

## О МЕХАНИЗМЕ ОБМЕНА ИОНОВ НА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ

*E. M. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс*

Обмен ионов на карбоксильных катионитах, в котором участвуют большие органические катионы, обладает специфическими закономерностями по сравнению с наиболее простым случаем обмена  $H^+ - Me^+$  или  $Me_1^+ - Me_2^+$ . Замедление диффузии органического катиона в частицу смолы с течением времени и полная остановка этого процесса приводят к неравномерному распределению катионов по радиусу зерна смолы. Особенности подобного ионного обмена были полностью объяснены нами с точки зрения существования ложных равновесных состояний в таких системах [1,2,3]. Сначала все эти явления были изучены при обмене стрептомицина (Str, ионный вес = 584) на карбоксильных катионитах в водородной и солевой формах. В результате дальнейшей работы было показано, что аналогичные состояния имеют место и при обмене других антибиотиков (эритромицина и полимиксина, также обладающих основным характером).

В нашей лаборатории Герасимовым, Брунсом и Яхонтовой была разработана методика получения тонких срезов зерна смолы с последующим микрофотографированием этих слоев. Проводя ионный обмен окрашенных катионов красителей и используя эту методику, Герасимову удалось получить непосредственное визуальное подтверждение неравномерного распределения катионов по радиусу зерна в случае установления ложных равновесий в системе.

Особенности сорбции органических ионов и переход от истинного равновесия к ложному по мере изменения степени набухаемости смол можно продемонстрировать при обмене на карбоксильных катионитах в водородной форме. Карбоксильные смолы представляют собой слабодиссоциированные полиэлектролиты, и обмен на водородных формах этих смол протекает значительно медленнее, чем на их солевых формах или на сульфокатионитах в водородной форме [4]. Изучению кинетики обмена неорганических ионов на водородных формах карбоксильных смол посвящен ряд работ [4—7]. Общее во всех этих работах состоит в том, что авторы связывают медленное протекание обмена с малой степенью ионизации карбоксильных групп в этих катионитах. Одна из распространенных точек зрения заключается в том, что диффузия водородных ионов из смолы является наиболее медленной стадией обмена. Вследствие малой степени диссоциации карбоксильных групп концентрация  $H$ -ионов в зерне смолы низка, что приводит к низкой скорости диффузии  $H$ -ионов из катионита, а следовательно, к медленному обмену. Особенно подробно обмен  $Na^+ - H^+$  разобран в работе Конвея и др. [5]. Но несмотря на медленное протекание этого обмена, происходит такое замещение водорода натрием, которое соответствует равновесному значению емкости смолы при данном рН раствора.

Для большинства органических катионов стадией, определяющей скорость обмена, тоже является диффузия в частице смолы. Но при таком обмене возникают еще более сложные условия из-за диффузии самого

органического иона в зерно смолы. Она протекает медленнее, чем диффузия водородного иона из смолы. Вследствие необходимости соблюдения электронейтральности обмена происходит соответствующее замедление диффузии  $\text{H}^+$  из смолы, а лимитирующей стадией обмена становится диффузия органического иона в частицу катионита.

При сравнении обмена  $\text{Na}^+$  и органических катионов на карбоксильных смолах в водородных формах необходимо подчеркнуть два принципиальных момента, имеющих важное значение для раскрытия закономерностей поглощения тех и других ионов. Во-первых, скорости обмена органических катионов и  $\text{Na}^+$  в первоначальный период весьма различны и, во вторых, при сорбции органических катионов имеет место неполное использование статической обменной емкости (СОЕ) смолы при обмене на катионитах средней и тем более низкой степени набухаемости. Эти особенности обмена органических катионов позволяют выявить роль отдельных факторов в подобных процессах.

Сопоставление кривых кинетики поглощения  $\text{Na}^+$  и  $\text{Sr}^{3+}$ , сорбируемых из нейтральных растворов с определенной ионной силой  $[\mu]$  в присутствии ОН анионита, показывает, что процессы идут с различной скоростью и количество сорбированного  $\text{Na}^+$  в 17 раз превышает количество поглощенного  $\text{Sr}^{3+}$  (рис. 1). Полученные данные говорят о том, что для этих процессов наиболее медленные стадии обмена различны. Если в случае обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  скорость процесса определяется диффузией  $\text{H}^+$  из смолы, то при  $\text{Sr}^{3+} - \text{H}^+$  лимитирующей стадией становится диффузия самого органического иона в частицу смолы. В этом случае наступает качественное изменение структуры смолы, следствием которого является замедление диффузии. Необходимо отметить, что поглощение  $\text{Sr}^{3+}$  на  $\text{H}$ -форме катионита проходит за несколько десятков часов, после чего практически очень долго (800 час.) не наблюдается увеличения сорбции. Отсюда явно следует, что коэффициент диффузии  $\text{Sr}^{3+}$  уменьшается на несколько порядков по сравнению с коэффициентом, имевшим место в первоначальный период ионообменного процесса.

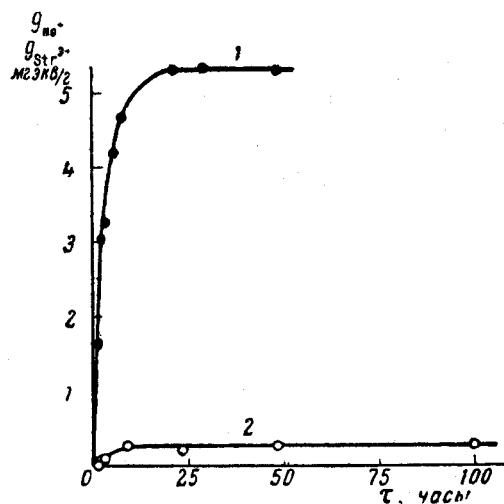


Рис. 1

Рис. 1. Сорбция  $\text{Na}^+$  и  $\text{Sr}^{3+}$  на  $\text{H}$ -форме катионита КФУ; размер частиц 0,25–0,50 мм,  $\mu = 0,065$ ;  $g$  — количество сорбированного катиона в мгэкв/г;  $\tau$  — время:

1 —  $\text{Na}^+$ ; 2 —  $\text{Sr}^{3+}$

Рис. 2. Сорбция  $\text{Sr}^{3+}$  на  $\text{H}$ -форме катионита типа КБ-4 (9% ДВБ) в зависимости от зернения смолы:

1 — 0,03–0,06 мм; 2 — 0,08–0,1 мм; 3 — 0,25–0,50 мм; 4 — 0,50–1,0 мм

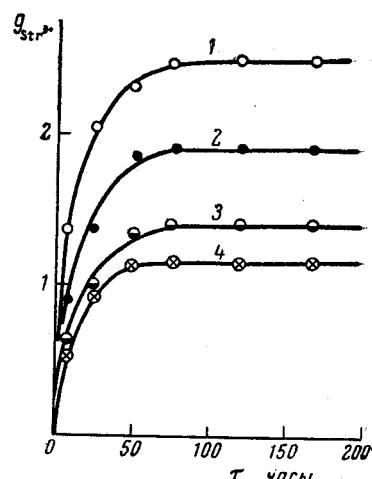


Рис. 2

Протекание сорбции стрептомицина во времени для катионитов различного зернения тоже указывает на существенные отличия этих процессов от кинетики обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ . При обмене как  $\text{Na}^+$ , так и  $\text{Str}^{3+}$  скорость обмена зависит от зернения, но в пределе количества сорбированного натрия одинаковы. При обмене  $\text{Str}^{3+} - \text{H}^+$  конечные количества поглощенного  $\text{Str}^{3+}$  различны (рис. 2). Данные результаты также подтверждают, что в этих случаях процесс не определяется диффузией  $\text{H}$ -ионов из смолы. Особенно интересно проследить кинетику обмена органических ионов на серии катионитов с различной степенью набухания. Все они обладают близкими СОЕ по  $\text{Na}^+$ , но количества поглощаемых ими ионов

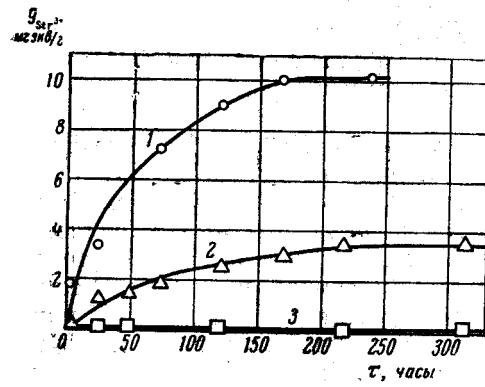


Рис. 3

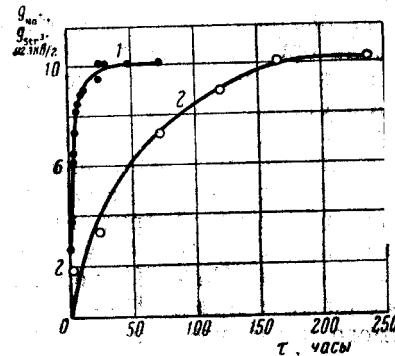


Рис. 4

Рис. 3. Сорбция  $\text{Str}^{3+}$  Н-формами катионитов типа КБ-4, обладающих различной набухаемостью; размер частиц равен 0,5–1,0 мм. Коэффициент выражен в виде отношения удельных объемов натриевой формы к водородной форме смолы в набухшем состоянии:

1 –  $K_{\text{наб.}} = 1.9$ ; 2 –  $K_{\text{наб.}} = 1.7$ ; 3 –  $K_{\text{наб.}} = 1.3$

Рис. 4. Сорбция  $\text{Str}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  на Н-форме сильно набухающего катионита типа КБ-4 (образец № 1); размер частиц равен 0,5–1,0 мм;  $\mu = 0,065$ ;

1 –  $\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Str}^{3+}$

$\text{Str}^{3+}$  резко отличаются друг от друга (рис. 3). Эти опыты позволяют наглядно продемонстрировать влияние изменяющейся структуры смолы на сорбцию органического иона. При наиболее благоприятных условиях для проникновения катиона в глубь зерна, т. е. при сорбции на очень сильно набухающем катионите, емкости по  $\text{Na}^+$  и  $\text{Str}^{3+}$  совпадают (рис. 4), но и в этом случае скорость поглощения  $\text{Str}^{3+}$  значительно меньше, чем скорость сорбции  $\text{Na}^+$ .

Особенно резко различие в механизмах обмена проявляется при поглощении  $\text{Na}^+$  и органических катионов из растворов их оснований. Если предположить, что нейтрализация обменивающихся ионов водорода в этих условиях происходит непосредственно в зерне смолы, то лимитирующее действие диффузии этих ионов из частицы катионита должно исчезнуть. Резкое возрастание скорости обмена  $\text{Na}^+$  в щелочной области по сравнению с нейтральной говорит о проникновении щелочи в зерно смолы, но скорость обмена на карбоксильных смолах в щелочной области все же остается более низкой по сравнению с подобным обменом на сульфокатионитах. В случае обмена  $\text{Str}^{3+}$  на водородный ион катионита, несмотря на то что основание стрептомицина является диссоциированным соединением, имеющим  $pK$ , равные 12; 12; 7, 8 [8], обмен идет очень плохо [9]. Этот факт тоже подтверждает, что в случае сорбции  $\text{Str}^{3+}$  торможение обмена вызывается не диффузией  $\text{H}$ -ионов из смолы. Аналогичные результаты получены и при сорбции основания полимицсина. Все изложенные опыты по поглощению органических ионов дают основание представить общую картину протекания ионообменного про-

цесса по мере поглощения ионов происходит заполнение ими внешних слоев зерна смолы. Эти слои малопроницаемы и препятствуют дальнейшему проникновению органических ионов в глубь зерна, что и приводит к прекращению сорбции и установлению ложного равновесия.

Введение неорганических солей в подобные системы вызывает образование смешанных форм смолы (органический катион,  $\text{Na}^+$ ) во внешних слоях зерна. Проницаемость смолы возрастает, что влечет за собой резкое увеличение скорости сорбции и количества поглощенных органических катионов [9]. Роль  $\text{Na}^+$  выявляется особенно четко при проведении сорбции  $\text{Str}^{3+}$  из растворов, обладающих одной и той же ионной силой, но со-

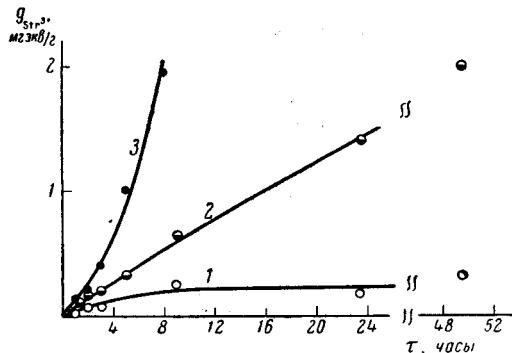


Рис. 5

Рис. 5. Сорбция  $\text{Str}^{3+}$  на исходной H-форме катионита КФУ при постоянной  $\mu$  (0,065) и различных концентрациях  $\text{Str}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ ; размер частиц 0,25—0,50 мм:

1 — в отсутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 0,01 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3 — 0,02 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Рис. 6. Влияние  $\text{Na}^+$  на сорбцию  $\text{Str}^{3+}$  H-формой сильнонабухающего катионита КБ-4П-7; размер частиц 0,5—1,0 мм:

1 — сорбция  $\text{Str}^{3+}$  на H-форме смолы; 2 — сорбция  $\text{Str}^{3+}$  после добавления 0,3 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

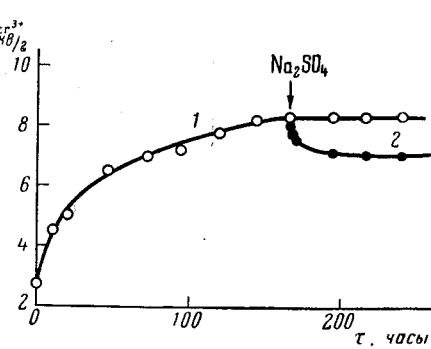


Рис. 6

держащих  $\text{Na}^+$  в различных концентрациях. Из рис. 5 видно, что по мере возрастания концентрации  $\text{Na}^+$  скорость поглощения  $\text{Str}^{3+}$  увеличивается.

Добавление сульфата натрия до концентраций одного порядка с сульфатом стрептомицина повышает ионную силу раствора всего в несколько раз, в то же время скорость сорбции  $\text{Str}^{3+}$  возрастает в сотни раз. Подобный эффект наблюдается для систем, в которых устанавливаются ложные равновесия.

Совершенно иные явления происходят в системе, находившейся в истинном равновесном состоянии до добавления  $\text{Na}^+$  (рис. 6). В этом случае идет вытеснение  $\text{Str}^{3+}$  из смолы при добавлении  $\text{Na}^+$  в систему. И это имеет место, несмотря на то, что в условиях опыта наблюдается возрастание ионной силы раствора, которое, казалось, могло бы вызвать увеличение емкости катионита в соответствии с кривыми потенциометрического титрования данной смолы. Вся совокупность этих экспериментов совершенно однозначно доказывает, что роль  $\text{Na}^+$  состоит в изменении состава и структуры внешних слоев зерна катионита. При этом создаются условия, облегчающие диффузию  $\text{Str}^{3+}$  в глубь зерна.

Исследование сорбции  $\text{Str}^{3+}$  из нейтральных растворов на исходных H-формах карбоксильных катионитов в присутствии  $\text{Na}^+$  в растворе и при использовании различных методов удаления H-иона, вытесняемого из катионита [10—11], позволяет подойти к разрешению проблемы механизма обмена ионов на катионитах различной степени набухаемости. Рис. 7 показывает, что для каждой из смол конечные количества поглощенного  $\text{Str}^{3+}$  одинаковы вне зависимости от способа выведения H-иона из системы. Это значит, что состояние такой системы определяется концентрацией  $\text{Na}^+$  в ней. Однако кинетика обмена в присутствии анионита или

фосфатного буфера зависит от степени набухаемости смолы. Так, для сильно набухающего катионита скорость поглощения при введении фосфатного буфера выше, чем в присутствии сульфата натрия и анионита в OH форме. По мере уменьшения набухаемости смолы скорости обмена сближаются и становятся одинаковыми. Естественно предположить, что в случае обмена на сильно набухающей смоле происходит проникновение

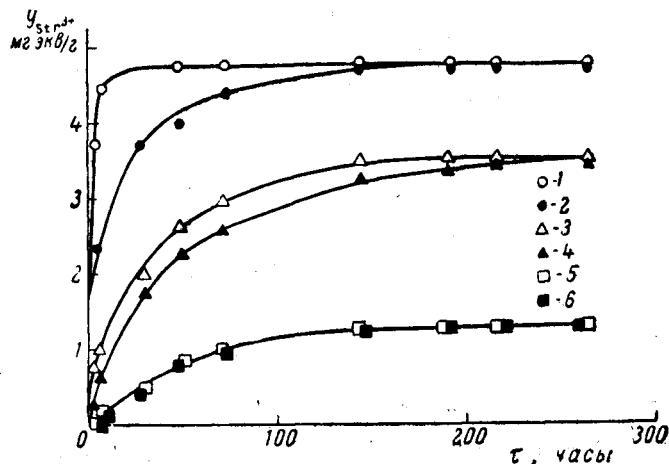


Рис. 7. Сорбция  $\text{Str}^{3+}$  исходными H-формами катионитов типа КБ-4 в присутствии фосфатного буфера (I) или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и OH-анионита (II). Концентрация  $\text{Na}^+$  — 0,45 н.; рН 7, размер частиц  $d = 0,5$ —1,0 мм:  
1 — I; 2 — II,  $K_{\text{наб.}} = 1,9$ ; 3 — I; 4 — II,  $K_{\text{наб.}} = 1,5$ ; 5 — I; 6 — II,  $K_{\text{наб.}} = 1,3$

фосфата натрия в зерно катионита и непосредственная нейтрализация H-ионов в частице. Поэтому в присутствии фосфатного буфера скорость обмена значительно выше, чем при наличии сульфата натрия и анионита. По мере возрастания количества дивинилбензола структура смолы становится все более плотной. Для этих катионитов условия удаления водородных ионов фосфатом и анионитом приблизительно одинаковы, так как нейтрализация H-ионов происходит в растворе.

#### Выводы

Разобран процесс ионного обмена, происходящий на карбоксильных катионитах в водородной форме при участии больших органических катионов. Поглощение таких ионов протекает значительно медленнее, чем поглощение ионов  $\text{Na}^+$ , что вызывается медленной диффузией самого органического катиона в зерно смолы. По мере проникновения органических ионов в частицу катионита со средним числом поперечных связей происходит качественное изменение структуры смолы, приводящее к замедлению процесса и практически полному прекращению обмена. При этих условиях количество поглощенных органических катионов на единицу веса смолы значительно меньше, чем обменная емкость катионита при данном рН раствора.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт антибиотиков

Поступила в редакцию  
8 VII 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, 3, 388, 1956.
- Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, 115, 538, 1957.
- Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, М., 1959.

4. R. Kunin, R. E. Barr, Industr. and Engng. Chem., 41, 1269, 1949.
5. D. E. Conway, J. H. S. Green, D. Reichenberg, Trans. Faraday Soc., 50, 511, 1954.
6. K. Haagen, Zeitschr. f. Elektrochem., 57, 178, 1953.
7. W. Baumann, F. C. Nachod, Ion Exchange Resins and Application, N. Y., 1949, стр. 45.
8. F. C. Nachod, J. C. Schubert, Ion Exchange Technology, N. Y., 1957, стр. 583.
9. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, 110, 249, 1956.
10. Л. Ф. Яхонтова, Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 179.
11. Г. В. Самсонов, Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по антибиотикам, М., 1957, стр. 85.

## MECHANISM OF ION EXCHANGE ON CARBOXYL CATION EXCHANGERS

*E. M. Savitskaya, L. F. Yakhontova, B. P. Bruns*

### Summary

The process of ion exchange on carboxyl cation exchangers in the hydrogen form with participation of large organic cations has been discussed. Sorption of such ions takes place much slower than sorption of  $\text{Na}^+$ , owing to the slow diffusion of the organic cation itself in the resin particle. As the organic ions penetrate into the exchanger particle with mean number of cross links, a qualitative change in the resin structure takes place, leading to a slowing down of the process and almost complete cessation of exchange. Under such conditions the number of sorbed organic cations per unit weight of resin at a given pH value of the solution is considerably less than the exchange capacity of the exchanger.