

Н.А. Тананаев

**Капельный метод качественного анализа
катионов и анионов с приложением
капельной колориметрии**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Н11

Н11 **Н.А. Тананаев**
Капельный метод качественного анализа катионов и анионов с приложением капельной колориметрии / Н.А. Тананаев –
М.: Книга по Требованию, 2024. – 235 с.

ISBN 978-5-458-58324-4

ISBN 978-5-458-58324-4

© 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, 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 первоизданном 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.

оперирующий дробными реакциями, открывает все элементы легко и быстро. Но применение дробных реакций для открытия «редких элементов» делает непонятным их ограничение при открытии элементов, входящих в обычную систематику качественного анализа. Таким образом, систематический ход анализа логическим ходом вещей превратился в устарелое орудие, неспособное к быстрому и легкому открытию элементов, которые выдвигает производство и научно-исследовательская мысль.

Наконец, нужно отметить еще одно существенное дополнение в этой книге, — цветные рисунки.

Рисунки делались художником сейчас же после того, как реакции воспроизводились на бумаге. Так как некоторые окраски неустойчивы, реакции воспроизводились каждую минуту.

Хотя характер рисунка зависит от концентрации искомого катиона, а также от числа и концентрации других, находящихся в растворе катионов, тем не менее прилагаемые к книге рисунки дают более или менее правильное «среднее» представление о соответствующих цветных реакциях. Поэтому они будут полезны занимающемуся.

В этой книге, как и в предшествующих изданиях, описаны только катионы. Хотя на большинство анионов капельные реакции нами уже разработаны, но на обработку их для помещения в книгу не было времени.

Киев, июль 1931 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во втором издании введены следующие существенные изменения.

1. Использованы для открытия элементов второй группы выясненные мною реакции, происходящие между самыми элементами этой группы.

2. Значительно сокращено исследование подгруппы бария.

3. Совершенно изменен принцип открытия щелочных металлов как в смеси солей, так, в особенности, в силикатах.

4. Исправлены замеченные опечатки и серьезные недосмотры, допущенные при редактировании первого издания.

За время, прошедшее после появления первого издания, мною получено много писем от читателей моей книги.

За все советы и указания недосмотров и недостатков в способе изложения приношу авторам писем искреннюю благодарность.

На основании печатных отзывов,¹ резолюций съездов² и инженерно-технических совещаний заводов, где мне приходилось читать

¹ Наука и Техника, № 44 (1925), 19; Жур. Хим. Пром., № 10—11 (1926), 945; Изв. Текст. Пром. и Торг., № 39—40 (1926), 28; Хим-Фарм. В., № 5—6; № 11—12 (1926), 1, 23; № 3—5 (1927), 11; Моск. Правда, 22.IX.1925; Вечер. Москва, 21. IX.1925; Одес. Веч. Изв., 1. VI. 1925.

² Кроме Харьковского, также IV Менделеевского, Одесского радиологического и Всесоюзного геологического съездов.

доклады о капельном методе, отзывов инженеров-производственников, проработавших в моей лаборатории капельный метод, и из ряда полученных мною писем я убедился в сочувственном отношении к разработанному мною капельному методу со стороны широких кругов заинтересованных лиц.

Но на ряду с этим я должен отметить и отрицательное отношение, выразившееся в статье F. Feigl'я.¹

Были еще замечания отрицательного характера,² но несостоятельность их мною уже доказана в статьях, напечатанных в Zeit. anorg. Ch.³

За время, прошедшее после появления первого издания, мне неоднократно приходилось сталкиваться с вопросом о целесообразности и педагогичности введения капельного метода в учебные планы вузов.

Принимая во внимание, что одной из главных задач качественного анализа является применение его в заводской и научно-исследовательской практике, капельный метод должен быть введен в учебные планы, как дающий возможность оперировать с очень малыми количествами материала и как необычайно быстро приводящий к решению вопроса о составе данного объекта.

Вопрос о педагогичности может быть спорным при условии устранения из учебных планов обычного пробирочного анализа и замене его капельным анализом, так как начинающему легче ознакомиться со свойствами тел на больших по объему объектах, чем на малых; но мне кажется, что и этот мотив является лишь результатом привычки старых химиков к принятому методу.

Если же иметь в виду введение в учебные планы капельного метода в качестве дополнения к обычному, пробирочному, то это вполне педагогично, так как капельный метод дает возможность изучить ряд новых свойств анализируемых тел и обогатить технику рядом новых упрощенных приемов исследования.

В заключение приношу глубокую благодарность инж. И. П. Красинову за его любезное содействие по изготовлению фарфоровой посуды, необходимой для работ по капельному методу.

Киев, ноябрь 1927 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

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

¹ Хим.-Фарм. В., № 11—12 (1926), 5. Реферат этой статьи: Zeit. anal. Ch., 71 (1927), 53—54. Моя ответная статья: Хим.-Фарм. В., № 3—5 (1927), 5. Реферат моей статьи: Zeit. anal. Ch., 72 (1927), 155.

² Хим.-Фарм. В., № 5—6; № 9—10; № 11—12 (1926), 2; 5; 1.

³ Zeit. anorg. Ch., 167 (1927), 81; 167 (1927), 341 (последняя работа выполнена совместно с И. В. Таянаевым).

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 г. 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.

Особенно сильным побуждением поспешить с изданием книги по капельному методу послужили для меня разговоры со 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

¹ Съезд по изучению производительных сил и народного хозяйства Украины.

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 III и IV групп элементов при их совместном присутствии и пока еще не приступил к разработке систематического хода.

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

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.

Н. Тананаев

Киев, Политехнический институт.
1923—1925

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Как показывает само название, капельный метод оперирует с каплями раствора. Только в редких случаях, например, в случае анализа, при котором предполагается присутствие всех катионов, объем анализируемого раствора может достигать до 1 куб. см.

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 уточненными 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: открыть любой элемент 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., следовательно, для открытия 10 элементов требуется от 10 до 20 мин.

Такие элементы, как кадмий и цинк, а 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, причем прозрачный фильтрат подымается кверху, а внизу остается осадок. Каждое фильтрование и промывание отнимает от 5 до 10 мин. Часто для увеличения в фильтрате концентрации

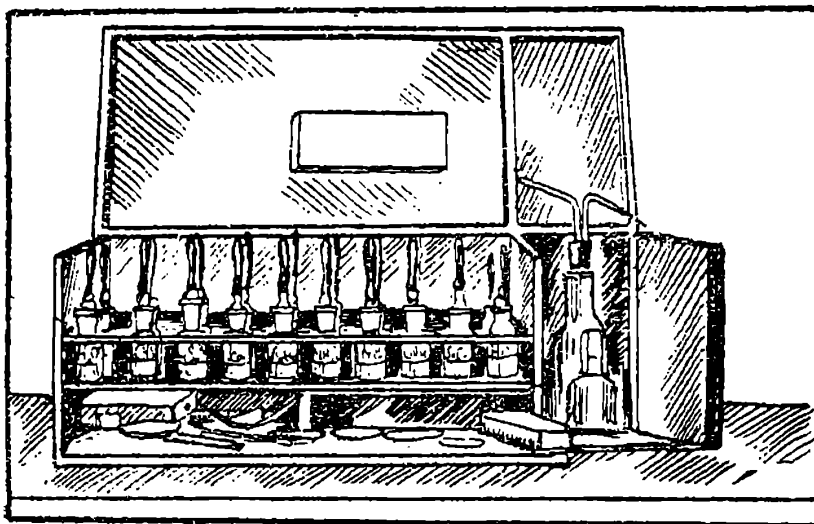


Рис. 1.

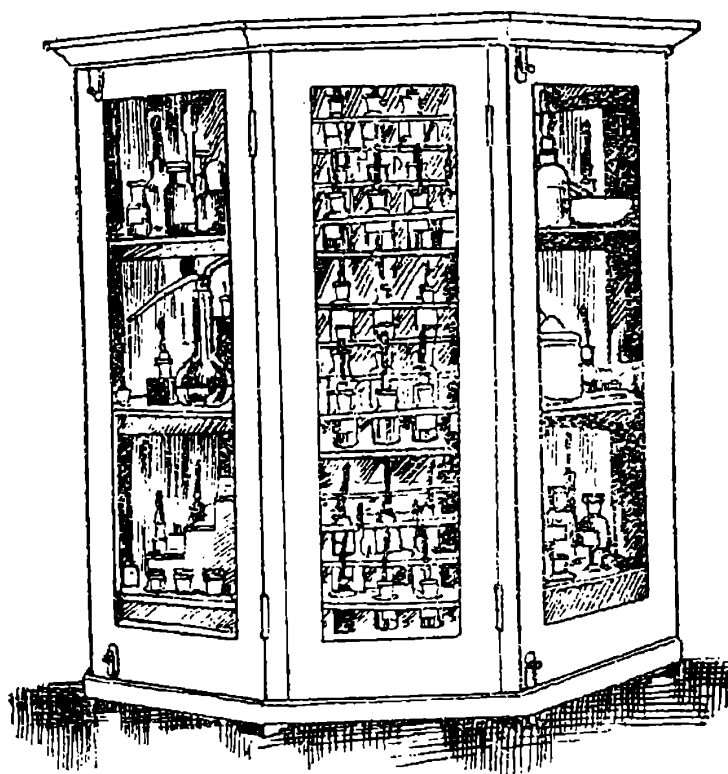


Рис. 2.

вещества приходится производить выпаривание (иногда досуха), на что затрачивается от 3 до 5 мин.

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 пробирочном 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 чашки; клочки фильтровальной бумаги, иногда пропитанной раствором той ли другой соли.

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.

П р и м е ч а н и е. 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. Капилляром служит стеклянная трубочка диаметром около 2—3 мм (рис. 3а), один конец которой оттянут в тонкий капилляр. Диаметр капиллярного отверстия делается таким, чтобы можно было брать капли емкостью от 0,001 куб. см до 0,05 куб. см. 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 (следовательно, и диаметр влажного пятна), можно сделать как угодно малой. Величина пятна на фильтровальной бумаге зависит от характера вызываемой реакции, она может колебаться от 1 до 4 мм, в редких случаях доходя до 1 см в диаметре.

Если желают поместить каплю на часовое стекло или фарфоровую пластинку, то жидкость осторожно выдувают ртом. Довольно часто приходится брать для исследования сравнительно большое количество раствора — 0,1—0,5 куб. см. В таком случае испытуемую жидкость всасывают в капилляр ртом, закрывают широкий конец указательным пальцем и выпускают на часовое стекло нужное число капель.

Довольно часто, например, в случае последовательности наложения капель или в случае промывания осадков на бумаге, целесообразно применять капилляры малой емкости, вмещающие в себя 0,03—0,05 куб. см жидкости. Для этого расплавляют часть трубки и вытягивают в длинную нить. Наиболее ровную часть ее вырезают для пользования. Желательно, чтобы один конец капилляра имел утолщение: последнее даст возможность легко брать его с плоских поверхностей.

В продаже имеются измерительные микропипетки емкостью на 0,1 куб. см и с делениями на 0,001 куб. см. Такими пипетками можно пользоваться при капельном анализе, особенно когда хотят знать объем взятого для реакции раствора.

Если такой капиллярной пипеткой с небольшим количеством раствора прикоснуться к фильтровальной бумаге, то последняя начинает всасывать в себя жидкость. Следя за делениями пипетки, можно легко судить об объеме вытекающей из пипетки жидкости. Таким

¹ Стеклянные трубочки с оттянутыми в капилляр концами в интересах краткости в дальнейшем будут называться просто капиллярами.

образом можно легко перевести из пипетки на бумагу 0,001 куб. см раствора.

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 мм. Оттянутый в капилляр кончик должен быть по возможности прочным с совершенно ровным, без зазубрин концом (рис. 3б). 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.

Для этой цели наиболее пригодна стеклянная палочка длиной в 6—10 см и диаметром около 4 мм (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 2 до 5 см, 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 (например, для удаления аммиачных солей), необходимо пользоваться фарфоровыми пластинками, имеющими форму часовых стекол. Ниже, когда будет употребляться выражение «фарфоровые пластинки», нужно под ними разуметь часовые стекла, сделанные из фарфора.¹ За неимением таковых

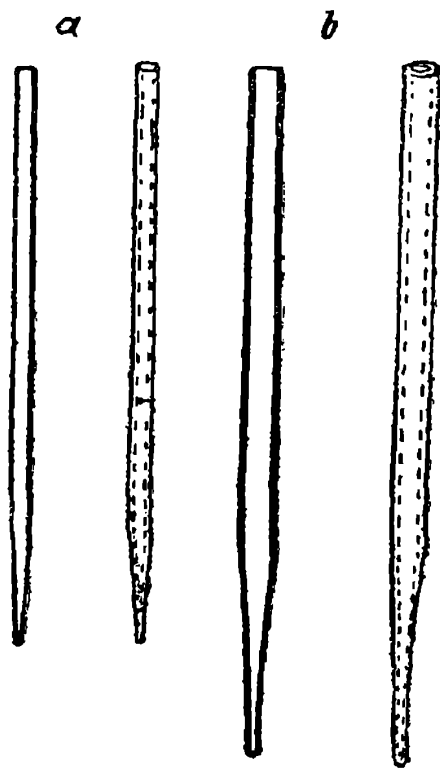


Рис. 3.

¹ Прекрасные фарфоровые часовые стекла изготавливает Государственный фарфоровый завод в Ленинграде.

Вообще, Государственный фарфоровый завод имени М. В. Ломоносова (Ленинград, проспект села Володарского, 3) изготавливает фарфоровую посуду для капельного метода. См. каталог завода 1929 г., стр. 28, № 71.

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



Рис. 4.

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'a и Schüll'я является наилучшей.

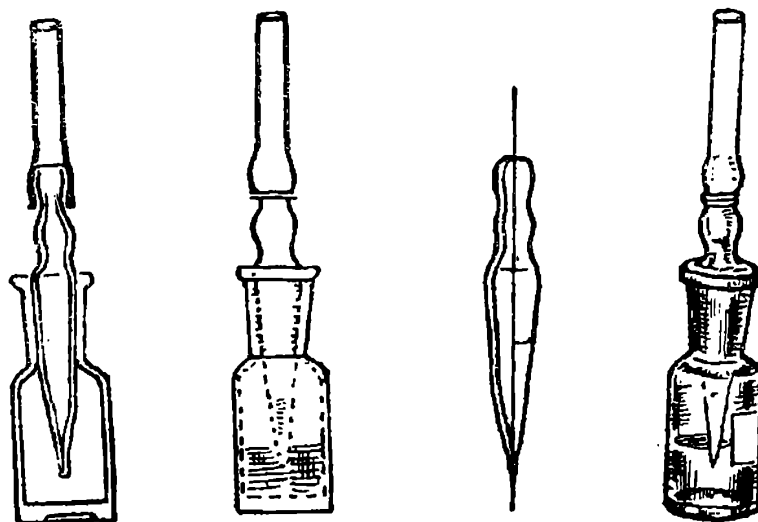


Рис. 5.

Идеальной бумагой для капельного метода можно назвать фильтровальную бумагу Schleicher'a и Schüll'я № 798, под названием «Dick». Толстая, рыхлая, быстро всасывающая в себя жидкость, бумага № 798 дает возможность весьма отчетливо получать все требуемые рисунки. Особенно удобно в смысле отчетливости и быстроты выполнять на ней операции, которые будут описаны ниже под заголовком «Осаждение, фильтрование и промывание на бумаге».

Прекрасной можно назвать бумагу той же фирмы под названием «Tüpfelreactionspapier» № 601. К сожалению, она медленно впитывает в себя раствор и требует от работающего большого терпения и выдержки.

Вполне пригодна для всех капельных операций обыкновенная фильтровальная бумага Schleicher'a и Schüll'я № 589.