

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 1

УДК 543.545

## ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*А. А. Лурье*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	104
II. Краткий исторический очерк . . . . .	105
III. Осадочно-хроматографические среды . . . . .	106
IV. Осадочно-хроматографические методы разделения . . . . .	109
V. Диффузионная осадочная хроматография . . . . .	111
VI. Теория осадочной хроматографии . . . . .	112
1. Вопросы осадочной сорбции . . . . .	112
2. Условия образования осадочных хроматограмм . . . . .	115
3. Структура осадочных хроматограмм . . . . .	115
4. Количественный анализ веществ по осадочным хроматограммам . . . . .	117
5. Вторичные явления . . . . .	118
6. Теория диффузионной осадочной хроматографии . . . . .	119
VII. Применения метода . . . . .	120

### I. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев обычные сорбенты не обладают высокой избирательностью к веществам (ионам), не сильно различающимся по своим свойствам. Сочетание ионообменных или других хроматографических методов с использованием явления комплексообразования в растворе оказалось весьма целесообразным и открыло много новых легких путей для разделения веществ. Такой же смысл имеет и осадочная хроматография, использующая другое сильное химическое взаимодействие — образование труднорастворимых соединений в сочетании с обычными хроматографическими методами. Введение в хроматографическую среду подходящих осадителей, так же как и комплексообразователей, позволяет избирательно и весьма энергично воздействовать на поведение отдельных компонентов смесей при их разделении. Широкие возможности по подбору осадителей, в том числе и комплексообразующих, делают метод осадочной хроматографии одним из универсальных методов химии.

К настоящему времени накопилось довольно большое число опубликованных работ, в которых используются принципы осадочной хроматографии. Однако литература по этому вопросу сильно разбросана и мало обобщена, что сдерживает развитие и совершенствование перспективного по своей сущности метода.

В большинстве монографий по хроматографии метод осадочной хроматографии или вовсе не упоминается (хотя нередко отмечается ряд работ, по существу использующих этот метод<sup>1-3</sup>), или же дается очень краткое описание метода на основе лишь одной статьи Гапон и Гапона (1948)<sup>4-6</sup>. Исключение составляет книга по хроматографии, изданная в Польше<sup>7</sup>: в разделе, посвященном осадочной хроматографии, упоминаются 33 работы, которые показывают весьма разнообразные примеры

использования этого метода. Единственная пока специальная монография Ольшановой, Копыловой и Морозовой<sup>8</sup> отмечает лишь около 60 работ по осадочной хроматографии. Несколько больше ссылок дается в обстоятельном обзоре по гидролитической и осадочной хроматографии Хайека<sup>9</sup>, однако в подборе работ чувствуется некоторая односторонность, в связи с чем ряд весьма интересных направлений в развитии метода ускользнул от внимания исследователя.

Учитывая сложившуюся ситуацию, мы нашли полезным попутно с обзором основных принципов и направлений развития осадочной хроматографии дать по возможности наиболее полную научную и патентную библиографию.

## II. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Первой известной работой, в которой имеются элементы осадочной хроматографии, является, по всей вероятности, работа Рунге<sup>10</sup>. Преследуя чисто декоративные цели, он проводил цветные химические реакции (в том числе и с образованием осадков) путем впитывания растворов солей в фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную различными веществами. Работа Рунге издана им самим в 1855 г. в виде альбома оригинальных бумажных хроматограмм.

Основатель хроматографического метода Цвет<sup>11</sup> отмечал в 1906 и 1910 гг., что в ряде случаев «капиллярного анализа» по Шёнбейну — Гоппельшредеру<sup>12</sup>, предложенного в 1861 г., возникновение хроматограммы при впитывании в бумагу растворов пигментов можно объяснить выпадением осадков пигментов в результате возникновения градиента концентрации спирта в растворителе (из-за испарения спирта). Однако ввиду того, что выпадение осадка из раствора в этих опытах не обусловлено образованием нового вещества в результате химической реакции, мы не можем отнести «капиллярные» хроматограммы Гоппельшредера к осадочным хроматограммам в современном общепринятом понимании этого термина (см. ниже). С другой стороны, к осадочно-хроматографическим с полным основанием можно причислить многие реакции, проводимые в капельном анализе<sup>13</sup>, особенно по «дробному методу» анализа, который предложил в 1920 г. Тананаев<sup>14</sup>. Работы в этом направлении весьма многочисленны.

Длительное время использование принципов осадочно-хроматографического разделения веществ носило эпизодический характер. Некоторый перелом возник в 1930-х гг. К началу 30-х годов относится возрождение хроматографического метода Цвета, однако используется он, как и ранее, для разделения органических и биологических веществ. В конце 30-х годов Шваб с сотрудниками<sup>15, 16</sup> предложил применить этот метод также и в неорганической химии, широко используя для этой цели в качестве сорбента окись алюминия. При этом стали отмечать<sup>16-19</sup>, что сорбция некоторых неорганических ионов на окиси алюминия носит (по крайней мере частично) характер осадочной сорбции. Затем, по предложению Флуда<sup>20</sup>, для анализа тяжелых металлов начали применять<sup>21-27</sup> бумагу, импрегнированную гидроокисями алюминия или хрома. Работы Эрленмейера с сотрудниками<sup>28-30</sup> дали толчок к использованию в качестве хемосорбентов органических веществ типа окси-хинолина, диметилглиоксами и т. п., образующих нерастворимые комплексы соединения со многими металлами<sup>31-36</sup>.

1948 год считается годом оформления осадочной хроматографии в самостоятельный вид хроматографического метода. Заслугу в этом справедливо приписывают советскому физико-химику Гапону. Им, совместно

с сотрудниками, осадочная хроматография была включена в классификацию видов хроматографии<sup>37,38</sup>, были сформулированы основные принципы осадочно-хроматографического разделения веществ<sup>39</sup>, начаты первые систематические исследования в этой области<sup>40-46</sup>. Сразу же после появления первой основополагающей работы Гапон и Гапона<sup>39</sup> наблюдается значительный рост публикаций по осадочной хроматографии как в Советском Союзе, так и за рубежом. Начиная с 1953 г. число ежегодных публикаций составляет не менее 15—20 работ.

### III. ОСАДОЧНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

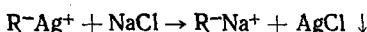
Для разделения веществ осадочно-хроматографическим методом в состав твердой фазы хроматографической среды вводят вещество, способное реагировать с разделяемыми веществами (или с некоторыми из них), образуя труднорастворимые продукты реакции. Такое вещество или ион называют осадителем. Основную же по объему массу твердой фазы обычно составляет «носитель». В функции последнего входят обеспечение необходимых фильтрационных способностей системы и локализация в твердой фазе как осадителя, так и образующихся осадков.

*Носители.* В качестве носителей чаще всего используют различные сорбенты — ионообменники, молекулярные сорбенты. Часто роль носителей выполняют также и совершенно инертные в химическом и физико-химическом отношении твердые вещества — наполнители, которые вводят главным образом для улучшения гидродинамических условий. В этом последнем случае в качестве осадителей применяют порошки слаборастворимых веществ, неорганической или органической природы, например сульфид цинка, деметилглиоксим, оксихинолин. Порошки носителей и слаборастворимых осадителей обычно берут средней степени дисперсности — порядка 0,01—0,1 мм в поперечнике.

Носители-сорбенты удерживают осадители в виде ионов (на ионообменных смолах, цеолитах, окиси алюминия и других ионообменниках), молекул (например, различные органические основания на активированном угле<sup>47</sup>) или же коллоидно-дисперсных частиц (например, коллоидный осадок гидроокиси алюминия на фильтровальной бумаге<sup>21-27</sup>). Одно из главных требований к носителям-сорбентам состоит также в том, что эти носители должны удерживать на себе и вновь образуемые продукты реакции — осадки.

В колоночной осадочной хроматографии чаще всего применяют следующие носители: окись алюминия («безводная» или «активированная для хроматографии», а также переведенная в анионитную форму обработкой кислотой), силикагель<sup>34,39,40,44,45,48-57</sup>, крахмал<sup>29,30,32,34,35,48,49,51</sup>, кизельгур<sup>28,29,34,58,59</sup>, стеклянный порошок<sup>51-53,60-63</sup>, активированный уголь<sup>47,64-75</sup>. Применяли также целлюлозу<sup>42,49</sup>, сульфат бария<sup>29,34,44</sup>, типс<sup>52</sup>, карбонаты кальция и магния<sup>52,76,77</sup>, бентонит<sup>48,78,79</sup>, окислы некоторых металлов — цинка<sup>73,75,80-82</sup>, магния<sup>83,84</sup>, свинца, лантана и висмута<sup>82,85</sup> и др., и даже простой песок<sup>52,53,79,86,87</sup>.

*Применение ионообменников, заряженных ионами-осадителями,* интересно тем, что при этом из раствора могут удаляться одновременно ионы обоих знаков заряда, например:



Предложение использовать подобные процессы в сорбционной технике сделал Ганс<sup>88</sup> в 1909 г., ссылаясь на еще более раннее предложение

Рюмплера<sup>89</sup>. Впоследствии эта идея нашла свое воплощение в так называемых серебряных цеолитах, широко используемых для очистки морской воды в особых условиях<sup>90</sup>. С началом синтеза ионообменных смол последовало предложение<sup>91</sup> применять для тех же целей синтетические катиониты в серебряной форме, по аналогии с серебряными цеолитами. Несколько позже Гэддис<sup>92</sup> использовала слабоосновной анионит в сульфидной форме вместо газообразного сероводорода в систематическом качественном анализе. Идею Гэддис поддержал и развил дальше Кунин<sup>93, 94</sup> в 1949 г., а затем стали появляться и другие предложения по использованию ионообменных смол в осадочно-хроматографическом методе: Алексовского и Хейфеца<sup>95–98</sup>, Глюкауфа<sup>99, 100</sup>, Келчевского<sup>101</sup>. В последнее время ионообменные смолы в осадочно-хроматографических работах применяются все более часто<sup>102–113</sup> и др.

Следует, однако, отметить одно отрицательное свойство таких ионообменно-осадочных систем. Речь идет о тех случаях, когда раствор содержит смесь ионов, среди которых не все образуют осадки с осадителем. В этих случаях в рабочем слое колонки в результате обмена с противоионами раствора из ионита вытесняется больше ионов-осадителей, чем может быть израсходовано на осаждение. Поясним на примере: ионит заряжен серебром, а раствор содержит хлорид и нитрат натрия. Натрий будет вытеснять из ионита эквивалентное количество ионов серебра, осаждающих хлор-ионы. Так как имеет место следующее соотношение концентраций ионов:  $[Ag^+] = [Na^+] = [Cl^-] + [NO_3^-]$ , то, следовательно,  $[Ag^+] > [Cl^-]$ . Избыток непрореагировавшего осадителя будет вымываться из колонки с током растворителя. Таким образом, чем больше в растворе не осаждающихся и не обменивающихся ионов (в данном примере — нитратов), тем ниже будет коэффициент полезного действия осадочно-хроматографической колонки. Совершенно неэффективно использование ионитов для улавливания (осаждения) микропримесей, например при очистке растворов солей; для этих целей применяют слаборастворимые осадители.

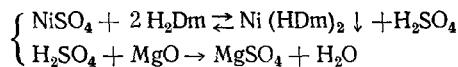
*Слаборасторимые осадители* в практике осадочно-хроматографического метода применяют наиболее часто, особенно при хроматографии на бумаге. Для получения осадка на фильтровальной бумаге ее обычно пропитывают вначале раствором одного из реагентов, содержащего, как правило, катион будущего осадка (так как бумага обладает большей сорбционной способностью по отношению к катионам, чем к анионам). Затем бумагу погружают в раствор другого реагента, анион которого дает с имеющимся на бумаге катионом требуемое труднорасторимое соединение. Избыток непрореагировавших солей целесообразно отмыть чистым растворителем<sup>20, 27, 114</sup>. Иногда бумагу сразу погружают в суспензию заранее приготовленного осадка<sup>22–27</sup>. Импрегнирование бумаги органическими слаборасторимыми осадителями производят из спиртовых и т. п. растворов с последующим высушиванием растворителя<sup>115–118</sup>.

В колонки порошки слаборасторимых осадителей вводят иногда в чистом виде<sup>33, 36, 76, 77, 119–125</sup>, чаще же в смеси с наполнителем<sup>28, 34–36, 60, 68</sup>. Смеси порошков загружают в колонки в большинстве случаев только в сухом виде («сухие колонки»). Однородный материал можно загружать в колонки и из водной суспензии (для неоднородного материала смесей при приготовлении суспензий есть опасность расслоения). «Мокрые» колонки имеют то преимущество перед «сухими», что в них не остается защемленных пузырьков воздуха, которые выводят из действия часть объема шихты.

В отдельных случаях в хроматографическую среду вводят больше одного осадителя, чтобы увеличить число поглощаемых веществ<sup>27, 48</sup>. С дру-

гой стороны, некоторые свойства хроматографической среды иногда улучшают за счет усложнения состава носителя. Например, Хопф<sup>32</sup> импрегнировал бумагу вначале крахмалом, а затем уже осадителем — виолуровой кислотой, по-видимому, чтобы увеличить концентрацию осадителя на бумаге. В другой работе<sup>126</sup> для создания наиболее развитой поверхности сорбента и хорошей фильтруемости использована смесь тонкорастертым окиси алюминия и целлюлозной пульпы, полученной в результате кипячения ваты в разведенной азотной кислоте. Окись алюминия хорошо прилипала к целлюлозной пульпе, а затем такой комбинированный носитель заряжали осадителем — фосфатом.

Носитель (или наполнитель) может принимать и более активное участие в процессе осадочного поглощения. Так, по мнению Напольского<sup>87, 127</sup>, добавление окиси магния или кальция к диметилглиоксизму способствует поддерживанию в колонке оптимальной для осаждения никеля кислотности среды ( $\text{pH} \geq 6$ ):



В некоторых случаях нашли применение колонки из нескольких слоев с различными осадителями<sup>30, 87, 97, 128—131</sup>, чтобы обеспечить избирательность поглощения и четкость разделения для ряда веществ<sup>132</sup>.

Следует указать на ошибочность довольно распространенной методики приготовления осадочно-хроматографической среды, когда в носитель вводят хорошо растворимый осадитель. Например, довольно часто приготавливают колонки из механических смесей носителя с хорошо растворимым осадителем, причем долю последнего доводят иногда до 10—50% шихты<sup>39, 40, 44, 48, 108, 133—137</sup>, или пропитывают бумагу раствором легко растворимой соли и затем высушивают без промывания<sup>138—145</sup>. При работе с обычными носителями, сбладающими невысокой сорбционной способностью (бумага, окись алюминия и т. п.), использование такой методики нецелесообразно, так как вскоре после начала фильтрования раствора избыток осадителя, не закрепленного на носителе сорбционными силами, будет из него вымыт. Только при быстром проведении процесса (например, при капельных реакциях) вещество в более или менее полной мере успеет прореагировать с осадителем. В обычных же условиях хроматографического процесса данная техника оказывается малоэффективной. Тем более эта техника не применима при количественном анализе веществ по размеру зон осадков, в основе которого лежит требование равномерного распределения осадителя в хроматографической среде (см. ниже). На преимущества использования слаборастворимых осадителей в системах, подобных осадочно-хроматографическим, указывал Кларк<sup>146, 147</sup> еще в 1937 г. К такому же выводу приходят исследователи, использующие осадочно-хроматографический метод для количественного анализа<sup>62, 114</sup>.

Из других принципов подбора носителей и осадителей можно отметить стремление (в тех случаях, когда это возможно), выбирать белые или светлые носители и осадители, дающие с выделяемыми ионами окрашенные осадки. В большинстве реальных случаев эта задача довольно легко выполнима, и исследователь получает ценную возможность наблюдать за ходом процессов во время разделения и корректировать операции в необходимом направлении. Для наблюдения над осадками, цвет которых не отличается от цвета фона, можно также предварительно ввести в колонку люминофор<sup>48</sup>.

#### IV. ОСАДОЧНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Уже в настоящее время осадочная хроматография пользуется довольно разнообразными приемами разделения, очистки и концентрирования веществ. Однако возможности осадочной хроматографии еще далеко не исчерпаны, и со временем количество методов, по-видимому, должно значительно возрасти. Настоящее положение в этой области следует считать лишь начальным этапом развития.

Один из простейших хроматографических приемов, основанных на методе осадочной хроматографии, состоит в избирательном поглощении одного или нескольких веществ из раствора, пропускаемого через соответствующим образом приготовленную колонку или импрегнированную бумагу. Этим способом широко пользуются как при концентрировании вещества из разбавленных растворов<sup>62, 87, 146–148</sup>, так и для удаления из растворов конкретных мешающих примесей<sup>64–68, 71–75, 80, 104, 105, 149, 150</sup>. И в том и в другом случаях метод осадочной хроматографии обладает существенными преимуществами по сравнению с другими методами, применяемыми для этих же целей. В первом случае (концентрирование) благодаря очень малой величине произведения растворимости образующихся осадков минимальная концентрация выделяемого вещества, при которой оно уже может поглощаться из раствора, лежит обычно очень низко. Это позволяет почти количественно выделять из растворов компоненты, содержащиеся даже в микроконцентрациях<sup>103, 151</sup>. С другой стороны, иониты и обычные сорбенты мало пригодны для очистки растворов солей высоких концентраций от микропримесей по причине недостаточных различий в сорбируемости<sup>73</sup>, тогда как осадочные системы легко преодолевают этот барьер.

Что касается преимуществ осаждения в хроматографических условиях по сравнению со статическими, то они очевидны: упрощение техники, уменьшение необходимого числа операций, экономия времени, повышение эффективности разделения, меньшая опасность потерь и загрязнения в процессе разделения. Приведем пример существенного упрощения техники. При бумажной распределительной хроматографии щелочных и щелочноzemельных металлов мешающее влияние поливалентных ионов предложено устранять следующим способом<sup>152</sup>. Поливалентные анионы осаждаются из раствора в виде труднорастворимых свинцовых солей в начале хроматографической полосы (недалеко от старта), куда перед опытом наносятся две капли раствора ацетата свинца; в то же время исследуемые катионы свободно проходят через пятно свинца и движутся далее по бумаге обычным порядком. Проведение осаждения в хроматографических колонках, а не в статистических условиях особенно целесообразно в тех нередких случаях<sup>153, 154</sup>, когда образуются коллоидно-дисперсные осадки, так как осадочно-хроматографические среды довольно часто обладают хорошей способностью удерживать коллоиды.

В литературе описано довольно много работ по разделению двух и более веществ на основе избирательного поглощения одних и свободного прохождения других компонентов смеси<sup>47, 101, 112, 155, 156</sup>; таким способом можно разделять даже близкие по своим свойствам ионы и вещества<sup>44, 47, 54, 59, 76, 77, 87, 127, 157–161</sup>.

Достаточная избирательность поглощения в конкретных условиях обеспечивается как подбором соответствующего осадителя, так и, в случае носителей-ионообменников, выбором ионообменника нужной кислотности или основности<sup>92, 99, 100</sup>. С той же целью — обеспечить специфичность поглощения — Хесфорд<sup>47</sup> предложил насыщать активированный уголь основаниями, различающимися по величине констант диссоциации:

водный аммиак, метиламин, диэтиламин, мочевина, этаноламины, алкиламины, гексамины, пиридин и др. Сильные основания применяли для отделения большинства катионов, образующих нерастворимые гидроокиси, от щелочных и щелочноземельных металлов, а для выделения или разделения определенных катионов использовались слабые или комплексообразующие основания.

Вещества, задержанные в колонках, вымываются затем растворами кислот, щелочей или комплексообразователей. Другой способ разделения основан на подборе избирательно действующего растворителя, который вымывает лишь один или некоторые из разделяемых компонентов, задержанных на колонке<sup>47, 63, 111</sup>. Например, на упоминавшихся выше колонках из окиси алюминия и целлюлозной пульпы<sup>126</sup> поглощали в виде фосфатов ионы серебра и железа (III), которые затем последовательно вымывали 0,1*N* уксусной кислотой (серебро) и горячей 2*N* соляной кислотой (железо). Разделение было количественным. Своеобразный способ применен Келчевским<sup>110</sup> для разделения серебра и меди (II) на анионите, насыщенном арсенатом. После поглощения на анионите и серебра, и меди колонку промывали соляной кислотой. Это приводило к вымыванию меди, тогда как осадок арсената серебра превращался в осадок хлорида серебра, и таким образом серебро оставалось там же в колонке. Впоследствии серебро вымывалось водным аммиаком (комплексообразующий растворитель).

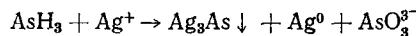
Методы бумажной осадочной хроматографии мало отличаются от обычных методов хроматографии на бумаге. Делают как линейные, так и круговые хроматограммы. Исследуемый раствор обычно наносят на импрегнированную бумагу капилляром, в определенном объеме, и затем промывают хроматограмму чистым растворителем до стабилизации границ зон. Иногда, в случае разбавленных растворов, их можно подавать на бумагу непрерывно, т. е. простым впитыванием раствора с одного конца бумаги<sup>162, 163</sup>. Техника тонкослойной осадочной хроматографии<sup>55–57</sup> во многом сходна с бумажной хроматографией.

Если необходимо четкое выявление всех зон на бумаге или в колонке, то после получения первичной хроматограммы (в результате фильтрования исходного раствора) ее промывают водой или слабыми водными растворами минеральных солей; иногда промывают и органическими растворителями<sup>54, 118, 164–166</sup>. Проявление зон, если оно необходимо, осуществляют растворами или парами обычных реагентов<sup>22–24, 109, 139–145, 167</sup>, или, особенно на колонках,— с помощью адсорбционных индикаторов, вводимых вместе с исследуемым раствором<sup>137, 168–171</sup>.

При промывании первичной осадочной хроматограммы органическими растворителями разделение компонентов смеси на импрегнированной бумаге часто обусловлено элютивным механизмом<sup>115–117, 172, 173</sup>. Возможно, что эти случаи правильнее причислять к распределительной, а не к осадочной хроматографии.

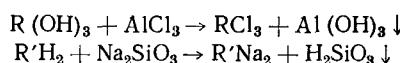
Одной из разновидностей осадочной хроматографии является метод разделения веществ, при котором поглощение в твердой фазе обусловлено окислительно-восстановительной реакцией с образованием труднорастворимого продукта реакции<sup>8, 109</sup>. Пример использования этого метода — применение марганцевых цеолитов<sup>174</sup> для очистки воды от закисных железа и марганца (в случаях, когда ограничены возможности предварительной аэрации воды, и в некоторых других). Марганцевый цеолит является источником кислорода, окисляющего двухвалентные ионы железа и марганца до трехвалентных, что сопровождается выпадением гидроокисей в осадок. Еще раньше<sup>175</sup> начали применять добавки окислителя — перманганата натрия — в набивке противогазов. Неболь-

шое количество окислителя в противогазе ( $\sim 3\%$ ) служит для окисления некоторых газов, например арсина, которые плохо сорбируются активированным углем и натронной известью (основные компоненты шихты противогаза). Для улавливания арсина (из газа) недавно было предложено<sup>176</sup> использовать осадочно-хроматографические колонки с осадителем серебром:



Восстановительные свойства некоторых ионообменников, в том числе электронообменных ионитовых смол, нашли использование при извлечении из растворов (концентрировании) благородных металлов<sup>106, 107, 177</sup>.

Упомянем еще один метод — метод приготовления устойчивых золей с помощью осадочно-хроматографических колонок<sup>43, 44, 94, 178, 179</sup>. Вообще этот метод нельзя назвать вполне осадочно-хроматографическим, так как для поставленной цели специально подбирают такой носитель, который хотя и удерживает на себе осадитель, но не должен задерживать в колонке образующийся коллоидно-дисперсный осадок. Примеры таких процессов на ионообменниках<sup>179</sup>:



Получающиеся золи характеризуются высокой степенью чистоты.

И еще один пример использования осадочно-хроматографической системы: способ количественного определения органических кислот на бумаге, импрегнированной гидроокисью<sup>180, 181</sup>. Количественный анализ осуществляется на основе измерений площади (или веса) участка на бумаге, ссвобожденного от осадка гидроокиси в результате растворения исследуемой кислотой.

## V. ДИФФУЗИОННАЯ ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Эта своеобразная разновидность осадочной хроматографии отличается от обычной тем, что в ней основным механизмом массопереноса является диффузия, а не фильтрация раствора. Специфичность реакционной среды состоит в том, что она не допускает фильтрации раствора и конвективного перемешивания вещества. К таким средам относятся: благонасыщенный пористый материал<sup>44, 130, 182, 183</sup>, растворы в капиллярах<sup>184—186</sup>, гели. Последние применяют наиболее часто, отчего такие хроматограммы называют также «осадочными хроматограммами в гелях»<sup>185—188</sup>. Лаконичное, точное и обобщающее название, приведенное в заголовке этого раздела, предложила Оленович и другие<sup>189</sup>.

Техника рассматриваемого метода очень проста. Расплавленный гель желатины, агар-агара и т. п., в который заранее введен осадитель в виде раствора, разливается в пробирки или в чашки Петри. После того как гель застынет, на его поверхность наливают исследуемый раствор (в чашках Петри — в виде отдельных капель). Диффундирование вещества раствора внутрь геля сопровождается выпадением соответствующих осадков, в результате образуется непрерывно развивающаяся во времени хроматограмма<sup>185—196</sup>.

Некоторые исследователи пользовались бумагой, которая импрегнируется гелем вместе с осадителем<sup>197, 198</sup>. Диффузионные осадочные хроматограммы можно также получать в капиллярных трубках, запаянных с одного конца и наполненных раствором осадителя (без геля)<sup>185, 186, 199</sup>. Такие капилляры просто погружают в исследуемый раствор открытым

концом. Для специальных задач применяют видоизмененную технику: встречную диффузию взаимоагирующих веществ в чистой гелевой среде<sup>182, 183, 200–202</sup>.

## VI. ТЕОРИЯ ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

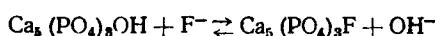
### 1. Вопросы осадочной сорбции

Под термином «осадочная сорбция» объединяются любые процессы поглощения вещества в уже имеющейся твердой фазе, включающие образование новой твердой фазы за счет осуществления химической реакции образования труднорастворимого соединения. Осадочная сорбция — процесс сложный. На одной из ее стадий происходит реакция растворенного вещества с осадителем, в результате которой образуется осадок труднорастворимого соединения. Следующая, не менее важная, стадия осадочной сорбции — закрепление вновь образованного осадка в твердой фазе. Природа этого закрепления может быть самой различной — от механического удержания до адгезионного или молекулярного закрепления. Успех поглощения вещества в осадочно-хроматографической системе зависит не только от правильного выбора осадителя, но и от подбора носителя, способного прочно удерживать образующиеся осадки.

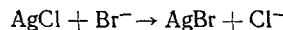
В нашей работе<sup>203</sup> выведена изотерма ионного осадочного поглощения, учитывающая только растворимость осадка (т. е. при условии, что осадок полностью и прочно удерживается в твердой фазе). Оказалось, что эта изотерма имеет почти предельно выпуклый вид. В соответствии с известными положениями теории хроматографии из этого факта следует ряд важных выводов. Динамика осадочной сорбции при выпуклой изотерме протекает с образованием так называемого стационарного фронта, т. е. в режиме параллельного переноса сорбционного фронта. В тех случаях, когда действие факторов кинетики сорбции или различных продольных нарушений потока проявляется слабо, действие фактора выпуклости изотермы (направленное на обострение фронта сорбционной волны) проявляется особенно резко. Как следствие этого при осадочной хроматографии особенно часто наблюдаются исключительно четкие границы зон<sup>8, 39, 44</sup>.

*Осадочная сорбция на слаборастворимых осадителях.* Ранее мы отмечали, что в практике осадочной хроматографии особенно часто в качестве осадителей используют вещества, плохо растворимые в применяемом растворителе, но способные реагировать с хроматографируемыми ионами, образуя еще менее растворимые вещества (мы предлагаем такие осадители называть слаборастворимыми). Например, на сульфидах цинка можно поглощать медь, кадмий, серебро и другие ионы, так как сульфиды этих металлов еще менее растворимы в воде, чем сульфид цинка. Включение подобных гетерогенных реакций замещения в круг осадочно-сорбционных процессов соответствует общепринятому определению процесса хемосорбции объемного характера: «процесс поглощения, идущий за счет химической гетерогенной реакции, распространяющейся постепенно на весь объем твердого тела, ...образуя новое вещество в виде новой фазы» (Лепинь<sup>204</sup>).

Поглощение ионов на слаборастворимых осадителях нередко формально трудно отличить от ионного обмена. Хайек<sup>9</sup> предложил различать две разновидности формального ионного обмена: на относительно высокомолекулярных веществах, без заметного нарушения структуры, например

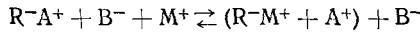


и с изменением структуры исходного вещества, например

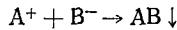


Причисление к осадочным реакциям только реакций второго рода (с изменением структуры, т. е. с образованием новой твердой фазы) кажется нам вполне приемлемым. В частности, по этим же соображениям к осадочным хемосорбентам вполне обоснованно можно будет отнести также и большой класс слаборастворимых осадителей — комплексообразователей (типа диметилглиоксамина и оксихинолина), несмотря на кажущуюся сложность их молекул.

*Осадочная сорбция на ионитах.* Применение ионообменников в осадочной хроматографии основано на осуществлении трехстадийного процесса<sup>8, 205, 206</sup>: 1) ионообменное вытеснение иона-осадителя из ионита; 2) реакция его с хроматографируемым ионом, приводящая к образованию труднорастворимого соединения; 3) закрепление осадка на ионите. Было установлено<sup>205, 206</sup>, что на синтетических ионитах с высокой обменной емкостью реакции ионного обмена и образования труднорастворимого соединения четко разграничены во времени и пространстве. Ионообменное вытеснение иона-осадителя A из связи с матрицей ионита R:



приводит к связыванию иона B в осадок:



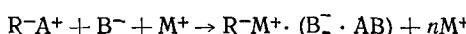
только после того, как высвобождающиеся ионы A продиффундируют к поверхности зерна ионита. Объясняется это тем, что в результате действия доннановского потенциала свободный электролит BM практически не входит в фазу ионита<sup>94, 207</sup>. К аналогичным выводам пришел недавно Гельферих<sup>208</sup>, рассматривавший вопрос о кинетике ионообменных процессов, сопровождающихся какими-либо химическими реакциями. Таким образом, мнение о том, что осадки образуются и закрепляются внутри зерен смолы<sup>103, 105, 110</sup>, следует признать ошибочным.

Вопросы равновесия в системе ионообменник + труднорастворимый электролит + вода рассматривались в ряде работ<sup>207, 210–215</sup>. Григоров и Таршиш<sup>209</sup> показали эквивалентность и обратимость ионного обмена, сопровождающегося химической реакцией осаждения. Для доказательства этого были проведены три последовательных ионообменных цикла, включающих взаимодействие раствора хлорида бария (или сульфата калия) с ионообменником в серебряной (или баривой) форме и регенерацию ионита раствором нитрата серебра (или хлорида бария). Несмотря на все увеличивающееся количество осадка (хлорида серебра или сульфата бария), количества обменивающихся ионов оставались практически постоянными во всех трех циклах. Вообще возможность регенерации колонки без вымывания поглощенного вещества<sup>106, 107, 113</sup> является одной из ценных особенностей осадочной хроматографии. Например, на электренообменной смоле при многократном повторении циклов поглощение — регенерация удается накопить восстановленное серебро в количествах до 300—400% от веса смолы<sup>107</sup>.

Коблянский и Каменева<sup>216</sup> отмечали более высокие темпы обмена ионов в катионитовой колонке, если обмен сопровождается осадкообразованием; объясняется это смещением ионообменного равновесия вправо. Общая же форма выходных кривых показала зависимость как от величины произведения растворимости образующегося осадка, так и от величины константы обмена соответствующей пары ионов. Нами<sup>205, 217</sup>

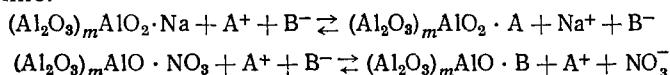
было показано установление режима параллельного переноса при движении осадочно-сорбционной волны на колонках катионитов и анионитов, независимо от величины константы обмена соответствующих ионов. Там же разработана математическая теория для динамики осадочной сорбции на ионитах.

В другом месте<sup>205, 206</sup> мы обсуждали вопрос о механизме закрепления осадка на поверхности зерна ионита. Была предложена следующая вероятная схема адгезионного закрепления пептизированного осадка AB на ионите R:



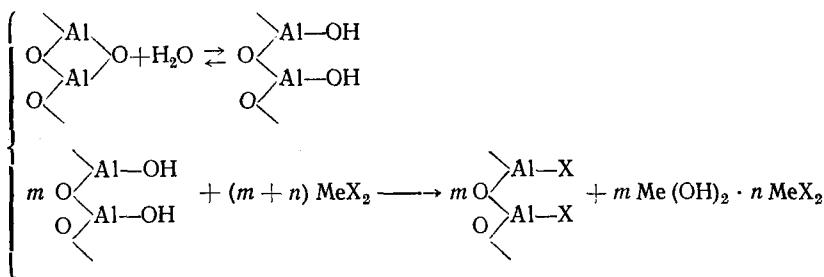
где часть ионов M остается в диффузном слое у частиц осадка.

*Осадочная сорбция на окиси алюминия и некоторых других неорганических сорбентах.* Окись алюминия, в связи с широким использованием ее в хроматографии неорганических ионов, привлекла внимание многих исследователей с целью выяснения механизма сорбции. Гапон<sup>38, 218, 219</sup> придерживался того мнения, что поглощение катионов на основной окиси алюминия и поглощение анионов на кислой (обработанной кислотой) окиси алюминия обусловлено обменом ионов на алюминиатной группе:



Сорбция поливалентных ионов на основной окиси алюминия и поливалентных катионов на кислой окиси алюминия объясняется там же<sup>218, 219</sup> перезарядкой поверхности сорбента этими же поливалентными ионами.

Не отрицая возможности ионообменного поглощения ионов на окиси алюминия, большинство исследователей в настоящее время считают для солей тяжелых металлов на основной окиси алюминия более вероятным гидролитический механизм поглощения<sup>9, 17-19, 84, 85, 220, 221</sup>, например, по такой схеме<sup>81</sup>:



Тяжелые металлы сорбируются в виде осадков гидроокисей или основных солей, например Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl — из растворов CuCl<sub>2</sub><sup>83, 84, 222, 223</sup>, Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl — из растворов CoCl<sub>2</sub><sup>84</sup>, Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> — из растворов CuSO<sub>4</sub><sup>84</sup>.

Способность к гидратации, определяющая поглотительную способность окиси алюминия, зависит от температуры прокаливания при ее приготовлении из гидроокиси<sup>223-225</sup>. Эта способность максимальна для γ-формы окиси алюминия (кубической), получаемой прокаливанием при температуре ~600°, и отсутствует у α-формы (ромбоэдрической), образующейся при прокаливании выше 1200°.

Отмечалось<sup>84, 85</sup>, что таким же гидролитическим механизмом объясняется поглощение тяжелых металлов и на некоторых других веществах

основного характера, например на окиси магния или окиси лантана (так же, как и на анионитах в гидроксильной форме). Гидролитической признана адсорбция сильных электролитов из водных растворов на углях<sup>175, 226–228</sup>. О том же говорит факт сходства (за некоторыми несущественными исключениями) рядов сорбции тяжелых металлов на основной окиси алюминия<sup>15, 16, 19, 85, 133, 221, 229, 230</sup>, окиси лантана<sup>85</sup>, частично обезвоженной гидроокиси железа<sup>125</sup> и угле<sup>231</sup> как между собой, так и с рядом величин произведений растворимости гидроокисей этих металлов<sup>232</sup>.

С образованием труднорастворимых поликремневых солей связывается сорбция тяжелых металлов на щелочном силикагеле<sup>233</sup>. Здесь поликремнекислородный макроион силикагеля служит ионом-осадителем для некоторых металлов. Ряд сорбции<sup>233, 234</sup> получен таким же, как и для растворимостей силикатов. По осадочному типу на окиси алюминия могут сорбироваться также и некоторые анионы<sup>82</sup>.

В тех случаях, когда окись алюминия используется в качестве носителя с сорбированным осадителем, не всегда удается наблюдать закрепление вновь образующихся осадков на носителе<sup>39, 43, 44</sup>. Если осадок все же задерживался в колонке, то обнаружено<sup>205, 206</sup> закрепление отдельных кристаллов осадка на поверхности зерен окиси алюминия (как на основной, так и на кислой). Так как природа этих адгезионных сил не вполне ясна, то до сих пор приходится чисто эмпирически подбирать условия, при которых осадочно-хроматографический процесс может быть успешно доведен до конца (без сползания осадков).

## 2. Условия образования осадочных хроматограмм

В осадочной хроматографии главным фактором, определяющим разделение веществ, служит различие растворимостей образующихся осадков<sup>39</sup>. Как разновидность хроматографии метод осадочной хроматографии характеризуется динамичностью процесса и многократностью основного элементарного акта<sup>8, 53</sup>. Схематично процесс формирования осадочной хроматограммы можно описать следующим образом<sup>235</sup>. При поступлении новых порций раствора в данный элементарный слой колонки (или импрегнированной бумаги) компонент раствора, способный дать с осадителем наименее растворимый осадок, вытесняет из связи с осадителем компоненты, ранее образовавшие с осадителем осадки, которые легче растворимы. Вытесненные из осадка компоненты передвигаются с потоком растворителя дальше и вновь выпадают в осадок в тех слоях колонки, где имеются или свободный осадитель, или легче растворимый осадок с другими компонентами. Многократное повторение такого перераспределения вещества вдоль направления потока приводит к образованию и развитию осадочной хроматограммы.

Для сформирования осадочной хроматограммы необходимо выполнение двух очевидных условий: во-первых, осадитель должен быть тем или иным образом закреплен в твердой фазе хроматографической среды и не должен вымываться с током растворителя<sup>54, 78, 109, 236</sup> и, во-вторых, образующиеся осадки должны удерживаться в месте их выпадения<sup>8, 40, 53, 147, 236–238</sup>.

## 3. Структура осадочных хроматограмм

Последовательность расположения зон в осадочных хроматограммах зависит от порядка выпадения в осадок соответствующих веществ<sup>8</sup>. При определении порядка следования зон рассматривают в первую очередь соотношения величин произведений растворимости соответствующих

осадков и дополнительно — соотношение концентраций разделяемых веществ в исходном растворе<sup>8, 239</sup>. Строгий математический вывод общих соотношений, предсказывающих порядок следования зон в осадочных хроматограммах, дан в нашей работе<sup>240</sup>.

Гапон<sup>43, 44</sup> предложил приближенный способ определения порядка зон по приведенным величинам произведений растворимости. Хотя этот способ не вполне строг (по этой причине наблюдаются некоторые исключения из правила<sup>44</sup>), однако в подавляющем большинстве случаев он

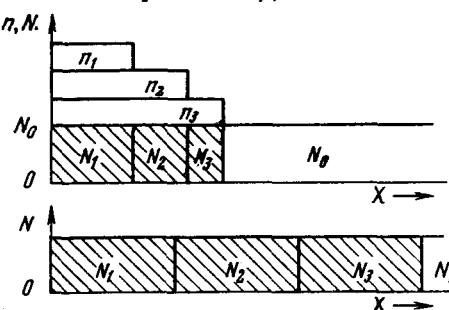
дает качественно верную картину. Способ Гапона состоит в том, что для сопоставления величины произведений растворимости рассматриваемых осадков возводятся в степень, равную дополнительному множителю к наименьшему общему кратному чисел ионов-осадителей в молекулах осадков. Например, для сопоставления растворимостей железа (III), меди (II) и серебра (I) величины их произведений растворимости возводятся соответственно во 2-, 3- и 6-ю степени. Порядок расположения зон (начиная от старта) должен соответствовать порядку возрастания полученных величин.

В отличие от других видов хроматографии (молекулярной, ионообменной), при осадочной хроматографии в случае больших различий в растворимости образующихся осадков теоретически предсказываеться<sup>205, 239, 241</sup> простое построение хроматограммы, когда в каждой зоне в твердой фазе находится осадок практически только одного компонента исходной смеси (см. рисунок). В первичной хроматограмме некоторые зоны, особенно первые от старта, еще могут содержать примеси других компонентов исходной смеси в виде свободного раствора, но в промытой хроматограмме каждая зона содержит только по одному компоненту. Зоны следуют друг за другом без разрывов, причем обычно с очень четкими границами между собой.

В идеальном случае должно соблюдаться эквивалентное соотношение между исходной концентрацией осадителя в носителе ( $N_0$ ) и плотностью образовавшихся осадков ( $N_1, N_2, N_3\dots$ ). В реальных условиях это требование хорошо выполняется на мелкодисперсных носителях-сорбентах<sup>52, 53, 62, 205, 236</sup>.

Промывание первичной хроматограммы индифферентным растворителем приводит к расширению первичных зон (особенно более удаленных от старта), но до известного предела, после чего дальнейшее промывание практически уже не изменяет хроматограммы<sup>238, 242</sup>. Предел этого определяется количеством введенного вещества и осадительной способностью среды<sup>235</sup>.

Распределение осадков в промытых хроматограммах прямым анализом изучалось мало. В некоторых случаях<sup>78</sup> отмечалось недостаточно полное разделение веществ в ближних от старта зонах, хотя зоны были четко разграничены по цвету. Мы изучали<sup>205, 241</sup> причины недостаточно полного разделения в некоторых конкретных системах. Было установлено, что в случае высокодисперсных неорганических ионообменников, заряженных ионом-осадителем, загрязнение первых зон другими компонентами исходной смеси объясняется адсорбционным соосаждением ионов на осадках основного вещества; проявляется оно в очень небольшой степени. На слаборасторимых осадителях и в особенности на ионо-



обменных смолах, заряженных осадителями, наблюдается плохое разделение смесей в хроматографической среде вследствие действия кинетических причин (продолжающееся осаждение посторонних компонентов из свободного раствора после формирования первичной хроматограммы, так как осадитель не успевает полностью израсходоваться за сравнительно короткое время формирования первичной хроматограммы). Для улучшения разделения в последнем случае рекомендуется промывать первичные хроматограммы сразу же после окончания фильтрации исходного раствора.

#### 4. Количественный анализ веществ по осадочным хроматограммам

Очень простой вид осадочных хроматограмм (см. рис.) определяет возможность простого количественного анализа компонентов по размерам их зон в хроматограммах. Одним из условий осуществления количественного анализа по осадочным хроматограммам, наряду с перечисленными выше (см. раздел VI, 2), является равномерность распределения осадителя в хроматографической среде<sup>8, 62, 205, 236, 238</sup>.

*Промытые хроматограммы.* Если использовать промытые хроматограммы, практически не содержащие анализируемых веществ в свободном растворе (см. рис.), то получим простую линейную зависимость между количеством введенного компонента и размером его зоны. В качестве размера зоны берут: в колоночной хроматографии — объем или высоту зоны<sup>34, 35, 50, 123, 245</sup>, в бумажной или тонкослойной линейной хроматографии — длину<sup>21, 24—26, 55, 57, 162, 244—256</sup>, площадь<sup>166, 257—273</sup> или вес вырезанной зоны<sup>274—277</sup>; в круговой хроматографии — площадь круговых и кольцевых зон<sup>114, 278, 279</sup>.

Количественный анализ осадочно-хроматографическим методом оказался настолько простым и удобным, что в некоторых случаях его стали применять для простого аналитического окончания определений. Например, предложено<sup>255, 262</sup> сочетать распределительную и осадочную хроматографии, используя первый метод для разделения ионов, а второй — для их количественного анализа, после того как отдельные компоненты смеси с помощью соответствующих растворителей переводятся с расчлененной хроматограммы на бумагу, импрегнированную осадителем.

Хотя обычно количественный анализ осадочно-хроматографическим методом используют для анализа одного осаждающегося вещества, имеются также работы по количественному определению компонентов в сложных хроматограммах<sup>34, 35, 123, 244, 248, 251, 254, 258, 272, 273</sup>. Наши исследования в этом направлении<sup>205, 241</sup> показали, что, несмотря на частичное удержание некоторых компонентов смеси не в своих зонах (см. выше), в зависимостях между размерами промытых зон в сложных хроматограммах и концентрацией соответствующих компонентов в исходном растворе (при постоянном объеме проб) сохраняются линейные или близкие к линейным соотношения. Это обстоятельство определяет возможность количественного анализа сложных смесей фронтальным осадочно-хроматографическим методом без предварительного разделения.

При хроматографии различных ионов на средах со слаборастворимыми осадителями отмечалось закономерное увеличение длины (или площади) зоны с возрастанием значений произведений растворимости осадков<sup>62, 78, 114</sup>. Кулаев<sup>141, 143, 144</sup> непосредственно связывает скорость движения фронта осадкообразования с величиной произведения растворимости, что, разумеется, необоснованно. По нашему мнению<sup>205, 241</sup>, указанная зависимость объясняется различиями в скоростях реакций компонентов раствора с осадителем: скорость реакции замещения тем

выше, чем больше разница в произведениях растворимости между исходным веществом и конечным продуктом.

*Первичные хроматограммы.* Некоторые исследователи для количественного анализа одного осаждающегося компонента используют первичные, непромытые хроматограммы<sup>51, 78, 135, 137, 168, 170, 280–285</sup>. Калибровочные графики (размер зоны — концентрация) имеют при этом вид кривой, вогнутой в сторону оси размера зоны. Причиной нелинейности калибровочных графиков является то, что часть раствора не прореагировала с осадителем, так как удерживается капиллярными силами за фронтом осадкообразования, в свободном объеме колонки<sup>205, 236</sup>. Так, Стэфкин<sup>286</sup> получил линейный калибровочный график в довольно широком интервале концентраций ( $0,016 \div 0,5 M$ ), используя хотя и не промытые хроматограммы, но полученные с помощью фильтрации под разряжением: в этом случае раствор протягивался вниз целиком, не задерживаясь в свободном объеме колонки.

В статье Цетини и Ричча<sup>238</sup> и более строго у нас<sup>205, 236</sup> был дан вывод уравнения для размера зоны осадка в зависимости от концентрации исходного раствора и некоторых других факторов. Это уравнение положено нами<sup>205, 236</sup> в основу более точного и простого способа количественного анализа одного осаждающегося вещества по первичной осадочной зоне, в котором используются линейные калибровочные графики в преобразованных координатах (обратная величина размера зоны — обратная величина концентрации).

Нами<sup>205</sup> был предложен также способ количественного анализа одного осаждающегося вещества по первичной круговой зоне, в котором используется очень простая техника. Для определения концентрации раствора нужно опустить фитилек импрегнированной бумаги в исследуемый раствор и затем прервать впитывание раствора в любое удобное время; после высушивания бумаги нужно замерить отношение радиусов фронта растворителя и зоны осадка (или отношение площадей соответствующих кругов). Как показал математический анализ, прямолинейные калибровочные графики получаются в координатах (квадрат отношения радиусов или отношение площадей кругов — обратная величина концентрации).

Следует все же отметить, что использование первичных хроматограмм для количественного анализа при сравнительно высоких концентрациях становится малоэффективным, и поэтому в общем случае целесообразнее пользоваться промытыми хроматограммами.

*Метод предельного разбавления.* Этот метод, предложенный Шемякиным с сотрудниками<sup>5</sup>, используется в некоторых случаях для количественного анализа одного осаждающегося вещества<sup>109, 111, 141, 144, 169, 287–292</sup>. Метод заключается в выполнении ряда последовательных разбавлений анализируемого раствора до тех пор пока он не даст отрицательной качественной реакции на анализируемый ион при испытании на осадочно-хроматографической среде. В предварительных опытах необходимо установить величину открываемого минимума а также эмпириическую «поправку на потери», составляющую около 3—10%<sup>8</sup>. Метод обладает очень невысокой точностью<sup>141</sup>, трудоемок (особенно в количественном варианте) и оправдан лишь для ориентировочных определений микроконцентраций<sup>292</sup>.

### 5. Вторичные явления

Различные процессы изменения осадочных хроматограмм после их формирования объединяются под общим названием «вторичные явления в осадочной хроматографии»<sup>8, 41–44, 183, 293–296</sup>.

В лабораторной практике при получении промытых хроматограмм вторичные явления наблюдаются очень редко, в особых случаях. Однако в непромытых (первичных) хроматограммах, когда в хроматографическом слое присутствуют кроме осадков и свободные растворы довольно больших концентраций, вторичные явления весьма разнообразны. В отличие от нужд аналитической практики, обычно имеющей дело только с промытыми хроматограммами, изучение вторичных явлений при осадочно-хроматографических процессах в естественных условиях (например, при изучении некоторых процессов рудообразования и почвообразования) имеет исключительно большое значение.

Большая часть вторичных явлений в осадочной хроматографии связана к проявлению процессов диффузии<sup>294, 295</sup>, которые часто сопровождаются различными химическими реакциями. В случае осадочных хроматограмм иодидов ртути, висмута и свинца отмечены проявления вторичных комплексообразовательных реакций в сочетании с диффузионными процессами<sup>43, 44, 295</sup>.

Очень часто (причем как в промытых, так и в первичных хроматограммах) наблюдается перекристаллизация осадков, приводящая к росту более крупных кристаллов за счет большого количества мелких кристалликов<sup>44, 205, 206</sup>. Перекристаллизация осадков является благоприятным процессом с точки зрения более прочного закрепления осадка в хроматографической среде: как растворимость, так и сползание осадков значительно уменьшаются. Однако в то же время последующее элюирование поглощенного вещества из колонки становится более затруднительным.

Заслуживает внимания отмеченный в некоторых случаях факт расклинивающего действия осадков в пористых средах<sup>41, 297</sup>.

## 6. Теория диффузионной осадочной хроматографии

В диффузионно-осадочных системах скорость перемещения фронта осадкообразования зависит от ряда факторов: соотношения диффузионных способностей внешнего и внутреннего электролитов<sup>298</sup>, концентраций внешнего электролита<sup>185, 186, 190, 205, 299, 300</sup>, внутреннего электролита (осадителя)<sup>205, 300</sup> и геля<sup>185</sup>, а также величины растворимости образующегося осадка<sup>198</sup>. Соотношением всех этих факторов и будет определяться вид диффузионно-осадочной хроматограммы.

Было показано<sup>205, 298, 300</sup>, что к диффузионно-осадочным системам нельзя непосредственно применить аналитические решения, известные в теории диффузии<sup>301</sup> и теплопроводности<sup>302</sup>. Вместе с тем достаточное математическое описание диффузии, осложненной осадкообразованием, пока отсутствует.

Простейшее теоретическое рассмотрение осадочной диффузии в случае линейного процесса<sup>205, 303</sup> приводит к выводу о постоянстве отношения квадрата глубины зоны осадка к прошедшему времени, если концентрация внешнего электролита поддерживается постоянной. Многочисленные экспериментальные исследования<sup>303, 304</sup> сделали это положение твердо установленным.

Случай диффузионного осаждения при непостоянном источнике изучали Ватанабэ<sup>305</sup> и Моравек<sup>306</sup>. Уравнения, полученные Моравеком, более точно описывают процесс<sup>205, 300</sup>.

Кришнамурти и Дхарешвар<sup>198</sup> эмпирически обнаружили зависимость высоты зоны осадка  $x$  от величины растворимости осадков  $P$ . На примере диффузионного осаждения (в агаровом геле) серебряных солей с

десятью анионами различной валентности эта зависимость имела вид

$$x = k + k' \lg P$$

где  $k$  и  $k'$  — константы, характеризующие ряд осадочных систем с общим ионом-осадителем.

Изучая скорость проникновения в гель фронта осадкообразования при различной (постоянной во времени) концентрации внешнего раствора  $c_0$ , мы обнаружили следующую зависимость<sup>205, 300</sup>:

$$x = (a + b \lg c_0) \sqrt{t}$$

где  $a$  и  $b$  — константы, величины которых зависят от концентрации осадителя в геле;  $t$  — время. Использование полученного уравнения позволяет сделать значительно более точным и удобным способ количественного анализа растворов диффузионно-осадочным методом<sup>186, 299</sup>, который отличается простотой в выполнении и очень малой трудоемкостью<sup>205, 300</sup>.

Отмечалось<sup>185</sup>, что изменение плотности геля слабо влияет на скорость движения фронта осадкообразования. По-видимому, в диффузионно-осадочных системах сохраняется правило Траубэ — Шикаты<sup>307</sup>, которое впервые было установлено по диффузии красителей в гелях:

$$\sqrt{c_g} \cdot D = \text{const} \quad (c_g \text{ — концентрация геля, } D \text{ — коэффициент диффузии}).$$

Так как в диффузионно-осадочных системах нельзя получить промышленной хроматограммы, нельзя, следовательно, ожидать и разделения компонентов смеси на индивидуальные зоны: в жидкой фазе геля будут присутствовать все другие компоненты исходного раствора, дающие с осадителем более растворимые продукты реакции. Здесь та же ситуация, что и в обычных первичных хроматограммах: визуальное разграничение хроматограммы на зоны (по цвету осадков) еще не свидетельствует о достаточно полном разделении смеси.

Распределение концентраций в диффузионно-осадочных хроматограммах имеет гораздо более сложный вид, чем в обычных хроматограммах. Распределение вдоль колонки осадка даже одного вещества имеет довольно сложный характер и вид, включая полосы различного цвета и прозрачности (в зависимости от размера и количества кристаллов осадка<sup>308</sup>). Зоны соседних осадков иногда разделены участком геля, свободным от осадка<sup>185—187, 192, 195</sup>. Влияние концентраций осадителя, внешних растворов и геля на размер такого интервала изучали Милоне, Цетини и Ричча<sup>192</sup>.

На общую картину довольно часто накладываются также различные ритмические образования — так называемые кольца Лизеганга<sup>309, 310</sup>. Было, однако, показано<sup>205, 298, 311, 312</sup>, что наличие или вид ритмических структур нисколько не нарушают основных закономерностей движения фронта диффузионно-осадочных зон.

## VII. ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Некоторые примеры различного применения метода осадочной хроматографии уже были отмечены выше. Приводим также библиографию, в которой указаны некоторые обычные осадители для разделения неорганических ионов<sup>327—355</sup>.

Среди традиционных путей использования осадочно-хроматографического метода одно из основных мест занимает качественный химический анализ<sup>13, 14, 92, 102, 117, 133, 136, 142, 146, 147, 195, 313, 184</sup>. Классическим примером

чувствительности и специфичности является качественная проба на никель, выполняемая на колонке из диметилглиоксами: открываемый минимум составляет 0,2 мкг в присутствии 10 000-кратного избытка кобальта<sup>76, 77</sup>.

Количественный анализ осадочно-хроматографическим методом применяется главным образом для неорганических ионов. Метод использовался для анализа металлов и сплавов<sup>34, 35, 86, 119, 120, 140, 245, 246, 249, 250, 271, 119, 120, 196</sup>, минералов<sup>86, 152</sup>, природных вод<sup>163</sup>, различных биологических материалов<sup>109, 134, 168, 169, 287–290, 315</sup>. Помимо неорганических ионов, разделению и анализу подвергались органические кислоты<sup>165</sup>, низшие алифатические амины<sup>54</sup>, фенолы<sup>267, 273</sup>, редуцирующие сахара<sup>261</sup>, различные фармацевтические препараты<sup>48, 187, 188, 316</sup>.

Метод осадочной хроматографии нашел широкое применение при глубокой очистке растворов солей от микропримесей, например при очистке солей для изготовления люминофоров<sup>64–66, 68, 72, 73, 80, 104, 105, 149, 150, 317–319</sup>. Остаточное содержание тяжелых металлов в продукте не превышает  $10^{-5}$ – $10^{-6}\%$ . Предложенные методы очень экономичны, просты и удобны. Например, на 1 кг сорбента, содержащем  $\sim 48$  г диметилглиоксами, простым фильтрованием можно очистить сотни килограммов сульфатов цинка или кадмия квалификации ХЧ<sup>75</sup>.

Джеймс и Уэлч<sup>103</sup> с успехом использовали колонки анионитов, заряженных ионами-осадителями, для улавливания осколочных элементов из растворов без носителей, отметив, что предложенный способ выгодно отличается от обычного способа соосаждения большей эффективностью и селективностью. Головатый с сотрудниками<sup>62</sup> показал возможность количественного концентрирования неорганических ионов из растворов, разбавленных по сравнению с концентрацией открываемого минимума (по обнаружению цветной реакции) в 75–100 раз. Принципы осадочной хроматографии издавна применялись при водоочистке<sup>90, 91, 174</sup>.

Изучение осадочных и диффузионно-осадочных хроматограмм используется для объяснения и моделирования процессов рудообразования<sup>182, 183, 190, 297, 320–326</sup>.

За время пребывания статьи в редакции опубликованы новые работы по осадочной хроматографии в колоночном варианте<sup>356–363</sup>, в частности на колонках ионообменных смол<sup>364–371</sup>, а также по бумажной осадочной хроматографии<sup>372–391</sup>. Среди отмеченных статей имеются также некоторые более ранние публикации, но обнаруженные автором лишь в последнее время.

Наибольшее число работ посвящено, как и прежде, количественному анализу неорганических ионов на импрегнированной бумаге<sup>373–384, 389–391</sup>. Малые количества веществ обнаруживаются с помощью колонок<sup>358, 361, 364</sup>. Метод осадочной хроматографии используется для качественного неорганического анализа<sup>388</sup>, очистки солей<sup>356</sup>, количественного разделения неорганических ионов<sup>366–368, 386</sup>, радиохимического разделения на ионообменных смолах<sup>369–371</sup>, в том числе и для разделения генетических пар изотопов (например, Sr<sup>90</sup>+Y<sup>90</sup>, Ba<sup>140</sup>+La<sup>140</sup>). Некоторые работы касаются также вопросов теории осадочной сорбции<sup>359, 360, 362, 363, 365</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хроматография на бумаге. Под ред. И. М. Хайса и К. Мацека, ИЛ, М., 1962.
- E. Lederer, M. Lederer, Chromatography, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1957.
- F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, Chromatographic methods of inorganic analysis, L., 1953.
- В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Хроматография в биологии, Изд. АН СССР, М., 1953.

5. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов, Хроматографический анализ, Госхимиздат, М., 1955.
6. Н. Ф. Ермоленко, Хроматографический адсорбционный анализ и его развитие, Изд. АН БССР, Минск, 1955.
7. Chromatografia, Red. J. Opieńska-Blauth, A. Waksmundzki, M. Kański, Warszawa, 1957.
8. К. М. Ольшанова, В. Д. Капылова, Н. М. Морозова, Осадочная хроматография, Изд. АН СССР, М., 1963.
9. Е. Найдек, J. Chromatogr., 2, 334 (1959).
10. F. F. Runge, Der Bildungstyp der Stoffe, Selbstverlag, Oranienburg, 1855.
11. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, 1946.
12. F. Goppelsroeder, Über Capillar-Analyse, Wien, 1889.
13. Ф. Файгль, Капельный анализ, ОНТИ, М., 1937.
14. Н. А. Танайев, Капельный метод, Госхимиздат, М.—Л., 1954.
15. G. M. Schwab, K. Jockers, Naturwiss., 25, 44 (1937).
16. G. M. Schwab, K. Jockers, Angew. Chem., 50, 546 (1937).
17. G. M. Schwab, A. Issidoridis, Ztschr. phys. Chemie, B 53, 1 (1942).
18. G. M. Schwab, Disc. Faraday Soc., 7, 170 (1949).
19. L. Saccoccia, Там же, 7, 173 (1949).
20. H. Flood, Ztschr. anal. Chem., 120, 327 (1940).
21. H. Flood, Disc. Faraday Soc., 7, 190 (1949).
22. H. Goto, Y. Kakita, J. Chem. Soc. Japan, 63, 120 (1942); C. A., 41, 3010 (1947).
23. Y. Kakita, H. Goto, Sci. Repts. Res. Inst. Tōhoku Univ., ser. A, 2, 837 (1950); C. A., 46, 4947 (1952).
24. S. Iijima, T. Sato, T. Kamoshita, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), Chem. ed., 23, 181 (1944); C. A., 42, 7197 (1948).
25. S. Iijima, T. Sato, Там же, 23, 233 (1944); C. A., 42, 7198 (1948).
26. S. Iijima, T. Sato, Там же, 23, 284 (1944); C. A., 42, 7198 (1948).
27. Ф. М. Шемякин, И. П. Харламов, Авт. свид. СССР 87210 (1949).
28. H. Erlenmeyer, H. Dahm, Helv. Chim. Acta, 22, 1369 (1939).
29. H. Erlenmeyer, W. Schoenauer, Там же, 24, 878 (1941).
30. H. Erlenmeyer, J. Schmidlin, Там же, 24, 1213 (1941).
31. P. R. Hopf, C. G. Lyman, H. Weil, Англ. пат. 585224 (1944); C. A., 44, 3750 (1950).
32. P. R. Hopf, J. Chem. Soc., 1946, 785.
33. J. A. Bishop, J. Chem. Educ., 22, 524 (1945).
34. G. Robinson, Metallurgia, 37, 45, 107 (1947).
35. G. Robinson, Disc. Faraday Soc., 7, 195 (1949).
36. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Ж. анал. химии, 3, 349 (1948).
37. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ДАН, 59, 921 (1948).
38. Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, Ж. анал. химии, 3, 203 (1948).
39. Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, ДАН, 60, 401 (1948).
40. Т. Б. Гапон, Канд. дисс., Моск. технич. ин-т рыбной пром. и хоз., 1948.
41. И. М. Беленькая, Канд. дисс. Тимирязевская с.-х. акад., М., 1948.
42. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Реф. докл. на совещ. по хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 35.
43. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 35.
44. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Коллоидн. ж., 14, 323 (1952).
45. И. М. Беленькая, М. А. Шило, Научн. зап. Ужгородск. гос. ун-та, 12, 52 (1955).
46. И. М. Беленькая, Там же, 22, 35 (1957).
47. E. Nesford, The use of adsorption columns for effecting precipitation separations, AERE C/M 222, UK Atomic Energy Authority, Harwell, 1957.
48. Ф. М. Шемякин, В. С. Андреев, Л. Л. Гуманов, В. И. Мокрова, Аптечное дело, 2, 33 (1953).
49. G. Cetini, F. Ricca, Gazz. chim. ital., 84, 674 (1954).
50. G. Cetini, F. Ricca, Там же, 85, 419 (1955).
51. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Тр. Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., 8, 119 (1958).
52. В. Д. Копылова, Там же, 8, 127 (1958).
53. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 105.
54. J. L. Forstner, L. B. Rogers, Anal. Chem., 31, 365 (1959).
55. M. Muto, Nippon Kagaku Zasshi, 85, A 11, 147 (1964).
56. M. Muto, Там же, 85, A 60, 782 (1964).
57. M. Muto, Там же, 86, A 5, 91 (1965).
58. R. O. Rach, Anales asoc. quím. argentina, 37, 274 (1949); C. A., 45, 2361 (1951).

59. Н. Н. Strain, Anal. Chem., **22**, 41 (1950).
60. В. В. Ощаповский, Ж. анал. химии, **11**, 170 (1956).
61. Р. Н. Головатый, В. В. Ощаповский, Л. И. Землянская, Укр. хим. ж., **26**, 117 (1960).
62. Р. Н. Головатый, В. В. Ощаповский, З. С. Гринькив, Там же, **28**, 245 (1962).
63. О. І. Комлев, Н. А. Снікар, Вісник Львівськ. ун-ту, сер. хім., **1964**, 79.
64. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, А. А. Метцлер, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авт. свид. СССР 101671 (1953).
65. Т. Б. Гапон, А. А. Метцлер, М. С. Рабинович, Е. И. Струкова, В. В. Струков, А. А. Усатова, Зависимое авт. свид. СССР 105942 (1953); осн. авт. свид. 99924 (1954).
66. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авт. свид. СССР 99924 (1954).
67. А. М. Гурвич, Ж. анал. химии, **11**, 437 (1956).
68. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Хим. пром., **1956**, 1, 31.
69. А. М. Гурвич, ЖХХ, **27**, 40 (1957).
70. А. М. Гурвич, ЖХХ, **27**, 316 (1957).
71. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Зав. лаб., **23**, 1037 (1957).
72. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 656 (1957).
73. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Материалы V Совещ. по люминесценции, Тарту, 1957, стр. 363.
74. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Материалы совещ. по прим. ионного обмена в цветной металлургии, Изд. ЦНИИцветмет, М., 1957, стр. 91.
75. А. М. Гурвич, Канд. дисс., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957.
76. F. Viggiel, F. Pino Régez, Anales real soc. españ. fis. y quím., **45 B**, 749 (1949); C. A., **44**, 3837 (1950).
77. F. Viggiel-Martí, F. Pino Régez, Anal. Chim. Acta, **3**, 468 (1949).
78. В. Д. Коильрова, Тр. Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., **6**, 170 (1956).
79. М. С. Фортунатов, Н. О. Вартапетова, Доповіді АН УРСР, **1964**, 1088.
80. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, А. А. Метцлер, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авт. свид. СССР 101183 (1953).
81. А. М. Гурвич, ЖФХ, **32**, 1597 (1958).
82. E. Hayek, H. Schimann, Monatsh. Chem., **88**, 686 (1957).
83. H. Schäfer, W. Neugebauer, Naturwiss., **38**, 561 (1951).
84. H. Schäfer, W. Neugebauer, Ztschr. anorg. allg. Chemie, **274**, 114 (1953).
85. E. Hayek, F. Lorenz, H. Schimann, H. Ude, Monatsh. Chem., **90**, 49 (1959).
86. Л. М. Протоворова, Канд. дисс., Моск. фармац. ин-т, 1957.
87. С. А. Напольский, Уч. зап. Кировск. гос. пед. ин-та, **14**, 10 (1958).
88. R. Gans, Chemische Industrie, **32**, 197 (1909).
89. A. Rümpfer, Intern. Kongr. f. angew. Chemie, Bd. 3, Berlin, 1903, стр. 59.
90. Г. Тайгер, С. Сасин, Ионный обмен, ИЛ, М., 1951, стр. 168.
91. N. V. Octrooien Maatschappij — «Activit», Франц. пат. 805092 (1935).
92. S. Gadis, J. Chem. Educ., **17**, 327 (1942).
93. R. Kupin, Anal. Chem., **21**, 87 (1949).
94. Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы. ИЛ, М., 1952.
95. В. Б. Алексовский, З. И. Хейфец, Тезисы докл. н.-т. конф. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, **1951**, 42.
96. В. Б. Алексовский, З. И. Хейфец, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, **27**, 51 (1953).
97. В. Б. Алексовский, З. И. Хейфец, Там же, **35**, 108 (1956).
98. В. Б. Алексовский, З. И. Хейфец, Там же, **35**, 120 (1956).
99. E. Glueckauf, P. J. P. Roberts, Engl. пат. 781726 (1954).
100. E. Glueckauf, P. J. P. Roberts, Precipitation separations without filtration, AERE C/R 1443, UK Atomic Energy Authority, Harwell, 1954.
101. W. Kielczewski, Roczniki Chemii, **28**, 493 (1954).
102. А. И. Комлев, Л. И. Цимбалиста, Ж. анал. химии, **8**, 217 (1953).
103. R. H. James, G. A. Welch, Nature, **177**, 183 (1956).
104. Е. А. Божевольнов, В. В. Трусов, Материалы V совещ. по люминесц. Тарту, 1957, стр. 347.
105. Е. А. Божевольнов, В. В. Трусов, Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, 655 (1957).
106. А. Б. Даванков, В. М. Лайфер, Л. А. Шиц, ЖПХ, **30**, 839 (1957).
107. А. Б. Даванков, Т. А. Аптовая, З. М. Гитерман, ЖПХ, **34**, 1852 (1961).
108. Р. Н. Головатый, В. В. Ощаповский, Н. Н. Худякова, Укр. хим. ж., **24**, 491 (1958).
109. Н. М. Морозова, Канд. дисс., Моск. технол. ин-т мясн. и мол. пром., 1960.
110. W. Kielczewski, Chemia Analit., **8**, 691 (1963).

111. Е. И. Зубкова, А. С. Конищева, Применение хроматогр. метода при контроле качества материалов, Изд. Моск. Дома НТП, вып. 1, 1964, стр. 114.
112. J. Gega, *Chemia Analit.*, **9**, 541 (1964).
113. Т. В. Ионатамишвили, Ц. С. Начкебия, Сообщ. АН ГрузССР, **37**, 595 (1965).
114. A. M. Liimatta, J. D. Spain, *Anal. Chem.*, **35**, 1898 (1963).
115. D. E. Laskowski, W. C. McCoppe, Там же, **23**, 1579 (1951).
116. Q. Fernando, J. P. Phillips, Там же, **25**, 819 (1953).
117. Q. Fernando, M. de Silva, *Analyst.*, **79**, 711 (1954).
118. Е. С. Бойчикова, В. Б. Алексовский, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, **48**, 94 (1958).
119. R. O. Bach, *Anales asoc. quím. argentina*, **37**, 55 (1949); *C. A.*, **43**, 7859 (1949).
120. R. O. Bach, Там же, **37**, 69 (1949); *C. A.*, **43**, 7859 (1949).
121. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, ч. 2, ГИТГЛ, М.—Л., 1949.
122. A. Kutzelnigg, *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.*, **3**, 77 (1950); *C. A.*, **44**, 6332 (1950).
123. B. Miličević, *Bull. soc. chim. Belgrade*, **15**, 167 (1950); *C. A.*, **46**, 6038 (1952).
124. В. В. Ощаповский, Ж. анал. химии, **11**, 606 (1956).
125. A. Lewandowski, W. Czemplik, A. Dzik, *Zesz. nauk. Univ. Poznaniu*, **28**, 3 (1960).
126. Д. В. Безуглый, И. А. Петруевич, Н. К. Сенюта, Тр. Харьк. политехн. ин-та, **4**, 111 (1954).
127. С. А. Напольский, Авт. свид. СССР 99066 (1951).
128. С. А. Напольский, Авт. свид. СССР 92156 (1950).
129. С. А. Напольский, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 147.
130. С. А. Напольский, Канд. дис., Киров, 1953.
131. Л. М. Приворотова, Вопросы судебно-мед. экспертизы, вып. 2, Госюриздан, М., 1955, стр. 121.
132. L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, *Die chromatographische Adsorptionsmethode*, Wien, 1938.
133. К. М. Ольшанова, Докт. дисс., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955.
134. К. М. Ольшанова, Тр. Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., **5**, 48 (1955).
135. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, К. В. Чмутов, Ж. анал. химии, **11**, 167 (1956).
136. К. М. Ольшанова, К. В. Чмутов, Там же, **13**, 162 (1958).
137. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 124.
138. В. Л. Золотавин, В. А. Рябов, Методы анализа черных и цветных металлов, Свердловск—Москва, 1953, стр. 17.
139. Д. А. Вахирев, Ф. Н. Кулаев, Тр. Комиссии по анал. химии, **6 (9)**, 527 (1955).
140. Ф. Н. Кулаев, Канд. дисс., Горьковский гос. пед. ин-т, 1956.
141. Ф. Н. Кулаев, Ж. анал. химии, **13**, 172 (1958).
142. Ф. Н. Кулаев, Химия в школе, 1958, **6**, 63.
143. Ф. Н. Кулаев, Ж. анал. химии, **14**, 278 (1959).
144. Ф. Н. Кулаев, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 450.
145. Ф. Н. Кулаев, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **7**, 904 (1964).
146. B. I. Clarke, H. W. Hermance, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, **9**, 292 (1937).
147. B. I. Clarke, H. W. Hermance, Там же, **10**, 591 (1938).
148. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, «Мир», М., 1964, стр. 38.
149. E. Tiede, *Ztschr Elektrochem.*, **44**, 586 (1938).
150. W. Schikore, E. G. Müller, *Ztschr. anorg. Chem.*, **255**, 327 (1948).
151. C. Mahrg, H. Klamberg, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **28**, 795 (1957).
152. H. T. Gordon, C. A. Hewel, *Anal. Chem.*, **27**, 1471 (1955).
153. Л. С. Александрова, К. В. Чмутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 801.
154. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Ионный обмен и хроматография, Изд. ВГУ, Воронеж, 1965, стр. 124.
155. H. Specker, H. Hartkamp, *Ztschr. anal. Chem.*, **140**, 167 (1953).
156. H. Specker, M. Kuchtneg, H. Hartkamp, Там же, **141**, 33 (1954).
157. Ст. А. Иванов, Д. Манева, П. Толева, Н. П. Машев, Научни трудове на ВИХВП, Пловдив, **5**, 353 (1959).
158. Д. Манева, Там же, **11**, 135 (1964).
159. Д. Манева, Там же, **11**, 238 (1964).
160. H. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 715 (1960).
161. H. Nagai, Там же, **37**, 1076 (1964).

162. M. Milone, G. Cetini, F. Ricca, *Annali di chim.*, **43**, 652 (1953).
163. Н. Ганчев, К. Коев, *Ж. анал. химии*, **17**, 166 (1962).
164. R. O. Bach, *Industria y química* (Buenos Aires), **12**, 283 (1950); *C. A.*, **45**, 7463 (1951).
165. E. R. Reichl, J. E. Löffler, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 226.
166. A. Lewandowski, W. Kiełczewski, *Roczniki Chemii*, **30**, 275 (1956).
167. Ст. А. Иванов, А. С. Петков, А. Г. Тонева, *Научни трудове на ВИХВП*, Пловдив, **5**, 347 (1959).
168. К. М. Ольшанова, В. Копылова, А. Бат-Очири, *Мясная инд. СССР*, **1958**, 5, 51.
169. Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, *Изв. вузов, Пищ. технол.*, **1961**, 1, 130.
170. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, *Изв. вузов, Химия и хим. технол.*, **4**, 923 (1961).
171. В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, *Там же*, **5**, 22 (1962).
172. М. С. Иванова, *Тр. Комиссии по анал. химии*, **7** (10), 77 (1956).
173. S. Yokota, J. Shimada, *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 1144 (1958); *C. A.*, **53**, 8927 (1959).
174. С. Калмон, Ионный обмен, ИЛ, М., 1951, стр. 107.
175. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
176. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, *Изв. вузов, Пищ. технол.*, **1961**, 3, 158.
177. Р. Грисбах, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963.
178. R. G. Bird, *Am. pat.* 2244325 (1940).
179. J. W. Ryuzag, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 821 (1944).
180. N. Гапсев, *Докл. Болгарск. АН*, **14**, 495 (1961).
181. N. Гапсев, С. Тодорова, *Там же*, **14**, 591 (1961).
182. Г. Л. Поспелов, П. И. Каушанская, Д. Д. Саратовкин, *Зап. Всес. минералогич. общ.*, 2 сер., **90**, 382 (1961).
183. П. И. Каушанская, Канд. дисс., СО АН СССР, Новосибирск, 1963.
184. H. W. Morse, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1554 (1930).
185. Ф. М. Шемякин, В. В. Кулебакина, *Изв. вузов, Химия и хим. технол.*, **6**, 35 (1963).
186. Ф. М. Шемякин, В. В. Кулебакина, Н. К. Медведева, Ионообменная технология, «Наука», М., 1965, стр. 256.
187. Ф. М. Шемякин, А. И. Бердников, Н. К. Медведева, Применение хроматogr. метода при контроле качества материалов, Изд. Моск. Дома НТП, вып. 1, 1964, стр. 98.
188. Ф. М. Шемякин, А. И. Бердников, А. Г. Зайцев, В. В. Кулебакина, Н. К. Медведева, Ионный обмен и хроматография, Изд. ВГУ, Воронеж, 1965, стр. 136.
189. Н. Л. Оленович, А. А. Морозов, Э. Г. Сирикова, *Укр. хим. ж.*, **25**, 509 (1959).
190. M. Watanabe, *The Earth (Japan)*, **8**, 407 (1927); *C. A.*, **24**, 1267 (1930).
191. M. Milone, G. Getini, *Annali di chim.*, **43**, 648 (1953).
192. M. Milone, G. Cetini, F. Ricca, *Там же*, **43**, 659 (1953).
193. M. Milone, G. Cetini, F. Ricca, *Там же*, **45**, 1018 (1955).
194. G. Cetini, F. Ricca, *J. Chim. Phys.*, **55**, 315 (1958).
195. J. D. Spain, *Anal. Chem.*, **32**, 1622 (1960).
196. J. D. Spain, F. L. Lude man, A. K. Snellgrove, *Econ. Geol.*, **57**, 248 (1962).
197. A. C. Chatterji, H. Bhagwan, *J. Colloid Sci.*, **13**, 232 (1958).
198. K. Krishnamurti, B. V. Dhareshwar, *Nature*, **181**, 766 (1958).
199. Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.*, **40**, 144 (1926).
200. J. Salvinien, J. J. Moreau, C. r., **235**, 46 (1952).
201. J. Salvinien, J. J. Moreau, R. Gaufrè s, *J. Chim. Phys.*, **50**, 1 (1953).
202. F. R. Meeks, H. Kosenkranus, *J. Colloid Sci.*, **17**, 1 (1962).
203. В. В. Рачинский, А. А. Лурье, *ДАН*, **152**, 1365 (1963).
204. Л. К. Лепинь, *Усп. химии*, **9**, 533 (1940).
205. А. А. Лурье, Канд. дисс., Тимирязевская с.-х. акад., М., 1965.
206. А. А. Лурье, *Коллоидн. ж.*, **28**, 871 (1966).
207. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962.
208. F. Helfferich, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965).
209. О. Н. Григоров, А. И. Таршик, *Коллоидн. ж.*, **11**, 390 (1949).
210. А. Г. Коблянский, *ЖОХ*, **24**, 18 (1954).
211. Е. Вгостапп-Хансен, *J. Am. Pharm. Ass., Sci. edn.*, **43**, 307 (1954).
212. Е. С. Бойчинова, В. Б. Алексовский, *Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета*, **48**, 133 (1958).
213. Т. И. Калинина, В. Б. Алексовский, *Там же*, **48**, 124 (1958).

214. А. И. Вулих, ЖПХ, **36**, 2321 (1963).
215. Г. Осборн, Синтетические ионообменники, «Мир», М., 1964.
216. А. Г. Коблянский, Н. Х. Каменева, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром., **11**, 73 (1955).
217. А. А. Лурье, В. В. Рачинский, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., **1966**, **4**, 179.
218. Е. Н. Гапон, Г. М. Шувалова, ДАН, **70**, 1007 (1950).
219. Е. Н. Гапон, Г. М. Шувалова, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 41.
220. Е. Найдек, F. Logenz, Monatsh. Chem., **84**, 647 (1953).
221. W. Noddack, E. Bankmann, Ztschr. Electrochem., **58**, 725 (1954).
222. R. Fricke, W. Neugebauer, H. Schäfer, Ztschr. anorg. allg. Chemie, **273**, 215 (1953).
223. W. Neugebauer, H. Schäfer, Там же, **273**, 227 (1953).
224. Е. В. Алексеевский, ЖРФХО, ч. хим., **62**, 817 (1930).
225. H. Specker, H. Hartkamp, Naturwiss., **40**, 271 (1953).
226. E. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1270 (1925).
227. N. Schilow, H. Schatunowskaja, K. Tschmutow, Ztschr. phys. Chem., **148**, 233 (1930).
228. М. М. Дубинин, Усп. химии, **24**, 513 (1955).
229. G. Venturello, N. Agliardi, Ann. chim. applicata, **30**, 224 (1940); C. A., **36**, 5439 (1942).
230. M. Shiba t a, Science (Japan), **19**, 570 (1949); C. A., **45**, 7845 (1951).
231. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, Вестник Ломоносовск. физ.-хим. общ., **1**, 1 (1919).
232. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, «Химия», М., 1965.
233. А. П. Душина, В. Б. Алексеевский, Ж. неорг. химии, **8**, 2194 (1963).
234. M. Milone, G. Cetini, Atti. accad. sci. Torino, Classe sci. fis., mat. e nat., **90**, 1а, 3 (1955—1956).
235. В. В. Рачинский, А. А. Лурье, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., **1964**, **4**, 198.
236. А. А. Лурье, Ж. анал. химии, **21**, 939 (1966).
237. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, М., 1949, стр. 9.
238. G. Cetini, F. Ricca, Gazz. Chim. ital., **85**, 434 (1955).
239. С. А. Иванов, Ж. анал. химии, **14**, 729 (1959).
240. В. В. Рачинский, А. А. Лурье, ДАН, **162**, 1326 (1965).
241. А. А. Лурье, ЖРХ, **41**, 25 (1967).
242. В. Д. Конышова, К. М. Ольшанова, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 389.
243. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖХО, **19**, 1627 (1949).
244. Y. Oka, A. Murata, Sci. Repts Research Inst. Tôhoku Univ., Ser. A., **3**, 82 (1951).
245. Y. Oka, A. Murata, Там же, **3**, 707 (1951).
246. Y. Oka, A. Murata, Там же, **3**, 711 (1951).
247. Y. Oka, A. Murata, Там же, **5**, 343 (1953).
248. Y. Oka, A. Murata, Nippon Kagaku Zasshi, **72**, 657 (1951); C. A., **46**, 6030 (1952).
249. Y. Oka, A. Murata, Там же, **73**, 494 (1952); C. A., **47**, 2631 (1953).
250. Y. Oka, A. Murata, Там же, **73**, 496 (1952); C. A., **47**, 2631 (1953).
251. M. B. Йелап, Т. Ј. Јањић, Гласник хем. друштва Београд, **25—26**, 125 (1960—1961).
252. Т. Ј. Јањић, М. Б. Йелап, Там же, **25—26**, 133 (1960—1961).
253. М. Б. Йелап, Т. Ј. Јањић, Ж. Ф. Шпановић, Там же, **25—26**, 527 (1960—1961).
254. Т. Ј. Јањић, М. Б. Йелап, Там же, **25—26**, 531 (1960—1961).
255. M. B. Йелап, Т. Ј. Јањић, Д. Стојковић, Там же, **27**, 279 (1962).
256. M. B. Йелап, Т. Ј. Јањић, Д. Радановић, Там же, **28**, 19 (1963).
257. A. Lewandowski, W. Kielczewski, Roczniki Chemii, **28**, 285 (1954).
258. A. Lewandowski, W. Kielczewski, H. Hoffmann, Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Prace Komisji Mat.-Ptzyr, Ser. A, **7**, 129 (1956).
259. W. Kielczewski, Roczniki Chemii, **30**, 953 (1956).
260. W. Kielczewski, Chemia Analit., **2**, 336 (1957).
261. W. Kielczewski, Там же, **4**, 151 (1959).
262. A. Lewandowski, M. Owoc, Zeszyty Nauk. Univ. im A. Mickiewicza, Mat., fis. chem., **28/3**, 9 (1960).
263. W. Kielczewski, J. Tomkowiak, Chemia Analit., **5**, 889 (1960).
264. W. Kielczewski, J. Gera, Там же, **7**, 579 (1962).
265. W. Kielczewski, J. Tomkowiak, Там же, **7**, 925 (1962).
266. W. Kielczewski, J. Supiński, Там же, **8**, 59 (1963).
267. W. Kielczewski, J. Miłoczewska-Podolak, Там же, **8**, 95 (1963).
268. W. Kielczewski, A. Beszterda, Там же, **9**, 545 (1964).

269. W. Kielczewski, M. Schneider, Там же, **9**, 693 (1964).
270. W. Kielczewski, J. Supiński, Там же, **10**, 677 (1965).
271. W. Kielczewski, W. Uchman, Там же, **10**, 915 (1965).
272. A. J. Hłyńczak, J. S. Kuprl, R. Antoszewski, Там же, **5**, 407 (1960).
273. I. Schneider, Там же, **10**, 653 (1965).
274. N. Gančev, K. Koev, Докл. Болгарск. АН, **14**, 247 (1961).
275. N. Gančev, K. Koev, Mikrochim. Ichnoanal. Acta, **1964**, 1, 87.
276. N. Gančev, K. Koev, Там же, **1964**, 1, 92.
277. N. Gančev, K. Koev, Там же, **1964**, 1, 97.
278. H. Nagai, Nippon Kagaku Zasshi, **76**, 1246 (1955); C. A., **51**, 12735 (1957).
279. H. Nagai, Kumatomo J. Sci., Ser. A 2, **1955**, 304.
280. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Тр. Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., **5**, 54 (1955).
281. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Там же, **6**, 184 (1956).
282. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол. **1958**, 2, 63.
283. К. М. Ольшанова, Там же, **4**, 734 (1961).
284. А. Ф. Недобора, Сб. студенч. работ Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., **3**, 100 (1955).
285. А. В. Дивак, Там же, **7**, 35 (1962).
286. Ф. С. Стэфкин, Уч. зап. Мордовск. ун-та, **27**, 3 (1963).
287. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Молочн. пром., **1958**, 7, 30.
288. Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Там же, **1959**, 12, 26.
289. Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Проблема интенсификации технологич. процессов в мясн. и мол. пром., М., 1959, стр. 97.
290. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, Г. Муромцева, Мясн. индустрия СССР, **1961**, 2, 47.
291. К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова, В. Д. Копылова, Зав. лаб., **29**, 24 (1963).
292. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, «Химия», М., 1965.
293. В. Д. Копылова, Канд. дисс., Моск. технол. ин-т мясн. и мол. пром., 1957.
294. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, Коллоидн. ж., **20**, 456 (1958).
295. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 113.
296. П. И. Каушанская, Ионообменная технология, «Наука», М., 1965, стр. 265.
297. Г. Л. Поспелов, П. И. Каушанская, Коллоидн. ж., **25**, 215 (1963).
298. П. Б. Афанасьев, Р. Б. Зельдович, О. М. Тодес, ЖФХ, **23**, 156 (1949).
299. И. Н. Григоренко, Н. Л. Оленович, А. А. Морозов, Ж. анал. химии, **15**, 115 (1960).
300. А. А. Лурье, Ж. анал. химии, **22**, 689 (1967).
301. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
302. Г. Карслу, Д. Егер, Теплопроводность твердых тел, «Наука», М., 1964.
303. W. Morse, G. W. Pierce, Ztschr. phys. Chem., **45**, 589 (1903).
304. J. Hausmann, Ztschr. anorg. Chem., **40**, 110 (1904).
305. M. Watanabe, Kolloid-Ztschr., **32**, 320 (1923).
306. V. Mogávek, Там же, **49**, 39 (1929).
307. J. Graube, M. Shikata, Там же, **32**, 313 (1923).
308. P. B. Mathur, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 440 (1961).
309. Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические процессы, Изд. АН СССР, М.-Л., 1938.
310. K. H. Stern, Chem. Revs, **54**, 79 (1954).
311. P. B. Mathur, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 437 (1961).
312. А. А. Лурье, Коллоидн. ж., **28**, 534 (1966).
313. К. М. Ольшанова, Тр. комиссии по анал. химии, **6(9)**, 277 (1955).
314. К. М. Ольшанова, З. А. Колоскова, Тр. Моск. технол. ин-та мясн. и мол. пром., **8**, 109 (1958).
315. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, Там же, **8**, 113 (1958).
316. V. Vukćević-Kovačević, Acta Pharm. Jugoslav., **3**, 27 (1953); C. A., **48**, 9785 (1954).
317. E. Tiecke, W. Schikore, Ber., **75 B**, 586 (1942).
318. E. Tiecke, Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1954, стр. 1311.
319. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 355.
320. R. E. Liesegang, Geologische Diffusionen, Dresden, 1913.

321. R. E. Liesegang, Die Achate, Dresden, 1915.
322. R. J. Hartmann, E. W. Kappig, F. G. Lee, J. Chem. Educat., **11**, 346 (1934).
323. Г. Л. Поспелов, П. И. Каушанская, С. С. Лапин, Геол. рудн. месторожж., **1961**, 2, 45.
324. Г. Л. Поспелов, П. И. Каушанская, Геология и геофизика, **1962**, 9, 41.
325. П. И. Каушанская, Там же, **1963**, 6, 96.
326. Г. Л. Поспелов, П. И. Каушанская, Ионообменная технология, «Наука», М., 1965, стр. 261.
327. M. Shibata, T. Uemura, Nippon Kagaku Zasshi, **72**, 541 (1951); С. А., **46**, 3458 (1952).
328. Г. М. Шувалова, Тр. Всес. с.-х. ин-та заочн. обучения, **5**, 77 (1961).
329. В. Д. Копылова, К. М. Ольшанова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **1958**, 3, 46.
330. H. Nagai, Rev. Univ. industr. Santander, **5**, 325 (1963); С. А., **59**, 5774 (1963).
331. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, К. В. Чмутов, Вестник АН ССР, **1960**, 10, 58.
332. H. Nagai, T. Deguchi, Bunseki Kagaku, **12**, 552 (1963); С. А., **59**, 13330 (1963).
333. H. Nagai, Nippon Kagaku Zasshi, **76**, 1246 (1955).
334. H. Nagai, Там же, **77**, 1267 (1956).
335. H. Nagai, Там же, **77**, 1794 (1956).
336. H. Nagai, Там же, **78**, 285 (1957).
337. H. Nagai, Там же, **78**, 840 (1957).
338. H. Nagai, T. Kikuchi, Там же, **81**, 1271 (1960).
339. H. Nagai, T. Nishigama, Там же, **82**, 349 (1961).
340. H. Nagai, M. Muto, Там же, **82**, A 43, 694 (1961).
341. H. Nagai, Kumamoto J. Sci., Ser. A 2, **1955**, 304; С. А., **51**, 7221 (1957).
342. H. Nagai, Там же, Ser. A 3, **1957**, 81; РЖХим., **1958**, 70493.
343. H. Nagai, Там же, **1957**, 167; С. А., **53**, 17750 (1959).
344. H. Nagai, Там же, **1957**, 171, С. А., **53**, 17750 (1959).
345. H. Nagai, Там же, **1957**, 176; С. А., **53**, 17750 (1959).
346. H. Nagai, Там же, Ser. A 5, **1960**, 99; С. А., **56**, 4071 (1962).
347. Х. Ю. Кокк, В. Б. Александровский, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **7**, 564 (1964).
348. В. Л. Золотавин, В. К. Кузнецова, Методы анализа черных и цветных металлов, Свердловск—М., 1953, стр. 23.
349. A. J. Velculescu, J. Cognea, Ztschr. anal. Chem., **94**, 255 (1933).
350. А. Г. Книга, В. И. Устинская, Тр. Ленинград. технол. ин-та пищ. пром., **12**, 253 (1955).
351. C. Tiege, Věstník Králov. České Společnosti Nauk, Třída Mat.—Přírod., **1949**, 5, 1; С. А., **48**, 5022 (1954).
352. Y. Kobayashi, H. Takeno, Bunseki Kagaku, **13**, 1208 (1964).
353. F. R. Naba, C. L. Wilson, Mikrochim. Ichnoanal. Acta, **1963**, 1, 196.
354. Е. Н. Гапон, Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, ДАН, **45**, 567 (1954).
355. В. В. Рачинский, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., **2** (6), 219 (1954).
356. Е. Н. Виноградова, К. Ибрагимов, Заводск. лаб., **26**, 796 (1960).
357. А. С. Конищева, Кандид. диссерт., Моск. технологич. ин-т мясн. и молочн. пром., М., 1967.
358. Y. Kobayashi, H. Takeno, Korē ūsu, **78**, 60 (1965); РЖХим., **1966**, 16Г181.
359. A. Lewandowski, S. Idzikowski, Chem. analit., **10**, 919 (1965).
360. A. Lewandowski, S. Idzikowski, Там же, **11**, 611 (1966).
361. V. St. Lesichkov, Scripta Sci. Medica (Varna), **4**, 35 (1965).
362. H. H. Stamm, H. W. Kohlschütter, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2103 (1965).
363. R. Thomas, Chemiker-Ztg., **88**, 75 (1964).
364. С. Э. Кашина, Н. П. Стрельникова, З. Я. Преловская, В сб. Анализ благородных металлов, М., 1965, стр. 16.
365. Г. В. Муромцева, Кандид. диссерт., Моск. технолог. ин-т мясн. и молочн. пром., 1966.
366. Ц. С. Начебия, Кандид. диссертация, ГПИ им. В. И. Ленина, Тбилиси, 1966.
367. А. И. Рябинин, Ю. А. Афанасьев, И. А. Аксенов, Ж. анал. химии, **21**, 1258 (1966).
368. А. И. Рябинин, П. И. Артиухин, В. Л. Богатырев, Радиохимия, **9**, 335 (1967).
369. H. L. Finston, J. Miskel, Ann. Rev. Nuclear Sci., **5**, 269 (1955).
370. R. W. Perkins, Anal. Chem., **29**, 152 (1957).
371. M. Ziegler, W. Rittner, Ztschr. anal. Chem., **211**, 170 (1965).
372. G. Ackermann, K. Greßmann, Mikrochim. acta, **1966**, 4.
373. N. Ганчев, А. Ганчева, Докл. Болг. АН, **18**, 441 (1965).
374. Н. Ганчев, К. Коев, Тр. Висш. ин-т народно стопанство, Варна, **37**, 25 (1965).
375. Н. Ганчев, К. Коев, Там же, **37**, 31 (1965).
376. Н. Ганчев, Я. Тодорова, Там же, **37**, 35 (1965).

377. W. Kiełczewski, J. Thiel, Chem. analit., **10**, 271 (1965).  
378. W. Kiełczewski, M. Schneider, Там же, **11**, 111 (1966).  
379. W. Kiełczewski, M. Schneider, J. Tomkowiak, Там же, **11**, 343 (1966).  
380. K. Koev, Mikrochim. acta, **1965**, 1028.  
381. K. Koev, T. Mihova, A. Nedelcheva, **1965**, 1033.  
382. A. Lewandowski, A. Dorożalska, Chem. analit., **10**, 1261 (1965).  
383. H. Nagai, Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 1334 (1957); C. A., **52**, 13527 (1958).  
384. H. Nagai, Kumamoto J. Sci., Ser. A3, 1957, 181; C. A., **53**, 17750 (1959).  
385. H. Nagai, T. Deguchi, Nippon Kagaku Zasshi, **86**, 516 (1965); РЖХим., **1966**, 14Г44.  
386. H. Nagai, Bunseki Kagaku, **15**, 50 (1966); РЖХим., **1966**, 16Г51.  
387. H. O. Phillips, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **85**, 486 (1963).  
388. J. G. Sabo, Chemist-Analyst, **54**, 110 (1965).  
389. Ц. Тодорова, Т. Жечева, Завод. лаб., **32**, 417 (1966).  
390. Я. Тодорова, Изв. Висш. ин-т народно стопанство, Варна, **1966**, 117.  
391. H. Ven Horst, M. F. Rogers, H. T. Singh, Anal. Chem., **37**, 1279 (1965).

Московская с.-х. академия  
им. К. А. Тимирязева