

Н.А. Тананаев

**Капельный метод
качественного химического
анализа**

Часть 1. Катионы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Н11

Н11 **Н.А. Тананаев**
Капельный метод качественного химического анализа: Часть 1. Катионы / Н.
А. Тананаев – М.: Книга по Требованию, 2014. – 130 с.

ISBN 978-5-458-58325-1

ISBN 978-5-458-58325-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

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, клякс, 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.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Капельный метод качественного химического анализа я начал разрабатывать с 1920 года, под влиянием жестокой нужды в препаратах и посуде; в первую очередь, для своих личных целей. Мною была поставлена задача: разработать технику качественного анализа, исходя из минимального, хорошо видимого простым глазом, количества вещества (капля средних размеров). Через год я расширил рамки задания включением нового вопроса: для элементов, дающих цветные реакции, разработать ход анализа, позволяющий открывать каждый из них, по возможности, без предварительного отделения от других. Для остальных элементов пришлось построить ход, основанный на осаждении, фильтровании и промывании с изменением техники применительно к количеству исследуемого вещества. В результате, в конце 1922 года мною был разработан систематический ход анализа всех катионов. В начале 1923 года капельный метод был доложен мною по частям на заседаниях Научно-Исследовательской кафедры Химической Технологии и Физико-Химического Общества; а впоследствии на двух заседаниях Исследовательской кафедры С.-Х. Производств (химикам сахарных заводов). Полностью и в наиболее завершенной форме я сообщил о капельном методе на заседании Химической Секции Харьковского Съезда¹⁾ в конце декабря 1924 года. На упомянутом заседании Химической Секции был выработан целый ряд благоприятных для капельного метода резолюций.

Под влиянием настойчивых просьб как моих слушателей, так и инженеров-производственников, знакомившихся в моей лаборатории с капельным методом, я решил издать описание капельного метода, не дожидаясь разработки анализа анионов.

¹⁾ Съезд по изучению производительных сил и народного хозяйства Украины.

(Особенно сильным побуждением поспешить с изданием книги по капельному методу послужили для меня разговоры с старшими химиками сахарных заводов, которые, в количестве около 140 человек, вели в моей лаборатории практические занятия по капельному методу (с 15 марта по 31 мая 1925 г.) Результаты опыта, накопленного при руководстве упомянутыми практическими работами, нашли некоторое отражение при изложении настоящей книги. Опыт ведения практических занятий с заводскими химиками убеждает в полной возможности заменить обычный, пробирочный анализ капельным методом (при исследовании катионов).

При разработке капельного метода я старался, по возможности, избегать применения дорогих и редко встречающихся органических соединений, стараясь основать ход анализа на комбинациях более или менее известных реакций. Большинство цветных реакций (Tüpfelreactionen) для дробного хода анализа разработано мною самостоятельно.

При описании свойств отдельных элементов указаны, главным образом, реакции, имеющие применение в капельном методе.

Интересно отметить, что за границей также ведется разработка капельного метода, о чем мне пришлось узнать в сентябре 1922 года, когда впервые, после долгого перерыва, в Киеве появилась немецкая литература. Из имеющейся в моем распоряжении литературы мне известны две работы Feigl'я с сотрудниками: о применении капельных реакций к анализу третьей группы¹⁾ и открытие элементов сероводородной группы при помощи капельного метода²⁾.

За исключением двух—трех аналогичных реакций, все, указанные Feigl'ем, реакции отличны от разработанных мною. Кроме того, Feigl не дал анализа 3 и 4 групп элементов при их совместном присутствии и пока еще не приступил к разработке систематического хода.

Работы Feigl'я, а также появление журнала *Mikrochemie* указывает на повышенный интерес западно-европейских химиков к работе с весьма малыми количествами.

¹⁾ F. Feigl und R. Stern.—Zeit. anal. Chem. LX (1921) I.

²⁾ F. Feigl und F. Neuber—Zeit. anal. Chem. LXII (1923) 369.

Настоящая книга является попыткой привлечь внимание химиков и нашего союза к этому изящному методу анализа для его дальнейшей и более совершенной разработки.

Несмотря на многочисленные исправления, которые я вносил в методику капельного метода, несомненно, первая попытка должна заключать промахи и недочеты. Все замечания относительно последних будут приняты с величайшей благодарностью.

Киев. Политехнический Институт. 1923—1925.

Н. Тананаев.

ВВЕДЕНИЕ.

Как показывает самое название, капельный метод оперирует с каплями раствора. Только в редких случаях, напр., в случае анализа, при котором предполагается присутствие всех катионов, объем анализируемого раствора может достигать до одного куб. сант.

В тесном смысле слова капельный метод означает анализ прикосновением капель реагента к капле испытуемого раствора с целью получить какое-нибудь цветное пятно, указывающее на присутствие в растворе того или другого элемента. Эта мысль и выражается немецким словом—Tüpfelanalyse (анализ посредством пятна). Пятна воспроизводятся, в зависимости от условий, на фарфоре, стекле и фильтровальной бумаге. Но наибольшее разнообразие окрасок и их конфигураций достигается только на фильтровальной бумаге. Можно все, не интересующие аналитика элементы, сосредоточить в центре, а искомый элемент обнаружить в виде характерного цветного кольца, окаймляющего центральное пятно. Можно, наоборот, интересующий элемент получить в виде центрального пятна. Нигде основательное знакомство с химическими процессами и их утонченными комбинациями не играет такой роли, как при „пятнистом“ анализе. Сказанное будет понятно, если принять во внимание, что капельный анализ посредством пятен преследует необычайно важную, но в то же время чрезвычайно трудную задачу: открытие любого элемента в присутствии всех остальных, не выделяя их предварительно из раствора путем осаждения, фильтрования и промывания. Такой способ можно назвать дробным. Он разработан мною почти для половины катионов. Открытие каждого элемента дробным анализом отнимает, в среднем, 1—2 мин., след, для открытия 10 элементов требуется от 10 мин. до 20 мин.

Такие элементы, как кадмий и цинк, равно щелочные и щелочно-земельные элементы, не дают окрашенных пятен, а

потому для них пока не разработано дробного хода анализа. Их открытие основывается на тех же приемах осаждения, фильтрования и промывания, какие практикует обычный пробирочный анализ. Правда, в связи с малыми количествами анализируемого вещества соответствующая техника в капельном методе утончается и упрощается. Фильтрование и промывание производятся посредством оттянутой в капилляр стеклянной трубочки, при чем прозрачный фильтрат подымается кверху, а внизу остается осадок. Каждое фильтрование и промывание отнимает от 5 до 10 мин. Часто для увеличения в фильтрате концентрации вещества приходится производить выпаривание (иногда досуха), на что затрачивается от 3 до 5 мин.

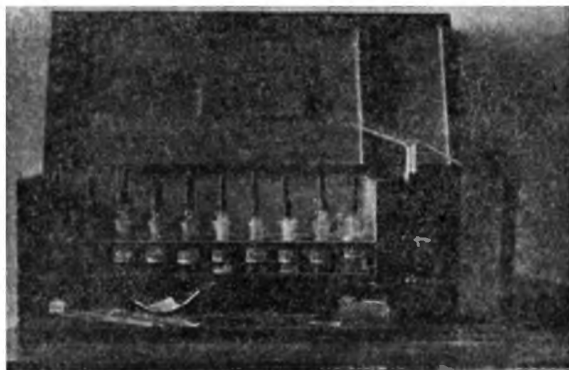


Рис. 1. Походная лаборатория.

Фильтрование и промывание представляют лишние операции, неизвестные дробному ходу капельного анализа, вследствие чего времени приходится затрачивать больше. Однако нужно заметить, что в пробирочном анализе те же операции отнимают времени значительно больше, чем в капельном методе.

В общем, особенности капельного метода можно формулировать следующим образом:

1. Реакции капельного метода характерны, отчетливы и чувствительны.

2. Времени для производства анализа затрачивается при капельном методе от 3 до 10 раз меньше, чем при проби-

рочном анализе. Экономия во времени позволяет сосредоточить больше внимания на изучении химических процессов.

3. Аппаратура капельного метода необычайно проста: капиллярная трубочка; стеклянная палочка с оттянутым кончиком; часовое стекло (или, попросту, части разбитой тонкостенной колбы), части разбитой фарфоровой чаши; клочки фильтровальной бумаги, иногда пропитанной раствором той или другой соли.



Рис. 2. Вращающаяся этажерка.

4. Необычайно малый расход веществ. Капельный метод расходует всевозможные реактивы в десятки раз меньше, чем пробирочный анализ. Это обстоятельство позволяет применять высокого качества и редко встречающиеся реактивы.

5. Необычайно малая емкость всего ассортимента капельного метода позволяет использовать его, как спутника при экскурсиях, что имеет значение для исследования природных богатств страны.

Прилагаемый рисунок представляет фотографический снимок с походной лаборатории в развернутом виде (рис. 1).

6. Капельный метод анализа проводится без применения сероводорода. Значение этого обстоятельства понятно без всякой аргументации для всякого, работающего в лаборатории качественного анализа.

Примечание. — Во избежание потери времени на передвижения с места на место, вынуждаемые ходом анализа, можно сконструировать вращающуюся вокруг вертикальной оси восьмигранную этажерку (рис. 2), снабженную всем необходимым для анализа.

Она позволяет вести анализ, не сходя с места в течение ряда часов.

Аппаратура капельного метода.

1. **Капилляры**¹⁾. Капилляры служат для того, чтобы брать каплями подлежащий испытанию раствор. В качестве капилляра служит стеклянная трубочка диаметром около двух-трех

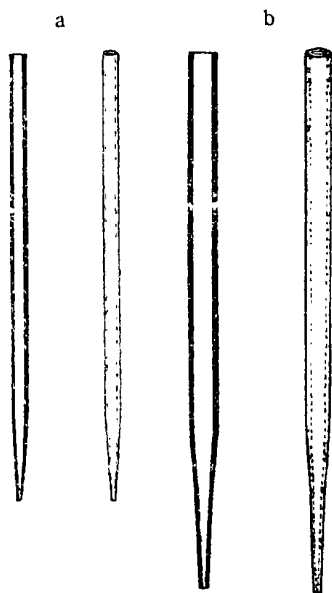


Рис. 3. Капилляры.

миллиметров (см. рис. 3 а), один конец которой оттянут в тонкий капилляр. Диаметр капиллярного отверстия делается таким, чтобы можно было брать капли емкостью от 0,001 к. с. до 0,05 к. с. При соприкосновении с жидкостью последняя, вследствие капиллярных сил, подымается кверху на определенную высоту, в зависимости от диаметра капилляра. При наложении кончика капилляра на фильтровальную бумагу жидкость, находящаяся в капилляре, стекает на бумагу, образуя влажное пятно. Величину капли, вытекающей из капилляра (след. и диаметра влажного пятна), можно сделать как угодно малой. Величина пятна на фильтровальной бумаге зависит от харак-

тера вызываемой реакции; она может колебаться от одного до четырех миллиметров, в редких случаях доходить до одного сантиметра в диаметре.

Если желают поместить каплю на часовое стекло или фарфоровую пластинку, то жидкость осторожно выдувают ртом.

¹⁾ Стекланные трубочки с оттянутыми в капилляр концами, в интересах краткости, в дальнейшем будут называться просто капиллярами.

Довольно часто приходится брать для исследования сравнительно большое количество раствора—0,1—0,5 к. с. В таком случае испытуемую жидкость всасывают в капилляр ртом, закрывают широкий конец указательным пальцем и выпускают на часовое стекло нужное число капель.

Кроме описанных капилляров в капельном анализе большое значение имеют капилляры для фильтрования. Для изготовления последних нужно брать сравнительно толстостенные стеклянные трубки, диаметром около 4—5 миллиметров. Оттянутый в капилляр кончик должен быть по возможности прочным с *совершенно ровным, без зазубрин, концом* (см. рис. 3 б). Капилляры сохраняются в цилиндрике, на дне которого находятся обрывки фильтровальной бумаги.

2. Палочки для перемешивания. Если в капле раствора производят осаждение, то для перемешивания осадка употребляют стеклянную палочку с оттянутым кончиком, которым и производится перемешивание.



Рис. 4. Палочка для помешивания.

Для этой цели лучше всего пригодна стеклянная палочка длиною в 6—10 сантиметров и диаметром около четырех миллиметров (см. рис. 4).

3. Часовые стекла. Очень многие реакции, сопровождаемые образованием осадка, производятся на часовом стекле. Для более быстрого выделения и свертывания осадка допустимо легкое нагревание. Поэтому тонкостенные часовые стекла, предпочтительнее, чем толстостенные, так как последние при нагревании трескаются. Размер часовых стекол может колебаться от двух до пяти сант. в зависимости от производимой операции.

Часовые стекла тем лучше, чем меньше их радиус, т.-е., чем больше их вогнутость. Часовые стекла приходится употреблять во всех случаях, когда получаются осадки белого цвета. Для выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка часовые стекла непригодны.

За отсутствием часовых стекол можно пользоваться осколками тонкостенных колб.

4. Фарфоровые пластинки. Во всех случаях, когда необходимо производить выпаривание и прокаливание (напр., для удаления аммиачных солей), необходимо пользоваться фарфоровыми пластинками, имеющими форму часовых стекол. За неимением таковых можно употреблять осколки фарфоровой чаши. Особенно хорошо наблюдать на фарфоровых пластинках цветные осадки.

5. Фильтровальная бумага. Почти все цветные реакции производятся на фильтровальной бумаге путем последовательного наложения капель друг на друга. Капли должны быстро впитываться, не расплываясь на слишком большом пространстве; в последнем случае чувствительность и отчетливость реакций сильно понижаются. Поэтому бумага должна быть рыхлой и относительно толстой.

При рассматривании в проходящем свете цветного пятна или кольца толстый слой значительно увеличивает резкость контуров и густоту цветных окрасок. Фильтровальная бумага Schleicher's и Schüll's является наилучшей. Очень подходящей оказалась шведская бумага. Тонкая и плотная бумага мало пригодна. Но пользуясь бумагой, необходимо предварительно испытать ее на присутствие железа: если на фильтровальную бумагу поместить каплю роданистого аммония, а затем каплю соляной кислоты, то не должно получаться красноватого пятна.

Для капельных реакций пригодна бумага любой формы, напр., клочки и обрезки фильтровальной бумаги, получающиеся при приготовлении обыкновенных фильтров. Но целесообразнее готовить фильтровальную бумагу в виде полосок шириною около $\frac{3}{4}$ —1 сантиметра. Пропитанная реактивами бумага должна быть готовой только в виде полосок. Стремление к экономии заставляет иногда делать полоски слишком узкими в ущерб отчетливости получаемых реакций. Полоски должны сохраняться в особых коробочках или, лучше, в широких баночках с пришлифованными пробками. С самого же начала нужно приготовить полоски фильтровальной бумаги, пропитанной насыщенными на холоду растворами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (или $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), K_4FeCy_6 , HgCl_2 . Сначала бумага режется на квадратные куски (около 10 сантиметра), стопкой накладывается на фарфоровую чашу и из капилляра пропитывается насыщенным раствором той или другой соли. Целесообразно стопку