

Т. Б. ГАПОН, Е. Н. ГАПОН и Ф. М. ШЕМЯКИН

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 IV 1947)

Хроматографическая адсорбция неорганических ионов изучена мало<sup>(1)</sup>, хотя она может иметь большое практическое значение. При применении хроматографии к разделению неорганических ионов необходимо считаться с тем, что ионы могут адсорбироваться по нескольким типам (молекулярная адсорбция, адсорбция потенциал-определяющих ионов, обменная адсорбция). Поэтому для получения надежных и точных результатов необходимо выбрать для хроматографии ионов адсорбент, на котором ионы адсорбируются по одному типу. Таковой может быть хроматографическая обменная адсорбция ионов. Теория обменной адсорбции ионов разработана достаточно подробно и глубоко<sup>(2-4)</sup>. Уравнение изотермы обмена двух ионов, данное одним из нас<sup>(3)</sup>, имеет вид:

$$\frac{S_1}{S_2} = K_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (1)$$

где  $S_1, S_2$  — количества адсорбированных ионов,  $a_1, a_2$  — активности ионов в растворе,  $z_1, z_2$  — валентности ионов. Константа обмена  $K_{12}$  связана с константами скорости адсорбции 1 и 2 ионов соотношением<sup>(3)</sup>:

$$K_{12} = \frac{K_2}{K_1} \quad (2)$$

В случае участия в обмене нескольких ионов, вследствие независимости обмена любых двух ионов от всех остальных<sup>(2)</sup>, уравнения (1) и (2) применимы к любой паре ионов. Если поставить опыт так, что  $a_1 = a_2 = \dots = a_i$ , то:

$$\frac{S_1}{S_2} = K_{12} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3)$$

т. е. количество адсорбированного иона пропорционально константе скорости адсорбции.

При хроматографической обменной адсорбции ионов могут встретиться два случая. Обозначим через  $u_s$  скорость потока раствора через колонку адсорбента,  $u_e$  — скорость установления обменного равновесия. Тогда возможны два случая: 1)  $u_s > u_e$ ; 2)  $u_s \leq u_e$ .

Мы рассмотрим сначала первый случай, допускающий практически полное разделение ионов в колонке, если  $K_1 \neq K_2 \neq \dots \neq K_i$ , так как зоны адсорбированных ионов в колонке будут располагаться в порядке уменьшения константы скорости адсорбции:  $K_1 > K_2 > \dots > K_i$ . Если

два или больше ионов имеют одинаковые константы скорости адсорбции, то они не разделяются и образуют смешанную зону. В том случае, когда первоначально адсорбированный ион адсорбента имеет наименьшую константу скорости адсорбции, он будет вымываться из колонки в виде соответствующей соли; в противном случае этот ион образует промежуточную зону. Можно показать, что толщина зоны каждого иона  $l_i$  для случая равных концентраций должна быть строго одинаковой. Введем обозначения:  $f$  — площадь фильтрации колонки адсорбента в  $\text{см}^2$ ,  $h$  — длина колонки в  $\text{см}$ ,  $W$  — насыпной вес 1  $\text{см}^3$  адсорбента в колонке (в зависимости от плотности набивки он может быть различным для одного и того же адсорбента),  $S_m$  — емкость поглощения адсорбента в мг-экв. на 1 г адсорбента,  $C_i^0$  — первоначальная концентрация  $i$ -того иона в 1  $\text{см}^3$  раствора в мг-экв.,  $\Delta$  — объем пор адсорбента в  $\text{см}^3$ . Пусть в колонку введено  $v$   $\text{см}^3$  раствора, содержащего  $i$  ионов в одинаковой концентрации, причем  $\sum_1^i l < h$ . Тогда, обозначая через  $C_i$  концентрацию  $i$ -того иона в растворе, удержанном порами, через  $\alpha$  — долю  $i$ -того иона в 1 г адсорбента, находим, что:

$$l_i = \frac{vC_i^0 - \Delta C_i}{fW\alpha S_m} \quad (4)$$

Теоретическая схема разделения двух ионов при хроматографической обменной адсорбции представлена на рис. 1.

Хроматограмма *a* состоит из двух, одинаковых по длине, резко разделенных зон и получается, когда  $K_1 > K_2$ . Хроматограмма *b* состоит из одной смешанной зоны и соответствует случаю  $K_1 = K_2$ . Если же  $K_1$  незначительно больше (или меньше)  $K_2$ , то получается хроматограмма *c*, состоящая из трех зон, средняя из которых является смешанной.

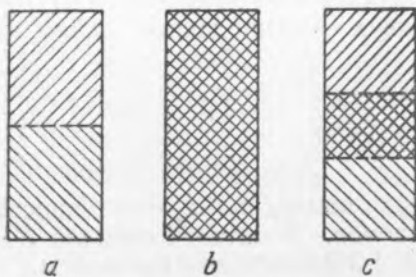
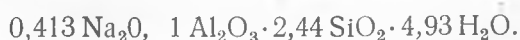


Рис. 1

Для второго случая, когда  $u_s \leq u_e$ , нужно ожидать образования только одной смешанной зоны, в которой количества адсорбированных ионов определяются уравнением равновесия (1). При  $K_{12} = 1$  оба иона равномерно распределены по всей зоне. При  $K_{12} > 1$  концентрация 1-го иона сверху колонки будет больше чем внизу, для 2-го иона — наоборот; при  $K_{12} < 1$  отношения будут обратные. Наконец, если  $K_{12} \gg 1$  или  $K_{12} \ll 1$ , оба иона практически нацело разделяются в колонке на две зоны с узкой смешанной зоной между ними. На практике могут встретиться все указанные типы хроматограмм.

С целью проверки теории была изучена хроматографическая обменная адсорбция катионов на пермутите. Натриевый пермутит был приготовлен по методу Курнакова, Берга и Свешниковой<sup>(5)</sup>. Пермутит тщательно и длительно отмывался горячей водой от избытка щелочи и примесей. Состав пермутита следующий:



Емкость поглощения, определенная длительным вымыванием натрия из пермутита,  $S_m = 2,1$  мг-экв./г. Валовое содержание натрия в пермутите равняется 2,3 мг-экв./г, т. е. практически весь натрий в пермутите является обменным.

Методика хроматографической обменной адсорбции была следующей. Тонко растертый сухой пермутит в количестве 1,3 г помещался в трубку из шоттовского стекла с небольшим капилляром внизу, закрытым ватой. Пермутит набивался плотно, так как при неплотной набивке возможны прорывы. Характеристика колонки:  $f=0,8 \text{ см}^2$ ,  $h=5 \text{ см}$ ,  $W=0,32 \text{ г/см}^3$ . Раствор смеси солей наливался сверху и просачивался через колонку под давлением, создаваемым разряжением с помощью водоструйного насоса. Исходные растворы солей (хлориды, нитраты) были 1N (для  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) — насыщенный раствор при  $15^\circ\text{C}$ .

Нами была изучена хроматографическая обменная адсорбция ряда катионов на пермутите, полностью подтверждающая развитую теорию. Хроматограммы получаются исключительно четкими. Границы между зонами редко бывают размытыми. В качестве типичных примеров опишем хроматограммы ионов:  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ . Хроматограмма  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  схематически может быть представлена рис. 1 а (катионы расположены в последовательности образования ими зон сверху вниз).

При просачивании фиолетового раствора  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  сначала появляется синяя зона ( $\text{Cu}^{++}$ ), затем, ниже ее, розовая зона ( $\text{Co}^{++}$ ); они быстро достигают одинаковой длины; еще ниже расположена бесцветная зона раствора соли натрия. Зоны равномерно расширяются и занимают всю колонку. Первым вытекает бесцветный фильтрат, представляющий раствор соли натрия. При дальнейшем приливании раствора  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  происходит практически полное вытеснение  $\text{Co}^{++}$  из колонки в виде раствора соли кобальта, содержащего ничтожную примесь  $\text{Cu}^{++}$ . Следовательно, хроматографическая обменная адсорбция позволяет быстро и практически нацело отделить медь от кобальта. Совершенно аналогичны хроматограммы  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ . Катионы  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$  хроматографически на пермутите не разделяются: они образуют одну смешанную зону, как это передано рис. 1 б. Интересно отметить, что эти катионы не различаются также и при применении окиси алюминия<sup>1</sup>). Очевидно, что для  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$  имеем  $K_1=K_2$  или  $K_{12}=1$ . Хроматограмма  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  состоит из трех зон и может быть представлена рис. 1 с: верхняя зона —  $\text{Cu}^{++}$ , средняя, смешанная зона —  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{UO}_2^{++}$ , нижняя зона —  $\text{UO}_2^{++}$ .

В данном случае константа скорости адсорбции  $\text{Cu}^{++}$ , очевидно, несколько больше соответствующей константы  $\text{UO}_2^{++}$ . По значениям константы скорости адсорбции рассмотренные катионы располагаются в ряд:  $\text{Cu}^{++} > \text{UO}_2^{++} > \text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ .

Московская сельскохозяйственная  
академия им. К. А. Тимирязева

Поступило  
13 IV 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. G. Schwab u. K. Jockers, *Angew. Chem.*, **51**, 546 (1936); M. G. Schwab u. G. Datler, *ibid.*, **52**, 691 (1937); H. Erlenmeyer u. H. Dahn, *Helv. chim. Acta*, **22**, 1369 (1939). <sup>2</sup> Б. П. Никольский, *Почвоведение*, **29**, 180 (1934); Б. П. Никольский и В. И. Парамонова, *Усп. хим.*, **8**, 1535 (1939). <sup>3</sup> Е. Н. Гапон, *ЖОХ*, **3**, 144, 153, 160, 560, 778 (1933); **7**, 1438, 1447, 1453 (1937); **8**, 2801, 2806 (1938); *ЖФХ*, **9**, 782 (1938); **15**, 659, 665 (1941); **20**, 297 (1946); *Колл. журнал*, **3**, 347, 443, 447, 859 (1937); *Почвоведение*, **23**, 190 (1934); *Химизация соц. земледелия*, № 11—12, 18 (1932); *сб. Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия*, стр. 35—96, М., 1937. <sup>4</sup> O. C. Magistad, M. Fireman and B. Mabry, *Soil Sci.*, **57**, 371 (1944); L. E. Devis, *ibid.*, **53**, 379 (1945); *Изв. АН СССР, ОХН*, № 1, 115 (1947). <sup>5</sup> Н. С. Куряков, Л. Г. Берг и В. Н. Свешникова, *Изв. АН СССР, ОМЕН*, № 6, 1381 (1937).