

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. М. ШЕМЯКИН и Э. С. МИЦЕЛОВСКИЙ

**КИНЕТИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПАР
ОКРАШЕННЫХ КАТИОНОВ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 28 IV 1948)

Хроматографический анализ открыт гениальным русским ученым М. С. Цвет в 1906 г. (1). Г. М. Шваб (2) в 1937 г. применил метод Цвета к хроматографическому анализу неорганических солей на окиси алюминия. Разделения катионов можно достигнуть путем проявления водой, разбавленной кислотой или каким-либо специальным растворителем. Обычно вода при пропускании через колонку вызывает значительное раздвижение полос хроматограммы.

Для целей полного разделения часто бывает целесообразно применить еще вторую процедуру — промывание колонки каким-либо специальным реактивом, усиливающим окраску полос и завершающим их разделение и раздвижение.

По Швабу, химическая природа анионов (сульфат, нитрат, хлорид, фосфат) не влияет на порядок следования катионов в адсорбционном ряду. Опыты Шваба показали, что хорошая адсорбционная способность окиси алюминия обусловлена следами ионов натрия. Совершенно чистая окись алюминия, имеющая $pH=9,4$, адсорбирует катионы очень плохо.

Нами была изучена кинетика образования окрашенных полос на окиси алюминия.

Для работы были взяты следующие соли: 1) сернокислая медь, 2) хлорное железо, 3) сернокислый кобальт, 4) азотнокислый никель, 5) азотнокислый хром, 6) сернокислое железо (закисное). Все соли химически чистые.

Растворы смесей пар катионов готовили точным смешением равных объемов 0,1 М растворов солей. Таким образом были получены растворы, содержавшие каждую соль в смеси в концентрации 0,05 М. Нами были изучены всего 14 пар катионов (табл. 1).

Таблица 1

№№ смесей	№№ смесей		№№ смесей	№№ смесей	
	I катион	II катион		I катион	II катион
1	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	8	Cu ⁺⁺	Ni ⁺⁺
2	Fe ⁺⁺⁺	Ni ⁺⁺	9	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺
3	Fe ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺	10	Fe ⁺⁺	Ni ⁺⁺
4	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	11	Fe ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺
5	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	12	Fe ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺
6	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺	13	Cr ⁺⁺⁺	Ni ⁺⁺
7	Cr ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺	14	Cu ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺

В качестве хроматографического адсорбента мы применяли окись алюминия, химически чистую, прокаленную в течение 2 час. при 800° С (по Брокманну⁽³⁾). В работе мы пользовались стандартной колонкой адсорбента, ее высота 65 мм, внутренний диаметр 7 мм. Адсорбентом наполняли стеклянные трубки длиной 100 мм. Снаружи наклеена по всей длине трубки полоса миллиметровой бумаги шириной 2 мм. Наиболее ответственную операцию представляет наполнение трубки адсорбентом.

После испытания различных способов нами была установлена методика, обеспечивающая резкую, ровную по всему сечению колонки, не размытую и не волнистую границу между различными полосами. Мы выяснили, что для этого необходимы такие условия: 1) хорошая смачиваемость адсорбента раствором, 2) более или менее одинаковые размеры зерен адсорбента, 3) отсутствие пузырьков воздуха в адсорбенте, 4) достаточная длительность прохождения хроматографируемого раствора через колонку адсорбента.

После наполнения трубки адсорбентом по „мокрому способу“⁽⁴⁾ запаивают нижнее отверстие парафином. Предварительное запаивание отверстия до наполнения трубки недопустимо, так как запертый внизу воздух нарушает равномерность оседания адсорбента, что сильно отражается на хроматограмме.

Для проведения хроматографического опыта, укрепив трубку вертикально в держателе, снимают парафиновую пробку и, по мере того как стекает вода, по каплям добавляют испытуемый раствор, все время поддерживая над адсорбентом слой в 10 мм жидкости. Испытуемый раствор пропускают в заданном количестве из микробюретки или пипетки. Одновременно с началом добавления раствора включают секундомер, отмечая время образования и продвижения зон по полоске миллиметровой бумаги. Продвижение переднего края каждой зоны отмечают через каждую минуту. После введения установленного количества раствора уровень жидкости над колонкой поддерживают, добавляя по каплям чистую воду из другой бюретки, продолжая при этом отсчеты расстояния, пройденного передним краем полосы по миллиметровой бумаге, и времени по секундомеру. Опыт закончен, когда при продолжающемся пропускании воды через колонку ширина полос перестает увеличиваться, т. е. прекращается передвижение переднего края полосы.

В нижеописанных опытах фильтрование проводилось без давления или вакуума, под действием тяжести столба жидкости в адсорбционной колонке.

Исследование кинетики хроматографического разделения катионов проведено нами на следующих парах катионов: 1) железо — медь, 2) железо — кобальт, 3) медь — кобальт. Перечисленные три пары были нами детально исследованы при различных соотношениях концентраций с целью выяснения кинетики образования хроматографических полос и применимости к ним математической зависимости, установленной Лагергреном⁽⁵⁾ и приводимой М. С. Цветом в его монографии⁽⁶⁾.

Для компонентов А и В в смеси были взяты следующие соотношения концентраций (табл. 2).

Таблица 2

Концентрация в г-ионах

А	0,1	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0
В	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1

Полученная смесь пропусклась через колонку окиси алюминия, и через каждую минуту отсчитывалось положение нижнего края каждой полосы.

Как видно на рис. 1, для различных полос получены кривые, характеризующие изменение ширины полосы во времени. Эти кривые отвечают уравнению Лагергрена:

$$x_t = X(1 - e^{-kt}),$$

где x_t — расстояние, пройденное краем полосы за время t ; X — предельное расстояние, пройденное полосой к моменту достижения равновесия; k — константа; t — время отсчета. Величина k может быть определена из уравнения:

$$k = \frac{\lg X - \lg(X - x)}{t \lg e}.$$

Опытные данные при нанесении их на график вместе с вычисленными по формуле Лагергрена показывают хорошее совпадение получаемых кривых. Вычисление констант дает следующий порядок их величин: Fe^{++} 0,21; Cu^{++} 0,18; Co^{++} 0,15. В паре железо — медь вымывается медь, в паре железо — кобальт вымывается кобальт, в паре медь — кобальт вымывается кобальт.

В случае пар: 1) железо — медь и 2) железо — кобальт между полосами железа и второго компонента при определенных соотноше-

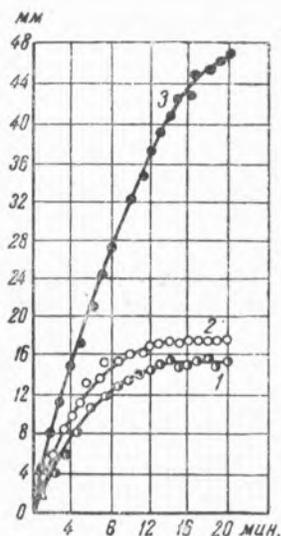


Рис. 1 — зона ионов Fe, 2 — промежуточная зона, 3 — зона ионов Co

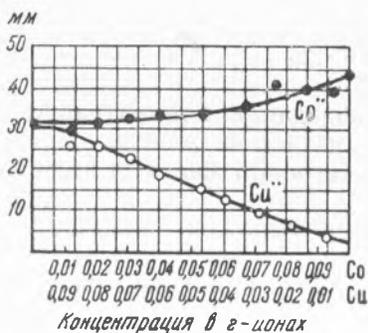


Рис. 2. $\frac{\text{Cu} - \text{Co}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

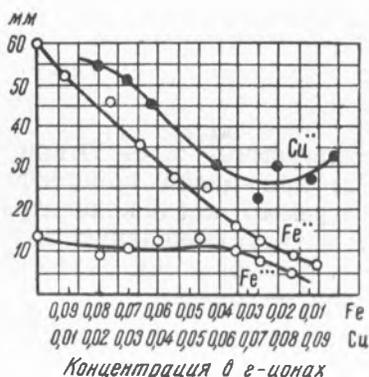


Рис. 3. $\frac{\text{Fe} - \text{Cu}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

ниях концентраций наблюдается образование смешанной зоны. При преобладании одного из компонентов в этой смеси смешанная зона постепенно исчезает (рис. 3 и 4).

На рис. 2 изображены результаты физико-химического анализа хроматограммы для пары медь — кобальт на окиси алюминия. При всех соотношениях концентраций наблюдается четкое разделение пары катионов. Для ширины полосы адсорбции катионов меди наблюдается почти прямолинейная зависимость от концентрации. Для кобальта получаем более сложную зависимость.

Расстояние, пройденное краем полосы, в мм

И о н	М и н у т ы									[С] г-иона
	1	4	8	12	16	17	18	19	20	
Cu ⁺⁺	1,4	4,8	7,1	7,9	8,2	8,2	8,2	8,3	8,3	0,02
Co ⁺⁺	4,2	14,3	23,0	30,1	33,8	34,1	34,5	35,0	35,0	0,08
Fe ⁺⁺⁺	2,0	3,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	0,02
Cu ⁺⁺	4,3	17,0	26,0	29,6	31,3	31,3	32,0	32,0	32,0	0,08
Fe ⁺⁺⁺	1,6	7,7	12,3	14,7	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	0,05
Co ⁺⁺	4,0	14,4	17,2	36,9	43,3	44,9	45,7	46,3	47,1	0,05

На рис. 3 изображены результаты, полученные для пары железо—медь. В этом случае четкое разделение на две полосы получаем на

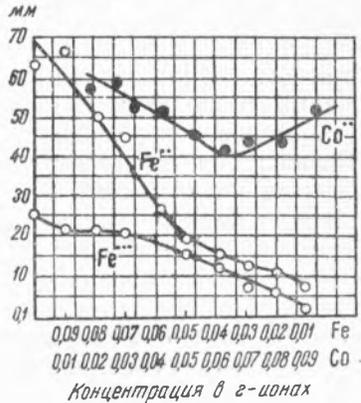


Рис. 4. $\frac{\text{Fe} - \text{Co}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

концах диаграммы, т. е. 1) при преобладании концентрации ионов железа, 2) при малой концентрации катионов железа. В средней части диаграммы, когда концентрации катионов железа и меди близки, получаем четкую смешанную зону.

На рис. 4 изображены аналогичные результаты, полученные для пары железо — кобальт.

Отсюда видно, что соотношение концентраций влияет на получение смешанной зоны.

Подобные адсорбционно-диффузионно-капиллярные процессы (Кларк) происходят, вероятно, в почвах, песках и т. п.

Поступило
25 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, изд. АН СССР, 1946; М. М. Дубинин и С. Явич, ЖПХ, **9**, 1191 (1936); М. М. Дубинин и М. Хренова, ЖПХ, **9**, 1204 (1936); Ф. М. Шемякин, Усп. хим., **16**, 645 (1947); Г. Б. Гапон, Е. Н. Гапон и Ф. М. Шемякин, ДАН, **58**, 595 (1947). ² G. M. Schwab, Angew. Chemie, **50**, 546 (1937). ³ H. Brockmann u. H. Schodder, Ber., **74**, 73 (1941). ⁴ T. I. Williams, An Introduction to Chromatography, 1946, p. 30. ⁵ S. Lagergren, Bihang till Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, **24**, Afd. II (1899). ⁶ М. С. Цвет, т. с., стр. 87. ⁷ J. Alexander, Colloid Chemistry, **5** (1944).