

М.С. Цвет

**Хроматографический
адсорбционный анализ**

Классики науки

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 57
ББК 28
М11

M11 **М.С. Цвет**
Хроматографический адсорбционный анализ: Классики науки / М.С. Цвет –
М.: Книга по Требованию, 2024. – 277 с.

ISBN 978-5-458-32315-4

Замечательный русский ботаник Михаил Семёнович Цвет известен своими исследованиями хлорофилла. Он является творцом нового метода анализа вещества - адсорбционного метода хроматографического анализа, открывшего широчайшие возможности для тонкого химического исследования. Метод хроматографического анализа осуществляет заветную мечту химиков - разделить смесь на компоненты до её анализа. Он даёт возможность открыть искомое вещество в смеси многих родственных химических веществ там, где обычные химические методы оказываются совершенно бессильными: в промышленности органических соединений, в биохимии и в других отраслях науки и техники. В силу исторической случайности адсорбционный метод хроматографического анализа, полностью разработанный М. С. Цветом и успешно им применённый практически, был в забвении почти 30 лет. Лишь начиная примерно с 1931 г., метод М. С. Цвета стал находить всё более и более растущее применение во многих областях науки. Сейчас этот метод признан по своему значению совершенно исключительным. На основе его возникла обширная химия каротиноидов, развёртываются работы большой практической важности по исследованию пигментов жёлчи и порфиринов; исследуются физиологически важные пигменты - flavины и т. д.

ISBN 978-5-458-32315-4

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, кляксы, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

М. С. Ц В Е Т

И З Б Р А Н Н Ы Е

Р А Б О Т Ы



О НОВОЙ КАТЕГОРИИ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ И О ПРИМЕНЕНИИ ИХ К БИОХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Предварительное сообщение

Сообщено в Биологическом отделении Варшавского Общества естествоиспытателей 8/21 марта 1903 г.)¹



ВВЕДЕНИЕ

Под названием *адсорбции* соединяются в настоящее время явления отчасти в своей сущности, может быть, разнородные, но отвечающие следующему общему определению: сгущение на поверхности тел окружающих их газов, паров, жидкостей или растворенных в последних веществ.

Поглощение животным и древесным углем не только красящих веществ, по общераспространенному мнению, но и вообще всевозможных растворенных веществ, а также газов; поглотительная способность почвы, огромная поглотительная способность для газов палладиевой и платиновой черни; сгущение водяных паров и газов на стеклянных и

¹ Труды Варшавского Общества естествоиспытателей, отд. биологии, т. 14, стр. 20 — 39, 1903.

металлических поверхностях (образование так называемых *Wasserhaut* или *Lufthaut*); поглощение водяных паров мелко-порошкообразными и коллоидальными металлическими окислами; поглощение воды гидрогелем кремнистого ангидрида; поглощение солей целлюлозой и животными перепонками; имбибиционные свойства целлюлозы, крахмала и пр.; поглощение красящих веществ растительными и животными волокнами (красильная техника), а также окраски гистологической техники — все это явления, которые если не целиком, то отчасти относятся к категории адсорбционных.

Что касается ближайшей природы адсорбции, то она еще далеко не выяснена, и наличный экспериментальный материал лишь в редких случаях позволяет выбрать между существующими различными физическими и химическими теориями, стремящимися объяснить часть или совокупность выше названных явлений, которые в будущем, без сомнения, получат каждая свою особую сферу приложения.

Адсорбционное поглощение растворенных веществ было до сих пор изучено преимущественно в водных растворах.¹ Если исключить некоторые опыты из области красильной техники, где применяются и спиртовые растворы пигментов, а также несколько наблюдений об обесцвечивающем действии угля не только на водные, но и на органические растворы, адсорбция из органических растворителей является *terra incognita*. Между тем на исследование адсорбции из органической среды можно возлагать некоторые надежды. Возьмем, например, такие индифферентные растворители, как эфир, хлороформ, сероуглерод, углеводороды серии бензола и, главным образом, нефтяные углеводороды (бензин, петролейный эфир, лигроин). Более или менее совершенная химическая инертность этих жидкостей, слабость их электродиссоциационного воздействия на растворенные в них соединения, и нерастворимость в них большинства неорганических и множе-

¹ Обзор литературы найдет место в полном моем труде.

ства органических веществ (позволяющая исследовать на одно и то же вещество адсорбционное действие многочисленных адсорбентов)¹, — все это особенности, для изучения вопроса методологически ценные.

Настоящая работа имела исходной точкой опыты, произведенные мною несколько лет тому назад², относительно вопроса о причинах нерастворимости хлорофилла из листьев в бензине или лигроине. Хлорофиллом, как известно, называют и должно исключительно называть ту группу растворимых в спирту пигментов, совокупность которых придает растительности ее специфическую окраску. В этом зеленом комплексе имеется не менее пяти различных пигментов, которые удобно разделить на две группы: *хлорофиллины* (хлорофиллин α и хлорофиллин β), обладающие красной флюoresценцией и полосами поглощения в обеих половинах спектра, и *ксантофиллины*³ (каротин, ксантофилл α и

¹ Ср. N e g n t. Zeitschr. f. physik. Chemie 13 (1894), p. 531.

² Физико-химическое строение хлорофильного зерна. Труды Казанского общ. естеств., т. XXV, 1901.

³ В цитированной моей работе я принимал существование лишь двух ксантофиллинов: *каротина* и *хризофилла*. Но в этом пункте, как и относительно двойственности хлорофиллинов, дальнейшие исследования привели меня к полному подтверждению наблюдений Сорби (On Vegetable Chromatology. Proceed. Roy. Soc. London, 23, 1873). Хризофилл (= ксантофилл Крауса и Монтерверде) оказался смесью двух пигментов, различающихся между прочим по относительному расположению своих полос поглощения, которые я предлагаю называть ксантофиллами α и β , обозначая буквой α тот, полосы поглощения которого лежат левее, ближе к красной части спектра. Кстати о работе Сорби. Автору этого замечательного труда, оставшегося непризнанным и забытым в течение почти трех десятилетий, следовало бы хоть теперь отдать справедливость. В виду появления кое-где в новейшей литературе совершенно ошибочных отзывов относительно оценки работ Мархлевского и Шёнка младшего, считаю нужным напомнить, что Сорби в семидесятых годах совершенно корректно доказал и двойственность хлорофиллинов и тройственность ксантофиллинов, и заслуги названных новейших авторов сводятся к более или менее удачному *повторению* опытов Сорби.

ксантофилл β), желтые, не флюоресцирующие пигменты, имеющие полосы поглощения только в правой части спектра.

Все эти различные пигменты, раз они извлечены из тканей посредством спирта (а тоже ацетона или эфира), могут быть распознаваемы и до некоторой степени отделены друг от друга путем дифференциального растворения в двухфазных системах, вроде: лигроин + спирт + вода, или: сероуглерод + спирт + вода (прием, введенный в изучение хлорофилла Стоксом, Сорби и Краусом), и все они оказываются вполне растворимыми в бензине и лигроине.

Между тем уже давно подмечено в литературе, что только что названные растворители извлекают из свежих или сухих листьев лишь следы „зеленого вещества“ (т. е. хлорофиллов) и получаемый раствор представляет более или менее интенсивно желтую окраску, обусловленную, согласно исследованиям Арно, каротином.

Чем же обуславливается эта „нерасторяемость“ большинства хлорофильных пигментов? Явление объяснялось различно и противоречиво. Некоторые авторы ссылались на минимую недоступность пигментов для растворителя. Другие принимали, что остающийся в ткани пигмент (предполагалось, что тут имеется только один пигмент) просто нерасторвим в лигроине, и что, если будучи извлечен из листьев спиртом, он и растворяется в вышенназванном растворителе, то отсюда следует, что он уже изменился. Так, между прочим, Монтерверде, занимавшийся зелеными кристаллами, открытыми Бородиным, нерасторвимыми в лигроине, усматривал в этих кристаллах настоящее неизмененное зеленое начало хлорофилла¹.

Экспериментальное расследование вопроса привело меня к следующему результату. Нерасторяемость большей части хлорофилловых пигментов из листьев в бензине и лигроине

¹ Monteverde. Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls. Acta Horti Petropolitani, 13, (1893), p. 123.

обуславливается не их нерастворимостью в этих жидкостях, а задерживающим действием молекулярных сил субстрата, т. е. адсорбционным поглощением. Растворительная энергия лигроина по отношению кенным пигментам превышается адсорбционной силой субстрата, но последняя преодолевается иными растворителями, вроде спирта, а потому прибавление даже небольшой доли (1/100) абсолютного спирта к лигроину вызывает немедленное извлечение всех пигментов. В доказательство правильности этого толкования, я привел следующего рода опыты. Извлеченный из листьев хлорофилл, нацело растворимый в лигроине, путем выпаривания раствора в безвоздушном пространстве в присутствии фильтровальной бумаги, внедряется в последнюю. Окрашенная таким образом хлорофиллом бумага относится к растворителям точь в точь как первоначальный зеленый лист. Лигроин извлекает из нее только каротин, а остальные пигменты освобождаются под условием прибавления следов спирта. Экспериментатор может, по своему желанию, переводить хлорофилл из „растворимого“ в „нерастворимый“ вид и наоборот, не посягая при этом на химическую неприкосновенность пигментов, как это доказывает спектроскопический контроль. Так как существование какого-нибудь химического сродства между целлюлозой фильтровальной бумаги и хлорофильными пигментами в высшей степени невероятно, то мы имеем, значит, дело с типичным явлением адсорбции.

Позднейшие опыты показали (как следовало ожидать), что бумага, погруженная в лигроиновый раствор хлорофилла, сама улавливает подлежащие ее адсорбционной деятельности пигменты и зеленеет.

Следовало ожидать тоже, что всевозможные порошкообразные вещества окажут адсорбционное действие на хлорофилловые пигменты в лигроиновых растворах, и возникала надежда, что систематическое изучение вопроса бросит некоторый свет на сущность адсорбционных явлений и позво-

лит выработать на их основании новый метод физического отделения веществ. Соображения эти побудили меня предпринять обширный ряд опытов, главнейшие наличные результаты которых вкратце излагаются ниже.

АДСОРБЦИЯ ХЛОРОФИЛЛОВЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЛИГРОИНОВЫХ РАСТВОРОВ

Приготовление растворов

Нерастворяемость хлорофилловых пигментов в лигроине и бензине является более или менее совершенной лишь в сухих листьях (высушанных при низкой температуре). Из свежих же листьев, при тщательном растирании их в присутствии растворителя, извлекаются хотя незначительные, но все-таки заметные количества хлорофиллов и ксантофилла α , гораздо более, чем принято и чем я сам находил в прежних своих исследованиях.

Дело в том, что, не считаясь со способностью порошкообразных веществ адсорбировать растворенные в лигроине тела, я растирал зеленые листья не только с примесью кварцевого песка или наждака, но с прибавлением (ввиду нейтрализации сока) значительных количеств порошкообразных окиси магния или углекислой извести, и таким образом задерживал часть перешедших уже в раствор пигментов. Последующая фильтрация через бумагу в свою очередь содействовала удалению оставшихся в растворе адсорбируемых ею пигментов, и таким образом из свежих листьев получался почти чистый раствор каротина, как и из сухих. На самом же деле, если исключить это побочное действие, оказывается, что адсорбционное задержание пигментов гораздо менее значительно в свежих, чем в сухих листьях.