

离子交换剂及其应用

略布契柯夫等著

科学出版社

离子交换剂及其应用

略布契柯夫等著

陈培德译

科学出版社

1954年8月

СССР 苏联

Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева

Иониты и их применение

"Успехи Химии"

том 19, вып. 2

1950 г. Март-Апрель

內 容 提 要

离子交换剂的应用是高分子化合物应用的具体表现之一；近几年来，离子交换剂在应用上已日益广泛，今日若干问题如無离子交换剂之助则将發生很多的困难，故其重要性可知。

本書主要在說內离子交换剂的应用，扼要地总结过去在这方面所进行的研究工作：前半部分綜論离子交换剂的一般类型、性状、及其处理和操作方法等；后半部分总结离子交换剂在各方面的应用，特別指出其在工業上和分析化学上的应用，諸如水和糖液的純化、金屬的回收、离子的測定和分离等。此外，書中并用圖表輔助說明，書末并附有参考文献。

本書可作为工業、分析化学、物理化学以及其他有关方面化学工作者的参考資料。

(原文發表在"Успехи Химии" 19 卷 2 期 (1950年3-4月号), 220-251頁)

离子交换剂及其应用

翻譯者 陈 培 德

出版者 科 学 出 版 社

北 京 朝 陽 門 大 街 117 号

北京市書刊出版業營業許可証出字第051号

印刷者 北 京 新 华 印 刷 厂

总經售 新 华 書 店

1954年8月第一版 書号: 0047 印張: 2 $\frac{16}{25}$

1956年8月第三次印刷 开本: 787×1092 $\frac{1}{25}$

(京)3,661—6,635 字數: 40,000

定价: (10)0.45 元

目 錄

I. 引言.....	1
II. 幾種離子交換劑的製法和性質	
1. 陽離子交換劑.....	5
2. 陰離子交換劑.....	8
3. 離子交換劑在非水溶劑中的應用.....	11
4. 離子交換劑的處理.....	13
5. 離子交換劑交換能力的測定.....	14
6. 離子交換法的裝置和操作技術.....	16
III. 離子交換劑的應用	
1. 稀薄溶液的濃縮和各種離子的回收.....	20
2. 金屬的回收.....	21
3. 貴金屬的回收.....	24
4. 酸類的提取.....	25
5. 水的淨化.....	27
6. 糖液的純化.....	31
7. 離子交換劑在其他各方面的應用.....	32
IV. 離子交換劑在分析化學上的應用	
1. 總電解質含量的測定.....	34
2. 陰離子和陽離子的測定.....	35
3. 陰離子的測定.....	35
4. 陽離子的測定.....	37

5. 離子交換劑在金屬分析和合金分析上的應用.....	40
6. 離子交換劑在定性分析上的應用.....	40
7. 絡合物的結構和安定性的研究.....	41
8. 平均原子量的測定.....	42
V. 離子交換劑分離法	
1. 陽離子的分離.....	44
2. 根據離子半徑大小的分離法.....	49
3. 根據酸度和鹼度差別的分離法.....	49
4. 膠體的純化.....	54
5. 離子交換劑用作接觸劑.....	55
參考文獻.....	57—61

I. 引 言

近幾年來，關於有機合成樹脂用作離子交換劑方面，人們發表了好多工作。

這方面的研究引起了極大的注意，主要是因為離子交換合成樹脂在工業實用上、研究工作上和分析化學上等各方面有了極寬廣的應用範圍。

事實上，在 1906 年時候，俄國學者茨維特 (Лавр) [1] 已作出了這個方法的應用。在創立色層吸附分析法上，無比的功績就應當屬於他；用這個方法凡是化學性質極相近的物質，都可以把它們分離開來。他還詳盡充分地研究了離子交換方法的操作技術，並作出了基本的理論概念。

茨維特所創立的色層分析法，其中心要點乃為：把要分析的混合物以一定的方向倒入一吸收柱中。由於所要分析的混合物之組份與吸收劑作用機構的不同，色層分析法一般又可分為三種不同類型：(1) 吸附法，此時物質的吸收與物理吸附過程有關；(2) 分配法，主要基於在二個相中、混合物組份溶解度的不同；(3) 離子交換法，此時所要分析的離子與吸收劑的活性基部分相交換。

因此，離子交換過程並不單純地被歸併入色層吸附分析法。但是，茨維特所創出的方法和裝置促使了研究進一步的擴大和

發展，也同樣地促進了本文所研討的分配法和離子交換法方面的發展。

茨維特既把各種金屬的氧化物和氫氧化物、無機酸和有機酸的鹽類、多元醇類、生物鹼類、醣類作為吸附劑，又把天然無機和有機物料如骨炭、泥土、各種矽酸鹽等用作吸附劑^[2]。

稍後，人們便把合成的鋁矽酸鹽類*（“交替砂”^[3]，“泡沸石” permutit, zeolite）用作離子交換吸收劑；這種鋁矽酸鹽是由石英與蘇打，鋁酸鈉與矽酸鈉等熔製而成的。雖然無機合成吸收劑按其性質上看來比天然的更為有效，但是由於它們的機械強度和化學安定性都不夠，而且它們的吸收能力也不大，因此它們就一直沒有得到普遍的應用。實際上，這些吸收劑僅當水中礦物質含量很低時才能用之於工業淨水。

因此，在實際操作中廣泛使用離子交換法的途徑中，關於尋求能力大的和安定性大的吸收劑乃是當前的主要任務。

同時，土壤腐植酸（humic acid）發現的功勞也應當屬於俄國土壤學家^[4,5]；土壤腐植酸與相當的無機骨架比較起來，是具有相當大的吸收能力。人們曾經指出：在土壤中增加腐植物質含量時，就提高了土壤的交換能力。這種情況使俄國研究工作者有可能提出在土壤中複雜的離子交換情形，解釋了所謂“土壤酸性”的成因，鹼金屬的各種吸附原因，並解決了土壤的一般吸收能力問題。

稍後，在工業實用上得到了比較合適的吸收劑，這是基於含炭物料（木材、泥煤、褐煤、煙煤、無煙煤）的腐植作用（humifica-

* алюмосиликаты — $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ 。——譯者註

tion), 即用脫水劑(硫酸或磷酸等)來處理它們。

磺化煤具有相當大的吸收能力和對酸類的安定性, 並比泡沸石的交換速度來得大。

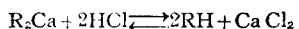
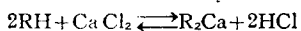
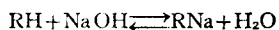
在這個問題的發展中, 利用多元酚芳胺類與甲醛以合成離子交換樹脂^[6]乃是決定性的一步, 並引起了一系列離子交換物質——在工業上和實驗室應用上得到最廣用的離子交換劑——的製造。

客觀條件對於離子交換劑提出了一系列機械性能和化學特性等要求。離子交換劑應當是細小均勻粒狀, 與液體接觸時並不膨脹, 並不使酸、鹼溶液着色, 應當具有強大的交換能力, 巨大的交換速度, 並總是希望它們具有選擇性。離子交換樹脂是具有大分子量的高分子化合物。按其化學性質可以把它們分成二類: 第一類是具有強酸性質的樹脂, 能够交換陽離子, 故稱為“陽離子交換劑”; 第二類是具有強鹼性質的樹脂, 能够對陰離子交換, 這種樹脂稱為“陰離子交換劑”。

陽離子交換劑的特點在於其分子組成中具有活潑的酸性基: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$ 和酚基 $-\text{OH}$; 在陰離子交換劑中則含有鹼性基: $-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$ (在脂肪族和芳香族化合物中); 含有 $\equiv\text{N}$ 基的陰離子交換劑比較不常遇見。第二類離子交換劑相當不普遍, 按其機械性能和化學特性, 陰離子交換劑遠遜於陽離子交換劑。這兩類離子交換劑都是電解質, 其一部分係難溶性; 另部分帶有相反的電荷, 易於進入溶液之中。

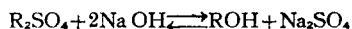
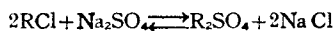
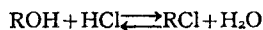
離子交換樹脂與周圍溶液發生交換反應, 其反應式如下;

陽離子的交換



(陽離子交換劑的復活)

陰離子的交換



(陰離子交換劑的復活)

(此處, RH——酸式(陽)離子交換樹脂; ROH——鹼式(陰)離子交換樹脂)

離子交換樹脂有還原性質, 例如可使 Cr^{+6} 變為 Cr^{+3} , Mn^{+7} 變為 Mn^{+4} , 把銀離子和汞離子還原為金屬銀和汞。

茲將幾種最普通的離子交換劑列述於表 1 中^[7,8,9]。

表 1

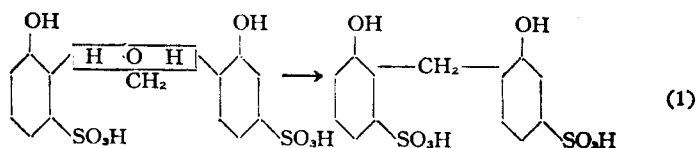
樹脂的名稱 (陽離子交換劑)	活 性 基	樹脂的名稱 (陰離子交換劑)	活 性 基
Wofatit P	$-\text{SO}_3\text{H}$	Wofatit N	$=\text{NH}$
Wofatit A	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	Wofatit M	$=\text{NH}$
Wofatit C	$-\text{COOH}$	Amberlite IR-4	$=\text{NH}$
Wofatit R	$-\text{OH}$	Duolite A-2	$-\text{NH}_2$
Amberlite IR-1	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	Dowex C	$-\text{NH}_2$
Duolite C	$-\text{SO}_3\text{H}$		
Dowex-50	$-\text{SO}_3\text{H}$		

II. 幾種離子交換劑的製法和性質

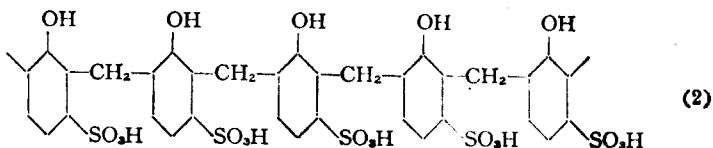
有關各種離子交換樹脂的組成和合成方法，在文獻上幾乎完全沒有什麼報道。關於其中幾種，我們祇知道它們的商業名稱和各種牌號。

1. 陽離子交換劑

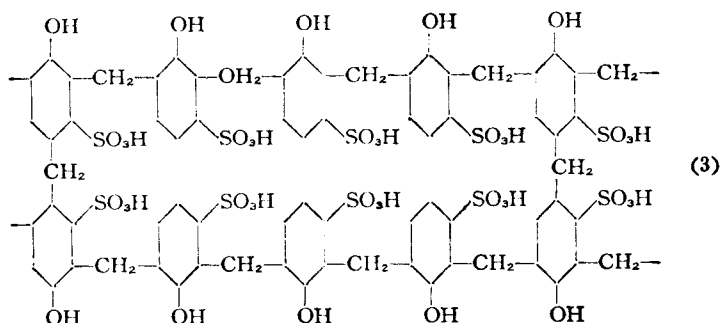
在苯環上含有一 SO_3H 活性基的酚甲醛樹脂，其生成情形顯然是根據下列過程的^[10]。在第一階段中，由二分子間-磺酸苯酚與一分子甲醛相縮合而釋出水，並生成次甲基($-\text{CH}_2-$)橋：



更加入甲醛時，則繼續縮合而成為線型的鏈：



但是這時所得的聚合物易溶於水。繼續加入甲醛，則促使在個別線型鏈之間生成次甲基橋：



從外表特徵上看來，此時開始了膠凝現象。當繼續增加甲醛量時，產物便變得更加堅硬了。這時，膠凝體變成了大約含有30%水分的固狀物質。如同X-射線結構分析所指出，硬化時並不發生絲毫結晶性（crystallinity）。

用這樣方法，人們^[1]進行了 Wofatit P, Dowex-30, Duolite C 等等的合成。下面我們就來談談幾種合成離子交換樹脂：

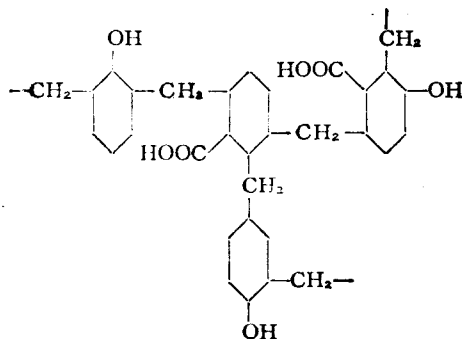
Wofatit P 係褐黑色粗顆粒，其密度為 1.2—1.25，對高熱和化學藥品安定。按元素分析數據，它含有碳 64.5%，氫 4.5%，氧 28.0%，硫 4.8%，鈉 0.4%。這種樹脂的製備方法已由克利斯曼和凱欽納（Kressman, Kitchner）作了報告^[1]。

Duolite C——白色或玫瑰色的堅硬細顆粒，其密度為 1.07。這是一種具有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 活性基的酚甲醛型樹脂，除了氧化劑外，對一般化學藥品是很安定的。

Dowex-30——不規則形狀的黑色顆粒，其密度為 1.67。這是磷-和對-磺酸苯酚與甲醛的縮合產物，具有活性基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ ($\text{pH} > 9.5$ 時)。

Wofatit C——是一種密度 1.2—1.25 的暗棕色物料，其結

構式可能爲：



Wofatit C 是由 1, 3, 5-間苯二酚甲酸, 苯酚和甲醛製得的。

Amberlite IR-1. 這是一種堅硬、黑色、不規則形小顆粒樹脂。這種風乾的氫式樹脂, 密度爲 1.25 克/立方厘米。這種樹脂大概是兒茶素 (catechin) 與甲醛在 NaHSO_3 中的縮合產物, 含有幾個活性基: $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 。

在酸性和弱鹼性 ($\text{pH}=9$ 以下) 溶液中, 這種樹脂是很安定的, 但當 pH 值增大時, 特別是在氧化劑或在昇高溫度時, 樹脂便分解並使與其接觸的溶液着色(但是這種情況在吸收柱中操作時, 沒有多大關係)。

Dowex-50——堅硬的球狀小顆粒, 是苯乙烯或聚苯乙烯型化合物的磺化產物; 其氫式性質(即酸性)與一鹽基強酸(例如 HCl) 相同。這種樹脂對一切化學藥品, 甚至溫度在 100° 以上時還是安定的。雖然 Dowex-50 的活性較 Amberlite 型爲大, 但後者顯然較前者爲優, 因爲在操作時應用後者比用 Dowex 達到平衡要快三倍, Dowex-50 球狀微粒的結構可用圖解表示之

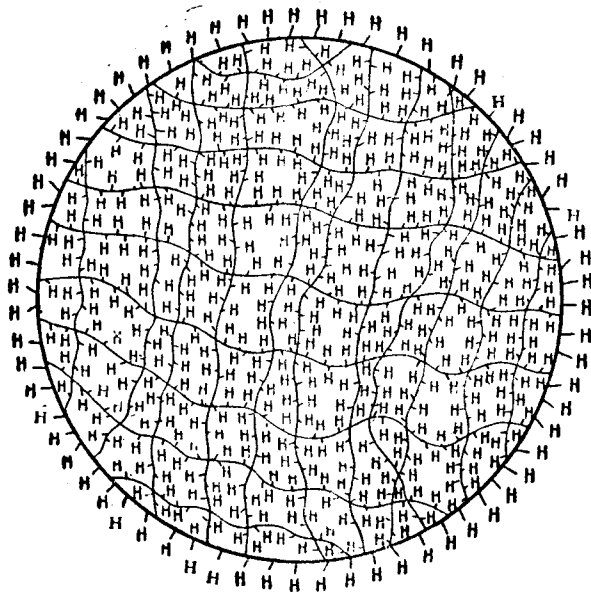


圖1. Dowex-50 的結構

(圖1)。在交叉方塊中，波狀線維繫着許多活性基*。

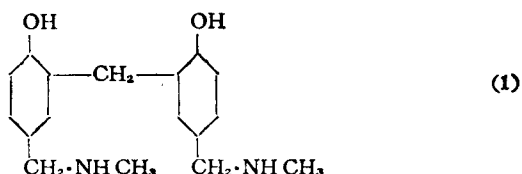
磺化煤——由發煙硫酸或濃硫酸處理粉碎的褐煤或煙煤而成。在此項處理中，煤質發生部分氧化和磺化；所得產物具有陽離子交換劑的性質。

2. 陰離子交換劑

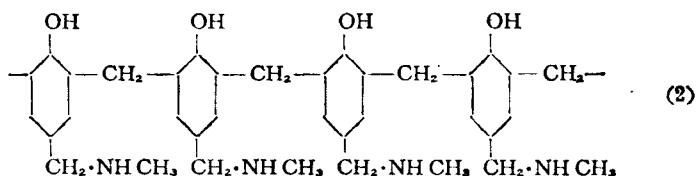
典型陰離子交換劑的合成可按下列各步驟表示之(與陽離子交換劑的生成過程相似)^[13]。

當二分子胺原料與甲醛相作用時，則生成次甲基橋鍵：

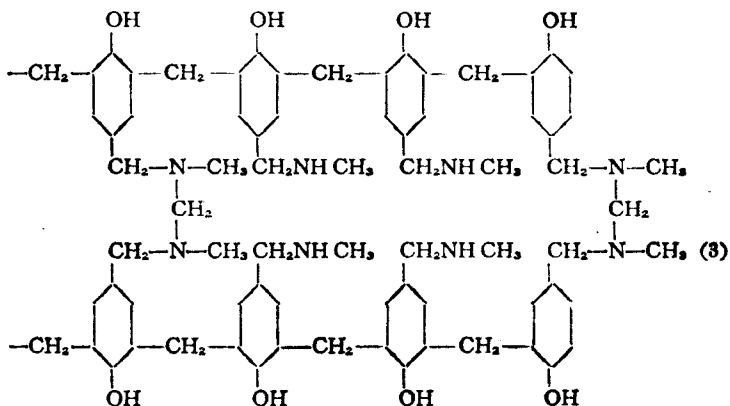
* 鹼式陰離子交換劑，其波狀線維繫着的是 -OH 基。——譯者註



然後發生繼續的縮合而生成線型長鏈：



最後，在個別線型鏈之間生成次甲基橋：



反應結果得到不溶於一般化學藥品、而能交換離子的固體產物。陰離子交換劑中所含氮原子愈多，則其交換的能力也愈大。

現在我們來研討幾種最重要的陰離子交換劑^[12]。

Wofatit M 是黑色粗顆粒，密度 1.2—1.25，是由間-苯二胺和福馬林在濃鹽酸存在時合成製得。

於離子交換劑的化學組成的關係，例如在陽離子交換劑情況中，它對金屬離子的作用決定於活性表面層的化學作用，因為活性表面層是由 $-\text{COOH}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{OH}$ 等基所構成的。

離子和樹脂之間的鍵的特性，需視兩者的各種性質而定。這裏可以有各種極複雜的情況：由簡單的靜電吸引一直到力的表現；在絡合物形成時也發生同樣的力。在溶液中各種金屬離子將與樹脂的活性基相作用，假如這些離子和游離狀態的活性基彼此相遇的話。例如，有二種樹脂各含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ 基，則必將與各種金屬離子起各種不同的作用：鹼土金屬離子必將與單價鍵的樹脂相結合，而重金屬（離子）則必當與 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基形成不同強度的配價鍵相結合。

試將酸性氯化鉀溶液加入吸收柱中，則可望將金屬離子與樹脂的聯鍵完全打開；但是這種選擇作用對於具有 $-\text{OH}$ 活性基的樹脂却是決不可能的。可以想像在組成中含 $-\text{SH}$ 基的樹脂對 Co^{+2} ， Ni^{+2} ，和 Cu^{+2} 將有更有效的選擇能力。同樣，這是非常明顯的：具有 $-\text{PO}_3\text{H}$ 和 $-\text{AsO}_3\text{H}$ 活性基的樹脂，它們之間各具有一些不同的特性。

要想把金屬離子彼此相互分離，那末在化學上看來，凡樹脂的活性表面層愈大則其結果愈佳。在解決個別問題時，樹脂的組成將佔有決定性的作用。

3. 離子交換劑在非水溶劑中的應用

合成離子交換樹脂在這方面也有其很大的好處；它們不特能用於水溶液中，而且還可用於各種非水溶劑中。維格納和英

尼 (Wiegner, Jenny)^[15]最先觀察了非水溶劑中鋁矽酸鹽與電解質之間的離子交換過程。自從有機離子交換樹脂合成以後，人們就在各種非水溶劑中開始了合成離子交換樹脂離子交換能力的研究。例如，有人^[16]求得了 Amberlite IR-4 在非水溶劑中對各種酸具有各種不同的離子交換能力 (表 2)。

表 2

在各種溶劑中 Amberlite IR-4 對有機酸的陰離子交換能力

酸	在乾燥的苯中		在潮濕的苯中		在乾燥的二氧陸園中	
	原來濃度 (克/升)	1 克乾樹 脂所吸附 的酸的毫 克當量數	原來濃度 (克/升)	1 克乾樹 脂所吸附 的酸的毫 克當量數	原來濃度 (克/升)	1 克乾樹 脂所吸附 的酸的毫 克當量數
丙酸·····	5.11	0.03	7.40	7.10	13.61	1.08
戊酸·····	6.33	0.01	—	—	—	—
月桂酸·····	10.66	0.00	9.00	3.10	20.35	1.26
脂蠟酸·····	16.10	0.00	14.48	2.18	30.07	1.25
油酸·····	13.53	0.00	12.70	1.57	28.19	0.90

人們又在丙酮中，酒精水溶液中，潮濕的烴類氯化衍生物等中作了研究，認為在一切情形中，痕跡水量可以增進吸附。

此外，人們又以陽離子交換劑作了類似的研究。Amberlite IR-1 和 IR-100 的交換能力不大，但在非水溶劑中對陽離子有一定的交換能力。例如，人們從潮濕的汽油中收回銅時，成功地降低銅的濃度達100倍。

溫特斯和肯寧 (Winters, Kunin)^[17]發現在乙醇，異丙醇，