



УДК 543.544-414 (091)

Создание первых ионообменников и начало их широкого применения

Рыбакова Е.В.

МПО «Абакус», Москва

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/550>

Представлена история создания ионообменников с конца XIX в до середины XX века. Впервые проанализированы ключевые научные работы этого периода с историко-научной точки зрения. Расследованы ранее неизвестные факты биографии некоторых ученых. Проанализирован цикл работ, положивших начало ионообменной хроматографии.

Ключевые слова: история сорбентов, история хроматографии, история ионного обмена.

Creation of the first ion exchangers and beginning of their broad application

Rybakova E.V.

MRO «Abacus», Moscow

We conduct history of the first ion exchangers from the middle of the 19th century when the German chemist H.Eichhorn the first has tried to investigate natural minerals (aluminosilicates shabazit and natrolit) on ion-exchange ability. In 1858 Eichhorn by practical consideration was succeeded to prove that aluminosilicates (zeolites) are responsible for ionic exchange in the soil; absorption size (in modern terminology – absorption capacity) the bases aluminosilicate of course; process of ionic exchange is reversible, however the bases exchange with a different speed. And at the end of the 19th century the first attempts of synthesis of ion-exchange sorbents made by the domestic geochemist Ivan Ivanovich Lemberg (25.08.1842-7.11.1902) in Yur'ev (nowadays Tartu) university have been made.

The first attempts of industrial use of ion exchangers have begun in the 20th century, and the main merit of development of technology of receiving ion exchangers on the basis of zeolites and their broad application belongs to the German chemist and the soil scientist Robert Gans (Ernst Alwin Robert Gans, (7.03.1865-24.8.1940). In 1905 his key work «Zeolites and similar compounds, their structure and value for the industry and agriculture» has been published. And during the period from 1905 to 1915 he has completely devoted himself to detailed scientific studying of zeolites. We have investigated the biography of this outstanding chemist and also all his works devoted to ion exchangers are analysed.

We see in works of the creator of a chromatography Mikhail Semyonovich Tsvet (14.05.1872-26.06.1919) that some of the consistent patterns determined by him matter as well for other types of a chromatography. So, for example, the law of the adsorptive replacement opened by Tsvet belongs equally both to molecular, and to an ion-exchange chromatography. Literally in a chromatography Tsvet didn't write about application of ion exchange, however noted a possibility of existence of polar adsorption.

Use of ion exchangers is connected with Georg-Maria Schwab (Georg-Maria Schwab, 3.02.1899-23.12.1984) – the German physics-chemist. Because practically his biographic data and the analysis of his researches of the end of the 30th - begun the 40th aren't in literature, we took the purpose to carry out this task, since these works have played an important role in the history of a chromatography. The main directions of researches of Schwab were the reactionary kinetics, a heterogeneous catalysis and a chromatography. His researches on chromatography separation of inorganic ions have begun in the late thirties. Results of researches the cycle of

works under the general name "Inorganic Chromatography" published during the period from 1936 to 1949. Despite narrow practical orientation of works and almost total absence of theoretical justifications of observed processes, a series of works of Schwab certainly has exerted huge impact on further history of a chromatography.

In 1939-1941 there were two works of Hans Erlenmeyer with colleagues from the University of Basel devoted to chromatography separation of some transitional metals. It was so offered to use 8-oxyquinoline as the ion exchanger and also violuric acid which forms strongly painted salts with many cations.

Though inorganic ion exchangers were the first, they have practically lost the value after discovery of organic resins which has happened in the thirties. In 1935 Adams and Holmes have published work «Adsorptive properties of synthetic resins and their use» where have stated that they have found ability to exchange ions at synthetic organic polymers, thereby having for the first time filled up group of the known ions with synthetic ion-exchange resins. For 1935-1940 Adams and Holmes have taken in the different countries a set of patents for synthesis of ion exchangers. These resins have been improved by the I.G. Farben Industrie company in Germany, behind them productions in the USA and Great Britain have appeared. Their production was very effective for chromatography separations, cleaning and other purposes.

Thus, we have shown how creators of the first ion exchangers carried out the difficult way from studying of natural objects – the soil and minerals to receiving synthetic mineral and polymeric sorbents for which have found broad practical application that in the 30th–40th years has led the to revival and development of a chromatography.

Keywords: history of sorbents, chromatography history, history of ionexchange.

О природе явления поглощения солей почвой задумались еще со времен Аристотеля, а первый химик и фармацевт Р.Глаубер в своих сочинениях писал «Если морская вода становится сладкой, пропущенная через обычный песок, который удерживает соли естественным образом, то почему это не сделать искусством мастера?» (Glauberi opera omnia (Амстердам, 1661). Перевод цитаты сделан автором). Но чтобы осуществить эту идею, химики проделали сложный путь: от исключительно описательных методов наблюдения данных явлений они постепенно перешли к целевым научным исследованиям и систематическим опытам, от природных объектов – почвы и минералов - переходили на синтетические цеолиты, которым нашли практическое применение, а затем на синтезированные полимерные ионообменники. Как известно, точкой отсчета истории ионного обмена являются первые попытки исследования, сделанные в период 1845-1859 гг. в Англии, когда агроном-любитель Гари Стефан Томпсон обратил внимание на это явление в связи с изучением поведения удобрения в почве, а агрохимик, профессор почвоведения Джон Томас Уэй провел около сотни опытов по поглощению почвой удобрений с целью разобраться в его природе. Вопрос, какой из компонентов почвы обладает ионообменными свойствами, занимал Уэя, но не был им окончательно решен. Исследовать природные минералы, как сказали бы сейчас, на ионообменную способность попробовал немецкий химик Х.Ейхорн (H.Eichhorn) [1]. В 1858 г. он первым изучал свойство природных алюмосиликатов (шабазит и натролит) обменивать ионы с растворами солей и своими исследованиями доказал химизм этих реакций. Поскольку ссылок на другие работы этого автора по исследованию алюмосиликатов найти не удалось, а также отсутствуют какие-либо биографические данные, мы провели небольшое расследование. В историческом обзоре Вальтера Шёне [2], посвященном истории сельскохозяйственных институтов Германии, в разделе истории Сельскохозяйственного института Университета Фридриха-Вильгельма в Бонне нами было обнаружено, что в 1856-1863 годы (в то время институт носил название Высшей сельскохозяйственной школы и Академии Бонн-Поппельсдорф) читал лекции профессор, доктор философии Carl H. Alexander Eichhorn, который родился в 1826 году. Также там указано, что после 1863 года он стал профессором Высшей технической школы Берлина (в будущем Берлинский технический университет). Кроме того, была найдена публикация агрохимического

содержания того же периода времени, подписанная «Доктор Х. Эйхорн из Мёглина» (в то время в Мёглине (земля Бранденбург) существовала Королевская Прусская академия земледелия, основанная в 1806 г. и закрытая в 1861 г. Это было первое учебное сельскохозяйственное учреждение в Германии. По его примеру в первые десятилетия XIX века были основаны аналогичные сельскохозяйственные академии в Эльдене, Проскау, Поппельсдорфе, Тарандте и Хоэнхайме. С 1858г. учреждение в Мёглине перевели в Берлинский сельскохозяйственный институт.

Но обратимся к анализу упомянутой работы Эйхорна «О воздействии разбавленных растворов солей на силикаты» [1], которую отмечают зарубежные исследователи истории ионообменников. В самом начале автор поясняет, что данная работа — это развернутое исследование и результаты его опытов, о которых он упоминал в «Сельскохозяйственном вестнике Поппельсдорфа». Как пишет сам автор, «поскольку они [опыты] также представляют интерес для широкой научной общественности, а не только для сельского хозяйства, я объясню полученные результаты, более подробно в этом сообщении» (перевод цитаты сделан автором). Автор отмечает, что несмотря на то, что, по предположению Уэя, именно двойные силикаты обладают обменными свойствами, опыты с полевым шпатом и раствором хлорида аммония дали отрицательный результат, что привело Уэя к выводу, что предположение неверно. Эйхорн доказал обратное, поставив себе цель исследовать ионообменные свойства природных цеолитов шабазита (Chabazite) и натролита (Natrolite), при этом большую часть экспериментов он сделал на шабазите. Он замачивал мелкоизмельченный минерал на длительное время, как правило, на 21 день, с раствором различных солей: хлоридов натрия, аммония, а также карбонатов натрия и аммония, отделял минерал от раствора и проводил тщательный химический анализ обоих сред.

Так, Эйхорну в 1858 г. опытным путем удалось доказать следующее: 1) алюмосиликаты (цеолиты) ответственны за ионный обмен в почве; 2) величина поглощения (в современной терминологии – емкость поглощения) основания алюмосиликатом конечна; 3) процесс ионного обмена является обратимым, однако основания обмениваются с разной скоростью.

А уже в конце XIX века были сделаны первые попытки синтеза ионообменных сорбентов, осуществлённые отечественным геохимиком Иваном Ивановичем Лембергом (25.08.1842-7.11.1902) в Юрьевском (ныне Тартуском) университете. Еще в 1868 г. во время путешествия в Финляндию Лемберг заинтересовался «интересными и частично неизвестными горными породами» [3]. В период с 1876 по 1888 гг. он изучал химические превращения природных силикатов и алюмосиликатов, которые привели его к идее сделать из них ионообменники. Лемберг впервые «синтезировал» гидратированные алюмосиликаты, способные к ионному обмену в 1876 г. [4]. Его опыты по превращению силикатов при умеренно-повышенных температурах под действием кислотно-щелочно-солевых растворов были широко известны и рассматриваются научным сообществом как исходные в области искусственного синтеза и изучения ионообменных реакций этих соединений. Эксперименты с силикатными минералами стали материалом для его докторской диссертации (1876 г.), а также ряда других работ (1883-1888 гг.).

Первые попытки промышленного применения природных ионообменников начались в XX в. На V Международном конгрессе по прикладной химии, состоявшемся в июне 1903г. в Берлине, на секции «Производства сахара» был представлен доклад Хармса (I. Harms) и Рюмплера (A. Rumppler) об очистке свекольного сиропа с помощью ионообменника на основе алюмосиликата. Фактически с этого сообщения идет отсчет истории применения цеолитов в промышленности. Однако безусловная заслуга разработки технологии получения ионообменников на основе цеолитов и

широкого их промышленного применения принадлежит немецкому химику и почвоведу Роберту Гансу (Ernst Alwin Robert Gans, 7.03.1865-24.08.1940). Поскольку несмотря на обилие ссылок на его работы по изучению цеолитов, в литературе ни его полного имени (только в одном обзоре по сорбентам он назван, и то неверно, Rober Gans), ни других биографических данных о нем найти не удалось, мы посчитали необходимым провести специальное расследование его биографии. Нами было установлено, что Роберт Ганс родился в деревне Ауслебен (Ausleben), близ Магдебурга в семье мелкого землевладельца, учился в Гёттингенском университете и получил ученую степень кандидата наук в 1888 году, защитив диссертацию по агрохимии. В 1890 году Ганс поступил на фабрику химических препаратов доктора медицины Теодора Шухардта в Гёрлице (Dr. Th. Schuchardt). 15 июня 1890 он начал работу как химик, а уже 1 октября того же года его назначили «Первым химиком и научным руководителем» фабрики. В 1891 году Ганс переезжает в Берлин. В 1899 году он был назначен начальником лаборатории анализа почв Королевского геологического землеуправления Пруссии. В 1905 г. была опубликована ключевая работа Ганса «Цеолиты и похожие соединения, их строение и значение для промышленности и сельского хозяйства» [5]. В период с 1905 по 1915 гг. он полностью посвятил себя подробному научному изучению цеолитов. В 1909 он защитил докторскую диссертацию и получил звание профессора в высшей технической школе Шарлоттенбурга. В 1916 году, во время Первой мировой войны, Роберта Ганса наградили золотой медалью Эллия Крессона в области инженерии за «Технологию умягчения воды Пермутитом» (англ. «Permutit water softening process»).



Роберт Ганс (Ганссен) (Ernst Alwin Robert Gans (Ganssen), 7.03.1865-24.08.1940) - первым в мире разработал технологии получения и применения ионообменников в различных отраслях промышленности. Награжден в 1916г. золотой медалью Эллия Крессона (США) в области инженерии за «Технологию умягчения воды Пермутитом». Фотография сделана после 1921г.

англ. «Permutit water softening process»), вручаемой институтом Франклина (Franklin Institute, г. Филадельфия, штат Пенсильвания, США). Медаль Эллия Крессона (англ. Elliott Cresson Medal) — приз за научные и технические достижения, которым с 1875 по 1997 гг. удостоивали известные организации и учёных, в том числе были награждены 30 лауреатов Нобелевской премии. В 1916 году, с переходом Горной академии в высшую техническую школу Шарлоттенбурга, Ганс становится во главе всех химических лабораторий Геологического землеуправления. В 1921 году произошло одно примечательное событие в его судьбе. Благодаря тому, что ферма его предков существовала в Ауслебене непрерывно почти 300 лет, он смог доказать, что его род совсем недавно стал называться Гансами (по нем. gans – гусь), и с 1921 года Роберт отвоевал себе фамилию Ганссен (Ganssen), которая была распространена в его семье в более ранние века. Фотография тех лет с автографом по новой фамилии была размещена в некрологе в 1940 г. [6] (см. фото).

Настоящим полем его научной деятельности было почвоведение; в контексте нашего исследования мы проанализировали его работы по изучению природных цеолитов, их получению и применению этих субстанций, синтези-

рованных им самим и по его технологии.

В самой цитируемой работе 1905 г. в качестве основной задачи Ганс выбрал исследование образцов природных цеолитов и, на основании данных об их составе и свойствах создание, искусственных цеолитов, «которые бы обладали большими поглощающими свойствами, чем естественные» [5]. Содержание статьи выдает в авторе скорее геохимика, который сфокусирован на изучении пород, их происхождения, состава и свойств для понимания природных процессов, и приложения этих знаний в сельском хозяйстве. Промышленное применение синтетических цеолитов видится автором в повышении эффективности сахаропроизводства. В 1907 г. Ганс опубликовал работы, посвященные применению цеолитов в очистке вод. [7,8] Он исследовал, что алюмосиликаты обменивают свои основания не только на ионы щелочных и щелочноземельных металлов, но также на железо, марганец, свинец, серебро, и, по его мнению, это возможно для всех металлов. Он показал, что алюмосиликатный фильтр можно восстанавливать после использования, промывая солями щелочных металлов, которые вытесняют поглощенные ранее металлы обратно в раствор. Ганс также предложил применять алюмосиликаты для умягчения воды для паровых котлов. Патенты, выданные Р. Гансу и фирме J. D. Riedel A.-G. в 1909 г., содержат указания к технологии удаления железа и микроорганизмов из воды. Показано, что процесс состоит в очистке воды от марганца с помощью природных или искусственных цеолитов (здесь впервые было зафиксировано их наименование - «пермутит», от латинского *permutare* - «менять»). С пермутитами, изготовленными по Гансу, впервые удалось умягчить жесткую воду простым пропусканием через фильтр с сорбентом в быту. Первые большие успехи были достигнуты в шелковой промышленности, в последующий период также в текстильной, бумажной и целлюлозно-бумажной промышленности, в пивоваренной промышленности, в парогенераторах и на консервных фабриках – там, где требовалось умягчение воды, а также ее стерилизация. Фирма *Permutit-Filter Co. GmbH* в Берлине была организована в 1909 для производства ионообменников под торговой маркой «*Permutite*». Патенты на технологию его производства и применения в водоочистке были выкуплены у J.D.Riedel A.G., Берлин. С 1912 г. первые минеральные ионообменники «пермутиты» вошли в технологические процессы различных производств, а Ганс продолжил исследования природных цеолитов и их химического состава. Часто цитируемая у почвоведов начала XX века масштабная работа Ганса за 1914 г., «Характеристика земли путем определения молекулярного состава силикатной части (цеолитных силикатов) при разложении соляной кислотой» [9] обобщает его исследования за несколько предыдущих лет, богато иллюстрирована данными его исследований; в ней также приводятся данные исследований коллег, в том числе из России (И.И.Лемберга, Д.Н.Прянишникова, П.С.Коссовича), она содержит множество ссылок и обсуждение работ ван Беммелена и Зигмонда.

Прежде чем мы продолжим рассмотрение работ по первым ионообменникам, нельзя не остановить наше внимание на работах создателя хроматографии Михаила Семеновича Цвета (14.05.1872-26.06.1919). Несмотря на то, что он разрабатывал преимущественно вопросы молекулярной адсорбционной хроматографии, некоторые из установленных им закономерностей имеют значение также и для других ее видов. Так, например, открытый Цветом закон адсорбционного замещения относится в равной мере как к молекулярной, так и к ионообменной хроматографии. Буквально о применении ионного обмена в хроматографии Цвет не писал, однако отмечал возможность существования полярной адсорбции: «Фактор, с которым нужно считаться ... это явления диффузии и адсорбции коллоидально растворенных веществ (гидрозолей), частички которых (ультрамикроны), обладая электрическими

зарядами... должны испытывать притяжение со стороны волокон ..., в случае, если последние обладают противоположным зарядом» (Цит. По М.С.Цвет, 1946 [10]). Цвет отмечал, что «при работе с водными растворами выбор адсорбента крайне ограничен, так как адсорбент должен быть практически нерастворим в среде адсорбции. При адсорбции из водных растворов должно проявляться зачастую то, что Михаэлис и Эренрейх называют электрохимической адсорбцией и что в сущности это не что иное, как химическое соединение» [11]. Обратившись к самой работе Л. Михаэлиса 1908 г. [12], отметим, что он исследовал адсорбцию смесей растворенных веществ углем и исходя из результатов этой работы Цвет предположил возможность ионообменных разделений с применением хроматографического метода. Только в 20-х годах появилась серия работ, посвященная обменным свойствам углей – американские исследования Е.Миллера и Ф.Бартела, а также работы отечественных ученых Н.А.Шилова и Л.К.Лепинь. Они экспериментально показали, что имеется три типа совместной адсорбции двух электролитов на угле: первый характеризуется отсутствием влияния электролитов при адсорбции, второй – равномерным распределением адсорбции между двумя компонентами смеси и третий – усилением одним компонентом адсорбции другого. [13] В 1929—1930 гг. Н.А. Шилов вместе со своими учениками К.В. Чмутовым и Е. Шатуновской предложили использовать в качестве ионообменника уголь, на поверхности которого окислы обладают обменными свойствами.

Применение ионообменников в хроматографии связывают с именем Георга-Мария Шваба (Georg-Maria Schwab, 3.02.1899-23.12.1984) – немецкого физико-химика. Характерно, что в литературе практически отсутствуют его биографические данные и анализ его исследований конца 30-х начала 40-х, которые сыграли важную роль в истории хроматографии. Шваб окончил Берлинский университет и получил степень доктора философии (PhD) в 1923 г. Получив степень доктора наук в 1927 г. в университете Вюрцбурга, в 1928 г. он был приглашен профессором Генрихом Виландом (Heinrich Otto Wieland, 4.06.1877-5.08.1957) – немецкий химик-органик и биохимик; лауреат Нобелевской премии по химии 1927 года) в Мюнхенский университет, где в 1933 г. получил звание экстраординарного профессора. Там Шваб начал свои исследования в химической лаборатории Баварской академии наук. Если обратить внимание на работы Виланда, то он применял метод Цвета, из чего можно сделать предположение, что именно он познакомил Шваба с хроматографией, по крайней мере следует отметить тот факт, что в серии работ по неорганической хроматографии Шваб в заключении неизменно выражал ему благодарность за поддержку. [14,16-18]

Основными направлениями исследований Шваба являлись реакционная кинетика, гетерогенный катализ и хроматография. Его исследования по хроматографическому разделению неорганических ионов начались в конце 30-х годов. Первая статья «Неорганическая хроматография» датирована 17 декабря 1936 г., написана она была Швабом вместе с К.Джокерсом. Следует отметить, что в литературе неизменно Шваба называют автором ионообменной хроматографии, хотя сам он называл свой метод «неорганическая хроматография», в противоположность хроматографии органических молекул, которой до него занимались Р.Кун, Э.Ледерер и другие. Примечательно, что именно в этой статье Шваб называет новый метод «ионной хроматографией», в дальнейшем не употребляя этот термин [14]. А первое сообщение, как пишет Л.С.Эттре, было сделано 8 июля 1937 г. на заседании Бунзеновского общества физико-химиков во Франкфурте [15]. А затем вышла серия работ совместно с коллегами под общим названием «Неорганическая хроматография» (части I-V). [16-20]

В 1938 Шваба лишили права преподавания как еврея, из-за чего в следующем году он эмигрировал в Грецию. Там он возглавил промышленную лабораторию в институте химии и сельского хозяйства Nikolaos Kanellopoulos в Пирее, рядом с Афинами, где продолжил хроматографические исследования – были опубликованы еще работы с А.Н.Гош (1939 и 1940), с А.Исидоридис (1942). [19-21] После оккупации Греции нацистами, в 1942 г. у него опять начались проблемы с властями. Но, несмотря на это, он смог продолжить свои исследования. После войны, поработав какое-то время профессором физической химии в Техническом университете Афин, в 1949 г. он возвратился в Германию, сначала как приглашенный профессор в Техническом институте Дармштадта, а в 1950 г. вернулся в Мюнхенский университет как профессор и руководитель Института Физической химии при университете. В 1949 г. выходит последняя его работа, посвященная неорганической хроматографии совместно с А.Н.Гошем. [21]

Следует отметить, что Шваб провел огромную подготовительную работу по подбору ионообменника для своих исследований [13]. Были протестированы все доступные в тот момент пермутиты и другие материалы - неорганические (сульфат бария, двуокись олова, двуокись титана, двуокись тория, оксид бериллия, стеклянная пыль, кварцевый порошок и другие), но все они «едва сорбировали и не разделяли». Безуспешно проверили также сорбционные способности органических веществ – целлюлозы и бакелита. Из выпускаемых промышленностью пермутитов ни один не показал лучшие свойства по сравнению с окисью алюминия. Правда, в работе есть оговорка, что из тестированных «лучшие сорта были сделаны из силикагеля. Однако колонки, наполненные силикагелем, показывают другие условия адсорбции из-за низкого рН, который существенно нарушает обычное разделение» (перевод цитаты сделан автором). В период с 1936 по 1940 гг. Шваб с сотрудниками первыми провели систематические исследования по разделению неорганических веществ, большая часть работ была посвящена катионам, одна работа посвящена разделению анионов. В своих экспериментах Шваб использовал хроматографические колонки, которые представляли собой стеклянные трубки диаметром 4-7 мм, заполненные окисью алюминия фирмы Merck. Элюентом служила вода, проявитель подбирали в зависимости от ионов. Для хроматографирования катионов окись алюминия готовили по Брокману, а для разделения анионов промывали азотной кислотой. Данные работы показали применимость этого метода для разделения и количественной оценки ряда смесей для специальных задач. В публикации 1949 г. Шваб и Гош показали возможности ионного обмена для разделения ряда редкоземельных металлов [21]. Несмотря на узкопрактическую направленность работ и почти полное отсутствие теоретических обоснований наблюдаемых процессов, серия работ Шваба безусловно оказала огромное влияние на дальнейшую историю хроматографии.

В те же годы появились две примечательные работы Ханса Эрленмейера (Hans Erlenmeyer, 1900-1967) с коллегами из Университета Базеля, посвященные хроматографическому разделению некоторых переходных металлов. В то время он работал на кафедре неорганической химии этого университета, которую возглавил в 1947 году. Его исследования в основном лежали на стыке неорганической и органической

химии, он также специализировался на исследовании комплексов металлов с органическими лигандами.

В первой работе, сделанной совместно с Х.Даном [22] авторы, ссылаясь на Шваба, который использовал оксид алюминия, предложили использовать 8-оксихинолин в качестве ионообменника. Колонки были в виде трубок длиной 5-8 см

с внутренним диаметром 0.3 см. В качестве сорбента применяли чистый порошковый 8-оксихинолин или смесь из 1-2 частей по массе кизельгура с одной частью 8-оксихинолина. Смесь была более удобна в работе, т.к. «экономична, устойчива к промывке и обеспечивает лучшую «читаемость» хроматограммы» (перевод цитаты сделан автором). Подобно Швабу, который в первой работе предположил образование металл-алюминатов, Эрленмейер посчитал, что сорбция обусловлена образованием оксихинолатов металлов, а порядок элюирования соответствует растворимости оксихинолатов в воде. Однако, по мнению П.Н.Нестеренко, принимая во внимание высокую степень корреляции произведений растворимости 8-оксихинолинов металлов с соответствующими константами устойчивости и образование комплексов металлов в фазе сорбента, можно предположить, что в этом случае комплексообразование играет первостепенную роль и данная работа является первым примером комплексообразовательной хроматографии. [23]

Во второй работе, вышедшей в 1941 г. Эрленмейер с В. Шоенауером, предложили применять виолуровую кислоту, которая образует сильно окрашенные соли с многими катионами [24]. Именно возможность визуализации хроматограммы была основной причиной выбора этого сорбента. Для его подготовки виолуровую кислоту смешивали с инертным носителем: «с диатомовой землей, сульфатом бария или, лучше всего, с крахмалом», или использовали в чистом виде. Для разделения смеси двух и более катионов использовали колонки диаметром 3 мм и высотой 30 мм. Для получения хорошо сформированных полос брали соли слабых кислот, например, уксусной.

Были еще единичные работы, например, Р.Кун и Т.Виланд (R.Kuhn, Th.Wiland) провели разделение экстракта печени рыб на глине. Целью исследования были анионы, которые элюировали щелочными растворами. Имеется ряд и других несистематических работ разных исследователей.

Хотя неорганические ионообменники были первыми, они практически потеряли свое значение после открытия органических смол, которое произошло в 30-х годах. В литературе имеются данные, что Б.А. Адамс (Basil Albert Adams) и Э.Л. Холмс (Eric Leighton Holmes) сделали открытие случайно, когда заметили, что смола для изготовления грампластинок обладает свойствами ионного обмена. Эта наблюдение послужило истоком их дальнейших исследований. В 1935 году Адамс и Холмс опубликовали работу «Адсорбционные свойства синтетических смол и их использование», где изложили, что обнаружили свойство обменивать ионы у синтетических органических полимеров, тем самым впервые пополнив группу известных ионитов синтетическими ионообменными смолами [25]. За 1935-1940 гг. Адамсом и Холмсом было получено в разных странах множество патентов на синтез ионообменников (английский патент 450308 (1935); 450309 (1936); 474361 (1937); французские патенты: 796796; 796797 (1936); патенты США: 2104501 (1938); 215883 (1938); 2191853 (1940)). Эти смолы были улучшены компанией I.G. Farben Industrie в Германии, за ними появились производства в США и Великобритании. Их продукция оказалась очень эффективной для хроматографических разделений, очистки и других целей. С появлением синтетических ионообменных смол начала массово применяться ионообменная хроматография, поскольку в отличие от неорганических цеолитных ионообменников, обладающих рядом недостатков для хроматографического применения, синтетические ионообменники обладают воспроизводимыми свойствами, однородной структурой, постоянным составом функциональных групп и их емкость практически не зависит от величины pH.

Таким образом мы показали, как создатели первых ионообменников проделали сложный путь, переходя от изучения природных объектов – почвы и минералов к получению синтетических минеральных и полимерных сорбентов, которым нашли широкое практическое применение, что в 30-х – 40-х годах привело к возрождению и развитию хроматографии.

Список литературы

1. Eichhorn H. // *Poggendorffs Annalen der Physik*. 1858. Vol. 105. pp. 126-133.
2. Söhne W. // *Zeitschrift 'Grundlagen der Landtechnik'*. 1990. Vol.1. No 40. pp. 23-37.
3. Lemberg J. *Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin*. 1870. No 22. pp. 335-372.
4. Lemberg J. // *J. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft*. 1876. Vol. 28. pp. 519-621.
5. Gans R. // *Jahrbuch der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt*. 1905. Vol. 26. pp. 179-211.
6. Utescher K. // *Jahrbuch der Reichsstelle für Bodenforschung für das Jahr 1940*. Berlin: Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt. 1941. Vol. 61. pp. 359-369.
7. Gans R. // *Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin*. 1907. Vol. 8. pp. 8.
8. Gans R. // *Wochenschrift für Brauerei*. 1907. Vol. 24. pp. 270.
9. Gans R. // *Jahrbuch der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt zu Berlin*. Berlin. 1915. Vol. 1. No 35. pp. 219-255.
10. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. Под ред. акад. А.А.Рихтера и проф. Т.А. Красносельской. М. Изд-во АН СССР. 1946. 273 с.
11. Цвет М.С. Хлорофиллы в растительном и животном мире. Докторская диссертация. Варшава. 1910. С. 11.
12. Michaelis L., Ehrenreich M. // *Biochemische Zeitschrift*. 1908. Vol. 10. pp. 283.
13. Шилов Н.А., Лепинь Л.К. // *Вестник Ломоносовского физико-химического общества в Москве*. 1929. С. 9-10.
14. Schwab G.-M., Jochers K. // *Naturwissenschaften*. 1937. Vol. 25. pp. 44.
15. Ettre L.S., Zlatkis A. 75 years of chromatography - a historical dialogue. Journal of Chromatography Library. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. 1979. Vol.17. 375 p
16. Schwab G.-M., Jockers K. // *Angewandte Chemie*. 1937. Vol. 50. pp. 546-553.
17. Schwab G.-M., Dattler G. // *Angewandte Chemie*. 1937. Vol. 50. pp. 691-702.
18. Schwab G.-M., Dattler G. // *Angewandte Chemie*. 1938. Vol. 51. pp. 709-711.
19. Schwab G.-M., Dattler G. // *Angewandte Chemie*. 1939. Vol. 52. pp. 666-668.
20. Schwab G.-M., Ghosh A.N. // *Angewandte Chemie*. 1940. Vol. 53. pp. 39-40.
21. Schwab G.-M., Ghosh A.N. // *Z. Anorg. Chem.* 1949. Vol. 258. pp. 323-331.
22. Erlenmeyer H., Dahn H. // *Helvetica Chimica Acta*. 1939. Vol. 22. pp. 1369-1371.
23. Нестеренко П.Н., Джонс Ф., Полл Б. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. М. Техносфера. 2013. С. 18.
24. Erlenmeyer H., Schoenauer W. // *Helvetica Chimica Acta*. 1941. Vol. 24. pp. 878-879.
25. Adams B.A., Holmes E.L. // *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1935. Vol. 2. No 54. pp. 1-6.

References

1. Eichhorn H., *Poggendorffs Annalen der Physik*, 1858, Vol. 105, pp. 126-133.
2. Söhne W., *Zeitschrift 'Grundlagen der Landtechnik'*, 1990, Vol. 1, No 40, pp. 23-37.
3. Lemberg J., *Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin*, 1870, No 22, pp. 335-372.
4. Lemberg J., *J. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft*, 1876, Vol. 28, pp. 519-621.
5. Gans R., *Jahrbuch der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt*, 1905, Vol. 26, pp. 179-211.

6. Utescher K., Jahrbuch der Reichsstelle für Bodenforschung für das Jahr 1940. Berlin: Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt. 1941. Vol. 61. pp. 359-369.
7. Gans R., *Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin*, 1907, Vol. 8, pp. 8.
8. Gans R., *Wochenschrift für Brauerei*, 1907, Vol. 24, pp. 270.
9. Gans R., *Jahrbuch der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt zu Berlin*, 1915, Vol. 1, No 35, pp. 219-255.
10. Tswet M.S. Hromatograficheskij adsorbicionnyj analiz. Izbrannyye raboty. Editors A.A. Rikhshter, T.A. Krasnoselskaya, M., AS USSR, 1946, 273 p.
11. Tswet M.S., Hlorofilly v rastitel'nom i zhivotnom mire. Doctoral dissertation, Warsaw, 1910, pp. 11.
12. Michaelis L., *Biochemische Zeitschrift*, 1908, Vol. 10, pp. 283.
13. Shilov N.A., Lepin L.K. *The bulletin of the Lomonosov physical and chemical society in Moscow*, 1929, pp. 9-10.
14. Schwab G.-M., Jockers K., *Naturwissenschaften*, 1937, Vol. 25, pp. 44.
15. Ettre L.S., Zlatkis A., *Journal of Chromatography Library*, 1979, Vol. 17, 375 p.
16. Schwab G.-M., Jockers K., *Angewandte Chemie*, 1937, Vol. 50, pp. 546-553.
17. Schwab G.-M., Dattler G., *Angewandte Chemie*, 1937, Vol. 50, pp. 691-702.
18. Schwab G.-M., Dattler G., *Angewandte Chemie*, 1938, Vol. 51, pp. 709-711.
19. Schwab G.-M., Ghosh A.N., *Angewandte Chemie*, 1939, Vol. 52, pp. 666-668.
20. Schwab G.-M., Ghosh A.N., *Angewandte Chemie*, 1940, Vol. 53, pp. 39-40.
21. Schwab G.-M., Ghosh A.N., *Z. Anorg. Chem.*, 1949, Vol. 258, pp. 323-331.
22. Erlenmeyer H., Dahn H., *Helvetica Chimica Acta*, 1939, Vol. 22, pp. 1369-1371.
23. Nesterenko P.N., Jons F., Poll B. Vysokoeffektivnaya kompleksoobrazovatel'naya hromatografija ionov metallov, M., Technosfera, 2013, pp. 18.
24. Erlenmeyer H., Schoenauer W., *Helvetica Chimica Acta*, 1941, Vol. 24, pp. 878-879.
25. Adams B.A., Holmes E.L., *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1935, Vol. 2, No 54, pp. 1-6.

Рыбакова Елена Вениаминовна – соискатель кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва. Зам. главы МПО «Абакус», Москва

Rybakova Elena V. – the applicant, department of analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow. Deputy head of MRO “Abacus”, Moscow, e-mail: rybakova_elena@list.ru