Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ИЗМАЙЛОВ и С. Х. МУШИНСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА БОЛЬШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 1 XI 1954)

Рациональная технология извлечения органических ионов, например алкалоидов, при помощи ионообменных синтетических смол должна основываться на закономерностях ионного обмена этих веществ. Однако несмотря на то, что применение ионного обмена к выделению, очистке и анализу органических веществ получает широкое распространение ([1–3]), известно лишь небольшое число работ по исследованию кинетики и равновесия при обмене органических ионов на ионообменных смолах ([4–7]).

Известно, что обмен неорганических ионов на ионитах подчиняется закону действующих масс, который для этого случая выражается уравнениями, выведенными Б. П. Никольским ([8]) и Е. Н. Гапоном ([9]). Константа обмена в этих уравнениях может служить основой для подбора условий наиболее рационального проведения технологического процесса при выделении и разделении веществ методом ионного обмена.

Настоящее сообщение посвящено выяснению закономерностей обмена больших органических ионов на синтетических ионообменных смолах.

Мы изучали зависимость величины адсорбции от концентрации при постоянном соотношении между навеской и количеством раствора (20 г воздушно-сухого адсорбента на 1 л раствора). Все опыты проводились при температуре 25° и при постоянной ионной силе, равной 0,1. В качестве адсорбента применялись катиониты эспатит № 1 и КУ-2, набухшие в воде. Нами исследовалась обменная адсорбция ионов: морфина, кодеина, скополамина, анилина и тетраэтиламмония на H-форме эспатита; морфина и анилина на Na-форме эспатита; морфина и бруцина на NH_4-форме, морфина и тетраэтиламмония на Ca-форме эспатита и морфина на H- и Na-формах КУ-2.

Для определения времени установления равновесия нами изучалась кинетика обмена морфина на эспатите № 1 в зависимости от зернения адсорбента. Оказалось, что, в отличие от обмена неорганических ионов, обмен ионов морфина идет сравнительно медленно и скорость зависит от зернения смолы. Нами использовалась фракция смолы с размером частиц от 0,15 до 0,25 мм в диаметре, для которой в наших опытах равновесие достигалось в течение 1—2 час.

Константы обмена рассчитывали как по анализам равновесных растворов на содержание обоих обменивающихся ионов ([10–12]), так и по анализу твердой фазы на один из обменивающихся ионов с учетом заранее определенной емкости сорбента по формулам: для обмена одновалентных ионов

$$K = \left(\frac{g_1}{g_2}\right)_{\text{в ионите}} : \left(\frac{a_1}{a_2}\right)_{\text{в растворе}}; \qquad \text{(I)}$$

для обмена с участием иона Ca

$$K = \left(\frac{g_1}{\sqrt{g_{Ca}}}\right)_{\text{в ионите}} : \left(\frac{a_2}{\sqrt{a_{Ca}}}\right)_{\text{в растворе}}; \qquad \text{(II)}$$

где g_1 — количество органического иона в мг-экв. на 20 г адсорбента; g_2 — количество неорганического иона в мг-экв. на 20 г адсорбента; a_1 — количество органического иона в мг-экв. на 1 л раствора; a_2 — количество неорганического типа в мг-экв. на 1 л раствора. Во всех опытах наблюдалась эквивалентность обмена в пределах точности аналитических определений.

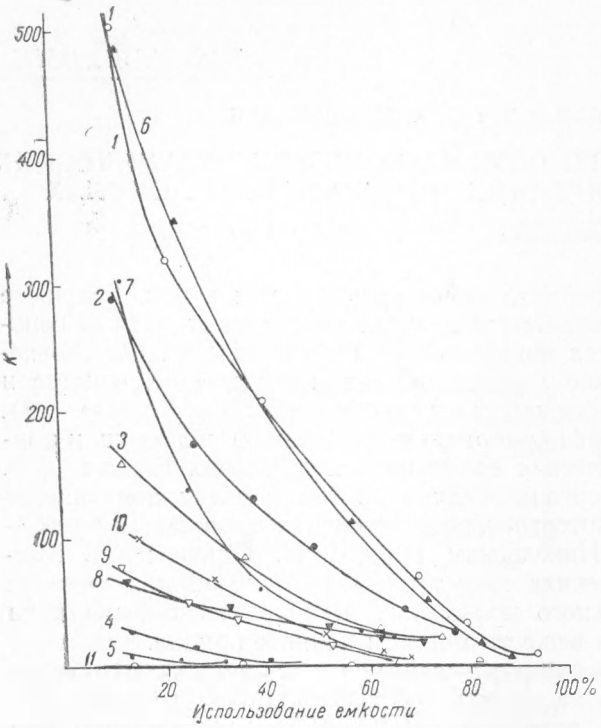


Рис. 1. Зависимость константы обмена от степени использования емкости ионита; *1* — морфин — Н-эспатит; *2* — морфин — Na-эспатит; *3* — морфин — NH_4-эспатит; *4* — кодеин — Н-эспатит; *5* — скополамин — Н-эспатит; *6* — анилин — Н-эспатит; *7* — бруцин — NH_4-эспатит; *8* — тетраэтиламмоний — Н-эспатит; *9* — морфин — Н-КУ-2; *10* — морфин — Na-КУ-2

Наши исследования, проведенные в широком интервале использования емкости смолы, показали, что обычные уравнения изотермы ионного обмена, основанные на законе действующих масс, неприменимы к ионному обмену с участием больших органических ионов. Вместо прямолинейной зависимости между отношением концентраций ионов, в ионите (g_1/g_2) и растворе (a_1/a_2) получались кривые, подобные изотермам мелекулярной адсорбции.

«Константы» обмена, подсчитанные по уравнениям (I) и (II) при обмене с участием органических ионов, сильно уменьшались по мере использования обменной емкости адсорбента, в отличие от обмена неорганических ионов, где они практически постоянны в достаточно широком пределе использования емкости (см. рис. 1 и 2).

Изменение константы обмена указывает на изменяемость энергии обмена по мере заполнения обменной емкости по отношению к органическому иону. Эта изменяемость — неравноценность — могла возникать вследствие наличия различных функциональных групп в эспатите (SO_3H и OH). Однако экспериментальные данные по обмену иона морфина на Н- и Na-формах ионообменной смолы КУ-2, содержащей только один вид функциональных групп (SO_3H) (см. рис. 1), также показали уменьшение константы обмена по мере использования емкости.

Некоторые исследователи связывают особенности адсорбции больших органических ионов с затруднениями в достижении ими ионогенных групп ([4]). Наши исследования показали, что изменение константы тем больше, чем больше молекулярный вес исследуемого основания. Так, для анилина при увеличении степени использования емкости от 10 до 80% константа уменьшилась только в 3 раза, в то время как для морфина при изменении емкости в этих же пределах константа уменьшилась в 25 раз. Различие в доступности ионогенных групп должно привести, во-первых, к наличию некоторого числа их, вообще недоступных для больших органических ионов и, следовательно, к снижению величины обменной емкости, во-вторых, к уменьшению энергии ионного обмена,

т. е. к снижению константы при адсорбции органических ионов по сравнению с минеральными. В действительности при адсорбции органических ионов на набухшем эспатите не наблюдается значительного снижения емкости ионита, а константы обмена и энергия значительно больше, а не меньше, чем для неорганических ионов.

Увеличение констант можно было бы объяснить наложением молекулярной адсорбции молекул оснований, возникающих вследствие гидролиза солей алкалоидов. Мы убедились в возможности молекулярной адсорбции морфина-основания на эспатите путем исследования его адсорбции на этом адсорбенте при pH выше изоэлектрической точки ([9], [1]), т. е. в условиях, когда морфин не может быть катионом. При этом наблюдалась явная адсорбция морфина-основания на Са и морфинной форме эспатита.

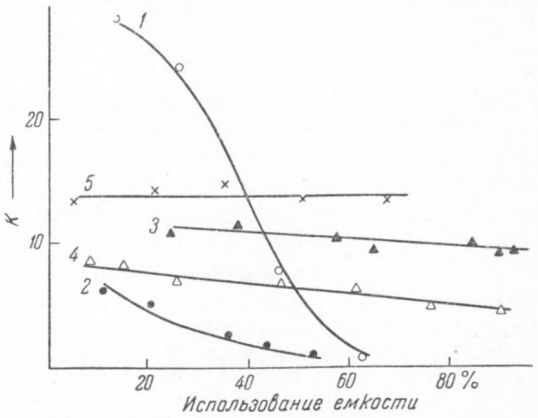


Рис. 2. Обмен органических и неорганических ионов на кальций. *1* — морфин — Са-эспатит; *2* — тетраэтиламмоний — Са-эспатит; *3* — Са — Н-эспатит; *4* — Са — NH_4-эспатит; *5* — Са — Na-эспатит

Однако, несмотря на возможность молекулярной адсорбции морфина-основания на эспатите, предположение о наложении молекулярной адсорбции на ионную при адсорбции морфина из раствора его соли не объясняет ряда экспериментальных данных. Наблюдающаяся эквивалентность обмена катионов и неизменность концентрации анионов в равновесном и исходном растворе, а также то обстоятельство, что алкалоиды из ионита (при малой степени использования емкости) не могут быть вытеснены без добавки в десорбирующий растворитель вытесняющего иона, подтверждают ионообменный механизм адсорбции алкалоидов на эспатите. Кроме того, константы ионного обмена изменяются даже и в тех случаях, когда возможность молекулярного состояния вещества исключается, например при обмене иона такого сильного электролита, как тетраэтиламмоний на Н- и Са-формах эспатита. Наконец, мы убедились в ионном состоянии адсорбированного алкалоида на примере гармина, который, будучи поглощен катионитом КУ-2, флуоресцирует как ион ([13]).

В результате всех исследований мы пришли к заключению, что адсорбция алкалоидов на синтетической ионообменной смоле происходит по ионообменному механизму, однако этот механизм осложнен. Мы считаем, что причиной увеличения энергии обмена органических ионов по сравнению с неорганическими и уменьшения ее по мере использования обменной емкости является совместное действие ионообменных электростатических и молекулярных поверхностных сил на адсорбирующиеся ионы. Органический ион удерживается на ионите не только за счет электростатического взаимодействия по обычному ионообменному механизму, но и в результате взаимодействия неполярной части органических ионов с неполярной поверхностью смолы вблизи ионогенной группы по обычному механизму молекулярной адсорбции. Энергия адсорбции органических ионов является суммой молекулярной и ионообменной энергий $A = A_{ион} + A_{мол}$. По мере заполнения адсорбционной емкости (адсорбционного объема) адсорбционный потенциал неполярной части органического иона падает. Каждой степени заполнения соответствует своя константа.

Этот вывод подтверждается еще и тем, что константы обмена морфина

в спирто-водных растворах, как это видно из наших исследований (см. рис. 3), значительно меньше констант обмена в водных растворах на всех формах эспатита (при равных степенях использования емкости), а также меньше изменяются по мере использования емкости.

Уменьшение констант ионного обмена для органических ионов из менее полярных растворителей, чем вода, можно легко объяснить с высказанной точки зрения тем обстоятельством, что, как известно, молекулярная адсорбция неполярных веществ из неполярных растворителей снижается за счет увеличения адсорбционного потенциала самих растворителей. На большее сродство эспатита к спирту, чем к воде, указывает большая его набухаемость в спирте, чем в воде. В неводных средах адсорбционный потенциал неполярных радикалов адсорбирующихся ионов будет снижаться и будет уменьшать общую энергию адсорбции до обычной величины энергии ионного обмена и, соответственно, до обычных величин констант.

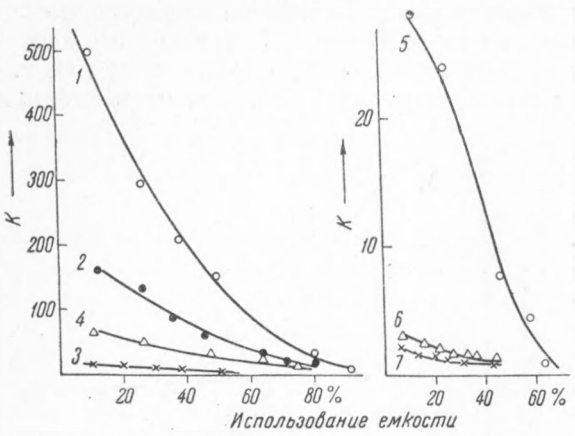


Рис. 3. Константы обмена морфина в воде и спирте. *1* — морфин — Н-эспатит (вода); *2* — морфин — NH_4-эспатит (вода); *3* — морфин — NH_4-эспатит (85% спирт); *4* — морфин — Н-эспатит (85% спирт); *5* — морфин — Са-эспатит (вода); *6* — морфин — Са-эспатит (70% спирт); *7* — морфин — Са-эспатит (85% спирт)

Найденные нами особенности статики обмена органических ионов должны быть положены в основу технологии применения ионообменных смол для выделения и разделения органических ионов.

Харьковский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступило
15 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ионный обмен, Сборн. ст. под ред. Ф. Находа, ИЛ, 1951. [2] Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИЛ, 1952. [3] Т. Б. Гапон, В. В. Рачинский, Хроматография в биологии, Изд. АН СССР, 1953. [4] T. R. E. Kressman, J. A. Kitchener, J. Am. Chem. Soc., 1208 (1949). [5] L. Saunders, R. Srivastava, J. Chem. Soc., **1950**, 2915; **1952**, 2111. [6] D. K. Hale, D. J. Packham, K. W. Pepper. ibid., **1953**, 844. [7] C. W. Davies, G. G. Thomas, ibid., **1951**, 2624. [8] Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Усп. хим., 8, 1535 (1939). [9] Е. Н. Гапон, ЖОХ, 3, 144 (1933). [10] Г. Я. Хаит, Медицинская промышленность СССР, в. 5 (1949). [11] Госфармакопея СССР, 8-е изд., ст. № 125 и 475. [12] И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 1948, стр. 626 и 581. [13] Н. А. Измайлов, М. С. Шрайбер, Фармация и фармакология, № 4, 8 (1938).