

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

С. И. Дельковский и А. Ф. Орленко

Лаборатория неорганической химии Горьковского Государственного университета

Аналитическая химия со времен Р. Бойля использует в основном классические методы мокрого химического анализа с применением сероводорода, с разделением элементов на аналитические группы.

Систематический ход анализа до сих пор остается на уровне развития прошлого столетия.

Попытки освободить анализ от сероводорода, заменяя его другими реагентами, делались различными авторами. Отметим здесь работы Доната [1], который пытался заменить $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$, Эйстера [2], работавшего с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Вардера [3], Траппа [4]. Равич [5], работавших с этил-эо реактивом; Шурготти [6], затем Галль [7] пытались заменить H_2S сернистым фосфором; Галль в комбинации с $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2$. Типоактаты пытались применить Шифф и Таручи [8], Сальватиччи [9], Стробаль [10]. Тиосульфаты применяли Дегранс [11], Гинли [12], Орловский [13], Воль [14], Тугаринов [15], Вортман [16].

Тяжелые металлы пытались осаждать гидроксидом и гидразинном Эблер [17], Квеннагель и Эблер [18]; аммиачный метод применял Макхия [19]; щелочные методы — Алмквист [20], Брокман [21], Мюхлинке [22], Памфил [23].

Комбинированное осаждение соляной и серной кислотой элементов V гр., Ba^{++} , Pb^{++} , Sr^{++} , а затем осаждение III и IV гр. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ дает Экоб Корног [24].

Но тем не менее, все эти методы не смогли ни вытеснить сероводород из практики анализа, ни тем более изменить самый принцип анализа. Казалось бы, принципиально новыми методами являются капельный и микрохимический методы, но и эти методы являются пока по существу вспомогательными в общей системе классического анализа.

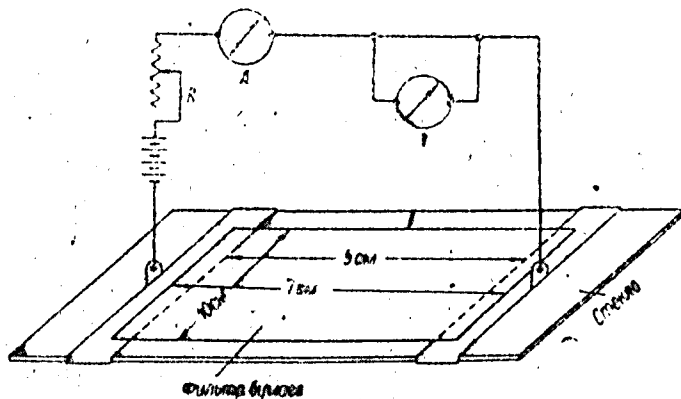


Рис. 1.

R — резистор, A — амперметр, V — вольтметр.

В ряде предыдущих работ одним из нас был описан и предложен принципиально новый метод качественного анализа [25], который был назван автором электрокапиллярным методом.

Сущность метода заключается в том, что если несколько капель смеси неизвестных веществ, находящихся в водном растворе, мы нанесем на середину смоченной дистиллированной водой (впоследствии мы смачивали раствором кислоты) 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

и каждый элемент смеси открывается на пути его движения к соответствующему электроду. Схема прибора осталась такой, какой она была описана в сообщении 1.

Предлагаемый метод принципиально отличен от "электрокапельного метода" Фритца [26], от электрографического метода Глазунова [27], Жирковского [28] и Арнольда [29].

Первый метод заключается в том, что исследуемый металл служит в качестве анода и подвергается анодному растворению, катодом является работающая катушка, обернутая листом бумаги, который смачивается соответствующим реактивом.

В электрографическом методе тщательно очищенный с двух сторон минерал включается в цепь в качестве анода, алюминиевая пластинка служит катодом, на пластинку накладываются два листа фильтровальной бумаги; лист, непосредственно соприкасающийся с минералом, пропитывается соответствующим реактивом, второй лист смачивается раствором солей KCl и K_2SO_4 для увеличения проводимости.

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

В своих первых сообщениях мы специально разобрали несколько случаев анализа смеси кислот AsO_4''' , PO_4''' , $[Fe(CN)_6]'''$, $[Fe(CN)_6]'''$, CNS' , J' , Br' , CN' , Cl' , а также группные катионы NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} и в сообщениях А. Ф. Орленко [30] Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . 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 гр., но прежде, чем открывать этот ион, необходимо полностью удалить сероводород, иначе последний восстановит молибденовую кислоту (реактив на PO_4''') до молибденовой сини. При электролизе на фильтровальной бумаге открытие этих кислот потребовало только 3 мин. На смоченную дистиллированной водой фильтровальную бумажку, помещенную между электродами, нанесена капля смеси Na_2HPO_4 и Na_2AsO_4 ближе к катоду, на анодном конце положен кристалл $AgNO_3$, и включен ток от сети постоянного тока в 120 В. Первым к кристаллику подошел ион арсената, пространство вблизи кристаллика окрасилось в красно-бурый шоколадный цвет, благодаря прошедшей реакции $3Ag^+ + AsO_4''' = Ag_3AsO_4$. Затем, как бы перевалив через осадок мышьяковокислого серебра, к кристаллу 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 этим мы неоднократно отмечали, что этот метод требует очень много от химика. Для каждого иона, "идущего" к своему электроду, необходимо подобрать строго достоверную цветную, характерную и достаточно чувствительную реакцию. В предлагаемом сообщении исследована и доказана возможность анализа 26 катионов при их совместном присутствии без разделения их на группы. Были проанализированы в смеси следующие катионы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , AsO_3''' , AsO_4''' , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Hg^{+} , Pb^{2+} , Ag^+ .

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На алюминиевые электроды, укрепленные на стеклянной пластинке, накладывается беззольный фильтр в форме прямоугольника 10×7 см. Фильтр смачивается раствором кислоты или соли (от 0.01 н. до 0.1 н.) для увеличения проводимости. При определении катиона ближе к аноду при помощи капилляра на фильтр наносится несколько капель исследуемого раствора; на противоположном конце помещаются соответствующие реактивы или в виде кристаллика, или в виде капли, в последнем случае реактивом смачиваются бумажные кружки диаметром 0.5 см, последние накладываются на фильтровальную бумагу; тогда вокруг бумажки образуются осадки в форме полукруга.

В электрическую цепь включаются реостат, амперметр и вольтметр. Включая ток в прибор, доводим последний до 150 V, а по мере надобности и до 200 V. Через несколько минут на бумаге наблюдаются реакции открываемых ионов. В анализе были использованы наиболее характерные и чувствительные реакции, но качество применяемых реактивов далеко не исчерпывается, и число их может быть значительно расширено, и в соответствующих условиях одни могут заменяться другими. Поскольку ширина фильтра, наложенного на электроды, достигает 10 см, представляется возможность нанести исследуемый раствор в 5—6 местах и определить одновременно 5—6 ионов в течение 2—3 мин.

Растворы солей готовились в 1% по отношению к катиону или аниону. Каждый раз определялась также предельная концентрация открываемого иона. Сперва анализ велся по группам, затем были приготовлены 2 варианта смеси по 23—24 катиона.

Анализ I и II групп

Катионы I и II гр. K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} отличаются большой подвижностью и сравнительно небольшой адсорбируемостью бумагой.

Анализ катионов NH_4^+ , K^+ и Na^+ был разработан С. И. Дьяковским с сотрудниками и опубликован в 1933 г. В этом сообщении авторы не прибегали к удалению аммонийных солей путем прокалывания, но, построив барьер из каломели на катодном конце, они наблюдали полную адсорбцию NH_4^+ этим барьером, тогда как Na^+ - и K^+ -ионы свободно проходили через каломеловое загрязнение.

В настоящем сообщении мы аммонийные соли удаляли при помощи формальдегида. Разложение аммонийных солей протекает здесь с образованием уротропина. Удаление аммонийных солей необходимо только для открытия K^+ .

После разрушения аммонийных солей исследуемый раствор наносился в количестве 1—2 капель на фильтровальную бумагу, смоченную 0.1 н. раствором уксусной кислоты около анода. Ион K^+ обнаруживается через 1—2 мин. электролиза или при помощи $Na_2Co(NO_2)_6$ или $NaPbCo(NO_2)_6$; с первым реактивом получаем желтый осадок, со вторым — темный.

Na^+ -ион определяется с помощью уксуснокислого пинкуранила через 2—3 мин. по включении тока. Получается бледножелтый осадок; кристаллы осадка можно хорошо наблюдать на фильтре под микроскопом в проходящем свете.

Mg^{2+} -ион открывается спиртовым раствором хиализарина (Файгль^[11]). По включении тока через 2—3 мин. вблизи катода появляется синий осадок в виде барьера, не исчезающий с течением времени. Так как реакция основана на адсорбции хиализарина гидроокисью магния, необходимо спиртовый раствор красителя сильно подщелочить. Предельная концентрация для Mg^{2+} — 1:10 000.

Ca^{2+} -ион не имеет характерных цветных реакций, поэтому после включения тока на пути следования иона мы положили кристаллы $(NH_4)_2C_2O_4$; осадок оксалата кальция хорошо виден на темном фоне и под микроскопом на фильтре в проходящем свете. Чтобы предупредить выпадение оксалатов бария и стронция к исследуемому раствору добавлялась лимонная кислота, с которой последние дают растворимые комплексные соединения.

Ba^{2+} -ион обнаруживался в виде хромата или родизоната. (Хроматом открывается в присутствии первых 3 аналитических групп, родизонат натрия — позволяет открывать Ba^{2+} в присутствии всех 5 групп.) В случае открытия родизонатом натрия через 2—3 мин. после включения тока появляется красноватый осадок, но растворимый в разбавленной соляной кислоте (отличие от родизоната стронция).

Sr^{2+} -ион открывается также родизонатом натрия, но двумя способами.

1. Предварительно фильтровальная бумага смачивается солями щелочных металлов. При включении тока Sr^{2+} -ион вместе с Ba^{2+} , подходя к кристаллам родизоната Na^+ , образуют две зоны осадков. При действии разбавленной соляной кислотой периферийная зона осадка растворяется, что говорит за присутствие Sr^{2+} при отсутствии Ba^{2+} осадок растворяется полностью.

2. Фильтр на расстоянии 3 см от анода смачивается K_2CrO_4 ; вблизи анода наносим исследуемый уксуснокислый раствор смеси. При включении тока через 2—3 мин. к кристаллам родоната подходит только Sr^{++} и дает красноватое пятно, Ba^{++} весь задержан барьером из K_2CrO_4 в виде хромата.

Резюмируя анализ этих групп, мы должны отметить, что открытие этих катионов ведется независимо от последовательности, но Na^{+} нельзя открывать в присутствии, напр. Mg^{++} , если реактив (хинализарин) был подщелочен $NaOH$. Предельные концентрации (см. табл. 1).

Анализ III группы

Для анализа взята смесь катионов Fe^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Mn^{+++} . Соли этих металлов слабых оснований отличаются большой гидролитической адсорбцией. Катионы этой группы, имея малые ионные радиусы, очень сильно гидратированы, и поэтому скорость движения их в электрическом поле будет меньше скорости движения катионов предыдущих групп.

При определении катионов III гр. исследуемый раствор наносится по каплям в 5 местах фильтра вблизи анода. На противоположной стороне у катода наносятся соответствующие реактивы. Фильтр смачивается 0.1 н. раствором уксусной кислоты.

Ион Fe^{+++} открывается посредством красной кровяной соли. Предельная концентрация 1:10000.

Ион Fe^{+++} открывается или при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$ или при помощи роданида. Предельная концентрация 1:10000.

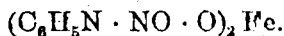
Ni^{++} открывается насыщенным спиртовым аммиачным раствором диметилглюксима. Аммиак добавляется для повышения чувствительности реакции. 1—2 капли раствора диметилглюксима вместе с небольшой примесью его кристаллов наносится на кружке фильтра у катода. В случае присутствия ионов двухвалентного железа получают 2 разграниченных зоны осадков; 1-я зона вокруг реактива представляет розовый осадок никеля, а 2-я — на периферии красное комплексное соединение железа. В случае же большого избытка двухвалентного железа затруднительно наблюдать вывавшийся осадок никеля; в таком случае полученные осадки обрабатывают уксусной кислотой. Предельная концентрация 1:10000.

Co^{++} открывается тетрароданатомеркурнатом аммония $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$. Образуется синий осадок $CoHg(CNS)_4$. В целях повышения чувствительности реакции к исследуемому раствору добавляется соль цинка, содействующая быстрому образованию осадка.

Zn^{++} открывается так же, как и кобальт, при помощи $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$, но лучше в присутствии солей меди (Cu^{++}); получается темнофиолетовый осадок. В присутствии кобальта наблюдаются 2 разграниченных осадка — Co^{++} синий и Zn^{++} фиолетовый (см. Файгль). В присутствии Fe^{+++} на бумаге наблюдается при этом кроваво-красное окрашивание от роданистого железа, что затрудняет в первое время рассматривание осадков, но при дальнейшем действии электрического тока эта окраска исчезает (видимо, итернонные силы в молекуле роданида железа разрываются). В случае больших количеств роданида железа последний может быть смыт водой.

Al^{+++} открывается с помощью ауринтрикарбоновой кислоты, известной под названием алюминона. Алюминон образует красные лаки алюминия, хрома, кальция и 3-валентного железа различных оттенков. При определении Al^{+++} , после замены алюминиевых электродов серебряными или платиновыми, 2 капли спиртового раствора алюминона помещаются на стороне катода, а около анода — исследуемый раствор; при этом могут образоваться лаки перечисленных нами металлов, но если подействовать на осадки аммиаком с примесью $(NH_4)_2CO_3$, то лаки хрома и кальция разлагаются, а лак алюминия остается устойчивым. В случае присутствия большого избытка 3-валентного железа, последнее надо или восстановить до 2-валентного или осадить купфером —

аммонийной солью нитрозофенилгидроксиламина $C_6H_5N \cdot NO \cdot ONH_4$, которая дает с железом красный нерастворимый в кислотах осадок состава



Хром открывается в виде аниона хромовой кислоты посредством азотнокислого серебра или бензидина.

Cr^{+++} окисляется предварительно в отдельной пробе перекисью натрия или бромной водой. Образовавшиеся осадки гидроокисей неамфотерных металлов отфильтровываются по Геммесу [32], и фильтрат подкисляется уксусной кислотой и исследуется на CrO_4^{2-} и Al^{+++} .

Несколько капель раствора, содержащего CrO_4^{2-} , Al^{+++} и металлы I и II гр., наносится вблизи катода; на противоположном полюсе в двух различных местах помещаются кристаллы $AgNO_3$ и несколько капель насыщенного раствора уксуснокислого бензидина. При электролизе в присутствии ионов галогенов последние обгонят хромат-ион, и первые дадут с $AgNO_3$ соответствующие осадки, затем подойдет CrO_4^{2-} и даст красно-бурый или желтый, в зависимости от концентрации, осадок хромата серебра.

Предельные концентрации 1:1000.

С бензидином CrO_4^{2-} образует синее окрашивание. Реакция—более чувствительная, чем предыдущая. Предельная концентрация 1:10 000.

В этом же растворе можно подтвердить присутствие Al^{+++} при помощи ализаринрот, который дает с алюминием красный лак.

Ион Mn^{++} открывается бензидином в щелочной среде. Около катода на фильтр наносится 2 капли раствора щелочи с уксуснокислым бензидином. При электролизе исследуемого раствора ион Mn^{++} образует со щелочью гидрат закиси, окисляющийся на воздухе в марганцеватистую кислоту H_2MnO_3 ; последняя тотчас реагирует с бензидином и дает синее окрашивание.

Анализ IV группы

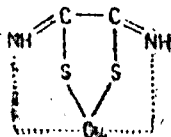
Анализ этой группы разделяется на анализ подгрупп меди и мышьяка. Катионы этой группы, за исключением Cu^{++} и Sn^{++} , обладают очень медленным движением в электрическом поле. Соли висмута и сурьмы гидролизуются с образованием основных нерастворимых солей, которые почти полностью адсорбируются поверхностью бумаги, поэтому в электрическом поле почти незаметно их движение и особенно сурьмы.

Анализ 1 подгруппы катионов Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} был описан А. Ф. Орленко в 1935 г., тогда Cu^{++} определялась пирогаллолом или железистосинеродистым калием, Bi^{+++} —двуххромовокислым калием, Hg^{++} —подкислым калием и Cd^{++} —сернистым аммонием. В настоящей работе реактивы для этих катионов заменены более чувствительными и характерными, и изменена методика определения Cd^{++} .

Анализ подгруппы меди

Открытие Cu^{++} . Пирогаллол не является характерным реактивом на медь, так как со многими металлами дает различные окрашенные соединения, что затрудняет открытие меди в присутствии катионов других групп.

Одним из характернейших реактивов на Cu^{++} является рубеноводородная кислота, которая с солями меди дает внутрикомплексное соединение черного цвета:



Исследуемый раствор помещается на фильтро ближе к аноду, а спиртовой раствор рубеоноводородной кислоты у противоположного полюса. При включении тока через одну минуту ион меди подойдет к реактиву и даст черный осадок в виде тонкой линии.

Фильтр смачивается CH_3COOH с примесью $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, последний добавляется для понижения концентрации водородных ионов.

Предельная концентрация 1:100 000.

В аналогичных условиях протекает реакция на Cu^{++} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при этом получается красно-бурый осадок железисто-синеродистой меди, но предельная концентрация 1:1000.

Открытие Hg^{++} . Ион Hg^{++} открывается SnCl_2 или KJ .

Ион Hg^{++} обладает чрезвычайно медленным движением в электрическом поле. Поэтому при определении Hg^{++} посредством SnCl_2 исследуемый раствор наносится на середину фильтра, а вблизи анода помещается несколько капель насыщенного раствора реактива. При включении тока Sn^{++} , как быстро движущийся ион, догоняет Hg^{++} со стороны анода и реагирует сначала с образованием белого осадка Hg_2Cl_2 , а затем с выделением металлической ртути. Фильтр варансе смачивается 0.1 н. раствором HCl . Предельная концентрация 1:10 000.

Вторым реактивом на Hg^{++} является KJ , который выделяет из растворов солей ртути HgJ_2 .

При электролизе анион J^- подходит со стороны катода и образует с Hg^{++} рововый или желтый осадок, в зависимости от концентрации.

Из концентрированных растворов выделяется красный или рововый осадок, из разбавленных (1:1000 или 1:5000) — желтый.

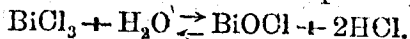
В присутствии окислителей из растворов подистого калия выделяется свободный под красно-бурого цвета, что затемняет рассматриваемые осадки двуподистой ртути, поэтому под нами обесцвечивался действием водного раствора мышьяковистой кислоты в присутствии NaHCO_3 .

Предельная концентрация 1:5000.

Открытие висмута. Характерным реактивом на ион Bi^{+++} является раствор цинхонина с KJ .

Цинхонин и подистый калий с солями висмута образуют двойные подиды оранжево-красного цвета, которым приписывается общая формула $\text{BiJ}_3 \cdot \text{V} \cdot \text{HJ}$, где V — основание цинхонина.

Соли висмута легко подвергаются гидролизу, особенно в присутствии аммонийных солей с образованием основной нерастворимой соли:



Поэтому при действии электрического тока основная соль висмута удерживается на месте, а все остальные ионы направляются к соответствующим полюсам. Это обстоятельство позволяет открыть висмут капельной реакцией.

Фильтр смачивается раствором уксусной кислоты с примесью аммонийных солей (для полноты гидролиза). Исследуемый раствор наносится на бумагу и после включения тока, через 3—4 мин. после ухода подвижных ионов, висмут обнаруживают цинхонином.

Предельная концентрация 1:10 000.

В присутствии свинца, для подтверждения, ион Bi^{+++} можно открыть с KJ , который при этом дает коричневый осадок (реакция Тананаева). В присутствии окислителей свободный J_2 обесцвечивается, как уже отмечено, раствором H_2AsO_3 с примесью NaHCO_3 .

Предельная концентрация 1:10 000.

Открытие кадмия. Ион кадмия открывается при помощи Na_2S . Фильтр смачивается 2—3% раствором H_2SO_4 . Исследуемый раствор наносится ближе к аноду и включается ток. Через $\frac{1}{2}$ мин. помещается у катода щелочный раствор Na_2S . Щелочь добавляется для нейтрализации кислоты. В результате реакции получается желтый осадок сернистого кадмия, при этом могут образоваться сернистые соединения других металлов темного цвета, но они не мешают

открытие кадмия, так как на бумаге сульфиды других металлов выделяются в виде тонкой темной линии, а вокруг ясно заметен желтый осадок CdS .

Наконец, можно заставить ион Cd^{++} отстать от всех остальных катионов при движении в электрическом поле; для этого необходимо нанести на фильтр каплю HCl , в присутствии $\text{Cl}^- - \text{Cd}^{++}$ дает очень слабо диссоциирующую соль CdCl_2 и Cd^{++} теперь будет двигаться медленнее всех остальных катионов. В этом случае кадмий можно открыть при помощи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Cl^- -ион является здесь как бы электростатическим тормозом.

Предельная концентрация 1:10000.

Анализ подгруппы мышьяка

В растворе могут присутствовать AsO_3^{+++} , AsO_4^{+++} , Sn^{++} , Sb^{+++} .

Анализ мышьяковой и фосфорной кислоты выполнен был одним из нас еще в 1931 г.

Для открытия AsO_4^{+++} и PO_4^{+++} в качестве реактива мы использовали тогда AgNO_3 .

Как известно, растворимые соли серебра выделяют из нейтральных растворов мышьяковистой кислоты арсенит серебра, а из солей мышьяковой — арсенат серебра.

При определении мышьяка фильтр пропитывается раствором или азотно-кислого магния или азотнокислого аммония, но отнюдь нельзя смачивать бумагу хлоридами и солями щелочных металлов, ибо с хлоридами соли серебра дадут нерастворимые белые осадки, а щелочные металлы при электролизе на катоде дадут щелочную реакцию, и тогда здесь серебро даст темнобурый осадок окиси, что затрудняет открытие мышьяковистой и мышьяковой кислот; кроме того, необходимо отметить, что при длительном электролизе может произойти восстановление серебра клетчаткой бумаги с образованием темного пятна, что также влияет на качество выполняемой реакции.

Для постановки опыта несколько капель исследуемого раствора наносится вблизи катода, а ближе к аноду кладутся кристаллы AgNO_3 . По включении тока, через 2—3 мин. вокруг кристаллов AgNO_3 появляются 3 зоны осадков: 1-я зона — белый хлорид серебра (Cl^- — присутствует в исследуемом растворе), 2-я зона — желтый арсенит серебра и 3-я зона шоколадного цвета — арсенат серебра.

Фосфорная кислота и избыток мышьяковой кислоты мешают открытию мышьяковистой, последняя в присутствии фосфорной окисляется в мышьяковую кислоту при помощи H_2O_2 .

Предельная концентрация для AsO_3^{+++} 1:1000; для AsO_4^{+++} 1:10000.

Открытие Sn^{++} и Sb^{+++} . В виду отсутствия характерных реакций на Sn^{++} последнее восстанавливается в кислом растворе металлическим Mg до Sn^{0} . Реактивами на Sn^{++} — нами взяты какотелин и нерастворимые соли фосфорномолибденовой кислоты.

Какотелин (нитросоединение бруцина), реагируя с солями закиси олова, дает продукт, окрашенный в фиолетовый цвет. Растворимые и нерастворимые соли фосфорномолибденовой кислоты образуют с ионами Sn^{++} молибденовую синь, причем соли трехвалентной сурьмы реагируют только с фосфорномолибденовой кислотой и с ее растворимыми солями.

Для открытия олова и сурьмы исследуемый раствор наносится вблизи анода, а у противоположного полюса помещаются кристаллы какотелина или нерастворимая соль фосфорномолибденовой кислоты.

По включении тока через 2—3 мин. наблюдается вокруг кристаллов какотелина фиолетовая окраска, а если пользоваться солями фосфорномолибденовой кислоты — молибденовая синь.

Предельная концентрация для Sn^{++} — 1:100000.

Ион Sb^{+++} открывается капельной реакцией при помощи сернистой щелочи.

Соли сурьмы, как и висмута, подвергаясь гидролизу, дают нерастворимые основные соли и при электролизе остаются на месте. Через 3—4 мин. по включении тока, когда ионы Sn^{++} и AsO_4^{3-} большей частью будут удалены, на месте внесения исследуемого раствора при действии капли сернистого натра, тотчас появляется оранжево-желтый осадок Sb_2S_3 .

Предельная концентрация 1:100. Восстановительные свойства Sb^{3+} можно использовать для открытия ее при помощи фосфорномолибденовой кислоты или растворимых солей этой же кислоты. В аналогичных условиях предшествующей (Sn^{++}) реакции и здесь образуется молибденовая синь, но в этом случае пятивалентная сурьма предварительно восстанавливается металлическим магнием до трехвалентной, после чего Sn^{++} переводится в 4-валентное при помощи HgCl_2 .

Предельная концентрация для Sb^{3+} — 1:100 000.

Анализ V группы

Анализ катионов Ag^+ , Hg^+ и Pb^{++} был описан одним из нас еще в 1933 г.

В настоящем сообщении для открытия Ag^+ применен гидрохинон. Фильтр предварительно смачивается уксусной кислотой. Несколько капель исследуемого раствора наносится около анода, на противоположной стороне находятся кристаллы K_2CrO_4 . Через 2—3 мин. по включении тока появляются 2 осадка вокруг кристаллов: первый — желтый хромат свинца и второй — кирпично-красного цвета хромат серебра. В разбавленных растворах солей серебра этот осадок приобретает желтый цвет, но, в отличие от PbCrO_4 , осадок хромата серебра растворим в аммиаке.

Реакция с гидрохиноном. При действии аммиачного раствора гидрохинона на соли серебра получается черное окрашивание вследствие окисления гидрохинона окисью серебра.

Через 1—2 мин. по включении тока капли гидрохинона наносится на середину фильтра; тотчас же появляется черное пятно — признак присутствия серебра. Гидрохинон в капельной реакции на Ag^+ применен здесь впервые. Предварительно было исследовано действие аммиачного раствора гидрохинона на другие катионы. Оказалось, что гидрохинон реагирует с солями 3-валентного железа с образованием черных игольчатых кристаллов, что не препятствует открытию Ag^+ .

Предельная концентрация 1:10 000.

Ион Hg^{++} открывается аммиаком. Исследуемый раствор помещается у анода, на середину фильтра наносится несколько капель 0.1 н. раствора HCl .

В электрическом поле ионы хлора при движении к аноду образуют с металлами V гр. хлориды в виде белой полоски. Если на полученные осадки подействовать 1 каплей аммиака, то получается серо-черное пятно металлической ртути — признак присутствия одновалентной ртути.

Предельная концентрация 1:10 000.

В качестве реактива на одновалентную ртуть может служить и SnCl_2 . Реакция протекает аналогично как и с солями Hg^{++} (восстановление до металла).

Ион Pb^{++} может также определяться подкисленным калием. Если исследуемый раствор поместить вблизи анода, а у катода кристаллы KJ , то при действии электрического тока на середине фильтра появляется осадок PbJ_2 оранжево-желтого цвета, растворимый в одних щелочах.

Предельная концентрация 1:1000.

Более чувствительная реакция на Pb^{++} с KJ получается в присутствии солей висмута. В данном случае при взаимодействии трех солей (Тананаев^[2]) получается кирпичный осадок, не исчезающий от действия раствора мышьяковистой кислоты (отличие от J_2).

Предельная концентрация 1:1000.

Анализ смесей элементов I, II, III, IV и V групп

Анализ катионов всех пяти аналитических групп, при совместном их присутствии проводился в двух вариантах.

Раствор варианта 1 содержал катионы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} — 23 катиона.

Раствор варианта 2 в азотнокислой среде содержал: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Ag^+ , Pb^{2+} и Hg^{2+} — 24 катиона.

Как показали наши экспериментальные исследования, вышеперечисленные катионы электрокапиллярным методом могут быть определены без разделения на аналитические группы.

Каждый ион определяется безразлично в каком порядке и в подавляющем большинстве независимо от присутствия тех или иных ионов. Все же, тем не менее, необходимо отметить особые условия в постановке некоторых реакций в анализе ионов вариантов 1 и 2, которые отчасти были уже освещены при рассмотрении отдельных групп.

Техника эксперимента принята та же, что и в анализе каждой аналитической группы.

Фильтровальная бумага беззольного фильтра, наложенная на электроды, пропитывается слабым раствором электролита, но препятствующего появлению химических реакций.

При определении катионов на фильтр, смоченный электролитом, наносится исследуемый раствор в различных местах около анода, а вблизи катода помещаются соответствующие реактивы.

Если открываются анионы, то, наоборот, ближе к аноду помещаются реактивы, а около катода — исследуемый раствор.

Через несколько минут по включении тока появляются на бумаге химические реакции открываемых ионов.

Анализ смесей ионов варианта 1

AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} открываются при помощи кристаллов азотнокислого серебра.

Sn^{2+} — посредством какотелина. Если в растворе присутствует 4-валентное олово, то оно восстанавливается в сильноокислой среде металлическим магнием.

Sb^{3+} — определяется фосфорномолибденовой кислотой только при соблюдении необходимых условий, а именно: ионы железа из кислого раствора осаждаются купферроном. Сурьма восстанавливается до 3-валентной, затем олово превращается в 4-валентное посредством HgCl_2 . Фильтр смачивается 0.2 н. раствором HCl . После 3—4-минут по включении тока на место внесенной капли исследуемого раствора помещают кристаллы фосфорномолибденовой кислоты; в результате реакции появляется молибденовая синь. Сернистая щелочь для открытия Sb^{3+} здесь не может быть применима, так как адсорбированные бумагой катионы III и IV групп, также реагируя с сульфидами, дают различные цветные реакции.

Hg^{2+} обнаруживается при помощи насыщенного раствора SnCl_2 . Как выше было указано, вследствие малой подвижности иона двухвалентной ртути приходится раствор SnCl_2 нанести на анодной стороне; фильтр пропитывается HCl .

Bi^{3+} открывается цинхоином с KJ или в присутствии солей свинца одним только подкисленным калием. Реакция протекает в одинаковых условиях, как и в пределах одной IV гр.

Cu^{2+} определяется рубановодородной кислотой, но в присутствии избытка ионов Ni^{2+} и Co^{2+} и в случае смачивания фильтра разбавленной CH_3COOH появляются 3 зоны осадков: I (ближе к реактиву) — содержит черный рубановый

меди, II — синне-фиолетовый осадок рубеаната никеля и III — бурый осадок кобальта.

В отличие от рубеаната меди внутрикомплексные никелевые и кобальтовые соединения рубеановой кислоты растворимы в концентрированной CH_3COOH и HNO_3 . Если фильтр смочить HNO_3 , то выпадает только рубеанат меди, даже в случае избытка Ni^{2+} и Co^{2+} , но чувствительность реакции при этом понижается.

Открытие меди при помощи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мешает здесь Fe^{3+} , и только небольшие примеси железа не имеют значения для данной реакции. Но если мы предоставим достаточно времени, чтобы Fe^{3+} передвинулся к катоду, т. е. по прошествии 2—3 мин. электролиза действуем слабо щелочным раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на середину фильтра, то появляется 2 осадка: I — берлинская лазурь, II — железистосинеродистая медь ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Можно также ионы Fe^{3+} восстановить предварительно до Fe^{2+} при помощи металлического магния.

Cd^{2+} обнаруживается посредством щелочного раствора Na_2S . Реакция протекает так же, как и в пределах IV гр. Ионы AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и Sb^{3+} не мешают открытию, так как первые два двигаются в электрическом поле к аноду, а Sb^{3+} вследствие гидролиза удерживается на месте; кроме того, Sb_2S_3 в отличие от CdS растворима в щелочах.

Испытание на растворимость производится на фильтре действием КОН на полученные осадки.

Анализ катионов III гр. производится в одинаковых условиях, как и в пределах одной только группы: Fe^{2+} — обнаруживается с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Fe^{3+} — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или NH_4CNS ; Zn^{2+} — при помощи $2\text{NH}_4\text{CNS} \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$ в присутствии солей меди.

Открытие цинка мешает Cd^{2+} , дающий осадок фиолетового цвета с $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ в присутствии солей меди. Ион цинка в этом случае может быть открыт только дитизоном, растворенным в четыреххлористом углероде.

Исследуемый раствор наносится вблизи анода, а на кружок фильтровальной бумаги, положенный вблизи катода, помещается капля дитизона, фильтр окрашивается 0.1 н. уксусной кислотой. По включении тока появляется красное окрашивание дитизона. (Окраска исчезает при продолжительном электролизе.)

Предельная концентрация 1:10 000.

Mn^{2+} открывается в щелочной среде уксуснокислым бензидином; Ni^{2+} — аммиачным раствором диметилглиоксима.

В присутствии большого избытка солей цинка и меди открытие Co^{2+} при помощи $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ затруднительно, в таком случае необходимо медь восстановить при помощи КЖ, согласно уравнения $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{J}^- = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$ (Файгль). Выделившийся под окисляется сернистокислым натрием, после чего открываем Co^{2+} — $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$, а Al^{3+} алюминоном.

Cr^{3+} переводится при помощи Na_2O_2 в хромат в щелочной среде. Полученный раствор подкисляется HNO_3 , так как в уксуснокислой среде может образоваться BaCrO_4 , что приведет к потере искомого иона. Для открытия CrO_4^{2-} используем или AgNO_3 , или бензидин.

Ba^{2+} открывается родизонатом натрия или хромовокислым калием. Некоторые металлы также могут образовывать с родизонатом натрия окрашенные соединения, что затемняет обнаруживание красного осадка — бария. В этом случае, как и в случае присутствия Sr^{2+} в анализе I и II гр., на полученный осадок действуют соляной кислотой, при этом все соединения других металлов растворяются, а родизонат бария не растворяется, принимая при этом ярко-красную окраску.

Ca^{2+} открывается при помощи щавелевокислого аммония в присутствии лимонной кислоты, предупреждающей выпадение других металлов.

Ион K^+ обнаруживается нитрокобальтатом натрия в отсутствии аммонийных солей.

(Ион аммония открываем отдельно на фарфоровой пластинке или реактивом Несслера, или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

В случае открытия Ba^{++} хроматом калия и при обнаружении Sr^{++} , Mg^{++} и Na^{+} соответствующими реактивами необходимо удалить избыток тяжелых металлов, которые дают однозначные реакции и мешают открытию Mg^{++} .

Для выделения тяжелых металлов в раствор приливается аммиак — 4-й большой избыток NH_4Cl , и смесь подогревается. Выделившийся осадок гидроокисей отфильтровывается, если имеется небольшое количество раствора (фильтруем по Геммесу).

Фильтрат подкисляется CH_3COOH , Ba^{++} открывается K_2CrO_4 , Sr^{++} — родизонатом натрия в условиях, уже описанных при анализе I и II гр., Na^{+} — уксуснокислым цинк-уранилом, Mg^{++} — щелочным раствором хинализарина.

В присутствии Ca^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cd^{++} и Zn^{++} на образовавшийся осадок, содержащий $Mg(OH)_2$, действуют аммиаком для удаления перечисленных катионов; если в растворе содержались ионы Pb^{++} , последний удаляют избытком $NaOH$.

Анализ варианта 2

В растворе присутствуют катионы I, II, III, IV и V групп, кроме Sn^{++} и Sb^{++} . Ионы серебра, одновалентной ртути и свинца определяются при помощи тех же реакций и в аналогичных условиях, указанных при рассмотрении V гр.

Ag^{+} открывается аммиачным раствором гидрохинона или хромовокислым калием.

При испытании на Hg^{+} при помощи аммиака несколько капель HCl наносится вблизи катода; на противоположной стороне находится исследуемый раствор. Вследствие медленного движения иона Hg^{+} в электрическом поле реакция протекает на середине фильтра, или даже вблизи анода. На полученный осадок каломели наносится несколько капель концентрированного раствора NH_4OH ; тотчас появляется серое пятно металлической ртути.

Если одновременно присутствуют Mn^{++} и Ag^{+} , которые взаимодействуют друг с другом в аммиачной среде с выделением металлического серебра, то определение Hg^{+} — производим через 2—3 мин. после начала электролиза, когда большая часть ионов Ag^{+} успеет обогнать одновалентную ртуть, после чего на место внесенной капли исследуемого раствора действуем сперва $NaCl$, а затем аммиаком; в присутствии Hg^{+} появляется серое пятно.

По исследованию одного из нас (А. Ф. Орленко) хлористое серебра в присутствии аммиака не реагирует с Mn^{++} .

Pb^{++} — открывается KJ в присутствии солей висмута. Если в растворе находятся одновременно Pb^{++} и Bi^{+++} , то при действии KJ появляется коричневый осадок.

В случае отсутствия Bi^{+++} следует к раствору добавить $Bi(NO_3)_3$. Как уже отмечено, Bi^{+++} повышает чувствительность реакции на Pb^{++} с KJ .

Анализ остальных ионов не отличается от анализа ионов варианта 1, лишь на Mn^{++} и Hg^{+} вносятся небольшие изменения в присутствии V гр.

Двухвалентная ртуть открывается $SnCl_2$ в отсутствии одновалентной, поэтому последняя выделяется из раствора при помощи соляной кислоты.

Ионы серебра мешают бензидиновой реакции на марганец, как однозначно реагирующие с бензидином. Чтобы открыть Mn^{++} в присутствии серебра, фильтр предварительно пропитывается 0.1 н. раствором HCl , и около анода наносится исследуемый раствор, при этом серебро осаждается в виде хлорида. Теперь щелочный раствор бензидина наносится вблизи катода. При прохождении тока хлористое серебро удерживается на месте, а ионы марганца, свободно перемещаясь в направлении катода, взаимодействуют с бензидином.

Ион Ba^{++} в присутствии V гр. определяется только родизонатом, с соблюдением указанных в варианте 1 условий.

Остальные катионы I и II групп открываются так же, как это описано в анализе варианта 1.

Добавление NH_4Cl имеет значение в варианте 2 для осаждения V гр.

ТАБЛИЦА 1

№ ш.п.	Ион	Реактивы	В каком виде применяются реактивы	Цвет осадка	Растворы электролитов для смазывания фильтров	Время (в мин.)	Пределы концентра- ции
1	Калий	Питрокобальтнат натрия	Раствор	Желтый	Уксусная кислота	2-3	1/2000
2	Натрий	Уксуснокислый цирк-уранил	"	"	" "	2-5	1/1000
3	Аммоний	Реактив Несслера (капельная реак- ция)	—	—	—	—	—
4	Магний	Хлорализарин	Раствор	Синий	Уксусная кислота	2-5	1/1000
5	Барий	1) Родизонат натрия	Кристаллы	Красный	" "	2-3	1/10000 1/1000
		2) Хромат калия	"	Желтый	" "		
6	Стронций	1) Родизонат натрия	"	Красный	Растворы хлори- стых или азотно- кислых солей щелочных ме- таллов	3-5	1/500
		2) Хромат калия	"	Желтый			
7	Кальций	Щавелево-ислый аммоний	"	Белый	Уксусная кислота	2-3	1/100 1/1000
8	Железо 2-валентное	Железосинхроми- стий калий	"	Синий	" "	1-2	1/10000
9	Железо 3-валент- ное	1) Железосинхро- мистий калий	"	"	" "	1-2	1/10000
		2) Роданистый калий	"	Красный	" "		
10	Алюминий	Алюминон	Раствор	"	" "	2-3	1/10000
11	Марганец	Уксуснокислый бензидин	"	Синий	Уксусная или соляная кислота	1-2	1/10000
12	Хром	После переведе- ния в хромат: 1) Азотнокислое серебро	Кристаллы	Желтый	Уксусная кислота	2-3	1/1000
		2) Уксуснокислый бензидин	Раствор	Синий	" "		
13	Цинк	Тетрароданат- меркуриат аммо- ния в присутствии солей меди	"	Темнофио- летовый	" "	1-3	1/1000
14	Никель	Диметилглиоксим	"	Алый	Уксусная кислота	2-3	1/100000
15	Кобальт	Тетрароданат- меркуриат аммо- ния	"	Синий	" "	3-5	1/5000
16	Медь	Рубеановодород- ная кислота	"	Черный	" "	1-2	1/100000
17	Кадмий	Сернистый натрий	"	Желтый	Серная кислота	1-2	1/20000
18	Висмут	Цинхонин и иодистый калий	"	Оранжево- красный	Уксусная кислота и хлористый аммоний	3	1/10000
19	Ртуть 2-валентн.	1) 2-хлористое олово	"	Серый	Соляная кислота	2-3	1/10000 1/1000
20	Мышьяк 3-валентный	2) Иодистый калий Азотнокислое серебро	Кристаллы	Розовый Желтый	Уксусная кислота Азотнокислый аммоний или магний	2-3	1/1000
21	Мышьяк 5-валентный	Азотнокислое серебро	"	Кирпичный	"	2-3	1/10000
22	Олово 2-валентное	Какотелин	"	Красно- фиолетовый	Соляная кислота	2-3	1/10000
23	Сурьма	Фосфоромолиб- деновая кислота	"	Синий	"	3	1/1000
24	Серебро	1) Хромат калия	"	Красно- бурый или желтый	Уксусная кислота	3	1/1000
		2) Гидрохинон	Раствор	Черный	"	—	1/10000

(Продолжение)

№ и/и.	Ион	Реактивы	В каком виде применяются реактивы	Цвет осадка	Растворы электролитов для смачивания фильтров	Время (в мин.)	Предельная концентрация
25	Ртуть 1-валентная	Аммиак	Раствор	Серый	Уксусная кислота	2	1/1000
26	Свинец	1) Иодистый калий	Кристаллы	Желтый Кирпичный	" "	3	1/500
		2) Хромат калия	"		" "	"	1/500
		3) Иодистый калий в присутствии солей висмута	"		" "	2-3	1/1000

В табл. 1 представлены все реактивы, примененные нами с указанием предельных концентраций открываемых катионов.

ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Так как весь электрокапиллярный анализ проводится исключительно на фильтровальной бумаге, естественно, что свойства и качество последней приобретают решающее значение в определении ионов.

Фильтровальная бумага по химическому составу представляет целлюлозу с незначительной примесью неорганических веществ и относится по своему строению к высокомолекулярным коллоидам. Как коллоид она, благодаря своей огромной поверхности, обладает избирательной адсорбцией неорганических веществ. Для анализа необходимо поэтому брать высококачественную фильтровальную бумагу безвольных фильтров, наиболее тонких ее сортов.

Обыкновенная фильтровальная бумага может быть употребляема после соответствующей обработки кислотами и промывки.

Размер фильтра не должен быть очень большим, достаточно расстояние между электродами 5—6 см, ширина может быть большей — до 10 см. С увеличением расстояния между электродами потребуется соответствующий размер фильтра, что приводит к потере части открываемых катионов, адсорбированных большой поверхностью фильтра. Кроме того, с увеличением расстояния между электродами необходимо повысить напряжение, что приводит к сильному нагреванию электродов (джоулево тепло), откуда — быстрое высыхание фильтра.

Для увеличения электропроводности необходимо перед началом опыта смачивать фильтр водным раствором электролита, не препятствующего открытию исследуемых ионов, напр. нельзя смачивать солями калия, если открывается ион калия.

Выбор электролита и его концентрация зависят от характера выполняемых реакций. Тем не менее следует во всех случаях отдать предпочтение кислотам и главным образом уксусной.

Водородные ионы кислоты, адсорбируясь на поверхности бумаги, производят перезарядку поверхности с отрицательного на положительный заряд, что понижает адсорбцию исследуемых катионов, увеличивает их скорость и, наконец, кислоты препятствуют гидролитическому процессу образования коллоидов; в момент же реакции — коллоидные первичные продукты коагулируются кислотами, что улучшает условия образования отчетливых осадков.

Но, с другой стороны, сильные минеральные кислоты обладают и рядом недостатков. Серная и азотная кислоты вызывают обугливание фильтра около электродов и могут растворять получаемые осадки, особенно в случае открытия малых количеств.

Сравнительно лучше удовлетворяет нашим требованиям уксусная кислота. Концентрация электролита для смачивания у нас колебалась от 0.01 н. до 0.2 н.

Чтобы получить более отчетливую реакцию и повысить ее чувствительность, реактивы наносятся на кружки фильтровальной бумаги диаметром 0.5—

0.7 см, которые и накладываются на бумагу. Если реактив представляет недиссоциированное или малодиссоциированное соединение или когда скорость движения открываемого иона превышает скорость реактивного иона, то определяемый ион подойдет к кружку и образует осадок в виде полукруга.

Наложённый кружок препятствует дальнейшему передвижению открываемых ионов и не позволяет им доходить до электрода; этим самым повышается чувствительность метода.

В некоторых случаях продукты реакции получают одинаковой окраски с реактивом, или даже сами реактивы имеют более интенсивную окраску, чем получаемые реакции, или, наконец, побочные продукты реакции могут образовывать окрашенные соединения, растворимые в воде. Чтобы получить ясно видимые нерастворимые продукты реакции, необходимо при открытии катионов после окончания опыта фильтр снять с электродов, и растворимые соединения смыть дистиллированной водой, направляя струю воды от осадка к реактиву.

Такое промывание необходимо для следующих осадков: натрия, осажденного уксуснокислым цинк-уранилом, калия, осажденного нитрокобальтиатом, магния, осажденного хинализарином; в случае присутствия металлов, растворимых в аммиаке, последние промываются аммиаком для растворения гидроксидов. Таковыми являются: осадок стронция, осажденного хроматом калия, осадок алюминия, осажденного алюминоном или ализарином, и осадок кобальта и цинка — при осаждении $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$.

Осадок диметилглиоксима никеля промывается слабым раствором уксусной кислоты для растворения комплексного соединения железа. Водой промываются осадки свинца и серебра, осажденные хроматом калия, олова, осажденного какотелином, и, наконец, меди, осажденные $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии железа.

Предельные концентрации, указание на них, здесь следует считать практически условными, ибо чувствительность реакции будет тем больше, чем дольше протекал электролиз. Исследуя количественно явления адсорбции на фильтровальной бумаге, мы наблюдаем, что при дальнейшем электролизе выступает полная десорбция электролитов.

При определении одного катиона можно чувствительность реакции повысить до крайних пределов видимости в микроскоп, ибо образование осадка при электролизе можем наблюдать и под микроскопом.

Результаты представлены в обзорной табл. 1.

В процессе работы выяснилась возможность управлять скоростями движения ионов. Так, напр., ион Cd^{++} можно затормозить и заставить его отстать от всех остальных катионов, для этого необходимо смочить фильтр хлоридом, тогда Cd^{++} даст с Cl^- слабо диссоциированное соединение и ион Cd^{++} отстает от всех остальных ионов.

Тормозящим действием обладают те электролиты (анионы), которые с данным катионом дают слабо диссоциирующие соли. Теория метода базируется на правиле Коэна, согласно которому известно, что если соприкасаются две среды с различными ДК, то среда с меньшей величиной ДК будет по отношению к другой заряжена отрицательно. Поэтому фильтровальная бумага по отношению к воде будет нести отрицательный заряд. Молекулы воды еще до включения тока будут ориентированы и своими положительными полюсами диполи воды повернутся в сторону бумаги. При включении тока ионы будут двигаться в два слоя: в нижнем слое ионы H^+ будут двигаться к катоду, а в поверхностном слое ионы OH^- — к аноду. При внесении исследуемого вещества в пространство между электродами, в случае гетерополярной молекулы, мы будем иметь в первый момент моментальную ориентацию во втором слое.

Если силы электростатического протяжения 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 ведет себя катион. Он подвергается двойному задерживающему действию ионов, напр. OH^- и Cl^- ; поэтому катион, при прочих равных условиях, всегда, благодаря боль-

поэтому дебаевскому ионному облаку, будет двигаться в электрическом поле медленнее аннона, что и подтвердил вполне наш эксперимент.

Выводы

Предлагаемый метод позволяет анализировать в растворах любые сложно-комбинированные смеси с минимальной затратой как исследуемого раствора, так и реактивов.

Для анализа требуется минимальное время от 15 до 30 мин.* Анализ производится без разделения на группы, без применения сероводорода. Метод является спитетическим, ибо здесь для решения вопроса привлечены капельный, микрохимический и дробный анализы в момент электролиза.

В заключение считаем необходимым отметить возможность осуществления количественного электрокапиллярного анализа, что сейчас и осуществляется исследованием в нашей лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Donath. Ch. Ztg., 15, 1020 (1891); *ibid.*, 32, 629, 645 (1903). — [2] Eyster. Am. Chem. J., 7, 21 (1885). — [3] Warder. Am. Chem. J., 7, 111 (1885). — [4] Trapp. Z. anal. Ch., 51, 475 (1912). — [5] Равич. ЖРХФО, 30, 761 (1893). — [6] Purgotti. Z. anal. Ch., 50, 230 (1911). — [7] Hall. Trans. Maryland Acad. Sci., 4, 8 (1921). — [8] Schiff u. Tarugi. Ber., 27, 8187 (1894). — [9] Salvatici. Bull. assoc. suc. dist., 27, 861 (1910). — [10] Strobal. Archiv. Hemat. Pharm., 2, 77 (1928). — [11] Degraence. J. pharm. Belg., 13, 771 (1931). — [12] Hinly. Ann. chem. pharm., 43, 150 (1842). — [13] Orlovski. Z. anal. Ch., 22, 357 (1882). — [14] Vohl. Ann. chem. pharm., 96, 237 (1885). — [15] Tougarinoff. J. pharm. Belg., 15, 174, 189, 205, 223 (1933). — [16] Vortmann. Monatsch., 7, 418 (1886); Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas. Leipzig, 1919. — [17] Ebler. Z. anorg. Ch., 48, 61 (1905); Z. anal. Ch., 50, 603 (1911). — [18] Knoevenagel u. Ebler. Ber., 35, 3055 (1902). — [19] Macchia. Z. anal. Ch., 72, 180 (1927). — [20] Almkvist. Z. anorg. allg. Ch., 103, 221 (1918). — [21] Brockman. Qualitative analysis. Boston, Massachusetts, 1930. — [22] Mullinix. J. Chem. Educ., 1, 67 (1924). — [23] Pamfil. Mon. Sci. (iv.), 24, 641 (1910). — [24] Jacob Cornog. J. Chem. Educ., 15, 420 (1938). — [25] С. И. Дьячковский и Т. И. Исаенко. ЖОХ, 1, 81—84 (1931); 3, 478 (1933); 5, 728 (1935). — [26] H. Fritz. Z. anal. Ch., 78, 418 (1929). — [27] A. Glasunov. Zbl., 1930, II, 1104. — [28] R. Jirkovsky. Zbl., 1931, II, 1727. — [29] E. Arnold. Zbl., 1933, I, 2 46. — [30] А. Ф. Орленко. ЖОХ, 5, 1 91 (1935). — [31] Ф. Файгль. Капельный анализ, ОНТИ, 1937. — [32] Цит. по: И. М. Коренман. Краткое пособие по качественному микрохимическому анализу. ОНТИ, 1935, стр. 10. — [33] И. А. Тананаев. Капельный метод качественного анализа. ОНТИ, Харьков, 1934, стр. 81.

Поступило в Редакцию
19 августа 1939 г.

* Продолжительность анализа может быть точно рассчитана; если одновременно открываются 5 катионов, на что затрачиваем 3 мин., то открытие 25 катионов потребует $25/5 \cdot 3 = 15$ минут + время на смену фильтров.

Редактор А. Е. Фасорский

Техн. редактор Р. С. Волков

Сдано в набор 19 декабря 1939 г. Подписано в печать 7/III 1940 г. Формат бум. 70 × 108.
Уч.-авт. л. 9,06. Печ. л. 11/8. Тип. зн. в печ. л. 67741. Тираж 3850. Ленгортлит № 139, АНИ № 1221.
Заказ № 1.

Типо-литография Издательства Академии Наук СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, 12.