

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.777

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12952

О коэффициентах диффузии катионов в сульфокатионитах

Анатолий Михайлович Долгонос[✉], Руслан Хажсетович Хамизов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия,
amdolgo@mail.ru[✉]

Аннотация. В статье впервые дана теоретическая интерпретация результатов широко известной экспериментальной работы Б. Солдано, которую до сих пор не удавалось объяснить и теоретически описать. Этот результат получен с помощью модели диффузии ионов с разными зарядами внутри полимерных ионитов, разработанной на основе новой теории ионного обмена, развиваемой авторами в ряде работ, опубликованных в последние годы. Теория описывает равновесие и кинетику ионного обмена в зависимости от характера и концентрации функциональных групп ионита, набухаемости его полимерной матрицы и параметров ионов, таких как заряд, ионный радиус и гидрофильность. Важными элементами теории являются зависимости локальной диэлектрической проницаемости жидкого диэлектрика, модель гидратации ионов и связь набухаемости гидрофильного полимера со степенью его сшивки. Развитая теория позволяет вывести выражение для константы ионного обмена, следующую из него формулу для коэффициентов распределения ионов между фазами внутри ионита. Кроме того, приведенная в настоящей работе модель содержит предложенную ранее одним из авторов статьи формулу для связи между коэффициентами диффузии в ионитах и табличными значениями коэффициентов самодиффузии ионов в воде. В результате, модель позволяет объяснить связи коэффициентов внутренней диффузии с характеристиками ионов, температурой и степенью сшивки полимерной основы ионообменника. Показано, что зависимость коэффициентов внутренней диффузии ионов от сшивки сильно-кислотного ионита определяется, главным образом, эффектами гидратации ионов внутри полимерной матрицы, которые, в свою очередь, связаны с размерами негидратированных ионов и их зарядами.

Ключевые слова: теория ионного обмена; константа ионного обмена; коэффициент внутренней диффузии; сульфокатионит; гидратирование ионов; набухаемость ионита; сшивка полимера.

Для цитирования: Долгонос А.М., Хамизов Р.Х. О коэффициентах диффузии катионов в сульфокатионитах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 140-145.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12952>

Original article

On the diffusion coefficients of cations in sulfonic cation exchangers

Anatoly M. Dolgonosov[✉], Ruslan Kh. Khamizov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS), Russian Federation,
amdolgo@mail.ru[✉]

Abstract. The article provides the first theoretical interpretation of the results of the widely known experimental work by B. Soldano, which has not yet been explained and described theoretically. This result was obtained using a model of diffusion of ions with different charges inside polymer ion exchangers, developed on the basis of a new theory of ion exchange, developed by the authors in a number of works published in recent years. The theory describes the equilibrium and kinetics of ion exchange depending on the nature and concentration of the functional groups of the ion exchanger, the swelling capacity of its polymer matrix and the parameters of ions, such as charge, ionic radius and hydrophilicity. Important elements of the theory are the dependences of the local permittivity of the liquid dielectric, the model of ion hydration and the relationship between the swelling capacity of the hydrophilic polymer and the degree of its crosslinking. The developed

theory allows one to derive an expression for the ion exchange constant, the formula for the distribution coefficients of ions between the phases inside the ion exchanger following from it. In addition, the model presented in this paper contains a formula previously proposed by one of the authors of the article for the relationship between the diffusion coefficients in ion exchangers and the tabular values of the self-diffusion coefficients of ions in water. As a result, the model allows one to explain the relationships between the particle diffusion coefficients and the characteristics of ions, temperature, and the degree of cross-linking of the polymer base of the ion exchanger. It is shown that the dependence of the internal diffusion coefficients of ions on the cross-linking of a strongly acidic ion exchanger is determined mainly by the effects of ion hydration inside the polymer matrix, which, in turn, are associated with the sizes of non-hydrated ions and their charges.

Keywords: ion exchange theory; selectivity coefficient; particle diffusion coefficient; sulfonic cation exchanger; ion hydration; ion exchanger swelling; polymer crosslinking.

For citation: Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh. On the diffusion coefficients of cations in sulfonic cation exchangers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 140-145. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12952>

Введение

Несмотря на громадный экспериментальный опыт в области кинетики ионообменных процессов, накопленный с начала 50-х годов прошлого столетия, количественная теория кинетики ионного обмена создается только в последние десятилетия. Ф. Гельферих задолго до сегодняшних дней писал о проблеме кинетики в своей известной монографии, сетуя на отсутствие количественной теории диффузии в ионитах [1]. Там же в качестве наиболее яркого примера выдающихся экспериментальных результатов по кинетике он приводил данные Б. Солдано [2] по зависимости коэффициентов самодиффузии ионов разного заряда от концентрации поперечных связей в ионите и температуры. Попытки количественного теоретического описания этой зависимости не дали тогда результата. С тех пор эти данные остаются своеобразным «вызовом» для теоретиков. Об этом, в частности, говорится в известной отечественной монографии [3].

Для химиков особенно актуальны понятные правила расчета коэффициентов диффузии в ионитах из табличных данных по коэффициентам диффузии в воде. Несмотря на то, что Солдано работал в одной лаборатории с таким выдающимся теоретиком, как Г. Бойд, можно предположить, что в группе Бойда не возникал интерес к расчетам такого типа [4]. Одной из первых работ, в которых были предложены теоретические возможности

расчета коэффициентов диффузии в ионитах, нам представляется работа [5]/

Настоящая работа посвящена объяснению связи коэффициентов внутренней диффузии с характеристиками ионов, температурой и степенью сшивки полимерной основы ионообменника, т.е. теоретической интерпретации результатов работы Б. Солдано [2].

Модель, описанная в работах [5-8], дает выражение для коэффициента внутренней диффузии:

$$D = \frac{D_l}{\Gamma_0 + 1} \quad (1)$$

где D_l – коэффициент диффузии иона в растворе, Γ_0 – коэффициент распределения иона внутри ионита между внутренним раствором и функциональными группами.

Коэффициент распределения иона «2» связан с константой обмена на однозарядный ион «1» формулой:

$$\ln K_{12} = \frac{1}{z_2} \ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_1 \quad (2)$$

В работе [9] для сильноокислотного катионита в водородной форме (индекс «1») получено уравнение:

$$\ln K_{12} \approx \frac{0.767}{RT} \left[0.204(0.37 - r_2) + \frac{\sqrt{X}}{5.5} \left(8.3 - \frac{n_2^0}{z_2} \right) \right], \quad (3)$$

где z, r, n^0 – соответственно: заряд в атомных единицах, радиус негидратированного иона в Å и гидратное число иона в разбавленном водном растворе, R – газовая константа (0.00831 кДж/моль/град),

T – абсолютная температура (К). Сравнивая (2) и (3) и группируя члены по сорту ионов, получим в общем случае (для удобства: индекс «2» иона опущен, используем десятичные логарифмы):

$$\log \Gamma_0 = \frac{40.07z}{T} (A\sqrt{X} + B) + C, \quad A, B, C = \text{const} \quad (4)$$

Смысл коэффициентов уравнения следует из теории, развитой в статьях [7,8]: A отражает степень влияния эффектов гидратации, а B – кулоновского поля, на равновесную концентрацию противоионов внутри ионита, C – связан с величиной концентрации противоиона во внешнем растворе.

В опыте по определению коэффициента самодиффузии иона в ионите должно выполняться условие:

$$\Gamma = \frac{a_0}{c_0}$$

– для распределения иона между собственным раствором, окружающим ионит, (концентрация c_0) и собственной формой ионита (емкость a_0). В идеальном случае, когда упругость матрицы полимера не дает вклада в энергию сорбции, и в пренебрежении концентрированием противоионов в кулоновском поле во внутреннем растворе, коэффициенты распределения внутри и вне ионита равны:

$$\Gamma_0 = \Gamma$$

В данной модели отсутствие вклада матрицы соответствует значению $X = 0$, а отсутствие влияния на распределение во внутреннем растворе кулоновского поля – $B = 0$, поэтому свободный член

$$C = \log \frac{a_0}{c_0}, \quad (5)$$

и уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\log \Gamma_0 = \log \frac{a_0}{c_0} + \frac{40.07z}{T} (A\sqrt{X} + B) \quad (6)$$

Здесь, согласно [8], параметр B пропорционален равновесному расстоянию между ионом во внутреннем растворе и функциональной группой

$$B \approx -0.204(r_l + r_R + d_w) \approx -0.204(r_l + 2d_w), \quad (7)$$

где d_w – диаметр молекулы воды, r_l и r_R – радиусы противоиона и функциональной группы, соответственно. Там же для сульфокатионита получено $r_R \approx d_w$.

Согласно (3), величина A выражается через n^0 :

$$A = \frac{1}{5.5} \left(A_0 - \frac{n^0}{z} \right), \quad (8)$$

а из работы [10] следует, что предельная величина для монослоя гидратной оболочки ионов типа «М», к которым относятся ионы металлов, равна $A_0 = \nu_M = 20$. (Согласно критерию работы [10], рассмотрение более сложных случаев с несколькими гидратными слоями вокруг ионов здесь не потребуется.)

Итак, после подстановок получим:

$$\log \Gamma_0 = \log \frac{a_0}{c_0} + \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X} - 0.204(r + 2d_w) \right] \quad (9)$$

Подставим (9) в (1) и пренебрежем незначительным вкладом единицы в большую величину $D_l/D \gg 1$:

$$\begin{aligned} \log D &= \log D_l - \log \Gamma_0 = \\ &= \log D_l - \log \frac{a_0}{c_0} - \\ &- \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X} - 0.204(r + 2d_w) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Обсуждение результатов

В таблице 1 даны коэффициенты внутренней диффузии, найденные в эксперименте Солдано, преобразованные в отрицательные логарифмы: $y = -\log D$.

Для температур 0.2 и 25°C отношение коэффициентов диффузии находили с помощью формулы Эйнштейна и соответствующего отношения эквивалентных электропроводностей разбавленного раствора KCl: $\lambda_{25}/\lambda_{0.2} = 1.80$ [11]:

$$\frac{D_{l,25}}{D_{l,0.2}} \text{ KCl}(0.1\text{M}) = \frac{\lambda_{T_1} T_1}{\lambda_{T_0} T_0} = 1.80 \cdot \frac{298}{273} = 1.96.$$

Температурные зависимости эквивалентных электропроводностей ионов в воде, а значит и коэффициентов диффузии, подобны, поэтому найденное отношение для какого-то иона приблизительно верно и для других ионов:

Таблица 1. Экспериментальные значения отрицательных логарифмов коэффициентов внутренней самодиффузии катионов в сильноокислотном катионите (см²/с) в зависимости от степени сшивки, взятых из работы Солдано [2].

Table 1. Experimental values of the negative logarithms of the coefficients of internal self-diffusion of cations in strongly acidic cationite (cm²/s) as a function of the degree of crosslinking, taken from Soldano [2].

Ион	Заряд z	№ на гра- фике	Температура T , К	Доля сшивки X , %				
				4	8	10	16	24
Na ⁺	1	1	298	5.82	-	6.56	6.92	6.96
		2	273.2	6.15	-	6.96	7.40	7.52
Zn ²⁺	2	3	298	6.40	7.15	7.54	8.22	8.52
		4	273.2	6.74	7.65	8.00	8.76	9.22
Y ³⁺	3	5	298	7.10	-	8.50	-	9.70
		6	273.2	7.52	-	9.00	-	10.26

Таблица 2. Данные для расчета коэффициентов внутренней диффузии катионов

Table 2. Data for calculation of internal diffusion coefficients of cations

Ион	$D_l \cdot 10^6$ (298K), см ² /с [11]	$D_l \cdot 10^6$ (273K), см ² /с (11)	r , Å [12]	n^0 [10]	$\frac{n^0}{z}$	$\frac{a_0}{c_0}$	X_0 , %
Na ⁺	13.3	6.78	1.02	5.7	5.7	5	2.5
Zn ²⁺	7.03	3.59	0.74	15.6	7.8	5	2.5
Y ³⁺	5.50	2.81	0.90 (0.84)*	19.8 (22)	6.6 (7.3)	5	2.5

* в скобках даны исправленные величины

*in parenthesis are given the values corrected

$$\frac{D_{l,298}}{D_{l,273}} \approx 1.96 \quad (11)$$

Расчет проводили по уравнению (10), модифицированному поправкой к величине сшивки:

$$\log D = \log D_l - \log \frac{a_0}{c_0} - \frac{7.29z}{T} \left[\left(20 - \frac{n^0}{z} \right) \sqrt{X - X_0} - 0.204(r + 2d_w) \right] \quad (12)$$

Реальное влияние присутствия сшивающего агента на упругость полимера может начать проявляться с небольших, но не строго нулевых значений, что учитывается в формуле (10) параметром X_0 . Наиболее хорошее соответствие эксперименту было получено при значении $X_0 = 2.5\%$.

В описании эксперимента есть значение концентрации растворов (0.22 N), но не дано значение емкости катионита, однако, взяв значение для набухшего сульфокатионита типа Dowex-50x8 (2.0

мэкв/см³) можно оценить отношение емкости к концентрации растворов $\frac{a_0}{c_0} \approx 9$.

Подгонка теоретического расчета к результатам эксперимента дает вместо значения 9 меньшее эффективное значение 5. Снижение эффективной емкости получается особенно сильным при длительных кинетических экспериментах с низкими значениями коэффициентов диффузии, когда время экспозиции соответствует низкому заполнению. Например, в экспериментах с диффузией иттрия в катионит с сшивкой 24% экспозиция в соответствии с величиной параметра $\tau \sim 0.1$ должна была составлять несколько суток.

При расчете иттрия подставляли гидратное число 22, которое по соотношению, выведенному в [10], соответствует ионному радиусу 0.84 Å вместо справочной величины 0.90 Å [12].

Указанные поправки могут быть вызваны как систематическими ошибками в

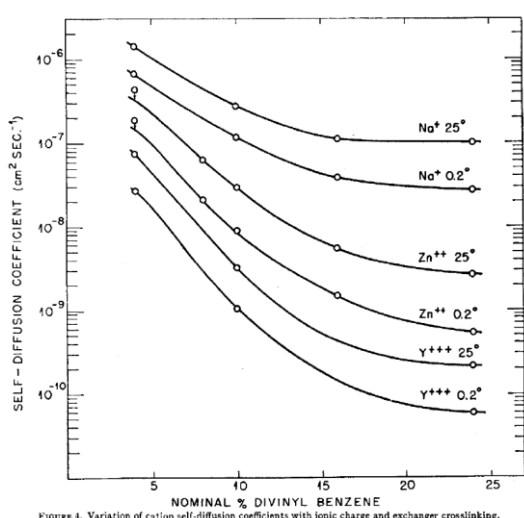
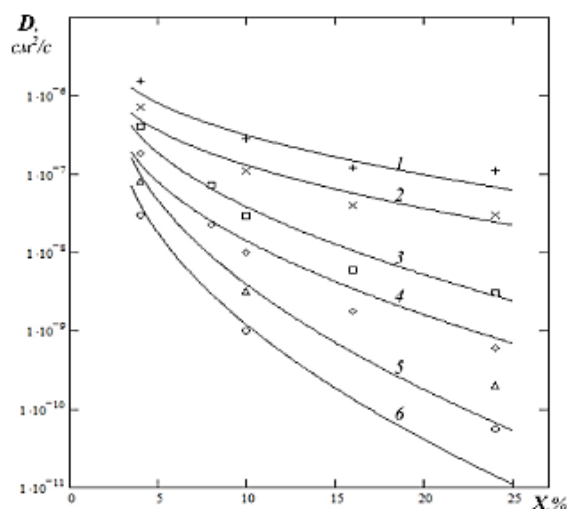


FIGURE 4. Variation of cation self-diffusion coefficients with ionic charge and exchanger crosslinking.

а



б

Рис. 1. (а) Данные эксперимента из статьи Солдано; (б) теоретический расчет зависимости коэффициента внутренней самодиффузии катионов натрия, цинка и иттрия в сульфокатионите на основе сополимера стирола с дивинилбензолом от доли дивинилбензола в матрице полимера

Fig. 1. (a) Experimental data from Soldano's paper; (b) theoretical calculation of the dependence of the internal self-diffusion coefficient of sodium, zinc and yttrium cations in sulfocationite based on styrene-divinylbenzene copolymer on the fraction of divinylbenzene in the polymer matrix.

экспериментальной работе, так и упрощениями использующихся моделей.

В таблице 2 представлены данные для расчета по уравнению (12).

На рис. 1а приведены данные эксперимента из статьи Солдано. На рис. 1б с этими результатами проводится сравнение теоретических зависимостей (12) с учетом поправок.

Закключение

Развиваемые в Лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН представления о равновесии и кинетике ионного обмена получили в ряде публикаций количественное описание. Закономерности, связывающие коэффициенты внутренней диффузии и параметры равновесия с фундаментальными характеристиками ионов (такими, как размер, заряд, способность к

образованию водородных связей) и ионов, позволили найти связь коэффициентов внутренней диффузии с долей сшивающего агента в матрице ионита. Показано, что зависимость внутренней диффузии ионов от сшивки сильнокислотного ионита определяется, главным образом, эффектами гидратации ионов внутри полимерной матрицы, которые, в свою очередь, связаны с размерами негидратированных ионов и их зарядами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Helfferich F. Ion Exchange. NY: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
2. Soldano B.A. The kinetics of ion exchange processes, *Ann N Y Acad Sci.* 1953

Nov 11; 57(3): 116-24. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1953.tb36391>

3. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena. Leningrad: Khimiya, 1970. (In Russ.)



4. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.Jr., Ion Charge and Exchange Rates with Ion-exchange Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950; 72: 4807.
5. Dolgonosov A.M., Garbar A.M., Raschet koeffitsientov diffuzii vnutr' polimernykh ionitov, *Russ.J.Phys.Chemistry*, 1986; 60(1): 199-200.
6. Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.M., O stat'e V.A.Shaposhnika "Elektrostaticheskaya teoriya selektivnosti ionoobmennikov, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(5): 641-646. (In Russ.)
7. Dolgonosov A.M. Problems of the Theory of Ion Exchange I: Describing Forces of Ion Exchange in Classical Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022; 96(10): 2252-2258.
8. Dolgonosov A.M. Problems of the Theory of Ion Exchange II: Selectivity of Ion Exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022; 96(11): 2515-2522.
9. Dolgonosov A.M., Vliyanie struktury polimernoi osnovy na nabukhaemost' I selektivnost' ionoobmennikov, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(5): 662-671. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12506> (In Russ.)
10. Dolgonosov A.M., Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2025; 25(1): 5-16. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12788>
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.), Ed. by WM Hayes (2014) CRC Press.
12. Lange's handbook of chemistry (15th ed.), Ed. by JA Dean (1999) McGraw-Hill, Inc.

Информация об авторах / Information about the authors

А.М. Долгоносов – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

Р.Х. Хамизов – д.х.н., чл. корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

R.Kh. Khamizov – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

Статья поступила в редакцию 27.03.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 27.03.2025; approved after reviewing 15.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.