

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОГО МЕТОДА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Сообщение III

С. И. Дьячковский

Государственный университет гор. Горького. Лаборатория коллоидной химии

Предлагаемый метод является приложением методов коллоидно-химического анализа к проблемам аналитической химии.

Коллоидники занимались исследованием электролиза в различных средах, чтобы выяснить, как ведет себя и сама среда, например желатина и электролиты в электрическом поле.

Так, движение ионов под действием постоянного тока (15 V) в студнях желатины изучали Гаппель, Лизеганг и Мастбаум,¹ поведение ионов на пергаментной бумаге изучал Эттиш, но применить эти методы к целям аналитической химии исследователи не пытались.

В 1930 г. я применил² этот метод электролиза на фильтровальной бумаге для кислот, но затем оказалось вполне возможным разработать этот метод и для анализа металлов.³

Этот метод принципиально отличен от метода, разрабатываемого в последнее время Шлейхером,⁴ последний также применяет для целей качественного анализа электролиз, но электролиз растворов и продукты электролиза исследует спектрографически.

Сущность нашего метода заключается в том, что если каплю смеси неизвестных веществ, находящихся в водном растворе, мы нанесем на середину смоченной дистиллированной водой фильтровальной бумаги, к краям которой приложим электроды — алюминиевые пластинки, то при включении постоянного тока ионы исследуемых веществ начнут двигаться к своим полюсам: анион → к аноду, металл → к катоду (схема прибора уже описана нами в первом сообщении.)⁵

В своем первом сообщении мы разобрали несколько случаев анализа смеси кислот; нами были исследованы анионы, AsO_4''' , PO_4''' , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$, CNS' , J , Br' , Cl' .

В случае анализа двух кислот — мышьяковой и фосфорной — мы имеем, пример наиболее наглядного преимущества этого метода. В обычном систематическом ходе анализа мышьяковая кислота, как известно, удаляется из раствора сероводородом, а затем исследуется в подгруппе желтого многосернистого аммония; фосфат ион обнаруживается при анализе элементов III группы, но прежде чем открывать этот ион, необходимо полностью удалить сероводород, иначе последний восстановит молибденовую кислоту (реактив на PO_4''') до молибденовой сини.

¹ P. Happel, R. Ed. Liesegang u. O. Mastbaum, Koll.-Zeit. 48, 252, 1929.

² С. Дьячковский и Т. И. Исаенко, Ж. О. Х. I, 81, 1931.

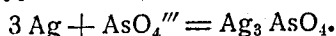
³ С. Дьячковский с сотрудниками, Ж. О. Х. III, 4, 478, 1933.

⁴ A. Schleicher, Z. Elektroch. 39, № 1, 2—6, 1933.

⁵ Loco cit.

При электролизе на фильтровальной бумаге обнаруживание этих кислот потребовало только три минуты. На смоченную дистиллированной водой фильтровальную бумажку, помещенную между электродами, нанесена капля смеси Na_3AsO_4 и Na_2HPO_4 ближе к катоду, на анодном конце положен кристаллик AgNO_3 и включен ток от сети постоянного тока в 120 V.

Первым к кристаллику подошел ион арсената, пространство вблизи кристаллика окрасилось в красно-бурый шоколадный цвет благодаря прошедшей реакции



Затем, как бы перевалив через осадок мышьяковокислого серебра, к кристаллику подошел ион PO_4''' , и позади красно-бурого осадка ближе к аноду появился отчетливо видимый желтый осадок Ag_3PO_4 .

Разбавление 1:10 000.

Но вместе с тем этот метод требует очень многого от химика. Как я уже отметил во втором своем сообщении,¹ здесь для каждого иона, „идущего“ к своему

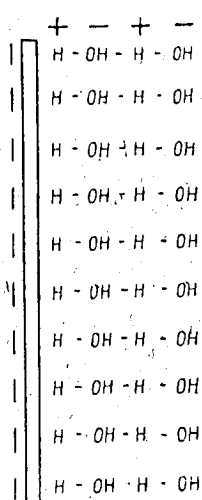


Рис. 1.

электроду, необходимо подобрать строго достоверную, цветную, характерную и достаточно чувствительную капельную реакцию.

Нами исследовано поведение ионов щелочных металлов K^+ ; Na^+ и NH_4^+ в электрическом поле.² Для последнего мы обнаружили неидентичность иона соли и гидроокиси. Последнее обстоятельство имеет большой теоретический интерес.

Лизеганг,³ исследуя электролиз в студнях желатины, ставит вопрос: после того как анион и катион начали двигаться к своим электродам, то какой партнер сопровождает их на пути? Так как эти авторы исследовали движение ионов Ca^{++} и Cl^- в желатине, то они считали, что хлорид дает с желатиной хлорид, а кальций образует желатинат; таким образом желатина явля-

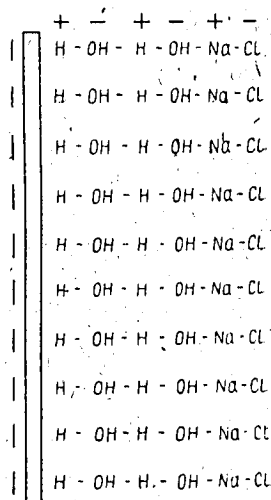


Рис. 2.

ется не только субстратом, но и амфолитом; отсюда они видели в желатине искомого партнера.

Нам думается, что искание партнеров в среде, лишенной реагирующих веществ, как например в нашем случае, лишено основания, ибо нам известно, что если соприкасаются друг с другом две жидкости с различными диэлектрическими постоянными, то жидкость с меньшей величиной ДК будет заряжена по отношению к другой жидкости отрицательно. Поэтому и фильтровальная бумага по отношению к воде заряжена отрицательно; молекулы воды еще до включения тока будут ориентированы, своими положительными полюсами диполи воды повернутся в сторону бумаги (рис. 1).

При включении тока ионы будут двигаться в два слоя: нижний слой, ионы H будут двигаться к катоду, а поверхностный слой будет состоять издвигающихся гидроксильных ионов. При внесении исследуемого вещества в пространство между электродами до включения тока в случае гетерополярной молекулы мы будем иметь в первый момент моментальную ориентацию очевидно во втором слое.

¹ С. Дьячковский с сотрудниками, Ж. О. Х. III, в. 4, 478, 1933.

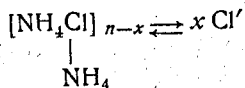
² Ibid.

³ Loco cit.

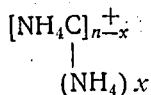
И если силы электростатического притяжения будут преодолены включением электрического поля, мы оторвем анион, и последний начнет двигаться к своему полюсу; при этом, как мы уже показали, скорость пробега иона будет пропорциональна напряжению и силе тока.

Иначе в данном случае будет двигаться катион; он будет подвергаться двойному задерживающему воздействию ионов Cl' и OH' . Таким образом следует очевидно считать, что катион пойдет к катоду в окружении ионного Дебаевского облака, но в случае простого диполя, как например NaCl , катион дойдет до катода один, ибо напряжения поля достаточно для отрыва этого облака. Но если мы возьмем такую гетерополярную молекулу, которая сложена комплексно, то здесь на силы электростатического притяжения накладываются силы химического сродства, и картина движения катиона представится несколько иной.

В случае NH_4Cl мы имеем такую молекулу, способную комплексироваться, и, как мы показали в предыдущей работе, весь хлор электрическим током наложенного поля не будет оторван, а к аноду уйдет какая-то небольшая часть ионов Cl' :



И поэтому к катоду будет двигаться комплексный ион



Почему на катоде мы обнаруживаем не NH_3 , а NH_4Cl ? Что в электрическом поле движение катиона будет замедляться анионным облаком, нам представляется возможным подтвердить и экспериментально, исследуя скорость движения ионов в электрическом поле по фильтровальной бумаге, желатине и агар-агару.

Эти эксперименты поставлены сейчас в лаборатории автора и будут предметом нашего будущего сообщения.

Поступило в Редакцию
7 сентября 1934 г.