

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ГАПОН и Т. Б. ГАПОН

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМАТОГРАММ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 10 III 1948)

1. Совокупность имеющегося экспериментального материала позволяет сделать вывод, что несколько процессов приводят к образованию хроматограмм: а) молекулярная адсорбция неэлектролитов и электролитов (молекулярная хроматограмма); б) обмен ионов между адсорбентом и раствором (обменно-ионная хроматограмма); в) образование труднорастворимых соединений (осадочная хроматограмма). Понятно, что в дальнейшем эта классификация окажется недостаточной, но еще слишком много нужно выяснить в механизме образования хроматограмм, прежде чем возникнет необходимость в создании более детализированной классификации. Хроматограммы первых двух классов имеют чисто адсорбционное происхождение. Что касается осадочной хроматограммы, то весьма вероятно, что взаимодействие между коллоидо-дисперсным осадком и адсорбентом является существенным для ее образования.

2. Образование молекулярных хроматограмм является характерным не только для смеси веществ в растворе, но и для смеси паров. Впервые хроматографическое разделение смесей парообразных веществ было экспериментально установлено М. Дубининым и М. Хреновой<sup>(1)</sup>, исследовавшими динамику сорбции активным углем паров этилового спирта и толуола и их смесей при различных концентрациях, скоростях и соотношениях компонентов смеси. Также было изучено распределение сорбированных спирта и толуола по длине слоя угля<sup>(1)</sup>, табл. 10). Полученные результаты авторы представили графически<sup>(1)</sup>, рис. 11); этот график распределения величины сорбции и состава смеси по длине слоя адсорбента и представляет хроматограмму двух паров. Результаты получатся еще более наглядными, если количества сорбированных спирта и толуола выразить в мМ на 1 мл угля. Перечисленные данные приведены в табл. 1, где  $S_1$  — сорбированное

Таблица 1

№ слоя	Длина слоя в см	$S_1$	$S_2$	$\Sigma S$	№ слоя	Длина слоя в см	$S_1$	$S_2 = \Sigma S$
1	1	1,391	0,086	1,477	7	2	0	1,368
2	2	1,426	0,058	1,484	8	2	0	1,346
3	2	1,416	0,058	1,474	9	2	0	1,281
4	2	1,373	0,056	1,429	10	2	0	1,173
5	2	0,828	0,494	1,322	11	2	0	1,000
6	2	0,627	1,313	1,340	12	2	0	0,760
					13	1	0	0,304

количество толуола,  $S_2$  — сорбированное количество спирта,  $\Sigma S = S_1 + S_2$ .

Для слоев 1—4  $\Sigma S$  представляет величину постоянную, т. е. по длине 7 см от начала сорбент находится в состоянии насыщения обоими газами и в равновесии с исходной смесью спирта и толуола. Графическое представление хроматограммы в виде непрерывных кривых  $S_1 = f(L)$  и  $S_2 = f(L)$ , где  $L$  — длина слоя, дано на рис. 1; способ построения кривых ясен из рисунка.

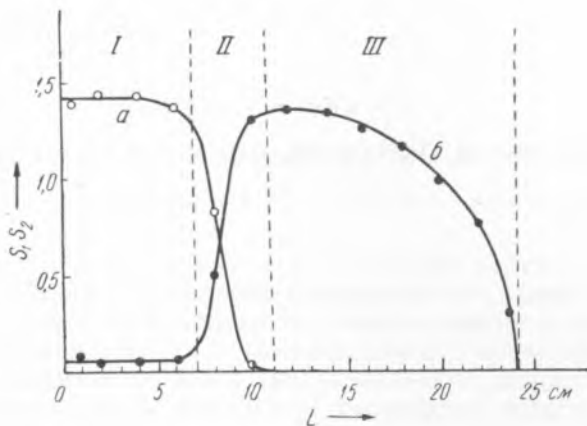


Рис. 1. Молекулярная хроматограмма двух паров ( $a$  — толуола и  $b$  — спирта) по данным М. Дубинина и М. Хреновой

Из рис. 1 видно, что I зона сорбента длиной 7 см содержит главным образом толуол, с небольшой примесью спирта. Смешанная, переходная II зона имеет длину 4 см. Наконец, III зона длиной 13 см содержит только спирт. Таким образом, вещество, образующее верхнюю зону хроматограммы, не может быть чистым, в то время как вещество, образующее нижнюю зону, может быть чистым в основной своей массе.

М. Дубинин и С. Явич<sup>(2)</sup> дали теорию дробного фракционирования смеси газов и паров при условии, что компоненты смеси существенным образом отличаются по своей сорбируемости. Возникновение отдельных зон сорбированных паров, т. е. образование молекулярной хроматограммы, пояснено схемой<sup>(2)</sup> (рис. 7).

Таким образом, в работах М. Дубинина<sup>(1, 2)</sup> более 10 лет тому назад была дана теория молекулярной хроматограммы. Эта теория имеет общее значение, и, хотя она разработана на примере молекулярной сорбции паров, она в равной степени описывает и образование молекулярных хроматограмм растворенных веществ.

3. Переходим к рассмотрению механизма образования обменно-ионной хроматограммы при условии существования адсорбционного равновесия в любом бесконечно малом слое колонки. Иначе говоря, время нахождения раствора в порах бесконечно малого слоя колонки больше, чем время установления равновесия в этом слое.

Нами исследовалась распространенность хроматографического разделения ионов. Для этой цели в качестве стандартной пары хорошо разделяемых ионов была взята пара  $\text{Cu}^{++} - \text{Co}^{++}$ . На следующих адсорбентах наблюдается образование хроматограмм (верхняя зона —  $\text{Cu}^{++}$ , нижняя зона —  $\text{Co}^{++}$ ): пермутиты, бентонитовые глины, алюминат бария, окись цинка специального приготовления, окись алюминия специального приготовления. Плохо разделяют каолиновые глины, глауконит, казеин по Гаммарстену, почвы.

В качестве стандартной пары трудно разделяемых ионов была взята пара  $\text{Co}^{++} - \text{Ni}^{++}$ . На пермутите (3), алюминате бария, окиси алюминия специального приготовления разделения этих ионов нет. Ранее (3) было показано, что  $\text{Co}^{++} - \text{Ni}^{++}$  не разделяются на пермутите. Однако нам удалось приготовить пермутит, который хорошо делит эту пару ионов: верхняя зона розового цвета (преимущественно  $\text{Co}^{++}$ ), средняя промежуточная зона и нижняя зона бледнозеленого цвета ( $\text{Ni}^{++}$ ).

Изложенные факты позволяют высказать следующее общее положение: на любом адсорбенте, способном к обмену ионов, возможно образование обменно-ионной хроматограммы при наличии одного из двух условий: 1) избирательная или селективная адсорбция иона, приводящая к полному удалению адсорбируемого иона из раствора; 2) различная адсорбируемость хроматографируемых ионов. Различная адсорбируемость определяется: а) структурой адсорбента или б) силами взаимодействия между адсорбированными ионами и ионами решетки адсорбента, количественно характеризующимися константой обмена  $K$  уравнения изотермы обменной адсорбции.

Особенности структуры адсорбента определяют тип обмена: экстракристаллический или интракристаллический. На каолините наблюдается только экстракристаллический обмен, так как размеры полостей в кристаллах около 2—3 Å. На монтмориллоните, являющемся главной составной частью бентонитовых глин, наблюдается интракристаллический обмен, так как размеры полостей около 8—20 Å. На шабазите размер полостей около 3—5 Å. Поэтому на Са-шабазите ион  $\text{NH}_4^+$  (диаметр ~2,9 Å) обменивается интракристаллически, а ион  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  (диаметр ~7 Å) — экстракристаллически (4), и на Са-шабазите возможно хроматографическое отделение иона аммония (задерживаемого колонкой) от иона тетраметиламмония (переходящего в фильтрат). На натролите одновалентные ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  обмениваются интракристаллически, и адсорбция этих ионов значительна; двухвалентные ионы  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  обмениваются экстракристаллически, и поэтому адсорбция их ничтожна (5). Натролит может быть использован для хроматографического отделения одновалентных катионов от двухвалентных.

Таков механизм образования обменно-ионной хроматограммы, когда различная адсорбируемость определяется структурой адсорбента. Что касается механизма образования обменно-ионной хроматограммы, когда различная адсорбируемость определяется различиями в константах обмена, то он уже описан (3, 6).

4. Феномен разделения ионов методом обменной адсорбции выражается в образовании обменно-ионной хроматограммы. Можно указать четыре способа получения обменно-ионной хроматограммы. Конкретное описание их будет дано для пары ионов  $\text{Cu}^{++} - \text{Co}^{++}$  на пермутите (раствор 0,5  $N$  в отношении каждого иона).

I. Фильтрационная хроматограмма. Обычная хроматограмма, получаемая фильтрацией раствора, содержащего ионы  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$ , через пермутит (первичная и промытая хроматограммы) (3, 6).

II. Диффузионная хроматограмма. В трубку с отверстием внизу вносится сухой пермутит и пропитывается водой, после чего отверстие заправляется парафином. Затем поверх влажной колонки пермутита вливается раствор  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$ . Ионы  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$  диффундируют в воду, пропитывающую пермутит. Очень медленно образуется диффузионная хроматограмма: зона синего цвета ( $\text{Cu}^{++}$ ) граничит с раствором, ниже расположена розовая зона ( $\text{Co}^{++}$ ). Если этот опыт поставить в U-образной трубке (пермутитом заполняется средняя

часть), то при диффузии зона кобальта занимает среднюю часть колонки пермутита, а на обоих концах образуются зоны меди.

III. Гетерогенная хроматограмма. Получается при вбрасывании крупных зерен пермутита (размером 2—3 мм) в раствор  $\text{Cu}^{++}$  —  $\text{Co}^{++}$ . При определенном соотношении между абсолютными количествами обменных ионов в растворе ( $v\Sigma C^0$ ) и в пермутите ( $gS_m$ ) пермутит извлекает из смешанного раствора преимущественно ионы меди; зерна пермутита окрашиваются в синий цвет, раствор — в розовый. При  $gS_m > v\Sigma C^0$  оба иона извлекаются пермутитом, и раствор обесцвечивается. Если разрезать зерно пермутита, то обнаруживается, что в синий цвет окрашены наружные слои пермутита, а внутренние имеют розовую окраску. Таким образом, на каждом отдельном зерне образуется диффузионная хроматограмма.

IV. Жидкостная хроматограмма. Получается при фильтрации раствора  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Co}^{++}$  через пермутит и собирании отдельных порций фильтрата равного объема. Полученные фильтраты и представляют жидкостную хроматограмму.

Для случая образования молекулярной хроматограммы способы I, III и IV были описаны М. С. Цветом (7).

Московская сельскохозяйственная  
Академия им. К. А. Тимирязева

Поступило  
23 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Дубинин и М. Хренова, ЖПХ, 9, 1204 (1936). <sup>2</sup> М. Дубинин и С. Явич, ЖПХ, 9, 1191 (1936). <sup>3</sup> Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон и Ф. М. Шемякин, ДАН, 58, 595 (1947). <sup>4</sup> Г. Вигнер, Избр. работы, 1941, стр. 155. <sup>5</sup> И. Н. Антипов-Каратаев и Г. М. Кадер, Коллоидн. журн., 9, 81 (1947). <sup>6</sup> Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон, ДАН, 59, № 5 (1948). <sup>7</sup> М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ (избр. работы), 1946, стр. 46, 106, 108, 109.