

СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ

Г. Я. Герасимов, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс

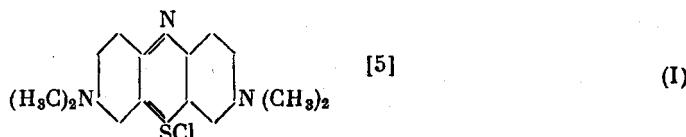
В предыдущих сообщениях, посвященных исследованию ионообменной сорбции больших ионов антибиотических веществ, было показано, что протекание процесса и установление конечных состояний при обмене (ложных или истинных равновесий) зависит от ряда условий, из которых решающую роль играет плотность структуры ионита [1, 2, 3].

Равновесные состояния при сорбции достигаются независимо от условий только на сильнонабухающих ионитах, проницаемых для крупных ионов. По мере уплотнения структуры смолы (понижения набухаемости ионита) при протекании сорбции наблюдается резкое торможение процесса. Продолжение контакта ионита с раствором не приводит к заметному изменению количества сорбированного иона. В этом случае в системе катионит — раствор устанавливающиеся конечные состояния являются ложными равновесиями, так как изменение условий вызывает возрастание обмена [4].

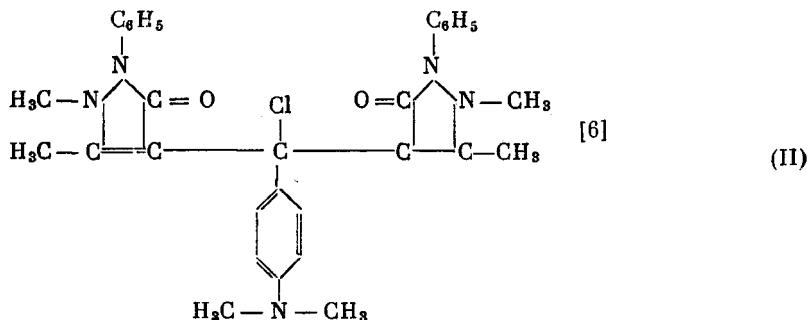
Результаты, полученные при изучении кинетики и статики сорбции больших ионов антибиотических веществ, позволили представить картину протекания ионообменного процесса и распределение сорбированных ионов в смоле [1]. При ложном равновесии сорбированные ионы в частице смолы распределены неравномерно по мере перехода от внешних слоев зерна ионита к внутренним. Установливающееся равновесное состояние при сорбции приводит к равномерному распределению большого иона в смоле, т. е. концентрация его одинакова в любой точке зерна ионита.

Представлялось весьма интересным подтвердить приведенные выше предположения визуальным наблюдением распределения сорбированных больших ионов в смоле как в случае ложного, так и истинного равновесия. При изучении обмена ионов антибиотических веществ такое наблюдение было невозможно, так как указанные ионы не обладают поглощением в видимой части спектра.

Для проведения непосредственного наблюдения распределения ионов при обмене нами была исследована сорбция красителей основного типа: метиленовой голубой (1-ый мол. вес 373)



и антипириновой красной



(2-ой мол. вес 542). Растворы указанных красителей легко колориметрируются. Удельная экстинкция растворов сохраняет постоянное значение при pH от 2 до 8,5.

Для сорбции были использованы солянокислые соли красителей, которые предварительно очищали: метиленовую голубую путем шестикратной перекристаллизации из воды [7], антипириновую красную экстракцией хлороформом из водного раствора и упариванием хлороформа в вакууме при комнатной температуре.

Сорбцию проводили из растворов при концентрации красителя, равной 0,05 н. на Na- и H-формах карбоксильных катионитов, различной степени сшитости (различном содержании дивинилбензола — ДВБ).

В табл. 1 представлена характеристика использованных нами катионитов.

Обмен на водородной форме ионитов проводили в присутствии анионита ЗДЭ-10, который вводили в систему для удаления образующейся при ионообменной реакции свободной кислоты [8]. Специально поставленными опытами было показано, что анионит не сорбирует красителей.

Исследование сорбции метиленовой голубой и антипириновой красной указанными катионитами показало, что протекающий процесс является ионообменной реакцией. Количество сорбированного красителя эквивалентно количеству вытесненных им ионов из катионита, причем метиленовая голубая обменивается с противоионами смолы, как одновалентный ион, а антипириновая красная, как двухвалентный. В табл. 2 приведены результаты определения эквивалентности обмена между ионами красителя и ионами натрия катионита.

Как уже было отмечено, протекание обмена при участии больших ионов зависит от плотности структуры катионита. На рис. 1 и 2 представлены данные, касающиеся сорбции метиленовой голубой и антипириновой красной на ионитах различной степени сшитости.

При сорбции метиленовой голубой Na-формой ионита различной степени сшитости, вплоть до среднесшитой (9% ДВБ), количество сорбированного красителя эквивалентно статической обменной емкости (СОЕ) смолы по Na^+ , причем равновесие наступает тем быстрее, чем менее сшита смола (рис. 1). По мере уплотнения структуры ионита (содержание ДВБ

Таблица 1
Характеристика катионитов

Наименование катионита (№ катионита)	ДВБ, %	СОЕ по Na^+ мг-экв/g	Объем 1 г катионита, см ³	
			в 0,5 н. H_2SO_4	в 0,5 н. NaOH
КБ-4 (1)	0,4	12,3	4,0	19
КБ-4 (2)	0,8	10,4	3,9	9,8
КБ-4П-3 (3)	3,0	9,1	2,6	5,6
КБ-4 (4)	3,0	9,15	3,0	5,2
КБ-4П-2 (5)	5,0	8,9	2,2	4,6
КБ-4 (6)	9,0	7,5	2,2	3,6
КБ-4 (7)	12,0	6,5	2,2	3,3

¹ Статическая обменная емкость катионита Na^+ , определяется при pH-7.

Таблица 2

Эквивалентность обмена между ионами красителей и ионами катионита

На-катионит	СОЕ по Na^+ , мг-экв/г	Сорбировано красителя, мг-экв/г	Найдено Na^+ в смоле после обмена, мг-экв/г	Обмен ионов между ионитом и раствором, мг-экв/г	
				Na^+	краситель
М е т и л е н о в а я г о л у б а я					
КБ-4П-3 (3% ДВБ)	9,12	8,71	0,73	8,39	8,71
КБ-4 (9% ДВБ)	8,06	7,36	0,61	7,45	7,36
А н т и п и р и н о в а я к р а с н а я					
КБ-4 (0,4% ДВБ)	12,30	9,90	2,58	9,70	9,90
КБ-4 (3% ДВБ)	10,90	8,88	2,05	8,82	8,88

выше 9%) степень обмена резко падает. В этом случае количество сорбированного красителя значительно ниже статической обменной емкости смолы. Измельчение ионита вызывает возрастание обмена, что указывает на отсутствие равновесия в данной системе. При сорбции антипириновой красной достигается более низкая степень обмена по сравнению с поглощением ионов метиленовой голубой. Обмен антипириновой красной даже на слабосшитом ионите (0,8% ДВБ) не приводит к полному использованию СОЕ катионита. При сорбции на водородной форме смолы равновесное состояние не достигается ни на одном из указанных нами катионитов как при участии метиленовой голубой, так и антипириновой красной (рис. 2). Отмечается резкое расхождение степени обмена на Н-форме по сравнению с Na -формой, особенно в случае обмена антипириновой красной. Измельчение катионита вызывает возрастание обмена. На ионитах с плотной структурой (12% ДВБ) обмен между ионами водорода и красителя практически не протекает.

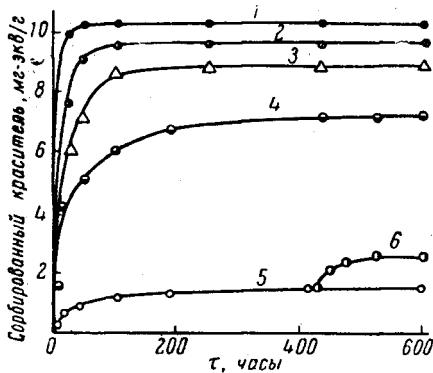


Рис. 1

Рис. 1. Сорбция красителей Na -формой карбоксильных катионитов (см. табл. 1)
Размер зерна 0,5–1 мм; $t = 25^\circ$

1 — метиленовой голубой катионитом 2; 2 — антипириновой красной катионитом 2; 3 — то же катионитом 3; 4 — то же метиленовой голубой катионитом 6; 5 — то же катионитом 7; 6 — то же катионитом 7 после его измельчения

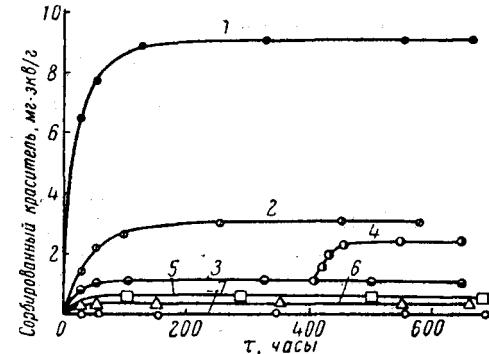


Рис. 2

Рис. 2. Сорбция красителей Н-формой карбоксильных катионитов (см. табл. 1). Размер зерна 0,5–1 мм; $t = 25^\circ$

1 — метиленовой голубой катионитом 1; 2 — антипириновой красной катионитом 2; 3 — метиленовой голубой катионитом 3; 4 — то же катионитом 3 после его измельчения; 5 — то же катионитом 5; 6 — антипириновой красной катионитом 5; 7 — метиленовой голубой катионитом 7

Существование ложных равновесий при сорбции ионов красителей Н-формой ионитов однозначно доказывается также возрастанием обмена при введении в систему минерального иона [8].

Как видно из рис. 3, добавление NaCl в количестве, обеспечивающем его концентрацию в растворе не выше 0,03 н., вызывает резкое увеличение сорбции красителя метиленовой голубой. Сорбция в присутствии Na^+ , концентрация которого в растворе выше 0,03 н., падает, однако обмен заканчивается установлением равновесных состояний в системе. В этом

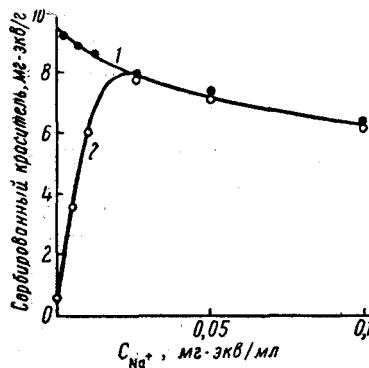


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины сорбции красителя метиленовой голубой для катионита КБ-4П-2 от концентрации иона натрия в растворе. СОЕ по Na^+ 9,6 мг-экв/г.

1 — Na-форма катионита; 2 — H-форма катионита

Рис. 4. Десорбция красителя метиленовой голубой с карбоксильных катионитов (см. табл. 1). Размер зерна 0,5—1 мм, $t = 25^\circ\text{C}$.

1 — катионит 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 6; 5 — катионит 6 после измельчения

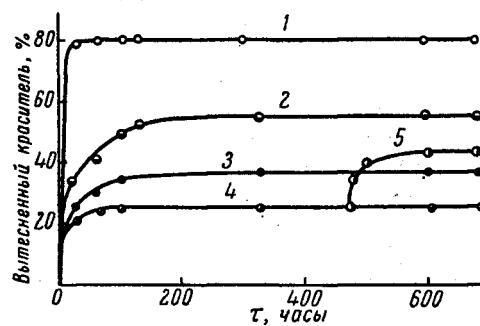


Рис. 4

случае количество сорбированного красителя не зависит от исходной формы смолы (Na- или H-формы).

Исследование десорбции красителей разбавленными водными растворами соляной кислоты показало, что неравновесные состояния имеют место и при протекании данного процесса.

На рис. 4 представлен процесс вытеснения красителя метиленовой голубой во времени 0,5 н. HCl на катионитах различной степени сшитости. Из приведенных данных видно, что прекращение обмена наступает после 70—120 час. Дальнейший контакт ионита с кислотой не меняет концентрацию красителя в растворе. Как видно из рис. 4, степень вытеснения тем больше, чем меньше плотность структуры ионита. Однако даже на слабосшитом ионите (0,4% ДВБ) не достигается полного вытеснения красителя из смолы. При сопоставлении протекания элюирования и сорбции красителя метиленовой голубой H-формой этих же катионитов отмечается явно выраженный параллелизм между указанными процессами. Из табл. 3 видно, что степень вытеснения красителя из катионита водным раствором кислоты тем выше, чем больше данный ионит в H-форме способен сорбировать краситель.

Подобное явление было обнаружено нами ранее при исследовании ионообменной сорбции антибиотика стрептомицина [9]. Прекращение

Таблица 3
Степень вытеснения красителя из катионита

Катионит в H-форме	Сорбировано ме- тиленовой голу- бой, мг-экв/г	Вытеснено мети- леновой голубой в % к сорби- ванному краси- телю Na-формой смолы
КБ-4 (0,4% ДВБ)	9,1	81,2
КБ-4 (0,8% ДВБ)	6,5	58,5
КБ-4 (3% ДВБ)	1,2	39,0
КБ-4 (9% ДВБ)	0,7	25,6

вытеснения красителя не является следствием достижения равновесного состояния в системе, так как измельчение катионита после торможения процесса вновь приводит к значительному возрастанию десорбции (рис. 4).

В процессе элюирования обмен между ионами водорода и красителем происходит в первую очередь во внешних слоях зерна смолы, которые, переходя в Н-форму, становятся малопроницаемыми для выходящих из зерна ионов красителя. Естественно, что в тех случаях, когда ионит в Н-форме малопроницаем для красителя, будет иметь место торможение при десорбции.

Проведенное исследование сорбции красителей на ряде полимеризационных карбоксильных ионитов показало, что процесс обмена протекает с теми же специфическими особенностями, которые были выявлены нами ранее при изучении обмена ионов антибиотических веществ. Как в том, так и в другом случае протекание сорбции зависит от определенных условий (плотности структуры ионита, степени его дисперсности и концентрации минеральных ионов в растворе), определяющих конечное состояние процесса. При сорбции красителей отдельные особенности обмена проявляются особенно резко. Так, различие в сорбции на Na- и H-формах при обмене красителя выражено более сильно по сравнению с сорбцией антибиотиков, так как водородная форма карбоксильных катионитов оказалась менее проницаемой для ионов метиленовой голубой и антипириновой красной. Малая проницаемость смолы в Н-форме для ионов красителей приводит и к резко выраженной необратимости сорбционного процесса, наблюдающейся при десорбции метиленовой голубой раствором минеральной кислоты.

Как указано выше, изучение процесса сорбции красителей дает возможность визуального наблюдения распределения поглощенных ионов в зерне ионита. Это наблюдение мы проводили путем получения последовательных срезов при помощи микротома зерна смолы, на которой протекал ионный обмен.

Зерно смолы, по возможности шарообразной формы, после сорбции помещали в 20%-ный раствор желатины, которую предварительно плавили, а затем охлаждали. При этом охлажденный раствор сохранял в течение 20—30 мин. консистенцию жидкости, в которую погружали зерно смолы. Часть желатины с зерном смолы переносили на столик микротома и замораживали жидкой углекислотой, после чего получали ряд последовательных срезов толщиной 10—15 μ , из которых выбирали экваториальный. Полученные срезы помещали на предметное стекло и фотографировали под микроскопом в проходящем свете. Нами был получен ряд микрофотографий, показывающих распределение ионов красителей при различных условиях обмена. На рис. 5,а представлена микрофотография среза зерна среднесшитого катионита (3% ДВБ), на котором после прекращения сорбции на Na-форме ионита в системе достигается равновесное состояние. Из рисунка видно, что зерно ионита равномерно покрашено, т. е. концентрация красителя метиленовой голубой одинакова в любой точке частицы смолы. На рис. 5,б показан срез, сделанный после сорбции метиленовой голубой Н-формой того же катионита (3% ДВБ). После обмена в этом случае устанавливается ложное равновесие. Как видно из рисунка, краситель сорбируется только внешними слоями зерна, которые интенсивно покрашены. По мере перехода от внешних слоев к внутренним степень обмена падает. Центральная зона зерна не участвует в обмене, она остается практически не окрашенной.

Распределение ионов красителя метиленовой голубой при ложном равновесии представлено также на рис. 5, в для Н-формы катионита КБ-4П-2 (5% ДВБ).

На рис. 5,г приведена микрофотография среза, показывающая распределение ионов метиленовой голубой в зерне катионита, в котором

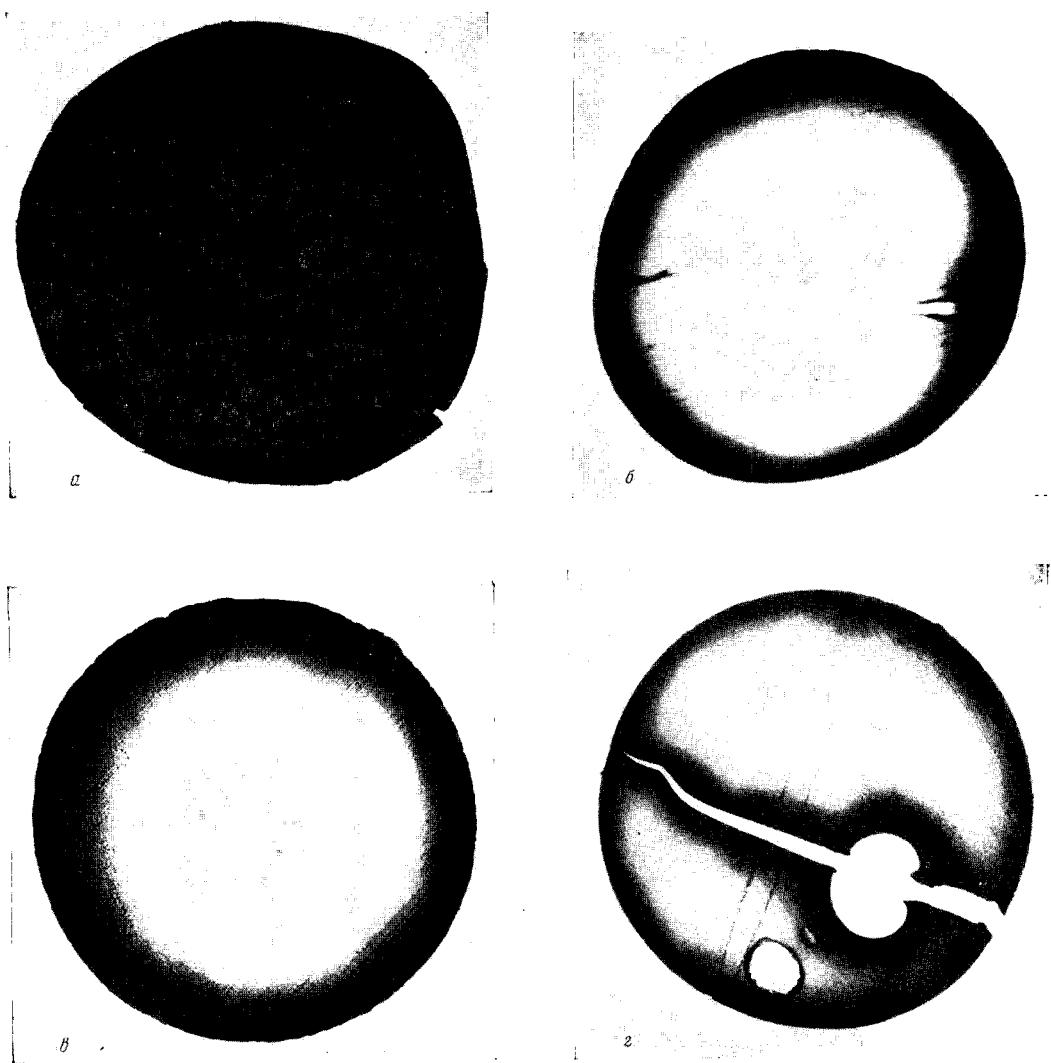


Рис. 5. Распределение красителя метиленовой голубой в зернах катионита:
 а — катионит КБ-4П-3 (Na-форма) после 600 час. контакта с раствором. Увеличение 70;
 б — катионит КБ-4П-3 (H-форма) после 620 час. контакта. Увеличение 70; в — катионит КБ-4П-2
 (H-форма) после 600 час. контакта. Увеличение 70; г — катионит КБ-4П-3 (H-форма), имеющего
 трещину. Срез получен после 600 час. контакта. Увеличение 70

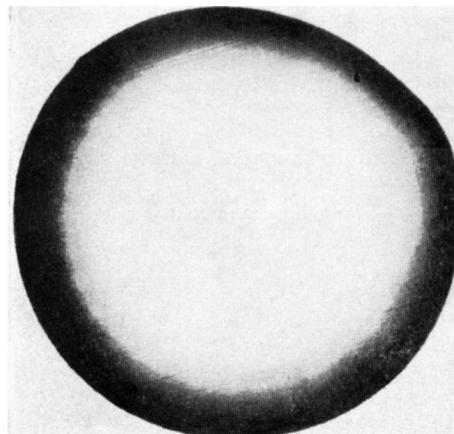


Рис. 6. Распределение основания красителя антипириновой красной в зерне катионита КБ-4П-3 (H-форма) после 240 час. контакта. Увеличение 70

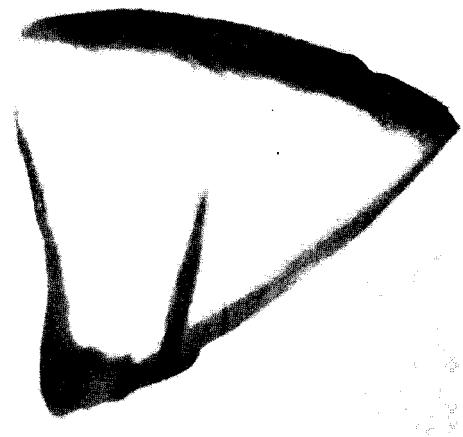


Рис. 7. Распределение красителя метиленовой голубой в зерне катионита КБ-4 с ДВБ 42% (На-форма) после 600 часов контакта. (Увеличение 200)

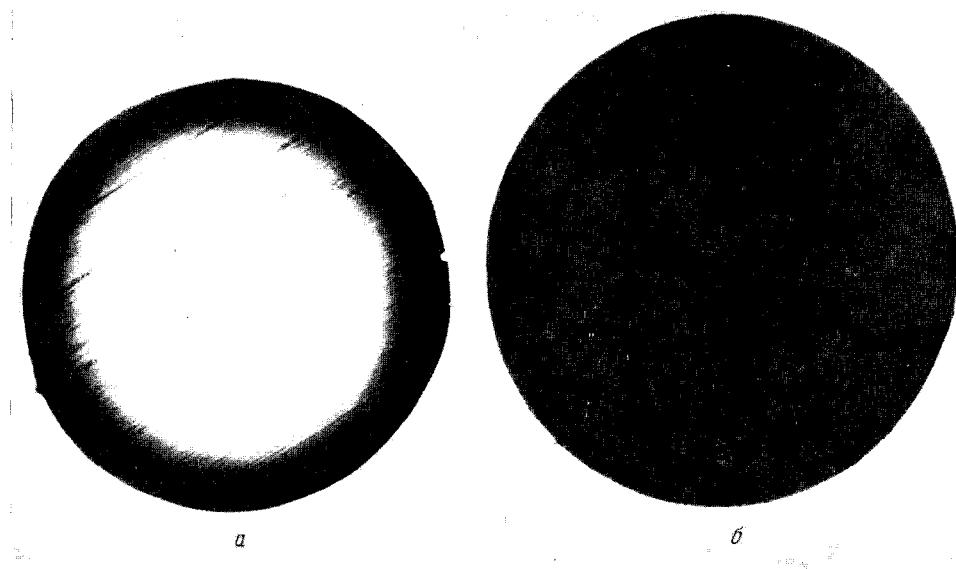


Рис. 8. Влияние Na^+ на распределение красителя метиленовой голубой в зерне катионита КБ-4П-3¹ (Н-форма):

а — до внесения NaCl в раствор после 200 часов контакта; б — после внесения NaCl в раствор и 600 час. контакта. Увеличение 70

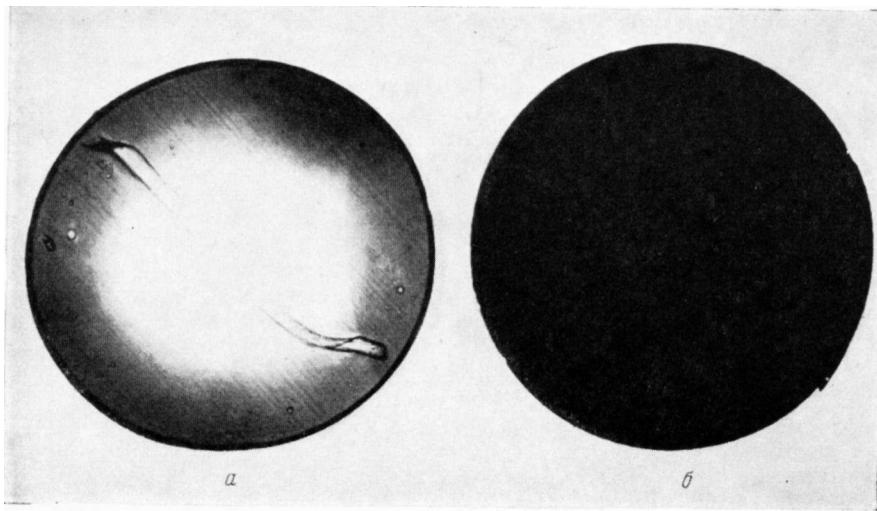


Рис. 9. Влияние Na^+ на распределение красителя антипириновой красной в зерне катионита КБ-4П-3 (Н-форма):
 а — до внесения NaCl в раствор после 200 час. контакта; б — после внесения NaCl в раствор и 500 час. контакта. Увеличение 70

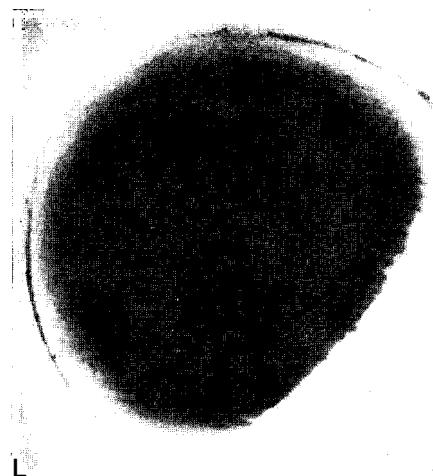


Рис. 10. Распределение красителя метилево-й голубой при десорбции с катионита КБ-4 (0,8% ДВБ) после 700 час. контакта.
 Увеличение 140

в процессе обмена образовалась трещина. Из рисунка видно, что обмен протекает только с противоионами смолы, расположенными во внешних слоях зерна ионита. Интенсивное прокрашивание зерна смолы наблюдается также и по краям трещины. В этом случае наглядно показано, что увеличение степени дисперсности смолы приводит к более полному использованию ионита при обмене.

Срез, представленный на рис. 6, сделан с Н-формы катионита, содержащего 3% ДВБ после сорбции основания красителя антипириновой красной. В данной системе обмен затормаживается и устанавливается ложное равновесие. В работах, посвященных исследованию сорбции минеральных ионов водородной формой карбоксильных катионитов, медленное протекание обмена объясняется низкой степенью диссоциации карбоксильных групп ионита и малым градиентом концентрации H^+ -ионов в смоле [10—12]. Согласно этой точке зрения удаление H^+ -ионов из смолы должно привести к увеличению обмена. При сорбции больших органических ионов торможение обмена является следствием качественного изменения смолы, т. е. образования малопроницаемых для большого иона внешних слоев зерна ионита [13]. В этом случае повышение степени ионизации карбоксильных групп смолы не приводит к возрастанию обмена. Микрофотография, представленная на рис. 6, показывает распределение ионов основания антипириновой красной. Сорбция протекала в условиях нейтрализации H^+ -ионов, однако ускорения обмена не имела места.

Распределение ионов при ложном равновесии, устанавливающемся на Na -форме ионита, представлено на рис. 7. Сорбция красителя метиленовой голубой протекала на сильношитом катионите (12% ДВБ). Указанный катионит, имеющий плотную структуру, обладает повышенной хрупкостью. На рис. 7 показан срез, сделанный с отколившейся части зерна ионита. Данная микрофотография показывает, что обмен ионов протекает только во внешних слоях зерна ионита, в то время как центральная зона частицы остается совершенно не прокрашенной. Из рисунка видно, что интенсивный обмен протекает также по краям трещин, образовавшихся в зерне. На рис. 8 и 9 наглядно показано влияние Na^+ на перераспределение красителей метиленовой голубой и антипириновой красной в зерне ионита. Срезы а получены с зерна Н-формы смолы, на которой при сорбции устанавливается ложное равновесие (катионит, содержащий 3% ДВБ). Добавление $NaCl$ в количестве, обеспечивающем его концентрацию в растворе, равную 0,03 н., увеличивает проницаемость ионита по отношению к большим ионам, что приводит к равномерному распределению ионов в частице смолы (срезы б).

Из представленной микрофотографии среза зерна смолы после десорбции (рис. 10) видно, что во внешних слоях частицы смолы концентрация красителя метиленовой голубой заметно падает по сравнению с центральной зоной.

Таким образом, приведенные микрофотографии срезов зерен ионитов наглядно демонстрируют распределение ионов красителей метиленовой голубой и антипириновой красной в смоле после сорбции на ряде карбоксильных катионитов различной плотности. Сходство в протекании ионообменной реакции при участии красителей и антибиотических веществ указывает на идентичность механизма обмена этих больших ионов. Следовательно, можно считать, что распределение ионов красителей и антибиотиков в зерне смолы имеет один и тот же характер.

Выводы

Исследован процесс ионного обмена, происходящий на карбоксильных катионитах при участии больших ионов красителей основного типа.

Процесс сорбции красителей метиленовой голубой, антипириновой красной и антибиотических веществ основного типа, изученный нами ра-

нее, протекает с теми же специфическими особенностями. Общность поведения при протекании процесса указывает на один и тот же характер распределения этих ионов в смоле после обмена.

При исследовании сорбции антибиотических веществ картина распределения ионов в смоле была представлена только на основании изучения кинетики и статики ионообменной реакции.

Исследование сорбции указанных красителей дало возможность визуального наблюдения распределения ионов при любых условиях обмена. Обнаруженное распределение ионов полностью подтверждает ранее представленную картину протекания процесса, основанную на изучении закономерностей сорбции крупных органических ионов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступила в редакцию
4 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 3.
- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, С. Н. Ковардыкова, Медицинск. пром-сть, 11, 15, 1959.
- Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, С. Н. Ковардыкова, Антибиотики, 1960, № 2, 5.
- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Ж. физ. химии, 23, 15, 1959.
- В. Г. Шапошников, Органические красящие вещества, Гостехиздат, Киев, 1955, стр. 449.
- А. Е. Порай-Кошиц, О. Ф. Гинзбург, Б. А. Порай-Кошиц, Ж. общей химии, 27, 1752, 1957.
- Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Учен. записки ЛГУ, 211, 26, 1957.
- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН СССР, 110, 249, 1956.
- Л. Ф. Яхонтова, Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 179.
- R. Kupin, R. E. Vargu, Industr. and Engng. chem., 41, 1269, 1949.
- D. E. Conway, J. H. S. Green, D. Reichenberg, Trans. Faraday Soc., 50, 511, 1954.
- C. Haagen, Z. Elektroch., 57, 178; 1953.
- Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Высокомолек. соед., 1, 1416, 1959.

THE SORPTION OF DYES BY SYNTHETIC CARBOXYLATED ION EXCHANGERS

G. Ya. Gerasimov, L. F. Yakhontova, B. P. Bruns

Summary

Ion exchange taking place on carboxyl exchangers with the participation of large ions of basic type dyes has been investigated. The sorption of the dyes methylene blue, antipyrene red and of the previously investigated basic antibiotics has the same specific features. The common behavior in the sorption process points out to a common distribution of the ions in the resin after exchange.

In the study of the sorption of antibiotics the picture of ion distribution in the resin was made only on the basis of the kinetics and statics of the ion exchange reaction.

The study of dye sorption gave a means of visual observation of ion distribution under any conditions of exchange. The ion distribution as revealed visually completely confirmed the earlier concepts of the process based on the study of the relationships holding in the sorption of large organic ions.