

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Б. ГАПОН и Е. Н. ГАПОН

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСАДКОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 II 1948)

Хроматографический анализ состоит из двух разделов: хроматографического адсорбционного анализа и хроматографического анализа осадков. Хроматограммы, образующиеся по адсорбционному механизму: молекулярные и обменно-ионные, относятся к хроматографическому адсорбционному анализу. Наряду с этим существуют хроматограммы, образование которых не связано с адсорбционным механизмом. Наиболее важными из них являются осадочные хроматограммы, образование которых вызывается самыми разнообразными причинами.

Отличие адсорбционных хроматограмм от неадсорбционных было отмечено М. С. Цветом⁽¹⁾, проанализировавшим образование на фильтровальной бумаге капиллярizationных хроматограмм Гоппельсредера. Цвет указал, что капиллярizationные хроматограммы могут возникать вследствие нескольких причин: неодинаковой скорости диффузии, адсорбции, коагуляции, изменения растворимости. По Цвету, полоска фильтровальной бумаги может являться аналогом углекислотно-кальциевой колонки, применяемой в хроматографическом адсорбционном анализе, и тогда возникающая капиллярizationная хроматограмма является адсорбционной. В других же случаях капиллярizationные хроматограммы являются осадочными. Цвет доказал, что при капиллярization спиртовых хлорофилловых экстрактов спирт, поднимаясь по бумаге, обогащается водой, вследствие чего растворенные пигменты выпадают в осадок в порядке убывающей растворимости их в водном спирте, образуя капиллярizationную осадочную хроматограмму.

Большое число капиллярizationных хроматограмм неорганических веществ описано в капельном анализе, однако накопленный материал до сих пор не систематизирован и не получил удовлетворительного объяснения.

При изучении чистых осадочных хроматограмм фильтровальная бумага не может быть признана подходящим носителем. В качестве носителей осадочной хроматограммы целесообразно брать очищенные и высокодисперсные окись алюминия, гидроокись алюминия, силикагель и другие аналогичные вещества. Мы применяли окись алюминия и силикагель. Колонки, применяемые в хроматографическом анализе осадков, состоят из носителя и осадителя. Подготовка колонки производится путем механического растирания носителя с осадителем, пропитывания носителя раствором осадителя и высушивания (сухие колонки) и пропитывания носителя раствором осадителя без высушивания (влажные колонки). Целесообразность применения тех или иных колонок диктуется опытом. В качестве осадителей можно применять вещества как легкорастворимые, так и труднорастворимые в раствори-

теле, использованном для приготовления раствора хроматографируемых веществ.

Нами был получен ряд осадочных хроматограмм. Наиболее типичные из них схематично описаны ниже. В таблицах применяются следующие обозначения: I, II — верхняя и, соответственно, нижняя зоны в колонке; тире, поставленное между двумя ионами, обозначает их разделение, причем первый ион соответствует I зоне, второй — II зоне; ионы, разделенные запятой, слабо разделяются или образуют смешанную зону; знак (X) — резкая граница между I и II зонами, промежуточная зона отсутствует; (XX) — между I и II зонами образуется короткая промежуточная зона; (XXX) — между I и II зонами образуется длинная промежуточная зона. Растворы хроматографируемых веществ готовились смешиванием одинаковых объемов.

Таблица 1

Ионы	Описание промытой осадочной хроматограммы
1. $\text{Cu}^{++}-\text{Co}^{++}$	I — голубая, II — розовая, (X)
2. $\text{Cu}^{++}-\text{Ni}^{++}$	I — голубая, II — зеленая, (X)
3. $\text{Ni}^{++}, \text{Co}^{++}$	Разделение неполное, зоны еле намечаются, (XXX)
4. $\text{Cu}^{++}-\text{Ag}^{+}$	I — голубая, II — серая, (X)
5. $\text{Hg}_2^{++}-\text{Cu}^{++}$	I — белая, II — синяя, (X)
6. $\text{Fe}^{+++}-\text{Cu}^{++}$	I — коричневая, II — голубая, (X)
7. $\text{UO}_2^{++}-\text{Cu}^{++}$	I — желтая, II — голубая, (XX)
8. $\text{UO}_2^{++}-\text{Co}^{++}$	I — желтая, II — розовая, (X)
9. $\text{UO}_2^{++}-\text{Ni}^{++}$	I — желтая, II — голубая, (XX)

1. Осадитель — силикат натрия, носитель — силикагель; их соотношение 1:9; способ приготовления — механическое растирание; время выдержки — 4–5 месяцев; колонка сухая. Концентрация азотнокислых солей в применяемых водных растворах 0,5 N (за исключением $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, взятой в насыщенном растворе). В табл. 1 приведено описание промытых осадочных хроматограмм. Описание дает представление о состоянии хроматограмм спустя 12 час. после начала опыта. Как фильтрация раствора, так и промывание хроматограмм проводились без применения давления.

Особенностью большинства осадочных хроматограмм является резкая граница между обеими зонами, без всякого перехода через промежуточную смешанную зону. Промывание перемещает зоны вниз, и сверху постепенно очищается бесцветный слой носителя (зона вымывания). Роль силиката натрия сводится к подщелачиванию среды, вследствие чего становится возможным выпадение гидроокисей. Выпадающие осадки коллоидодисперсны, чем и объясняется их передвижение вниз при промывании колонки водой.

2. Осадитель — иодистый натрий, носитель — окись алюминия; их соотношение 1:9; способ приготовления — механическое растирание; колонка сухая. Концентрация азотнокислых солей 1 N, за исключением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, взятого в виде насыщенного раствора; растворы $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ подкислены азотной кислотой. Описание осадочных хроматограмм дано в табл. 2.

Поясним образование хроматограммы I. По мере фильтрации раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ через колонку выпадает черный осадок Vi_2O_3 . Выпавший осадок коллоидодисперсен и передвигается вниз по колонке. Нижние слои его, соприкасаясь с нетронутым слоем NaJ , взаимодействуют и образуют NaViJ_4 желтого цвета.

Таблица 2

Ионы	Раствор	Описание осадочной хроматограммы
1. $\text{Bi}^{+++}-\text{BiJ}_4^-$	$1 N \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3$	I— черная, II—желтая, (X). Осадок при промывании водой сильно вымывается
2. $\text{Bi}^{+++}-\text{Pb}^{++}$	$1 N \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3 +$ $+ \text{Pb} (\text{NO}_3)_2 \text{ нас.}$	I— черная, II— желтая, (X). Осадок при промывании водой сильно вымывается
3. $\text{Hg}^{++}-\text{Bi}^{+++}-$ $-\text{Pb}^{++}$	$1 N \text{ Hg} (\text{NO}_3)_2 +$ $+ 1 N \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3 +$ $+ \text{Pb} (\text{NO}_3)_2 \text{ нас.}$	I— красная, II— черная, III—желтая, (X). При промывании водой зоны передвигаются вниз. Первый фильтрат — желтого цвета, второй фильтрат — черного. После промывания колонка — красного цвета
4. $\text{Ag}^+-\text{Pb}^{++}$	$1 N \text{ Ag} \text{NO}_3 +$ $+ \text{Pb} (\text{NO}_3)_2 \text{ нас.}$	I— белая, длинная, II — желтая, короткая, (X)

3. Осадитель — сернокислое серебро, носитель — окись алюминия; их соотношение 1:9; способ приготовления — механическое растирание; колонка сухая. Описание осадочных хроматограмм дано в табл. 3.

В осадочных хроматограммах, где выпадают галогениды серебра, образуются очень плотные зоны и фильтрация раствора протекает очень медленно.

Таблица 3

Ионы	Раствор	Описание осадочной хроматограммы
1. $\text{Cl}^- - \text{CrO}_4^{--}$	$0,1 N \text{ NaCl} + 0,1 N \text{ K}_2\text{CrO}_4$	I— белая, II— буро-красная, (X). Границы зон неровны и имеют причудливую форму
2. $\text{Cl}^- - \text{Cr}_2 \text{O}_7^{--}$	$0,1 N \text{ NaCl} + 0,1 N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	I— белая, II— буро-красная, (X). Ниже II зоны слой окрашен в бледно-розовый цвет, границы зон неровны
3. $\text{J}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^-$	$0,1 N \text{ NaJ} + 0,1 N \text{ NaBr} +$ $+ 0,1 N \text{ NaCl}$	I— зеленоватая, II— серая, III— желтоватая, (X). После стояния на свету II и III зоны темносерого цвета, границы между ними отчетливо заметны
4. $\text{CNS}^- - \text{CrO}_4^{--}$	$0,1 N \text{ NH}_4 \text{ CNS} +$ $+ 0,1 N \text{ K}_2\text{CrO}_4$	I— белая, II— буро-красная, (X). Границы зон неровны

4. Осадитель — роданистый аммоний, носитель — окись алюминия; их соотношение 1:9; способ приготовления — механическое растирание; колонка сухая. Разделение ионов $\text{Co}^{++} - \text{Co} (\text{CNS})_4^-$. При пропускании $1 N \text{ Co} (\text{NO}_3)_2$ образуется зона I — розовая от выпавшего осадка $\text{Co} (\text{CNS})_3$, ниже зона II — синяя, от образовавшегося раствора $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co} (\text{CNS})_4]$; граница между зонами резкая, но неровная. Осадок можно нацело вымыть водой.

5. Осадитель — хлорное железо, носитель — окись алюминия; способ приготовления — импрегнирование $1 N$ раствором FeCl_3 ; колонка влажная. Раствор: $1 N \text{ K}_4\text{Fe} (\text{CN})_6 + 1 N \text{ NH}_4\text{CNS}$. Разделение ионов $\text{Fe} (\text{CN})_6^{--} - \text{CNS}^-$. Зона I — голубая, II — красная. При промывании водой зоны разделяются бесцветной полоской и из колонки

вымываются отдельными порциями сначала раствор роданистого железа, затем — золь берлинской лазури.

Образование осадочных хроматограмм, вероятно, определяется произведением активностей соответствующих ионов в насыщенных растворах. Проведенное исследование осадочных хроматограмм позволяет высказать общий принцип: любое вещество (осадитель), могущее взаимодействовать с раствором ряда других веществ (хроматографируемые вещества), нанесенное на любое высокодисперсное вещество (носитель), образует осадочную хроматограмму, если растворимости осадков различны.

Изучение осадочных хроматограмм можно вести и иным путем, а именно: исследуемый раствор нескольких веществ вливается в сухую колонку и после пропитывания в колонку вливается раствор осадителя. В этом случае в определенном месте колонки образуется осадочная хроматограмма, позволяющая отличать один осадок от другого.

Осадочные хроматограммы могут найти большое применение в аналитической химии, а также и в практике разделения веществ и получения их в чистом виде.

Московский технический институт
рыбной промышленности и хозяйства
им. А. И. Микояна

Поступило
7 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946, стр. 161—169; Хромофиллы в растительном и животном мире, 1910, стр. 106—113.