanym i wytrząsano mechanicznie w ciągu 3 godzin. Następnie kolbki z zawiesziną jonitu w roztworze stały przez 7 dni.

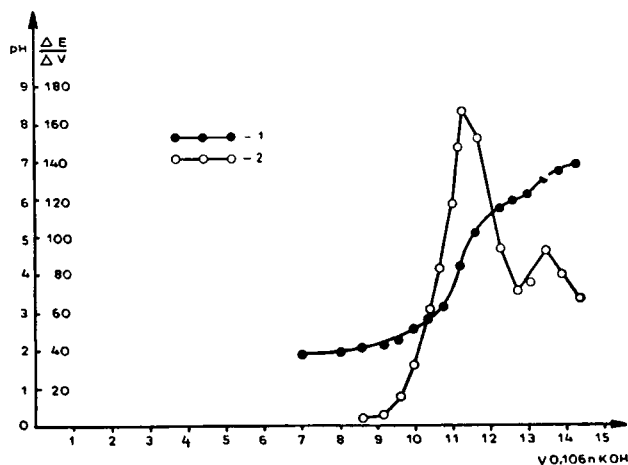
W tym okresie od czasu do czasu wstrząsano je ręcznie. Po tygodniu oznaczano pH i potencjał roztworu za pomocą elektrody szklanej.

Na podstawie otrzymanych wyników kreślono krzywe miareczkowania oraz krzywe ilustrujące zależności $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ od dodanej objętości roztworu zasady (tzw. krzywe różniczkowe) (ryc. 1—7).



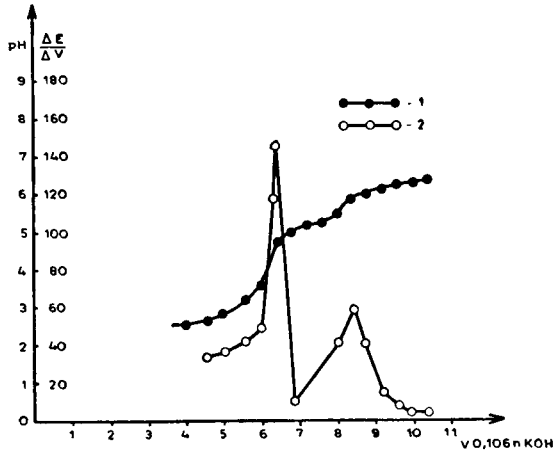
Ryc. 1. Wofatyt P; 1 — krzywa pehametryczna, 2 — krzywa różniczkowa
Wophatit P; 1 — pehametric curve, 2 — differential curve

Punkty przegięcia krzywych miareczkowania i maxima na krzywych różniczkowych wskazują ilości KOH zobojętniające same grupy sulfonowe oraz wszystkie grupy funkcyjne. Z tych danych obliczano zdolność wymienną całkowitą grup — SO_3H i zdolność wymienną całko-

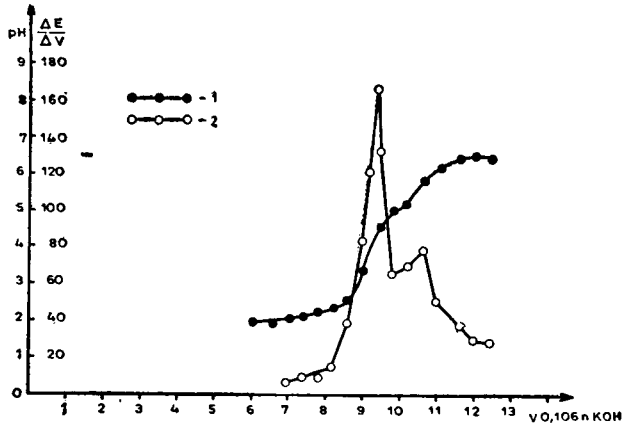


Ryc. 2. Wofatyt F; objaśnienia zob. ryc. 1
Wophatit F; explanations as in Fig. 1

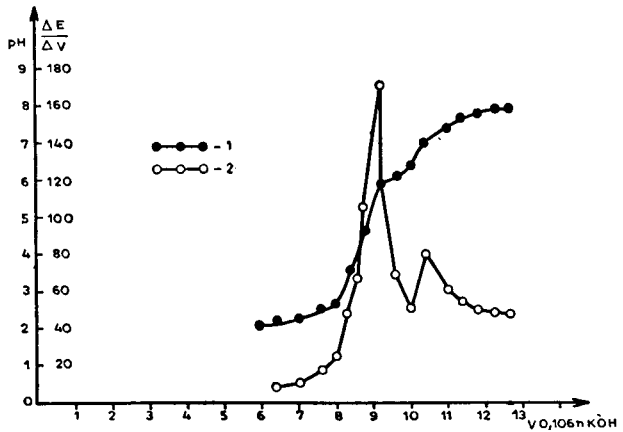
Ryc. 3. Amberlit IR-100; objaśnienia zob. ryc. 1
 Amberlit IR-100; explanations as in Fig. 1



Ryc. 4. K-26 WL; objaśnienia zob. ryc. 1
 K-26 WL; explanations as in Fig. 1



Ryc. 5. MK-2; objaśnienia zob. ryc. 1
 MK-2; explanations as in Fig. 1

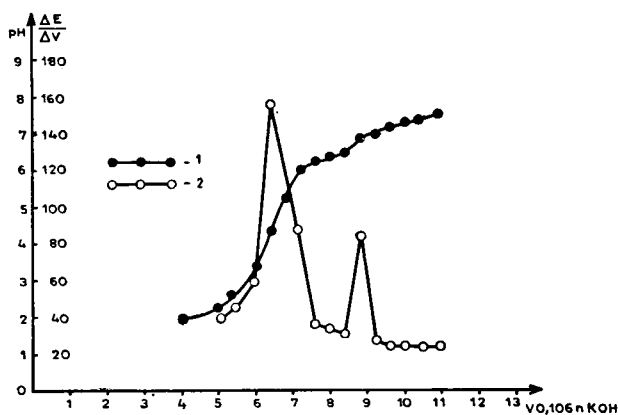


witą (Z_c) wszystkich grup czynnych, zawartych w danym jonicie, stosując wzór:

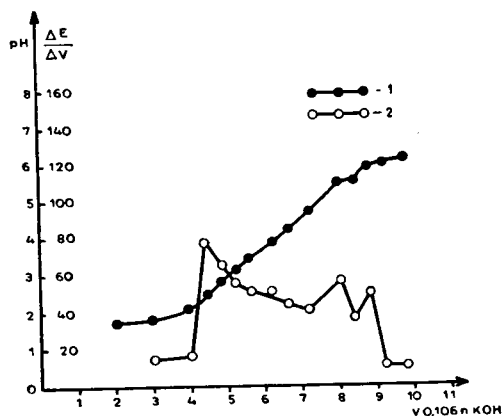
$$Z_c = \frac{n \cdot V \cdot 100}{m/100 - \% H_2O} \text{ m val/g}$$

n — normalność KOH, V — objętość KOH, m — odważka jonitu

Zawartość grup słabokwasowych w poszczególnych kationitach wyliczano, odejmując zdolność wymienną grup — SO_3H od zdolności wymiennej ogólnej i wyrażano ją w procentach.



Ryc. 6. MK-3; objaśnienia zob. ryc. 1
MK-3; explanations as in Fig. 1



Ryc. 7. Escarbo; objaśnienia zob. ryc. 1
Escarbo; explanations as in Fig. 1

Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 1. W tab. 2 zestawiono wyniki własne na zdolność wymienną całkowitą z danymi, zaczerpniętymi z piśmiennictwa.

Tab. 1. Zdolność wymienna w warunkach statycznych (Zc)
i % grup słabokwasowych

Exchange capacity under static conditions (Zc) and percentage of weak-exchange groups

Kationit	Producent	Zdolność wymienna grup SO ₃ H	Zdolność wymienna wszystkich grup	% grup słabokwasowych
Wofatyt P	I. G. Wolfen — Farben NRD	1,46	2,60	41,0
Wofatyt F	„	3,21	3,84	16,5
Amberlit IR-100	Röhm i Haas USA	1,87	2,45	23,8
K-26 WL	Katedra Chem. Ogólnej UAM w Poznaniu — Polska	2,53	2,85	11,3
MK-2	Zakłady Przem. Azot. w Kędzierzynie — Polska	2,50	2,85	11,5
MK-3	„	1,70	2,34	29,1
Escarbo	„	1,14	2,28	50,0

Tab. 2. Zdolność wymienna całkowita badanych kationitów na podstawie danych
z piśmiennictwa i badań własnych

Total exchange capacity of the studied cation exchange resins as given in literature
and as found by the author

L.p.	Kationit	Zdolność wymienna całkowita w mval/g	
		dane z piśmiennictwa	wg badań własnych
1	Wofatyt P	1,4 ^(11,14) ; 1,9 ^(3,13)	1,46
2	Wofatyt F	2,2 ⁽¹⁷⁾ ; 2,9 ^(3,13)	3,21
3	Amberlit IR-100	1,75 ^(11,13) ; 3,0 ⁽⁶⁾	1,87
4	K-26 WL	—	2,53
5	MK-2	1,1 — ; 1,3 ^{(10)*}	2,50
6	MK-3	0,87—1,1 ^{(10)*} ; 2,88 ⁽¹⁾	1,70
7	Escarbo	0,7—1,5 ⁽¹⁰⁾ ; 2,2 ⁽⁶⁾	1,14

* Dane z (10) przeliczono na mval/g stosując wyznaczony ciężar nasypowy.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Zdolność wymienną całkowitą i polifunkcyjność badanych kationitów próbowano początkowo oznaczać metodą bezpośredniego miareczkowania (4), która ma tę zaletę, że jest mało czasochłonna. Jednak stosowanie jej nie dało pozytywnych wyników. Otrzymywane krzywe nie zawsze posiadały dodatkowe przegięcia, świadczące o wchodzeniu w reakcję wymiany grup słabokwasowych. Poza tym ogólny charakter krzywych, a w szczególności ich kąt nachylenia i skok pH w punkcie równoważnikowego nasycenia grup — SO_3H , nie był powtarzalny. Przypuszcza się, że główną przyczyną tych niepowodzeń leży w tym, że przy bezpośrednim miareczkowaniu jest niezmiernie trudno określić czas, w którym ustaliła się równowaga wymiany, a co za tym idzie pH roztworu i jego potencjał. Ustalenie się potencjału jest szczególnie trudne do uchwycenia przy wyższych wartościach pH, kiedy zaczynają wchodzić w reakcję grupy słabokwasowe. W tym stadium miareczkowania trzeba czekać nawet parę godzin, zanim można dodać z mikrobiurety kolejną porcję zasady.

Ścisłe trzymanie się metody pehametrycznej według Kunina, podanej przez Polaka i Bortela (12) również nie prowadziło do celu. W tej metodzie objętości KOH dodane do dwu kolejnych odważek jonitu różnią się o 2 ml. W przypadku jonitów polifunkcyjnych o niewielkiej zawartości grup słabo zdysocjowanych różnica ta jest prawdopodobnie zbyt duża, aby móc uchwycić punkt ich równoważnikowego nasycenia w postaci dodatkowego przegięcia krzywej. Z tego względu metodę tę zmodyfikowano, dodając do poszczególnych próbek objętości KOH różniące się między sobą o 0,4 ml.

Znaczny wpływ na możliwość uchwycenia punktu zobojętnienia grup słabokwasowych ma również stężenie obojętnego elektrolitu, dodawanego do wymiennicza. Badania Błaszkwskiej i Dybczyńskiego (4) nad syntetycznymi anionitami wykazały, że celem uchwycenia drugiego maximum na krzywej różniczkowej trzeba dodawać elektrolit o niewielkim stężeniu. Z doświadczeń własnych wynika, że również przy oznaczaniu polifunkcyjności kationitów dodatek elektrolitu o dużym stężeniu jest niewskazany, ponieważ otrzymuje się wówczas krzywe różniczkowe, posiadające tylko jedno maximum.

Niektórzy badacze (2, 9) twierdzą, że grupy słabo zdysocjowane, zaczynają uczestniczyć w wymianie przy pH nie mniejszym niż 9,5. Z krzywych pehametrycznego miareczkowania otrzymanych w badaniach własnych wynika, że grupy te zaczynają wchodzić w reakcję wymiany już przy $\text{pH} > 6$. Jest to zgodne z wynikami, osiągniętymi przez Gregora i Bregmanna (7).

Blizsze dane odnośnie procentowej zawartości grup słabo zdysocjowanych można uzyskać porównując odległości między maximami na krzywych zależności $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ od dodanej objętości KOH. Natomiast wnioski bardziej ogólne można wyciągać z kształtu krzywych miareczkowania. Im przebieg krzywych miareczkowania jest bardziej stromy, tym mniejszy jest udział grup o niskim stopniu dysocjacji. Najlepiej widać to, porównując kąt nachylenia krzywych dla jonitów K-26 WL i MK-2 z jednej strony, a Escarbo z drugiej.

Zdolność wymienna całkowita badanych kationitów jest przeciętnie o 15% wyższa od zdolności wymiennej, oznaczonej w metodzie dynamicznej. Fakt ten jest zgodny z przewidywaniem i można go uzasadnić tym, że w obydwu metodach reakcja wymiany odbywała się w odmiennych warunkach.

Porównując wyniki na zdolność wymienną całkowitą uzyskane w badaniach własnych z danymi z piśmiennictwa (tab. 2) daje się zauważyć, że nie wszędzie są one ze sobą zbieżne, np. kationity Wofatyt F i MK-2 wykazały znacznie większą zdolność wymienną niż podaje piśmiennictwo. Niezgodności te można tłumaczyć tym, że poszczególni badacze wykonują oznaczenia w różnych warunkach doświadczalnych. Wydaje się, że główną przyczyną rozbieżności wyników osiąganych przez różnych autorów jest to, że jonitybrane do doświadczeń posiadają odmienny stan rozdrobnienia. Jest rzeczą znaną, że im ziarna jonitu są większe, tym wolniej ustala się równowaga reakcji, co może być przyczyną odczytywania pH i potencjału przed ich ustaleniem się. Jak z tego widać, przy podawaniu ogólnej charakterystyki jonitu, należałoby zaznaczać grubość ziaren jonitu, dla której oznaczano jego zdolność wymienną.

Z otrzymanych wyników widać, że najmniej grup słabokwasowych posiadają kationity produkcji polskiej K-26 WL i MK-2, największą zawartość tych grup daje się zauważyć w wymienniaczu półsyntetycznym Escarbo, a spośród syntetycznych w Wofatycie P.

Drugi kationit niemiecki Wofatyt F ma stosunkowo nie dużo grup słabo zdysocjowanych, a w wymienniaczach Amberlit IR-100 i MK-3 udział ich jest znacznie większy.

Przegląd wyników z obydwu części pracy pozwala zauważyć, że najlepsze kationity krajowe (K-26 WL i MK-2) posiadają korzystniejsze własności jonowymienne od najlepszego wymienniacza zagranicznego, jakim okazał się Wofatyt F. Wykazuje on co prawda większą zdolność wymienną, ale z drugiej strony posiada więcej grup słabo zdysocjowanych, co jak wiadomo wpływa bardzo niekorzystnie na proces rozdzielania jonów w metodzie chromatografii jonitowej. Poza tym kationit F

wykazuje daleko mniejszą wytrzymałość mechaniczną oraz nadmierne pęcznienie, co świadczy prawdopodobnie o małej ilości wiązań poprzecznych w jego wewnętrznej strukturze.

Najmniej korzystne własności spośród kationitów syntetycznych wykazał Wofatyt P. Zawiera on bardzo dużo grup słabo kwasowych (41%), najniższą zdolność wymienną oraz najsłabszą wytrzymałość mechaniczną. Jeszcze słabsze własności jonowymienne daje się zauważyć w wymienniaczu półsyntetycznym Escarbo. Z kształtu krzywej miareczkowania, a tym bardziej krzywej różniczkowej, można przypuszczać, że posiada on trzy różne grupy funkcyjne: jedną silnie zdysocjowaną ($-\text{SO}_3\text{H}$) i dwie słabokwasowe, prawdopodobnie $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$.

PIŚMIENNICTWO

1. Basiński A., Sierocka M., Cybulska J.: Badania mechanizmu oczyszczania zoli chlorowcowych srebra za pomocą jonitów. III. Oczyszczanie hydrozolu jodku srebrowego metodą statyczną. *Roczniki Chem.* **35**, 1117—1125, 1961.
2. Bauman W. C.: Improved Synthetic Ion Exchange Resin. *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 47—50, 1946.
3. Blasius E.: *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Jonaustauschern.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1958, 122.
4. Błaszowska Z., Dybczyński R.: Charakterystyka i ocena anionitów silnie zasadowych. *Przem. Chem.* **38**, 168—175, 1959.
5. Fischer S., Kunin R.: Routine Exchange Capacity Determination of Ion Exchange Resins. *Anal. Chem.* **27**, 1191—1194, 1955.
6. Gąsior E., Pietrusiewicz M., Kowalska H., Opieńska-Blauth J.: Zastosowanie węgla sulfonowanego Escarbo oraz syntetycznych żywic jonowymiennych do odsalania płynów biologicznych. *Acta Biochim. Pol.* **5**, 333—341, 1958.
7. Gregor H. P., Bregmann J. I.: Characterization of Ion Exchange Resins. I. Acidity and Number of Constituent Cation Exchange Groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2370—2373, 1948.
8. Gupta S. L., Bose, Mukherjee S. K.: Ion Exchange in Synthetic Resins. *J. Phys. Coll. Chem.* **54**, 1098—1109, 1950.
9. Kin Z.: Badania własności ligninitu-kationitu otrzymanego z ługów pocelulozowych. *Przem. Chem.* **5**, 231—236, 1953.
10. Kosiński Wł.: Środki chemiczne do uzdatniania wody. *Biuro Zbytu Produktów Nieorganicznych, Gliwice*, 74—76.
11. Kunin R.: Ion Exchange. *Anal. Chem.* **21**, 87—96, 1949.
12. Polak H., Bortel E.: Wymienniacze fenoloformaldehydowe. *Przem. Chem.* **37**, 651—657, 1958.
13. Rabek I. J.: *Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniaczy jonowych.* PWN Warszawa 1960, 25—27.
14. Samuelson O.: *Jonity w chemii analitycznej.* PWN, Warszawa 1958, 271.
15. Sierocka M., Witkiewicz A.: Badania nad charakterystyką kationitu MK-3. *Przem. Chem.* **40**, 336—339, 1961.

16. Szczepaniak St.: Porównawcza ocena niektórych kationitów fenolo-sulfonowych zagranicznych i krajowych. I. Badanie wytrzymałości mechanicznej, własności pęcznienia i zdolności wymiennej w warunkach dynamicznych. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. D, 17, 13—24, 1962.
17. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity, teoria i zastosowanie. PWT. Warszawa 1955, 194.
18. Zimmerman M.: Schnellprüfung von Austauschern. Angew. Chem. 64, 107—110, 1952.

РЕЗЮМЕ

Проведены сравнительные исследования над полной ионообменной емкостью и содержанием ионообменных групп у синтетических сульфифеноловых катионитов: вофатит Р, вофатит F, амберлит IR — 100 (иностранные смолы) К-26 WL, МК-2 и МК-3 (отечественного производства); дополнительно были исследованы свойства сульфонового угля „Эскарбо” (отечественное производство).

Наиболее высокими достоинствами характеризовались ионообменники — польские смолы К-26 WL и МК-2. Наибольшую емкость проявлял вофатит F. Катионообменники отечественного производства К-26 WL и МК-2 обладают несколько меньшей емкостью. Эти ионообменники выказывали наименьшее содержание слабокислых групп.

Автор излагает методические указания относительно определения содержания ионообменных групп с помощью пещметрического титрования.

Рис. 1. Вофатит Р; 1 — рН-метрическая кривая, 2 — дифференциальная кривая.

Рис. 2. Вофатит F.

Рис. 3. Амберлит IR-100.

Рис. 4. К-26 WL.

Рис. 5. МК-2.

Рис. 6. МК-3.

Рис. 7. Эскарбо.

Табл. 1. Обменная способность в статических условиях (Zc) и % слабокислых групп.

Табл. 2. Полная обменная способность исследованных катионитов на основе данных из научной литературы и результатов собственных исследований.

SUMMARY

Comparative studies on the total exchange capacity and on the content of cation exchange groups of the following synthetic phenol-sulphonic resins were carried out: Wophatit P, Wophatit F, Amberlit. IR-100 (foreign made); K-26 WL, МК-2, and МК-3 (Polish ion exchange

resins). In addition, the properties of the home-made sulphonated carbon „Escarbo” were studied.

The Polish ion exchange resins K-26 WL and MK-2 proved to possess most advantages.

Wophatit F was found to be endowed with the highest total exchange capacity. The same capacity of the home-made ion exchange resins K-26 WL and MK-2 was only a little lower; these cation exchange resins showed the smallest content of weak-exchange groups.

The paper also contains methodical directions concerning the determination of the content of cation exchange groups by pehametric titration.

