

**СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНА КРАСИТЕЛЯ
КИСЛОТНОГО АЛОГО НА СЛАБООСНОВНОМ
АНИОНITE АН-15**

Г. С. Либинсон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс

Исследование ионного обмена с участием крупных органических катионов привело к обнаружению явления ложных равновесий [1]. Наличие последних во многом объясняет специфику взаимодействия и взаимовлияния ионита и обменивающихся ионов в процессе сорбции. Если в системе ионит — раствор электролита протекает ионообменная реакция $RA + B^+ \rightleftharpoons RB + A^+$, то состояние равновесия наступит тогда, когда ион А обменяется на ион В в количестве, зависящем от константы обмена данной реакции, и когда ион В распределится равномерно по всему объему зерна ионита. Поэтому для достижения равновесия необходимо, чтобы структура смолы в формах RA, RB и R (A, B) была бы проницаема для ионов B. Если же структура смолы в форме RA проницаема для ионов B, а в форме RB не проницаема для этих же ионов вследствие качественного различия структур RA и RB по отношению к ионам B, то по мере протекания указанной выше реакции в поверхностных слоях зерна ионита скорость диффузии ионов B в глубь зерна ионита будет падать и, наконец, процесс сорбции практически прекратится. Если в систему, находящуюся в таком состоянии, добавить извне ионы A, то в поверхностном слое зерен пойдет обратная реакция $RB + A^+ \rightleftharpoons RA + B^+$. Структура смолы при этом снова станет проницаемой для ионов B, и они будут глубже проникать в зерно ионита. Состояние системы до добавления ионов A является ложноравновесным, так как при добавлении в систему конкурирующих ионов A сорбция ионов B возрастает, а не падает, что имело бы место при состоянии истинного равновесия.

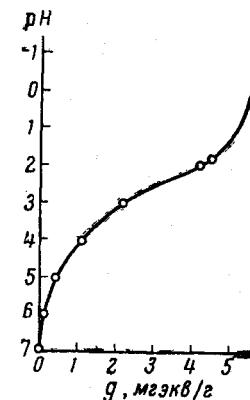
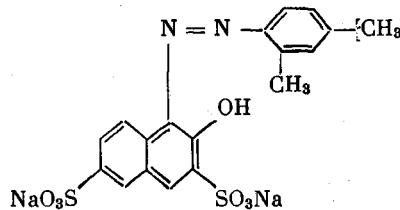
Настоящая работа ставит перед собой цель выяснить, существуют ли подобные явления ложных равновесий при анионообмене, протекающем с участием крупных органических анионов.

Объектами для работы были выбраны анионит АН-15 (2% дивинилбензола) и краситель кислотный алый. Анионит АН-15 представляет собой стирол-дивинилбензольный сополимер, несущий первичные аминогруппы [2]. Исходная смола была взята в виде фракции, выделенной при помощи сухого рассева, состоящей из сферических частиц размером 0,5—1,0 мм. Измельчением этой фракции и последующим сухим рассевом были получены более высокодисперсные фракции с размером частиц 0,1—0,25 мм и 0,06—0,08 мм. Анионит тренировали попаременной обработкой 1 н. растворами едкого натра и соляной кислоты. В конце тренировки смолу заряжали 1 н. соляной кислотой, которую затем отсасывали на воронке Бюхнера. Полученную таким образом Cl-форму анионита использовали для работы. Влажность анионита определяли высушиванием точной навески при 105° до постоянного веса. Все данные о сорбции, приведенные в статье, рассчитаны в мг-экв сорбированного иона на 1 г сухой смолы в Cl-форме. Для получения OH-формы анионита брали точные навески смолы в Cl-форме, требуемые для опыта, и переводили их в OH-форму 1 н. едким натром с последующей отмыvkой их от щелочи до бесцветной окра-

ски промывных вод по фенолфталеину и от иона Cl^- до отрицательной реакции с азотокислым серебром.

Для установления зависимости емкости смолы от pH раствора OH-форму анионита титровали потенциометрическим методом 0,5 н. соляной кислотой в 0,1 н. растворе хлористого натрия при непрерывном перемешивании раствора током азота. Параллельно оттитровывали соляной кислотой такое же количество 0,1 н. раствора хлористого натрия. На рис. 1 представлена зависимость количества сорбированного смолой иона Cl^- от pH раствора. Емкость смолы при $\text{pH} < 0$ определяли отдельно, и pH раствора вычисляли, исходя из аналитической концентрации и коэффициента активности раствора соляной кислоты. Из рисунка видно, что смола АН-15 представляет собой очень слабоосновной анионит. Ее сорбционная способность резко зависит от pH раствора и при данных условиях титрования равна нулю в щелочной среде. Для этого анионита были также определены емкость по 2 н. серной кислоте (6,52 мг-экв/г) и содержание азота элементарным анализом (6,73 мг-экв/г).

Краситель кислотный алый представляет собой большую органическую молекулу, обладающую строением (ионный вес 434):



Свободную дисульфокислоту красителя получали из технического продукта следующим образом: осаждали Ba-соль красителя 10%-ным раствором хлористого бария и осадок многократно промывали дистиллированной водой. Раствор дисульфокислоты получали из отмытой Ba-соли подкислением ее суспензии концентрированной серной кислотой, взятой в недостаточном количестве. Избыток Ba-соли и сульфат бария оставались в осадке. Дисульфокислоту оттитровывали потенциометрически и хранили в виде 0,3 н. раствора.

Были поставлены опыты по сорбции кислотного алого на смоле АН-15 при комнатной температуре, равной 17—19°, и при 55°. Сорбцию проводили из водного раствора красителя и из водных растворов красителя и хлористого натрия или соляной кислоты при различной концентрации последних. Предварительно была определена устойчивость анионита к воздействию 1 и 2 н. соляной кислоты при 55° за время, превышающее время опыта в полтора раза. Для этого навески смолы в соляной кислоте выдерживали при 55°, затем переводили их в OH-форму и определяли емкость анионита по 0,1 н. соляной кислоте. Емкость смолы после такой обработки не изменялась.

Определение концентрации красителя проводили колориметрированием растворов с синим светофильтром на фотоколориметре по заранее построенной калибровочной кривой. Было установлено, что экстинкция растворов кислотного алого не изменяется при использованных нами концентрациях хлористого натрия и соляной кислоты.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании навески смолы и раствора при концентрации красителя $\sim 0,01$ н. Величину сорбции красителя смолой определяли по изменению концентрации его в растворе.

Помимо определения количественных величин сорбции красителя ани-

Рис. 1. Зависимость сорбционной способности анионита АН-15 от pH раствора

витом в различных условиях мы непосредственно наблюдали распределение красителя в зерне анионита, исследуя срезы зерен под микроскопом [3]. Для этого после проведения процесса сорбции шарики смолы (0,5—1,0 мм) заливали 20%-ным раствором желатины и по застывании последней из нее вырезали блоки с зерном анионита в центре. Блок приклеивали к столику замораживающего микротома каплей воды, замерзающей при подаче жидкой углекислоты, и после полного промерзания блока производили срезы толщиной 30—50 мк. Срезы переносили на предметное стекло и наблюдали их под микроскопом. На приводимых в работе снимках даны примеры распределения красителя при сорбции на разных формах смолы АН-15.

Эквивалентность обмена кислотного алого на Cl-форме АН-15. Определение стехиометрии обмена было проведено при непосредственном определении обоих ионов, как кислотного алого, так и анионов Cl. Проверка эквивалентности обмена ионов кислотного алого и ионов Cl в системе Cl-форма анионита — кислота красителя показала, что сорбированное количество красителя больше, чем вытесненное количество ионов Cl (табл. 1). Отсутствие эквивалентности обмена в таких системах объясняется тем, что в этих условиях на слабоосновном анионите в обмене принимают участие и ионы OH. Подобные явления уже были изучены [4, 5] при обмене неорганических ионов Cl и SO₄ в системе Cl-форма слабоосновного анионита — серная кислота.

В системе Cl-форма анионита — Na-соль красителя происходит эквивалентный обмен ионов кислотного алого и Cl (табл. 1, оп. № 4—6), так как в этих случаях ионы OH, имеющиеся в анионите, практически не участвуют в процессе обмена. Таким образом, при интерпретации результатов опытов в выбранной нами системе мы имеем право исходить из ионообменного механизма процесса сорбции.

Таблица 1

Проверка эквивалентности обмена ионов кислотного алого и Cl на анионитах

№ опыта	Система	Сорбировано красителя Г ₁ , мг-экв/г	Десорбировано ионов Cl Г ₂ , мг-экв/г	Г ₁ /Г ₂
1	AB-17 в Cl-форме — кислота красителя	3,93	3,12	1,26
2	ЭДЭ-10П в Cl-форме — кислота красителя	2,06	1,37	1,50
3	АН-15 в Cl-форме — кислота красителя	3,56	2,66	1,33
4	АН-15 в Cl-форме — Na-соль красителя	0,91	0,94	0,97
5	ЭДЭ-10П в Cl-форме — Na-соль красителя	1,42	1,39	1,02
6	AB-17 в Cl-форме — Na-соль красителя	1,56	1,53	1,02

Сорбция кислотного алого на OH-форме АН-15. Результаты сорбции кислоты красителя на OH-форме АН-15 представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что после 15—20 суток контакта красителя со смолой процесс сорбции прекращается. При добавлении в систему хлористого натрия в определенной концентрации скорость сорбции заметно возрастает. Однако вслед за этим наступает период очень медленно идущего процесса, и в условиях опыта сорбированное количество красителя не достигает значений, которые мы имеем при внесении хлористого натрия в исходный раствор. Эти данные говорят об отсутствии истинного равновесия в системе.

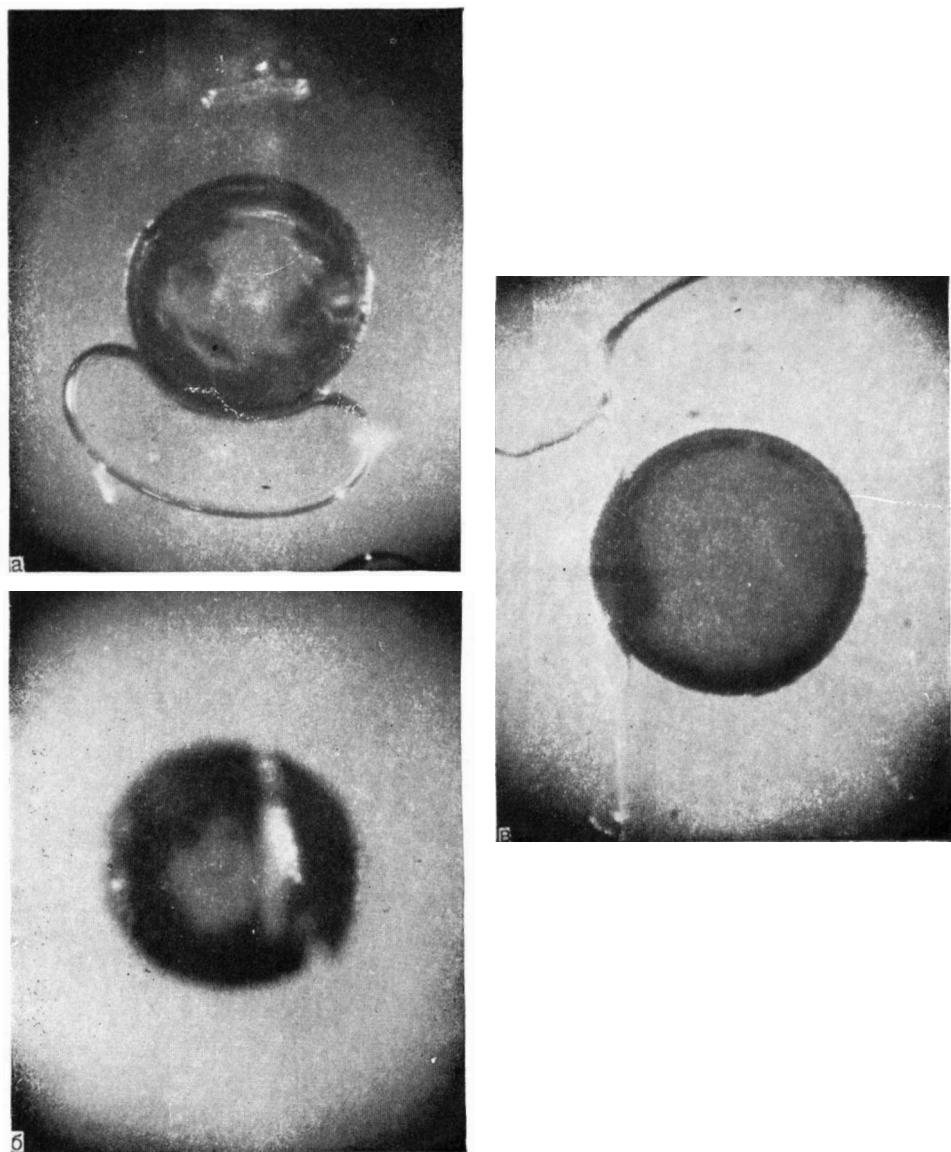


Рис. 3. Микрофотографии срезов зерна анионита АН-15 (0,5—1,0 м.м.) после 3—4 месяцев сорбции ионитом кислотного алого при 17—19°:

а — сорбция ОН-формой анионита из водного раствора красителя; *б* — сорбция Cl-формой анионита из водного раствора красителя в присутствии 1,5 н. соляной кислоты; *в* — сорбция SO₄-формой анионита из водного раствора красителя

Это подтверждается также визуальным наблюдением срезов зерен анионита (рис. 3, а). После 3—4 месяцев контакта смолы с раствором красителя при 17—19° в присутствии ионов Cl зерна анионита остаются в центре не прокрашенными. Следует подчеркнуть, что ложные равновесия при сорбции кислотного алого на OH-форме смолы обусловлены структурными факторами, а не медленной диффузией ионов OH из смолы, так как последние нейтрализуются в процессе обмена.

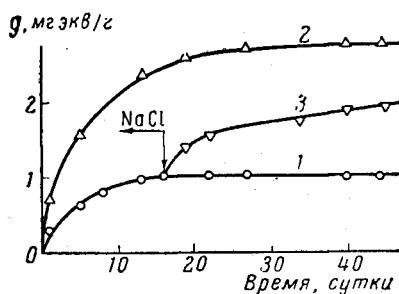


Рис. 2

Рис. 2. Сорбция кислотного алого анионитом АН-15 в OH-форме:

1 — из водного раствора кислоты красителя; 2 — из водного раствора красителя в 0,1 н. хлористом натрии; 3 — из водного раствора красителя с добавлением хлористого натрия (0,1 мг/экв/мл) после 16 суток контактирования анионита с раствором красителя

Рис. 4. Сорбция кислотного алого Cl-формой АН-15 в присутствии соляной кислоты разной концентрации в зависимости от дисперсности анионита:

1 — 0,06—0,08 мм; 2 — 0,1—0,25 мм; 3 — 0,5—1,0 мм (17—19°)

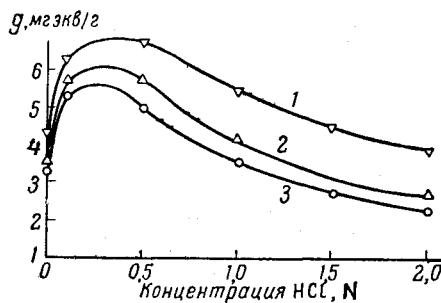


Рис. 4

В связи с этими результатами представлялось интересным изучить сорбцию кислотного алого на анионите АН-15 в присутствии больших концентраций ионов Cl. Это можно было осуществить на Cl-форме анионита в присутствии соляной кислоты, так как она не высаливает краситель из растворов, что имеет место в растворах хлористого натрия при концентрации выше 0,6 н.

Сорбция кислотного алого на Cl-форме АН-15. Исследование сорбции красителя на Cl-форме смолы при 17—19° в присутствии ионов Cl(HCl) показало, что сорбированное количество красителя зависит от дисперсности смолы (рис. 4). Изучение под микроскопом срезов шарообразных частиц смолы с диаметром 0,5—1,0 мм после 3—4 месяцев контактирования ее с раствором красителя показало, что равномерное распределение красителя в зерне не наблюдается при любой изученной концентрации ионов Cl в растворе (рис. 3, б). Таким образом, при сорбции красителя на АН-15 с размером частиц 0,5—1,0 и 0,1—0,25 мм мы не имеем истинного равновесия. Тем не менее, нисходящие части кривых на рис. 4 имеют вид, который характерен для случая равновесной сорбции какого-либо вещества на сорбенте в присутствии конкурирующего вещества. Такое несоответствие между кривой и отсутствием истинного равновесия в системе можно объяснить тем, что скорость установления истинного равновесия в уже занятой красителем части зерна значительно больше скорости проникновения крупного аниона в глубь зерна.

Данные о сорбции кислотного алого на Cl-форме АН-15 для дисперсности смолы 0,5—1,0 и 0,06—0,08 мм при 55° показаны на рис. 5. В этих условиях сорбция ионов красителя (в отличие от сорбции его при комнатной температуре) практически не зависит от зернения смолы. Следовательно, кривые, изображенные на рис. 5, отражают состояние истинного равновесия. Однако такая форма зависимости сорбции кислоты красителя на АН-15 в присутствии разных концентраций соляной кислоты требует объяснения. Вследствие того, что смола АН-15 является слабоосновным

анионитом, сорбция кислотного алого при увеличении концентрации соляной кислоты зависит, по крайней мере, от трех факторов: 1) увеличения сорбции ионов красителя анионитом за счет резкого падения pH раствора; 2) возрастания сорбции ионов красителя анионитом за счет увеличения ионной силы раствора и 3) увеличения конкурирующего действия ионов Cl⁻. Превалирование того или иного фактора по мере увеличения концентрации соляной кислоты обуславливает такую форму кривой. До достиже-

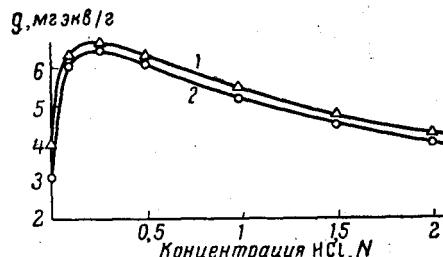


Рис. 5

Рис. 5. Сорбция кислотного алого Cl-формой анионита при 55° в присутствии соляной кислоты разной концентрации в зависимости от зернения анионита:

1—0,06—0,08 мм; 2—0,5—1,0 мм

Рис. 6. Сорбция ионов Cl анионитом АН-15 при pH 2,1 и при разной концентрации ионов Cl(NaCl) в растворе

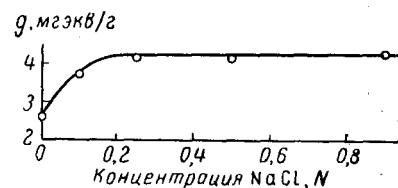


Рис. 6

ния максимума кривой основную роль играют первые два фактора, причем наибольшее влияние на процесс сорбции оказывает падение pH раствора. После максимума, когда емкость смолы используется практически уже полностью, продолжает действовать лишь третий фактор, благодаря чему наблюдается падение сорбции кислотного алого.

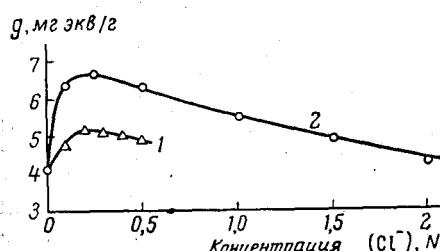


Рис. 7. Сорбция кислотного алого Cl-формой анионита АН-15 (0,06—0,08 мм) при 55° при разной концентрации хлористого натрия (1) и соляной кислоты (2) в растворе

Влияние каждого из этих факторов можно до некоторой степени продемонстрировать отдельно. Увеличение сорбции красителя при возрастании ионной силы раствора является общим свойством слабоосновных анионитов. На рис. 6 показана сорбция ионов Cl анионитом при pH 2,1 и при разной концентрации ионов Cl(NaCl) в растворе. Кривая показывает, какое количество функциональных групп анионита способно к обмену при данной ионной силе раствора (т. е. не гидролизуется) из общего числа диссоциированных при данном pH групп. На рис. 7 показано изменение сорбции красителя на анионите в присутствии соляной кислоты или хлористого натрия. Влияние последнего на сорбцию красителя обусловлено действием всех вышеперечисленных факторов, кроме первого. Увеличение сорбированного количества кислотного алого в присутствии соляной кислоты по сравнению с сорбцией в присутствии хлористого натрия той же концентрации нужно отнести за счет уменьшения pH, вызывающего возрастание емкости смолы.

Необходимо отметить, что такая зависимость сорбции двух кислот на слабоосновном анионите, обусловленная взаимодействием указанных фак-

торов, характерна именно для обмена столь различных анионов. Один из анионов (анион кислотного алого) обладает очень большим сродством к аниониту, и поэтому конкурирующее действие ионов Cl выражено очень слабо. Благодаря этому особенно ярко проявляется действие двух первых факторов, в результате чего на кривой появляется максимум.

При сорбции иона SO₄ на анионите АН-15 в присутствии соляной кислоты в аналогичных условиях конкурирующее действие иона Cl так велико, что увеличение кислотности или ионной силы раствора за счет увеличения концентрации соляной кислоты не приводит к увеличению сорбции ионов SO₄ (рис. 8).

Можно было бы ожидать, что указанные особенности равновесной сорб-

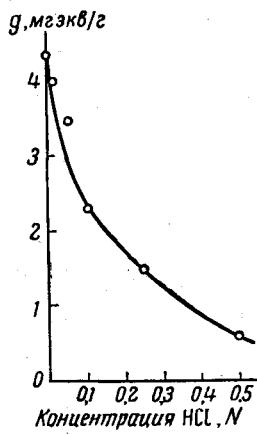


Рис. 8

Рис. 8. Сорбция ионов SO₄(H₂SO₄) при разной концентрации HCl в растворе на анионите АН-15

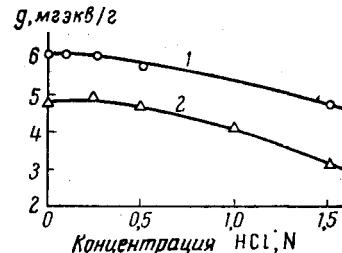


Рис. 9

Рис. 9. Сорбция кислотного алого на Cl-формах анионитов АВ-17 1% (1) и 2% дивинилбензола (2) при 49° при разной концентрации HCl в растворе

ции кислотного алого на ионите АН-15, объясняемые нами спецификой слабоосновных анионитов, не будут наблюдаться при сорбции на сильноосновных анионитах. Для подтверждения этого была проведена сорбция кислотного алого на сильноосновном анионите АВ-17 (1 и 2% дивинилбензола). АВ-17 представляют собой высокоосновной анионит с небольшим содержанием слабоосновных групп. Опыты были проведены в тех же условиях, как и для АН-15. Результаты обмена представлены на рис. 9. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации ионов Cl в растворе сорбция красителя практически не возрастает, а при концентрации ионов Cl выше 0,25 н. начинает падать. «Площадки» на кривых в области низких концентраций HCl следует приписать небольшому количеству слабоосновных аминогрупп, имеющихся в АВ-17. Указанные результаты вполне подтверждают объяснения, данные для сорбции красителя на анионите АН-15.

Поскольку кривые, изображенные на рис. 5, отражают равновесное состояние обмена, можно рассчитать коэффициент избирательности K^{Cl} обмена аниона красителя (K_p) и аниона Cl на смоле АН-15 при 55°. Такой расчет можно провести для нисходящей части кривой, где емкость анионита уже практически не зависит от дальнейшего увеличения концентрации соляной кислоты. Расчет был сделан по результатам обмена на смоле с дисперсностью 0,06–0,08 мм для 1,0; 1,5 и 2,0 н. соляной кислоты. Полная обменная емкость была принята равной 6,75 мг-экв/г. Расчет проводили для реакции RCl + 1/2 K_p ⇌ RK_p 1/2 + Cl и выражали коэффициент избирательности следующим образом:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{Kp}} = \frac{g_{\text{Kp}}^{1/2} \cdot C_{\text{Cl}}}{g_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{Kp}}^{1/2}},$$

где g — сорбированное количество анионов Кр или Cl в мг-экв/г, C — концентрация анионов Кр или Cl в растворе в г-экв/л. Значения $K_{\text{Cl}}^{\text{kp}}$, рассчитанные таким образом, приведены в табл. 2.

Таблица 2

$K_{\text{Cl}}^{\text{kp}}$ на анионите АН-15 (2% дивинилбензола) при 55°

$C_{\text{Cl}}, \text{г-экв/л}$	$\frac{1}{g_{\text{Kp}}} / g_{\text{Cl}}$	$C_{\text{Cl}} / C_{\text{Kp}}^{1/2}$	$R_{\text{Cl}}^{\text{kp}}$
1,0	1,84	17,7	32
1,5	1,13	24,7	27
2,0	0,83	31,3	26
$(K_{\text{Cl}}^{\text{kp}})_{\text{средн}}$			28

Сорбция кислотного азота на SO_4 -форме анионита АН-15. Были проведены опыты по сорбции красителя сульфатной формой анионита при 17—19° в отсутствие и в присутствии ионов SO_4 . Для этого в раствор вводили либо сульфат натрия, либо серную кислоту. Данные этих опытов

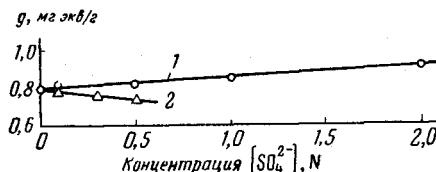


Рис. 10. Сорбция кислотного азота SO_4 -формой анионита АН-15 (0,5—1,0 мм; 17—19°) в присутствии ионов SO_4 :
1 — H_2SO_4 , 2 — Na_2SO_4

приведены на рис. 10. Из рисунка видно, что сорбция красителя сульфатной формой смолы очень мала по сравнению с сорбцией на Cl-форме. Это различие в сорбируемости красителя на Cl- и OH-формах анионита не обусловлено большим конкурирующим действием иона SO_4 по сравнению с ионом Cl. Увеличение концентрации ионов SO_4 почти не изменяет величины сорбции красителя на анионите и, как показали срезы зерен анионита (рис. 3, в) после 3—4 месяцев контакта, в данном случае сорбция протекает исключительно в узком поверхностном слое зерна смолы. Это объясняется тем, что двухвалентный ион SO_4 , сорбированный смолой, препятствует диффузии кислотного азота в глубь зерна.

Выводы

1. При ионообменной сорбции аниона кислотного азота на OH-форме слабоосновного анионита имеют место ложные равновесия. Этот факт подтвержден наблюдением под микроскопом неравномерного распределения красителя в объеме зерна.

2. Особенности равновесной сорбции большого органического аниона красителя в присутствии иона Cl(HCl) на анионите АН-15 объясняются спецификой слабоосновных анионитов. Подобные явления не наблюдаются при равновесной сорбции аниона красителя на сильноосновном анионите АВ-17.

3. Коэффициент избирательности обмена анионов Cl и красителя на анионите АН-15 показывает наличие большого сродства крупного аниона к аниониту.

4. Сорбция красителя на SO_4 -форме анионита АН-15 очень мала и протекает лишь в узком слое зерна ионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, **111**, 388, 1956; **110**, 249, 1956; Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Сб. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, АН СССР, 1959, стр. 3.
2. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1950, стр. 142.
3. Г. Я. Герасимов, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс. Высокомолек. соед., **2**, 100, 1960.
4. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Н. Ф. Богатова, Уч. зап. ЛГУ, № 163, серия хим. наук, вып. 12, 121, 1953.
5. В. И. Парамонова, Р. К. Карпова, Сб. Хроматография, Изд. ЛГУ, 1956, стр. 29.

SORPTION OF THE ORGANIC ANION OF THE DYE 1(2',4'-DIMETHYLPHENYLazo)-2-OXYNAPHTHYL 3,6-DISULPHONIC ACID ON THE WEAKLY BASIC ANION EXCHANGER AN-15

G. S. Libinson, E. M. Savitskaya, B. P. Bruns

Summary

The sorption of the anion of the dye 1(2',4'-dimethylphenylazo)-2-oxynaphthyl 3,6-disulphonic acid on the OH, Cl and SO₄ forms of the weakly basic anion exchanger AN-15 has been investigated. The presence of pseudoequilibria has been demonstrated and confirmed by observations on the distribution of the dye in the bulk of the grain. The sorption of the dye on AN-15 from hydrochloric acid solutions of various concentration has been elucidated. Sorption of the dye on the SO₄ form of the exchanger takes place only in the surface layer of the particles, owing to the low diffusion rate of the large anion in the sulfate form of the resin.