

54  
T 18

*[Handwritten signature]*

Тананаев Н.

Капельный метод...

*[Handwritten signature]*

79116

Гоманаш

Д В О

РОССИЙСКИЙ  
ЭКЗАМПЛЯР

Копия с оригинала

*[Handwritten signature]*

### ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Во втором издании введены следующие существенные изменения.

1. — Использваны для открытия элементов второй группы выясненные мною реакции, происходящие между самими 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 корректировании 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 <sup>1)</sup>, резолюций съездов <sup>2)</sup> и Инженерно-Технических Совещаний заводов, где мне приходилось читать доклады о капельном методе; отзывов инженеров-производственников, проработавших в моей лабо-

153280

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Кроме Харьковского, также IV Менделеевского, Одесского Радиологического и Всесоюзного Геологического Съездов.

17-97

174

Библиотека

~~ПОДАЧЕНО~~

ратории 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. Feig'я<sup>1)</sup>.

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

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

Принимая во внимание, что одною 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 заменен 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.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Хим.-Фарм. В. № 5 - 6; № 9 - 10; № 11 - 12 (1926), 2; 5; 1.

<sup>3)</sup> Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 81; 167 (1927), 311. (Последняя работа выполнена совм. с Ив. Таланцевым).

В заключение приношу глубокую благодарюеть инж. И. П. Красникову 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 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 завершённой форме я сообщил о капельном методе на заседании Химической Секции Харьковского Съезда<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Съезд по изучению Производительных Сил и Народного Хозяйства Украины.

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 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<sup>1)</sup> с сотрудниками: о применении капельных реакций к анализу третьей группы<sup>1)</sup> и открытие элементов сероводородной группы при помощи капельного метода<sup>2)</sup>.

За исключением двух-трех аналогичных реакций все указанные Feigl<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> F. Feigl und R. Stern. — Zeit. anal. Chem. LX (1921) 1.

<sup>2)</sup> F. Feigl und F. Neuber. — Zeit. anal. Chem. LXII (1923) 369.

Работы Feigl'я, а также появление журнала *Mikrochemie* указывает 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.

Киев. Политехнический Институт. 1923 1925.

**Н. Тананаев.**

1581  
IX-2  
95

## ВВЕДЕНИЕ.

Как показывает само 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. 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 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 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, при чем прозрачный фильтрат подымается кверху, а внизу остается осадок. Каждое фильтрование и промывание отнимает от

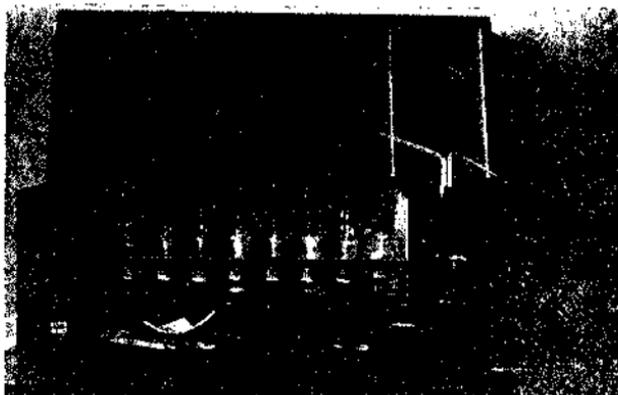


Рис. 1. Походная лаборатория.

5 до 10 мин. Часто для увеличения в фильтрате концентрации 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



Рис. 2. Вращающаяся этажерка.

кончиком; часовое стекло (или, попросту, части разбитой тонкостенной колбы), части разбитой фарфоровой чашки; клочки фильтровальной бумаги, иногда пропитанной раствором той или другой соли.

4. Необычайно малый расход веществ. Капельный метод расходует всевозможные реактивы в десятки раз меньше,

чем пробирочный анализ. Это обстоятельство прозвоялет 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<sup>1)</sup>. Капилляры служат для того, чтобы брать каплями подлежащий испытанию раствор. В качестве капилляра служит стеклянная трубочка, диаметром около двух-трех 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 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 (след. и диаметр влажного пятна), можно сделать как угодно малой. Величина пятна на фильтровальной бумаге зависит от характера вызываемой реакции; она может колебаться от одного до четырех миллиметров, в редких случаях доходя до одного сантиметра в диаметре.

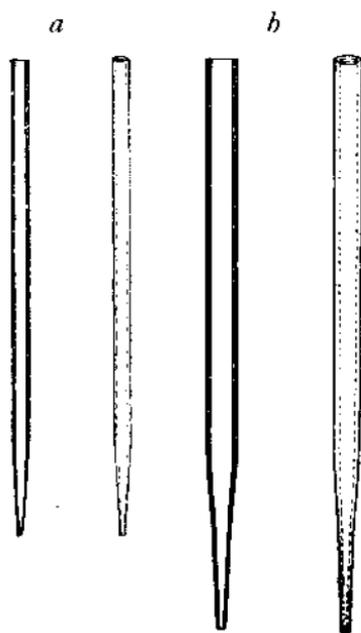


Рис. 3. Капилляры.

<sup>1)</sup> Стеклянные трубочки с оттянутыми в капилляр концами, в интересах краткости, в дальнейшем будут называться просто капиллярами.

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 испытываемую жидкость всасывают в капилляр ртом, закрывают широкий конец указательным пальцем и выпускают на часовое стекло нужное число капель.

Довольно часто, напр., в случае последовательного 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.

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 упо-



Рис. 4. Палочка для перемешивания.

требляют стеклянную палочку с оттянутым кончиком, которым и производится перемешивание.

Для этой цели лучше всего пригодна стеклянная палочка, длиной 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 сантиметров, 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. Ниже, когда будут употребляться выражения „фарфоровые пластинки“, нужно под ними разуметь часовые стекла, сделанные из фарфора<sup>1)</sup>. 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'a и Schüll'a является наилучшей.

Идеальной бумагой для капельного метода можно назвать фильтровальную бумагу Schleicher'a и Schüll'a № 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 ниже будут описаны под заголовком „Осаждение, фильтрование и промывание на бумаге“.

<sup>1)</sup> Прекрасные фарфоровые часовые стекла изготовляет Государственный фарфоровый завод в Ленинграде.

Прекрасной можно назвать бумагу той же фирмы, под названием „Titrereactionspapier“, № 601. К сожалению, она медленно впитывает в себя раствор и требует от работающего много терпения и выдержки.

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

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 красно-бурого 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 см. 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 коробках или лучше в широких баночках с пришлифованными пробками.

**6. Капиллярные флаконы** <sup>1)</sup>. Для хранения реактивов нужно брать небольшие реактивные склянки, емкостью от 5 до 10 куб. см, с притертыми пустотелыми пробками, снабженными капиллярами (см. рис. 5). Готовые фабричные флаконы имеют слишком грубые капилляры, а потому их необходимо оттянуть <sup>2)</sup> и отрезать так, чтобы конец капилляра почти касался дна. Когда требуется реактив, пробка снимается, концом капилляра касаются шейки флакона, чтобы удалить избыток раствора, затем помещают каплю на бумагу или на стекло.

Очень удобно работать с флаконами, снабженными резиновыми колпачками. Если нет возможности иметь капиллярные флаконы, можно их сделать самому. Для этого пузырьки соответствующей емкости (5 — 10 куб. см) закрываются про-

<sup>1)</sup> Капиллярные флаконы можно выписывать от стеклодува И. П. Карпова, г. Клин, Московской губ.

<sup>2)</sup> Сначала, конечно, нужно припаять к концу капилляра стеклянную палочку, затем, нагревая капиллярную трубку около утолщения, уже растягивают расплавленную часть.

стыми пробками, сквозь которые, предварительно их про-  
сверливши, пропускают капиллярную трубку таким образом,  
чтобы конец ее доходил почти до самого дна. Быстрая  
загрязняемость простых пробок значительно понижает их  
ценность, но они обходятся значительно дешевле фабричных.

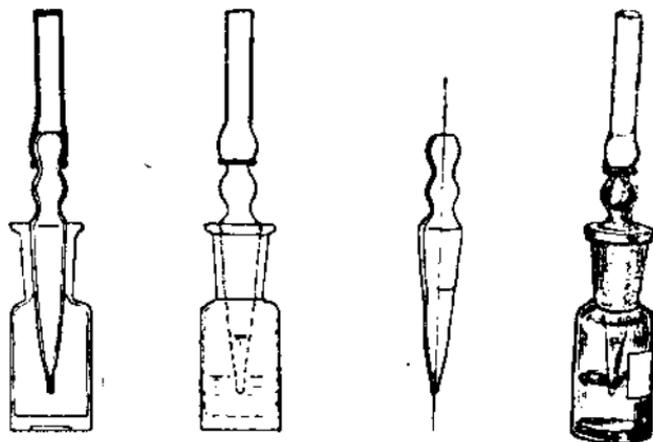


Рис. 5. Капиллярные флаконы (1/2 nat. вел.).

7. **Промывалка.** В качестве промывалки может служить  
обычная колбочка, емкостью в 100 куб. см. Оттянутый кончик,  
через который вытекает вода, должен быть такого диаметра,  
чтобы мог свободно входить в широкий конец капилляра,  
что имеет большое значение для промывания капилляров.

8. Для разложения нерастворимых солей и  
силикатов можно применять платиновый тиг-  
лек или чашечку, емкостью около 1/2 куб. см, ко-  
торые легко сделать из платиновой жести (рис. 6).



Рис. 6. Плати-  
новая чашечка.

9. Для выпаривания растворов досуха, для производства  
реакций на мышьяк и т. д. требуются фарфоровые тигельки  
и чашечки малой емкости: 1/2 — 1 куб. см и больше, изгото-  
вляемые Ленинградским фарфоровым заводом.

## ТЕХНИКА КАПЕЛЬНОГО МЕТОДА.

### 1. Операции на фильтровальной бумаге.

Производство реакций на фильтровальной бумаге с целью  
образования цветных пятен (или колец) для открытия того или  
другого элемента представляет наиболее трудную и ответствен-

Капеллярный метод

Республиканская библиотека

Капеллярный метод

Сунова-Технічна бібліотека

2

ОГЛАШЕНО

ную операцию. При наложении капли раствора на фильтровальную бумагу нужно соблюдать следующие условия. В капиллярной трубке должно находиться столько раствора, чтобы капля не свисала с кончика капилляра. Капля раствора не должна *падать* на бумагу, а нужно сначала прикоснуться концом капилляра к бумаге, чтобы пятно образовалось после прикосновения вследствие свободного истечения раствора из капилляра. При этом нужно обращать внимание на то, чтобы величина пятен не была слишком большой. В противном случае расходуется слишком много реактива; бумага отказывается впитывать в себя жидкость, которая вследствие этого, стекает струйкой в сторону, не прореагировав с раствором, впитанной бумагой, реакция теряет свою отчетливость, и операция пропадает. Конечный размер пятна обусловливается размером пятна первоначального. Для того, чтобы пятно было не слишком большим, нужно заботиться о том, чтобы капилляр не слишком долго соприкасался с бумагой; получив пятно в 2—3 миллиметра диаметром, быстро отнимают капилляр от бумаги. Излишне также наполнять капилляр раствором в количестве большем, чем то, в каком сам раствор подымается кверху. Далее нужно заботиться о том, чтобы первое пятно было по возможности круглым: тогда прибавляемый реактив равномерно будет покрывать пятно, отчего получается выигрыш в отчетливости получаемого результата. Нужно иметь в виду, что при прибавлении реактивов капилляр нужно ставить *в центр* уже образовавшегося пятна, поддерживая указательным пальцем фильтровальную бумагу снизу около пятна. Капилляр очень легко нажимают до тех пор, пока реактив не смочит всего пятна, затем быстро отнимают от бумаги.

При соприкосновении с раствором, находящимся во влажном пятне, содержащий реактив капилляр слегка захватывает часть раствора. При погружении капилляра обратно в капиллярный флакон, находящийся в последнем раствор постепенно загрязняется и делается негодным к употреблению. Так, напр., раствор KCNS постепенно краснеет вследствие того, что находящийся в нем капилляр постоянно загрязняется следами железа, которое открывается во влажном пятне.

Во избежание этого можно поступать следующим образом. После прикосновения ко влажному пятну осторожно нажимают кончиком капилляра на чистый участок бумаги (напр., на край обрезка); вытекающая из капилляра жидкость (доля капли) смывает кончик капилляра, после чего последний можно уже безопасно опять погружать во флакон. Конечно, при этом теряется часть реактива, но потеря слишком ничтожна, чтобы ее принимать во внимание.

В тех случаях, когда приходится открывать следы какого-нибудь элемента, можно пользоваться особым приемом, который заключается в последовательном наложении капель (испытуемого раствора и реактива) друг на друга. Допустим, что мы хотим открыть Ni-ион в испытуемом растворе. Помещаем маленькую каплю последнего на фильтровальную бумагу, затем каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Отсутствие розового окрашивания еще не служит признаком совершенного отсутствия никкеля. На диметилглиоксим помещаем еще каплю испытуемого раствора, смачивая последний раствором диметилглиоксима. После двух-трехкратного наложения друг на друга капля испытуемого раствора и раствора диметилглиоксима может появиться розовое пятно, указывающее на присутствие никкеля.

Принцип последовательного наложения капель даст особенно хорошие результаты при следующем способе его выполнения. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора реактива, напр., спиртового раствора диметилглиоксима и ожидают, пока он не впитается в бумагу. Затем берут капилляром малой емкости около 0,03 куб. см испытуемого раствора, напр., раствора, содержащего Ni-ионы, и на мгновение прикасаются к центру влажного пятна, содержащего диметилглиоксим. При этом наблюдают, чтобы из капилляра вытекла не вся капля, а только небольшая часть ее. К тому же месту и таким же способом прикасаются раствором диметилглиоксима, затем испытуемым раствором и опять раствором диметилглиоксима и т. д. до тех пор, пока из капилляра не перейдет на бумагу вся капля испытуемого раствора. Число таких прикосновений капилляром, содержащим каплю, емкостью около 0,03 куб. см, легко можно довести до 5 и больше.

В результате микроскопические осадки, содержащие соединение никкеля с диметилглиоксимом, наслаиваются друг на друга, давая несравненно более сильную окраску, чем та, которая получилась бы, если бы мы всю каплю в 0,03 куб. см перенесли на бумагу за один раз.

Нужно указать еще на одно преимущество описываемого способа наложения пятен: бумага не слишком увлажняется и способна к дальнейшему впитыванию жидкости.

Принцип последовательного наложения капель с применением каниллыра малой емкости, очевидно, особенно применим в тех случаях, когда в распоряжении находится весьма небольшое количество испытуемого раствора или когда концентрация открываемого катиона в растворе очень мала.

Цветные окраски, вызываемые на фильтровальной бумаге, могут быть или в форме пятен, или в форме колец. Медь, напр., открывается, вообще говоря, в виде синего пятна, для чего на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, затем каплю раствора бензидина и, наконец, каплю раствора цианистого калия. В случае присутствия меди появляется синее пятно. Как этот, так и другие аналогичные случаи предполагают, что все остальные присутствующие в растворе элементы относятся совершенно индифферентно к прибавляемым реактивам в смысле образования окраски того же самого цвета.

В большинстве случаев в растворе находится элемент, дающий с прибавляемыми реактивами другую цветную реакцию, которая мешает обнаружению искомого нами элемента. Тогда действием подходящих реактивов, прибавляемых в центр пятна, искомый элемент передвигается к периферии пятна; в центре пятна задерживаются элементы, которые маскируют своей окраской открытие искомого элемента. Если мы теперь вызовем цветную реакцию, то, очевидно, появляющаяся окраска примет форму кольца, окаймляющего центральное, часто окрашенное в другой цвет, пятно.

Напр., серебро чувствительно открывается в виде  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (кирпично-красного цвета). Но ряд других элементов (Pb, Hg, особенно Cu) дают также цветные окраски. Чтобы открыть серебро, его передвигают к периферии путем следующих

приемов. Сначала на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $K_2CrO_4$ , затем каплю испытуемого раствора. Получается цветное пятно. Если теперь в центр пятна ввести каплю аммиачного раствора, то она, растворяя  $Ag_2CrO_4$ , расплывается и передвигает к периферии растворенное хромокислосое серебро. Хромокислый свинец, нерастворимый в аммиаке, задерживается в центре. При смачивании всего пятна уксусной кислотой появляется буро-красное кольцо ( $Ag_2CrO_4$ ); в центре — желтое пятно, так как  $PbCrO_4$  нерастворим в уксусной кислоте. Хромокислые соли других элементов растворимы в уксусной кислоте, а потому их окраски исчезают.

При образовании цветных пятен немаловажную роль играет последовательность прибавления капель. Медь очень отчетливо и чувствительно открывается, если к испытуемому раствору прибавить каплю уксуснокислого бензидина и затем каплю раствора KCN. Если же избрать другой порядок, напр., поместить на бумагу каплю раствора уксуснокислого бензидина и затем KCN и испытуемый раствор, то реакция в значительной степени понижает свою чувствительность или даже совсем не удается. Вот почему нужно придерживаться того порядка прибавления реактивов, который будет указываться ниже при открытии того или иного элемента.

## 2. Осаждение, фильтрование и промывание осадков.

### А. На фильтровальной бумаге.

Если какой-нибудь катион находится в растворе в единственном числе, в отсутствии других катионов, то многие реактивы могут давать с ним на бумаге отчетливые, резко окрашенные пятна. Но в присутствии других катионов четкость и чувствительность открытия искомого катиона значительно понижается; иногда же открытие делается совершенно невозможным. Это происходит по различным причинам.

1. Присутствующие в растворе катионы дают с применяемым реактивом такого же цвета окрашенные пятна, как и искомый катион. Так, Pb-ион с  $Na_2S$  дает на бумаге интенсивно окрашенное черное пятно —  $PbS$ ; но и Co-, Ni-, Bi-, Cu-ионы и др. дают с  $Na_2S$  также интен-

сивно окрашенные черные пятна соответствующих сернистых соединений. Ясно, что при таких условиях Рb-ион в виде PbS открыть нельзя.

2. Присутствующие в растворе катионы дают с применяемым реактивом другого цвета часто слабо окрашенные пятна. Вследствие этого резко окрашенное пятно, которое дает с применяемым реактивом искомый элемент, маскируется другими окрасками; характерность окрашивания, а след., и чувствительность открытия искомого элемента значительно понижается. Иногда окрашивание, характерное для искомого катиона, совершенно затеняется посторонними окрасками, и искомый катион не может быть открыт.

Так, напр., желтая соль весьма чувствительно и характерно открывает Fe<sup>+++</sup>-ион в виде интенсивно окрашенного в синий цвет пятна. Но, как известно, целый ряд других катионов дают с желтой солью различно окрашенные пятна. Очевидно, что в их присутствии открытие Fe<sup>+++</sup>-иона посредством желтой соли много теряет в чувствительности, а иногда (в присутствии большого количества Си<sup>++</sup>-иона) делается ненадежным.

3. Присутствующие в растворе катионы не дают (или почти не дают) с применяемым реактивом каких-либо окрашенных пятен; но, будучи сами по себе окрашены в тот или другой цвет, они могут иногда в значительной степени (в зависимости от их концентрации) мешать открытию искомого катиона. Если же реактив требует щелочной среды, то происходит такое накопление окрашенных гидроокисей, что открытие искомого элемента делается совершенно невозможным.

В качестве примера можно указать на окрашенные соли хрома, окисного железа, кобальта, никкеля, меди. В случае их значительной концентрации в растворе, капля последнего, помещенная на бумагу, уже сама по себе будет окрашена в тот или другой цвет.

Во всех перечисленных случаях целесообразно, где это возможно, искомый элемент осадить подходящим реактивом на бумаге и отмыть от него остальные катионы. Сосредоточенный на весьма небольшой площади бумаги, свободный от других катионов искомый катион дает с применяемым реактивом характерное для него, ничем не замаскированное

окрашивание. Понижение чувствительности здесь происходит постольку, поскольку осадок растворим в промывной жидкости. Но происходящее при этом понижение чувствительности несравнимо меньше того, какое имеет место при выше разобранных причинах.

Для примера опишу открытие Pb-иона в виде PbS в присутствии всех катионов второй группы <sup>1)</sup>.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $H_2SO_4$  (1 : 4) и ожидают, пока раствор не впитается в бумагу. В центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю испытуемого раствора, а на нее еще каплю раствора  $H_2SO_4$ . В результате на бумаге осядет  $PbSO_4$ , а другие катионы проникнут или „профильтруются“ в окружающие осадок слои бумаги. Чтобы остальные катионы окончательно отмыть и дальше отодвинуть от осадка  $PbSO_4$ , к последнему прикасаются несколько раз кончиком капилляра, содержащего раствор  $H_2SO_4$ . Прибавление серной кислоты производят до тех пор, пока диаметр влажного пятна не увеличится раза в три. После этого отмывают избыток  $H_2SO_4$  водой. С этой целью кончиком водопроводящей трубки промывалки прикасаются к осадку. Вода, всегда содержащаяся в кончике трубки, пачинает впитываться в осадок, вымывая из него избыток  $H_2SO_4$  <sup>2)</sup>. Площадь влажного пятна при этой операции делается еще больше. Теперь, если все влажное пятно смочить раствором  $Na_2S$ , можно наблюдать след. картину: в середине — черное пятно, PbS; черное пятно окружено большей или меньшей ширины бесцветной зоной, окаймленной черным или бурым кольцом, содержащим в себе сернистые соединения остальных катионов (см. рис. 7, б).

Белая зона служит признаком правильности проведенной операции: если бы зоны не было, а периферическое бурое кольцо непосредственно окружало центральное пятно (PbS), то не было бы уверенности, что все другие катионы отмыты от осадка (вообще, из центра), т.-е. не было бы уверенности

<sup>1)</sup> По принятой в этой книге классификации вторая группа заключает в себе следующие ионы:  $Al^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Hg^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Bi^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Sn^{++}$ .

<sup>2)</sup> Лучше промывать осадок водой из капиллярного флакона. См. стр. 32.

в том, что черное пятно в центре есть, действительно, PbS, а не сернистые соединения других катионов (см. 7 рис. а).

Чтобы убедиться в правильности проведенной манипуляции и убедиться в присутствии свинца, нет нужды смачивать все влажное пятно раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ , а достаточно капилляром, содержащим раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ , провести по всему влажному пятну, через центр. Образуются три темных пятна: два крайние лежат на периферическом кольце, а внутреннее содержит PbS (см. 7 рис., с).

Очевидно, что в случае отсутствия Pb-иона центральное черное пятно, содержащее PbS, не образуется; влажное пятно имеет бесцветную середину, окруженную бурым кольцом сернистых соединений элементов второй группы (см. 7рис., d).

Только что описанный способ осаждения, фильтрования и промывания на бумаге для открытия того или другого катиона будет неоднократно описываться на страницах этой книги.

Начинающему необходимо с самого же начала приобрести навык в получении правильных результатов хотя бы на

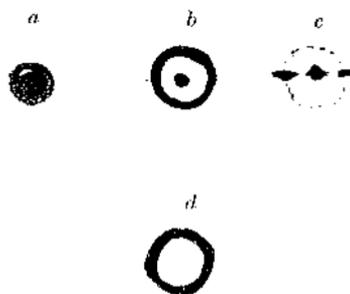


Рис. 7. В присутствии искомого элемента.

а. Неправильный способ.      б. с. Правильные способы.

д. В отсутствии искомого элемента.

примере осаждения, фильтрования и промывания на бумаге  $\text{PbSO}_4$  и действию на последний раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ . Для этого целесообразно приготовить два раствора катионов второй группы: один раствор с содержанием Pb-иона, другой — не содержащий Pb-иона. Могущие при этом получиться фигуры схематически изображены на прилагаемом рисунке.

## В. На часовом стекле.

Образование цветных пятен для открытия того или другого элемента удается не всегда. Во многих случаях приходится прибегать к операциям осаждения, фильтрования и промывания, производимым на часовом стекле. В виду необычайной малости подлежащего исследованию вещества, техника, напр., фильтрования, в капельном методе обладает особенностями, резко отличающимися от тех, которые известны из обычного, пробирочного, качественного анализа.

1. **Осаждение.** — Если осаждение производится на холоду или при слабом нагревании, то можно пользоваться часовыми стеклами. Осаждение белых или желтых осадков (напр.  $CdS$ ) целесообразно производить на часовых стеклах: разнообразия фон (лабораторный стол, пол, подоконник, того или другого цвета бумага), можно легко заметить в жидкости даже самое небольшое количество осадка. Цветные осадки выгодно производить на фарфоровой пластинке, которая позволяет, если требуется, применять сильное нагревание вплоть до выпаривания и прокаливания.

Для того, чтобы осаждение произошло лучше, необходимо тщательное помешивание заостренным кончиком стеклянной палочки. В случае кристаллического осадка, когда его мало, осадок принимает форму тех линий, которые вычерчиваются кончиком палочки на часовом стекле (спирали, зигзаги и т. п.).

При всех осаждениях необходимо хотя бы слабое нагревание, способствующее свертыванию осадка, его лучшему отсаживанию, что облегчает дальнейшее фильтрование.

2. **Фильтрование.** — В зависимости от условий, фильтрование можно выполнять различным образом.

а) Узкую, около 2—3 мм, полоску фильтровальной бумаги складывают вчетверо, смачивают капелькой воды и помещают на часовое стекло, около жидкости с осадком. Затем берут фильтрующий капилляр, нажимают<sup>1)</sup> им не слишком сильно на фильтр и вдвигают его в жидкость (или

<sup>1)</sup> Нажим на фильтр должен быть легким; важно только, чтобы осадок, покрывающий фильтр, не проник в капилляр. При сильном нажиме фильтрование производится с большим тр. дом.

осторожным наклоном часового стекла заставляют жидкость приблизиться к фильтру). Всасывая ртом воздух, заставляют жидкость под уменьшенным давлением проходить сквозь фильтр в капилляр. Прозрачный фильтрат помещают, в зависимости от характера дальнейших операций, на часовое стекло или на фарфоровую пластинку.

При таком способе фильтрования осадок остается внизу, а фильтрат поднимается вверх. Фильтрование происходит очень быстро, отнимая от нескольких секунд до 3—5 минут времени. Особенно трудно фильтруются щелочные растворы; фильтрование их для начинающих представляет большие затруднения. Для ускорения фильтрования можно рекомендовать следующие приемы. Жидкость с осадком сильно разбавляется водой и нагревается. Легким кругообразным встряхиванием заставляют осадок сесть на дно, декантируют слегка мутную жидкость и переносят ее на часовое стекло. Теперь легко отфильтровать жидкость с ничтожным содержанием осадка. Если объем фильтрата окажется слишком большим, его можно уменьшить выпариванием. В виду того, что последнее происходит быстро, выгоднее увеличить объем фильтруемой жидкости и выиграть время на фильтровании.



Рис. 8. Капиллярная воронка.

Фильтрование должно производиться действием щек; дыхание во время фильтрования должно быть совершенно свободным.

б) Толстостенную стеклянную трубку, диаметром около одного сантиметра, вытягивают с одного конца в капилляр; другой, широкий конец, имеет длину около одного сантиметра. Переход от широкого конца к капилляру делается, как у воронок, под углом в  $60^\circ$  (см. 7 рис.).

Для фильтрования очень маленький, обычным образом сложенный фильтр помещают на дно воронки и смачивают каплей воды. Капля раствора с осадком переносится капилляром на фильтр. Широкую часть воронки берут в рот и вдвывают воздух. Под давлением быстро происходит фильтрование. Этот способ хорош для трудно фильтрующихся, напр., щелочных жидкостей и применим для тех случаев, когда находящийся на фильтре осадок требует растворителя, который не разрушает фильтра.

с) Полоску фильтровальной бумаги, шириною около одного сантиметра, складывают вчетверо. На верхнюю полосу помещают раствор с осадком и ожидают некоторое время, пока жидкость не смочит нижние полоски. Большая часть осадка остается на верхней полоске, на вторую полосу проникает очень мало осадка. Третья — часто, четвертая — полоска в егда лишена осадка, содержит небольшое влажное пятнышко. Если теперь влажное пятно, содержащее фильтрат без осадка, смочить раствором реактива, то получившаяся окраска укажет на присутствие искомого элемента.

д) Предшествующий способ в некоторых случаях можно значительно упростить следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги помещают раствор с осадком, заботясь о том, чтобы осадок, по возможности, занимал центральное положение. Жидкость же расплывается, образуя вокруг осадка влажную, обыкновенно бесцветную зону. Эта зона, очевидно, содержит в себе фильтрат, в котором мы можем открыть интересующий нас элемент действием того или другого реактива.

Если осадок относится индифферентно к прибавляемому реактиву, то раствором последнего смачивают все пятно вместе с осадком. Окрашивание зоны в какой-нибудь цвет укажет на присутствие в ней соответствующего элемента. Если же осадок реагирует с прибавляемым реактивом, давая интенсивную окраску, то раствором реактива смачивают пространство вокруг и снаружи зоны. При соприкосновении реактива с наружною окружностью зоны, в случае присутствия искомого элемента, образуется тонкое цветное кольцо, которое постепенно расширяется от периферии к центру.

**3. Промывание.** К осадку, оставшемуся после фильтрации и в значительном количестве прилипшему к фильтру, приливают большой объем воды, напр., около 1 куб. см, а если позволяет емкость часового стекла, то 2—3 куб. см. Заостренным кончиком стеклянной палочки фильтр, по возможности, отмывается от осадка и перемещается на край часового стекла (или фарфоровой пластинки). Жидкость с осадком нагревают. Лучше прибавлять уже горячей воды, нагревая последнюю или на фарфоровой пластинке, или, что скорее, на платиновой крышке. Осторожным быстрым вращательным движением часового стекла заставляют осадок быстро

осесть на дно. Слегка мутную жидкость декантируют, т.е. несколько раз всасывают ее капилляром большой емкости и выливают в раковину (или в фарфоровую чашку) <sup>1)</sup>. Для того, чтобы осадок во время декантации лежал на дне неподвижно, а не поднимался вверх вслед всасываемой жидкости, целесообразно во время всасывания вращать капилляром по окружности жидкой поверхности. Когда жидкости остается очень мало, и осадок начинает увлекаться вместе с жидкостью в капилляр, можно, в зависимости от объема осадка, промыть последний (при помощи декантации) еще один или несколько раз. Под конец фильтр опускается с края стекла к самому осадку, и остаток жидкости всасывают в капилляр через фильтр до отказа. После промывания осадок обрабатывается, в зависимости от хода анализа, соответствующими реактивами. Если осадок подлежит обработке целым рядом растворителей, в каждом из которых он нацело не растворяется, то растворившуюся часть можно фильтровать через тот же фильтр. Иногда один и тот же фильтр может служить для целого ряда фильтраций, если осадок подвергается последовательному растворению различными реактивами.

Крайне малая трата времени, с какою происходит промывание, даст возможность, при работе капельным методом, достигать высокой чистоты осадка.

### 3. Обработка парами летучих веществ.

Довольно часто при выполнении цветных реакций на фильтровальной бумаге приходится накладывать каплю на каплю. В результате пятно расплывается, занимая большую площадь, и интенсивность окраски уменьшается. Открытие небольших количеств делается невозможным. Поэтому, в тех случаях, когда реактивы, при помощи которых должна выполняться реакция, летучи (напр.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), то целесообразнее пользоваться не растворами этих реактивов, а производить обработку в их парах.

Допустим, мы поместили на полоску фильтровальной бумаги каплю испытуемого раствора, в котором мы желаем открыть алюминий в виде ализаринового лака. Чтобы ней-

<sup>1)</sup> Вместо раковины можно пользоваться фарфоровой чашей около 250 — 500 куб. см емкостью.

трализовать избыток кислоты и перевести ион алюминия в гидроксид, открываем пробку с флакона, содержащего аммиачный раствор, и кладем на горлышко полоску бумаги. Под действием паров аммиака во влажном пятне произойдет желательная для нас реакция. Если последняя, судя по ходу анализа, должна занять длительный промежуток, напр., несколько минут времени, целесообразно, пока происходит обработка в парах реактива, заняться выполнением других операций.

#### **4. Выпаривание и сушение на водяной бане.**

В качестве водяной бани можно взять небольшую фарфоровую чашку с носиком покрыть ее часовым стеклом. Наполняют чашку до половины водою и нагревают ее до легкого кипения. Водяной пар уходит из-под стекла через носик. Если нужно высушить бумажку с влажным пятном, ее кладут на часовое стекло. Так как сушение отнимает несколько минут времени, нужно параллельно с сушением производить другие аналитические операции.

Таким же образом можно производить и выпаривание, для чего стекло с выпариваемым раствором помещают или непосредственно на чашку или, если диаметр часового стекла меньше диаметра чашки, сначала кладут на чашу металлический круг с небольшим отверстием, а на последнее уже помещают часовое стекло.

### **МЕТОДИКА КАПЕЛЬНОГО МЕТОДА.**

Находящиеся в растворе катионы можно открывать двояким путем: дробным ходом анализа и систематическим ходом.

Типичный дробный ход анализа предполагает открытие каждого из катионов при одновременном присутствии всех других катионов без предварительного их удаления из раствора (путем осаждения и проч.). Дробный ход основывается на отдельных реакциях или, чаще, на таких комбинациях реакций, которые позволяют отличить только интересующий нас катион в ряду одновременно находящихся в растворе катионов, относящихся индифферентно к избранной реакции или к комбинации реакций. Если каждый из находящихся в растворе катионов можно открывать при одновременном

присутствии всех других, то, очевидно, последовательность, в какой производится открытие катионов, не играет роли. Таким образом, два признака характеризуют дробный ход анализа: возможность открывать находящиеся в растворе катионы в любом порядке; отсутствие операций осаждения, фильтрования и пр., связанных с удалением какого-либо катиона из раствора.

Технически дробный ход можно выполнить двояким способом: путем образования цветных пятен, главным образом, на фильтровальной бумаге, или, если это невозможно, путем образования на часовом стекле осадков того или другого цвета и строения (аморфного или кристаллического). Вообще говоря, типичный дробный ход анализа пока еще не разработан в той степени, чтобы им можно было пользоваться по отношению ко всем, разбираемым в настоящей книге, катионам. Приходится последние предварительно разделять на группы или подгруппы. Даже в пределах одной группы открытие некоторых отдельных катионов требует предварительного их выделения из группы других. Едва ли приходится доказывать, что дробному ходу анализа должно предшествовать внимательное изучение свойств отдельных катионов, чтобы на основании изученного материала, можно было легче сделать выбор реакций, которые позволяют открыть каждый из катионов данной группы при одновременном присутствии остальных.

Систематический ход анализа предполагает последовательное, в определенном порядке, открытие подходящими реакциями катионов после полного удаления из раствора (обычно в виде осадков) уже открытого катиона, могущего мешать открытию еще не обнаруженных, по предполагаемым в растворе катионов.

Таким образом, систематический ход характеризуют два признака: невозможность в любом произвольном порядке открывать находящиеся в растворе катионы; необходимость удаления открытого катиона введением в раствор подходящих реагентов. Поэтому систематическому ходу анализа должно предшествовать изучение отдельных реакций каждого катиона в отдельности, чтобы на основании изученных реакций установить наиболее правильную последовательность открытия катионов и установить, какие реагенты

обеспечивают наиболее полное, практически количественное, выделение открытых катионов из раствора. Как видно, при систематическом ходе анализа объем исследуемого раствора постепенно увеличивается прибавлением к нему растворов различных реагентов, что понижает чувствительность реакций и увеличивает растворимость образующихся при реакции осадков. Во избежание этого при систематическом ходе широко практикуется выпаривание растворов до малого объема, иногда выпаривание досуха и прокаливание для удаления в избытке накопившихся в растворе аммиачных солей. Кроме того, многократные осаждения связаны с фильтрованием и промыванием, что в связи с упомянутыми выше операциями выпаривания и прокаливания, отнимает значительно больше времени сравнительно со временем, которое затрачивается при дробном анализе. Вот почему дробный ход анализа предпочтительнее перед систематическим ходом, а открытие реакций (или комбинации реакций), позволяющих обнаруживать тот или другой катион в присутствии всех других, представляет весьма благодарную задачу химического анализа. Однако, и систематический ход анализа имеет значение в тех случаях, когда приходится подтверждать наличие катионов, открытых дробным путем; когда необходимо составить представление хотя бы о приблизительном количестве находящегося в растворе катиона на основании величины полученного осадка, что не всегда удается дробным путем.

### Реактивы, употребляемые в капельном методе.

- ✓ Азотная кислота. — Концентрированная. Уд. в. 1,3—1,4.
- Азотнокислый марганец. — Насыщенный раствор.
- Азотнокислое серебро. — Насыщенный раствор.
- Азотнокислый аммоний. — Насыщенный раствор.
- Ализарин. Насыщенный спиртовой раствор ализарина. Можно употреблять аморфный порошок, но лучшие результаты дает кристаллический ализарин.
- Аммиак. — 25%-й раствор. Уд. в. 0,910.
- Анилин. — Спиртовой раствор в объемном отношении 1:1.
- Бензидин. — Насыщенный раствор хлористого бензидина (или свободного основания) в 50%-й уксусной кислоте.

- Гипосульфит. — Насыщенный раствор. Сохранять во флаконе из желтого стекла.
- Дистиллированная вода. — Осадки, полученные на бумаге, лучше всего промывать водой из капиллярного флакона. Для этого необходимо только, чтобы капиллярная пипетка заканчивалась очень тонким капилляром. Тогда при прикосновении капиллярным кончиком к осадку вода будет очень медленно вытекать, след., для промывания осадка будет затрачиваться очень мало воды.
- Диметилглиоксим. — Насыщенный спиртовый раствор диметилглиоксима.
- Едкий натр. — 20%-й раствор. Нужно иметь в виду, что пришлифованная часть капилляра легко заедается едкой щелочью. Поэтому на пришлифованную часть капиллярной трубки наклеивают узкую полоску бумаги.
- Желтая соль,  $K_4FeCy_6$ . — Насыщенный раствор. Сохранять во флаконе из желтого стекла.
- Иодистый калий. — 20%-й раствор. Сохранять во флаконе из желтого стекла.
- Кислый виннокислый натрий. — Произвольный объем насыщенного раствора винной кислоты делится на две равные части. Одна часть нейтрализуется *крепким* раствором NaOH (в присутствии лакмусовой бумажки) и затем смешивается со второй половиной.
- ✓ Кобальт-гексанитрит свинца и натрия,  $NaPbCo(NO_2)_6$  <sup>1)</sup>. — В фарфоровой ступке растворяют 22 г  $NaNO_2$  в самом малом количестве горячей воды, затем прибавляют 3 г  $Co(NO_3)_2$  и 5 г  $Pb(NO_3)_2$ . Все хорошо растирают пестиком, разбавляют водой до 80 куб. см, прибавляют 5 куб. см уксусной кислоты и, после перемешивания, оставляют на ночь. За ночь обыкновенно отсаживается

<sup>1)</sup> Реактив предложил V. Cutilca: Gazz. chim. ital. 53, 1, 185 (1923) (по Zeit. anal. Chem. LXIV (1924), 234 и Zentrbl. 94, IV, 184 (1923)). В реферате не указан способ приготовления реактива. Поэтому, в моей лаборатории ст. Галинкером, по моему предложению, разработан вышеописанный способ, дающий хорошие результаты.

Хотя Cutilca дает для кобальт-гексанитрита свинца и натрия формулу  $Na_2PbCo(NO_2)_6$ , было бы целесообразнее названному соединению, судя по способу получения, приписать формулу  $NaPbCo(NO_2)_6$ .

небольшой желтый осадок,  $KPbCo(NO_2)_6$ , вследствие того, что  $NaNO_2$  содержит небольшую примесь  $KNO_2$ . Когда осадок отседет, совершенно прозрачный раствор сливают в банку с притертой пробкой. По чувствительности не уступает (даже превосходит) известному реактиву на К-ион —  $Na_2Co(NO_2)_6$ , но значительно превосходит его своей устойчивостью в растворах: по крайней мере в течение месяца раствор описанного реактива не теряет способности чувствительно открывать калий.

Красная соль,  $K_3FeCu_2$ , — 20%-й раствор. Сохраняется во флаконе из желтого стекла.

✓ Магний. — Лента магния режется на кусочки длиной в 2—3 миллиметра. Сохраняется в баночке, емкостью в 5—10 куб. см.

Молибденовокислый аммоний. — Насыщенный раствор.

✓ Мышьяковистокислая соль. — Берут около 0,5 г  $As_2O_3$  и растворяют в колбе, емкостью в 100 куб. см, в насыщенном растворе  $NaOH$ . Разбавляют до четверти колбы водой, прибавляют каплю спиртового раствора фенолфталеина и обесцвечивают красную окраску раствором  $H_2SO_4$ . Теперь прибавляют 4 г  $NaHCO_3$  и ожидают, пока растворится порошок. После этого разбавляют водой до 100 куб. см и взбалтывают.

Реактив обесцвечивает  $J_2$ , желтую окраску  $KBiJ_4$ , но не обесцвечивает  $HgJ_2$ ,  $BiJ_3$  и некоторые цветные комплексы.

Нитрозо-β-нафтол. — Насыщенный в 50%-й уксусной кислоте раствор.

Оловянная фольга. — Режется на полоски в 1—2 см шириной.

Перекись натрия. Продажный препарат. Сохраняется в широкогорлой баночке с каучуковой пробкой, сквозь которую проходит стеклянная палочка, на нижнем конце расплюснутая в лопаточку.

Пиросурьмянокислый калий. — Насыщенный раствор.

Реактив на закисное олово. — Готовится насыщенный водный раствор  $Hg(NO_2)_2$  с прибавлением 2—3 капель азотной кислоты. К полученному раствору прибавляют, в виде кристаллов,  $AgNO_3$  с таким расчетом, чтобы получился его 20% раствор.

Реактивы на свинец. — 1. Насыщенный раствор  $\text{SnCl}_2$  понемногу обрабатывается насыщенным раствором  $\text{KJ}$  пока при встряхивании не получится густая шелковистая масса ( $\text{KSnJ}_3$ ). Теперь прибавляют по каплям насыщенный раствор  $\text{CdCl}_2$  или  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  до растворения шелковистого осадка. Раствор не стоек и готовится ad hoc.

2. К раствору  $\text{BiCl}_3$ , не содержащему, по возможности, большого избытка  $\text{HCl}$ , прибавляют раствор  $\text{KJ}$  до растворения выпадающего осадка с таким расчетом, чтобы желтого цвета капля на бумаге не выделяла в центре темного пятна ( $\text{BiJ}_3$ ) от прибавления воды. Раствор сохраняется несколько дней. Понемногу разлагается, выделяя иод, который заметен на фильтровальной бумаге в виде темного центрального пятнышка. Но последнее, как и желтого цвета раствор, исчезает от раствора  $\text{As}_2\text{O}_3$ , тогда как вышеупомянутый осадок,  $\text{BiJ}_3$ , не исчезает при смачивании раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Полученный раствор содержит в себе  $\text{KBiJ}_4$ .

Реактив Несслера. — По Winkler'у реактив можно приготовить следующим образом. Пять грамм  $\text{KJ}$  растворяют в 50 куб. см воды, прибавляют 10 г  $\text{HgJ}_2$  и сильно взбалтывают в закрытой реактивной склянке до полного растворения  $\text{HgJ}_2$ . Затем растворяют 20 г  $\text{NaOH}$  в 50 куб. см воды и, после охлаждения раствора, приливают к первому. Реактив сохраняется во флаконе из желтого стекла.

Реактив на марганец. — К аликвотному количеству насыщенного раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавляют концентрированного раствора аммиака до тех пор, пока не растворится в начале образовавшийся осадок. Затем прибавляют еще аммиачного раствора в таком количестве, какое было затрачено на получение и растворение осадка.

Реактив на медь. — К аликвотному количеству насыщенного раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавляют, при взбалтывании, насыщенного раствора  $\text{KJ}$  до тех пор, пока не растворится выделившийся осадок  $\text{AgJ}$ . Даже лучше, если весьма небольшое количество останется не растворившимся.

Роданистый калий или аммоний. — Насыщенный раствор.

Серная кислота. — Три части воды, одна часть  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ).

Сернистый аммоний. — Произвольный объем 25%-го раствора аммиака делится на две равные части. Одна часть насыщается сероводородом до запаха и смешивается затем со второю частью.

Сернистый натрий. — Произвольный объем 20%-го раствора NaOH делится на две равные части. Одна часть насыщается сероводородом до запаха и смешивается затем с другой половиной раствора NaOH.

Серноокислый аммоний. — Насыщенный раствор.

Серноокислый калий. — Насыщенный раствор.

Соляная кислота. — Один объем воды, один объем соляной кислоты ( $d = 1,19$ ).

Спирт. — Для растворения реактивов можно пользоваться обыкновенным 96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-м этиловым спиртом. Для анализа первой подгруппы первой группы лучше брать спирт, обезвоженный слегка прокаленным (до побеления) медным купоросом. Обезвоженный спирт лучше всего сохранять в капельнице с шлифованной пробкой.

Сулема. — Насыщенный раствор.

Углекислый аммоний. — Насыщенный раствор.

Уксусная кислота. — 50%-й раствор.

Фильтровальная бумага. — О сортах фильтровальной бумаги подробно было сказано выше (см. 15 стр.). Если желают приготовить себе в запас фильтровальную бумагу, пропитанную растворами тех или других реактивов, поступают следующим образом. Стопка аналитических фильтров помещается на фарфоровую чашку и пропитывается насыщенными на холоду растворами  $HgCl_2$ ,  $K_4FeCy_6$  и фосфорнокислой соли. Если фильтры сохнут в стопке, то они слипаются. Поэтому, еще влажные фильтры по одиночке раскладываются на обыкновенной фильтровальной бумаге и сушатся при обыкновенной температуре. Если фильтры пропитать растворами, насыщенными при высокой температуре, то от выкристаллизовавшейся соли фильтры делаются настолько плотными, что отказываются впитывать в себя жидкость. Впрочем опыт показал, что фильтровальная бумага, содержащая в себе реактив ( $K_4FeCy_6$ ,  $Na_2HPO_4$  и т. д.) во влажном состоянии, даст лучшие резуль-

таты, чем бумага, пропитанная растворами тех же реактивов и высушенная. Аналитические фильтры необходимо исследовать на чистоту. При смачивании бумаги каплей раствора  $KCN$  и каплей раствора  $HCl$  не должно появляться коричневого пятна; точно также при смачивании раствором уксуснокислого бензидипа и каплей водного раствора  $Na_2O_2$  бумага не должна синеть.

Фосфорнокислый аммоний и фосфорнокислый натрий. — Насыщенные растворы. Фосфорнокислый натрий употребляют для открытия  $Mg$ -иона. Для отделения последнего от  $Na$ -иона применяют фосфорнокислый аммоний. Нужно иметь в виду, что при прибавлении к насыщенному раствору фосфорнокислого аммония капли крепкого раствора аммиака выделяется кристаллический осадок, который препятствует открытию  $Mg$ -иона. Но после прибавления небольшого количества воды и слабого нагревания осадок быстро растворяется.

Хлористое олово. — Берут в пробирке избыток зерненого олова и кипятят с крепкой соляной кислотой до прекращения выделения пузырьков водорода. Полученный раствор сливают в капиллярный флакон, на дно которого бросают несколько кусочков зерненого олова для предупреждения окисления.

Хлористый аммоний. — Насыщенный раствор.

Хлористый калий. — Насыщенный раствор.

Хромовокислый калий, 10%-ый раствор (для открытия серебра); насыщенный раствор (для открытия бария).

Цианистый калий. — Насыщенный раствор.

Щавелевая кислота. Насыщенный раствор.

Щавелевокислый аммоний. — Насыщенный раствор.

---

Выше указаны концентрации растворов, с которыми приходилось работать лично мне и которые могут оказать помощь начинающему. По мере приобретения опыта в капельном методе каждый может разнообразить концентрацию таким образом, чтобы получалось наиболее отчетливое течение реакций.

## Реакции катионов.

Все катионы в интересах удобства их исследования можно разделить на две группы. К первой группе относятся катионы, которые при действии на их раствор *избытка* сернистого аммония не выпадают в осадок. Сюда относятся  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{II}$ ,  $Sn^{IV}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^V$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ .

Первую группу можно разделить на две резко различающиеся друг от друга подгруппы. Первая подгруппа обнимает соединения калия, натрия, аммония, магния, кальция, стронция и бария, которые при действии сернистого аммония на их растворы совершенно не осаждаются, так как их сернистые соединения легко растворимы в воде.

Ко второй подгруппе можно отнести соединения мышьяка, сурьмы и олова, которые при действии сернистого аммония сначала выделяются в осадок, но последний растворяется в избытке осадителя с образованием растворимой сульфосоли. Но при обработке последней какою-либо кислотой вновь выпадает осадок сернистого соединения. Таким образом создается легкая возможность отделить две подгруппы друг от друга.

Но существуют катионы, которые при действии на них сернистого аммония образуют осадок, нерастворимый в избытке сернистого аммония. Таковы:  $Hg^{2+}$ ,  $Hg^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

Последние два катиона выделяются в осадок в виде гидроокисей, остальные в виде сернистых соединений.

### Первая группа, первая подгруппа.

Общая характеристика: *катионы первой группы первой подгруппы не осаждаются из раствора при действии на них сернистого аммония вследствие легкой растворимости их сернистых соединений в воде.*

Ниже будут описаны реакции, характерные для каждого катиона в отдельности.

#### 1. К.

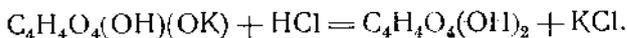
а) Наиболее общеизвестным реактивом на К-ион служит кислый виннокислый натрий,  $C_4H_4O_4(OH)$  (ONa), который

с солями калия дает кристаллический осадок кислого виннокислого калия по уравнению:



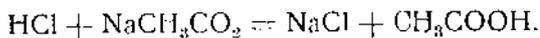
Если на часовое стекло поместить каплю не слишком разбавленного раствора калиевой соли, а затем несколько капель раствора кислого виннокислого натрия, то при трении копчиком стеклянной палочки о дно часового стекла получается кристаллический осадок. Реакция не обладает большою чувствительностью, так как при обыкновенной температуре он растворяется в количестве около 0,5%. Повышение температуры сильно влияет на растворимость осадка; при нагревании до кипения осадок может целиком раствориться. При действии щелочей, напр., KOH, осадок растворяется, так как средняя виннокислая соль, т.е.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{OK})_2$ , легко растворима в воде.

Минеральные кислоты также весьма легко растворяют осадок:



Появляющаяся в результате реакции винная кислота и хлористый калий хорошо растворимы в воде.

Уксусная кислота значительно труднее растворяет осадок; поэтому, во всех случаях, когда при открытии K-иона в растворе присутствует минеральная кислота, полезно прибавлять раствор уксуснокислого натрия. Тогда сильно диссоциирующая минеральная кислота замещается значительно менее диссоциирующей уксусной кислотой:



Не только K-ион, но и другие катионы первой подгруппы дают осадок при действии на них раствора  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{ONa})$ . Поэтому, для открытия калия необходимо предварительное удаление из раствора других катионов первой подгруппы (кроме, конечно, Na-иона).

Вывод. — Для открытия K-иона посредством  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{ONa})$  необходимо выполнение следующих условий: 1) все катионы первой подгруппы, кроме Na-иона, нужно предварительно удалить; 2) раствор, подлежащий исследованию, должен быть нейтрален; 3) после прибавления реактива необходимо энергично тереть стеклянной палочкой о дно часового стекла.

б) Если на часовом стекле к капле раствора, содержащего К-ион, прибавить каплю раствора  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ , то выпадает желтый, иногда краснеющий осадок,  $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$ , по уравнению:



При следах калия на местах трения палочкой о дно часового стекла появляются зеленоватые кристаллики. Осадок практически нерастворим в присутствии избытка осадителя, а потому описываемая реакция обладает большою чувствительностью. Другие катионы первой подгруппы, кроме  $\text{NH}_4$ -иона, не препятствуют открытию калия.

Вывод. -- Чтобы открыть К-ион в присутствии катионов первой подгруппы, необходимо испытуемый раствор выпарить досуха и слабо прокалить до удаления аммиачных солей; остаток растворить в капле воды и обработать каплей раствора  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ ; появление желтого осадка укажет на присутствие калия.

с) Выпариванием досуха раствора  $\text{KCl}$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После растворения остатка в нескольких каплях воды раствор показывает щелочную реакцию.

## 2. Na.

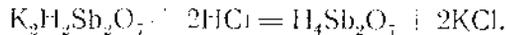
а) Если каплю испытуемого на Na-ион раствора поместить на часовое стекло, а затем прибавить 2—3 капли раствора  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , то выпадает мелкий кристаллический осадок,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , белого цвета, согласно уравнению:



Выпадение осадка облегчается трением о дно часового стекла, при чем осадок выпадает в первую очередь на местах трения палочкой о дно часового стекла, образуя такие же фигуры, какие вычеркиваются трущей палочкой.

Реакция раствора должна быть нейтральной или слабо щелочной. Таким образом, присутствие весьма небольшого избытка  $\text{KOH}$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  не препятствует открытию натрия. Сравнительно большие количества  $\text{KOH}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  значительно уменьшают чувствительность реакции.

Кислая реакция раствора совершенно недопустима, так как в присутствии свободной кислоты (минеральной или органической) выпадает белый аморфный осадок пиросурьмяной кислоты, согласно уравнению:



Другие катионы первой подгруппы препятствуют открытию натрия, так как дают также осадки при взаимодействии с  $K_2H_2Sb_2O_7$ ; осадки при этом получаются в большинстве случаев в виде хлопьев или аморфных крупинок.

б) Выпариванием досуха раствора  $NaCl$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $Na_2CO_3$ . После растворения остатка в нескольких каплях воды раствор показывает щелочную реакцию.

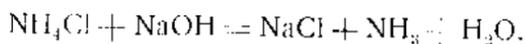
### 3. $NH_4$ .

Все соли аммония легко летучи при слабом прокаливании, чем пользуются для удаления  $NH_4$ -иона (деф.) из сферы реакции в тех случаях, когда он препятствует открытию какого-нибудь катиона. С этой целью испытуемый раствор выпаривают досуха на фарфоровой пластинке и осторожно прокаливают до тех пор, пока не прекратится выделение белых паров. Если мы имеем дело с аммиачной солью летучей и легко разлагаемой при высокой температуре кислоты, то аммиачная соль при описанной операции улетучивается целиком. Таковы, напр.,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$ ,  $NH_4CH_3CO_2$ . Особенно легко улетучивается при повышенной температуре углекислый аммоний: при выпаривании его растворов досуха на часовом стекле или платиновой крышке совершенно не остается плотного остатка. Несколько иначе ведут себя при прокаливании аммиачные соли нелетучих и огнепостоянных кислот. Такие соли при прокаливании выделяют  $NH_3$ , а нелетучая кислота остается. Так, при прокаливании  $(NH_4)_2HPO_4$  остается метафосфорная кислота:



Открытие  $NH_4$ -иона можно производить или пользуясь летучестью аммиака, или посредством подходящих реактивов, переводящих его в осадок.

а) Если к капле раствора, содержащего аммиачную соль, прибавить каплю раствора NaOH или, что хуже, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, то происходит реакция по уравнению:



Выделяющийся аммиак весьма чувствительно обнаруживается лакмусовой бумажкой, которая синее в парах аммиака.

Для открытия NH<sub>4</sub>-иона поступают следующим образом.

На небольшое часовое стекло помещают каплю раствора, содержащего аммиачную соль, а затем 1—2 капли раствора NaOH. Перемешивают стеклянной палочкой и быстро закрывают большей величины часовым стеклом (см. рис. 9), к середине которого приклеена посредством капли воды красная лакмусовая бумажка (а). В случае присутствия, в растворе NH<sub>4</sub>-иона, бумажка быстро синее. Если через 15 мин. бумажка не изменяет своего цвета, можно сделать заключение об отсутствии в растворе измеримых количеств аммиачной соли.

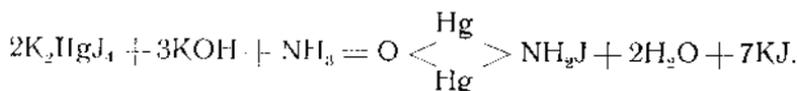


Летучесть аммиака даст возможность открывать NH<sub>4</sub>-ион в присутствии всех известных катионов.

Рис. 9. Прибор для определения NH<sub>3</sub>.

Можно вместо лакмусовой бумаги поместить в центр часового стекла каплю раствора Несслеровского реактива. В случае присутствия аммиака капля быстро желтеет и становится оранжевой.

б) Капля раствора, содержащего NH<sub>4</sub>-ион, при обработке каплей раствора едкой щелочи и несколькими каплями реактива Несслера дает осадок (в зависимости от концентрации NH<sub>4</sub>-иона) бурого, оранжевого или желтого цвета. При очень больших разбавлениях осадка не образуется, но раствор окрашивается в желтый цвет.



Реакция в высокой степени чувствительна и позволяет открывать ничтожные следы аммиака.

В присутствии солей тяжелых металлов, дающих осадки с реактивом Несслера, раствор предварительно обра-

батовывается избытком раствора NaOH, и только прозрачный фильтрат испытывается на присутствие  $\text{NH}_3$  действием реактива Несслера.

Из уравнения видно, что реактив Несслера дает осадок только с свободным аммиаком. Поэтому, в случае присутствия в растворе аммиачной соли необходимо предварительное прибавление раствора NaOH для выделения из аммиачной соли свободного аммиака.

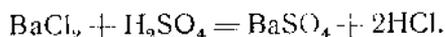
#### 4. Ва.

а) Если на часовом стекле, к капле раствора, содержащего Ва-ион, прибавить каплю раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , то выделяется беловато-желтый осадок,  $\text{BaCrO}_4$ , по уравнению:



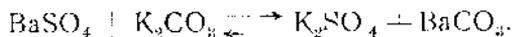
В присутствии избытка осадителя осадок практически нерастворим в воде и уксусной кислоте. Ни один из остальных катионов первой подгруппы не осаждается из уксуснокислого раствора от действия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Вывод: Ва-ион можно открыть в присутствии других катионов первой подгруппы, действуя раствором  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  на испытуемый раствор, предварительно подкисленный уксусной кислотой. Вследствие малой растворимости  $\text{BaCrO}_4$  открытие Ва-иона происходит с большой чувствительностью.

б) Разбавленная серная кислота также дает практически нерастворимый в воде осадок,  $\text{BaSO}_4$ :

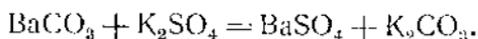


Реакция весьма чувствительна (растворимость  $\text{BaSO}_4$  в чистой воде при обыкновенной температуре равна 0,0025 г в литре), но применить ее для открытия Ва-иона в присутствии других катионов первой подгруппы нельзя, так как Sr- и Са-ионы (последний только в крепких растворах) также дают осадки с серной кислотой.

$\text{BaSO}_4$  весьма мало растворим в разбавленных кислотах, однако, можно достигнуть перевода его в раствор обходным путем. Если на платиновой крышке кипятить порошок  $\text{BaSO}_4$  с насыщенным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), то частично происходит разложение  $\text{BaSO}_4$  по уравнению:



Равновесие наступает вследствие появления в правой части уравнения  $K_2SO_4$ , который направляет реакцию в обратную сторону:

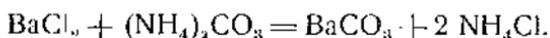


Однако, превращение  $BaSO_4$  и  $BaCO_3$  можно продвинуть дальше, если образовавшийся раствор  $K_2SO_4$  (вместе с избытком поташа) слить и заменить свежим раствором  $K_2CO_3$ .

Если порошок  $BaSO_4$  три или четыре раза прокипятить с насыщенным раствором поташа, сливая каждый раз отработанный, содержащий  $K_2SO_4$  раствор и заменяя его новым, то, в конечном счете, получим  $BaCO_3$ , который после промывания водой целиком растворится в любой кислоте.

Если образующийся при реакции  $K_2SO_4$  препятствует полному превращению  $BaSO_4$  в  $BaCO_3$ , то, очевидно, можно подобрать такие соотношения между  $K_2CO_3$  и  $K_2SO_4$ , при которых  $BaSO_4$  будет совершенно неспособен превращаться в  $BaCO_3$ . Действительно, по Розе, раствор, состоящий из одной части  $K_2CO_3$  и трех частей  $K_2SO_4$ , даже при кипячении не разлагает сернистого бария.

с) Углекислый аммоний дает сначала белого цвета аморфный осадок, который при обыкновенной температуре постепенно, при нагревании быстро переходит в кристаллический:

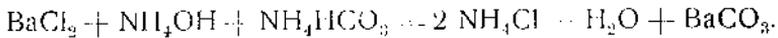


Образующийся при реакции хлористый аммоний (как и вообще аммиачные соли) чувствительно растворяет  $BaCO_3$ . Поэтому, если в растворе находится много  $NH_4Cl$  при относительно малом количестве Ва-иона, то при прибавлении  $(NH_4)_2CO_3$  осадка  $BaCO_3$  совсем не получится.

Примечание. — Обычно употребляемый в лабораториях углекислый аммоний содержит в себе кислый углекислый аммоний ( $NH_4HCO_3$ ) и карбаминовокислый аммоний ( $NH_4OC(=O)NH_2$ ). Кислый углекислый аммоний дает с солями бария бикарбонат  $Ba(HCO_3)_2$ , при обыкновенной температуре растворимый в воде, но при нагревании переходящий в осадок по уравнению:

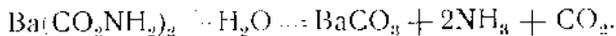


Если же к раствору, содержащему Ва-ион, предварительно прибавить аммиака, а затем  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , то с самого же начала образуется средняя, нерастворимая в воде углебариевая соль:



В этом случае даже при кипячении не выделяется  $\text{CO}_2$ , т.е. не происходит напрасной траты реактива.

Что касается карбаминовокислого аммония, то он на холоду не дает осадка с Ва-ионом, так как карбаминовокислый барий растворим в воде. Однако, при кипячении, вследствие присоединения воды, растворимый в воде карбаминовокислый барий переходит в нерастворимый углекислый барий:



Не нужно забывать, что нагревание необходимо для быстрого перехода аморфного осадка в кристаллический.

Таким образом, для осаждения Ва-иона посредством углекислого аммония необходимо прибавление раствора аммиака и нагревание до кипения. Если в растворе находится много аммиачных солей, то раствор предварительно нужно выпарить и прокалить.

d) Водный раствор аммиака не дает осадка с солями бария. Если же при стоянии появляется помутнение, то это объясняется поглощением аммиачным раствором  $\text{CO}_2$  из воздуха и образованием  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , который уже и производит помутнение.

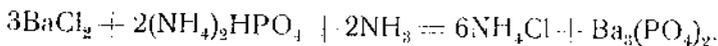
e) Едкие щелочи также не дают осадка с солями бария, если последние не являются слишком концентрированными. Если обычные лабораторные растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  и производят осаждение, то это происходит не потому, что образующая при реакции:



гидроокись бария выпадает в осадок, а потому, что в растворах щелочей всегда находится некоторое количество углекислой щелочи (образующейся вследствие поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха), которая, собственно говоря, и вызывает появление осадка:  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ .

г) Щавелевокислый аммоний дает довольно трудно растворимый осадок  $BaC_2O_4$  (по Кольраушу, его растворимость равна 0,074 г в литре при 18°). В минеральных кислотах легко растворим; заметно растворим в уксусной кислоте.

г) Растворимая фосфорнокислая соль дает, в присутствии аммиака, белого цвета осадок  $Ba_3(PO_4)_2$ :



Осадок легко растворим не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Хлористый аммоний чувствительно растворяет  $Ba_3(PO_4)_2$ .

и) Абсолютный алкоголь не растворяет ни  $BaCl_2$ , ни  $Ba(NO_3)_2$ , если они получены в сухом виде после выпаривания раствора на платиновой крышке.

и) Выпариванием досуха раствора  $BaCl_2$  или  $Ba(NO_3)_2$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $BaCO_3$ .

## 5. Sr.

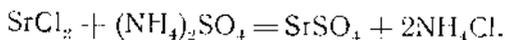
а) Аммиак, едкие щелочи и растворимые фосфорнокислые соли относятся к солям стронция так же, как и к солям бария.

б) Углекислый аммоний дает осадок  $SrCO_3$ , который является наиболее нерастворимым в чистой воде или в воде, содержащей  $NH_4Cl$ , из всех углекислых солей первой подгруппы.

в) Хромовокислый калий из не слишком концентрированных растворов стронциевых солей, особенно в присутствии уксусной кислоты, не дает осадка. Эта реакция дает возможность открыть Ва-ион в присутствии Sr-иона.

г) Щавелевокислый аммоний дает осадок, трудно растворимый в воде, довольно чувствительно растворимый в аммиачных солях (даже в уксуснокислом аммонии), очень хорошо растворимый в минеральных кислотах; в уксусной кислоте растворим легче, чем  $CaC_2O_4$ .

е) Сернокислый аммоний дает белый осадок, нерастворимый в избытке осадителя:



Осадок образуется не вдруг, иногда требуется ждать 1 — 2 минуты. Сначала появляется в виде молочной мути

по всему объему раствора, что способствует увеличению чувствительности реакции. При помешивании раствора и при трении стеклянной палочкой о дно часового стекла, осадок делается кристаллическим. Нагревание до начинающегося кипения значительно увеличивает чувствительность реакции.

f) Сухая азотнокислая соль стронция, получающаяся после выпаривания раствора досуха, нерастворима в  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,4$ ). При выпаривании раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (на пламени спиртовой горелки) досуха происходит сильное растрескивание и потеря вещества. Поэтому азотнокислые соли лучше выпаривать на водяной бане.

g) Абсолютный спирт хорошо растворяет сухую соль  $\text{SrCl}_2$ , но не растворяет азотнокислого стронция.

h) Сернистый стронций легко разлагается, переходя в  $\text{SrCO}_3$  при кипячении с раствором, содержащим 1 часть  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 3 части  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

i) Выпариванием досуха раствора  $\text{SrCl}_2$  или  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $\text{SrCO}_3$ .

## 6. Ca.

a) Аммиак, едкие щелочи, фосфорнокислые и хромокислые растворимые соли относятся к солям кальция так же, как и к солям стронция.

b) Углекислый аммоний дает осадок, трудно растворимый в воде (по Кольтраушу, растворимость  $\text{CaCO}_3$  равна 0,0013 г в литре), но довольно хорошо в аммиачных солях. Напр., крепкий раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  легко и без остатка растворяет осадок углекислого кальция. Поэтому при осаждении Ca-иона в виде  $\text{CaCO}_3$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нужно заботиться о прибавлении  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в большом избытке.

Реакция:  $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , обратима и чтобы провести реакцию слева направо, парализовавши действие  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нужно прибавлять большой избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

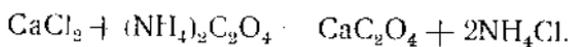
c) Сернистый аммоний из концентрированных растворов выделяет белый осадок сернистого кальция, который растворим при кипячении в концентрированном растворе сернистого аммония, вследствие образования непрочной

двойной соли —  $\text{CaSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , которая при разбавлении водой распадается с выделением осадка. Поэтому, если хотят осадить  $\text{SrSO}_4$  в присутствии Са-иона, нужно заботиться о большей концентрации осадителя. Не вполне концентрированные растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  дают осадок не только  $\text{SrSO}_4$ , но и  $\text{CaSO}_4$ , при чем осаждающийся сернокислый кальций уже не растворяется в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Из более или менее разбавленных растворов  $\text{CaSO}_4$  не осаждается вследствие его сравнительно большой растворимости (по Кольраушу, 2,1086 г в литре).

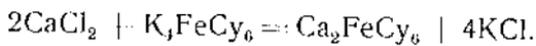
д) Абсолютный алкоголь растворяет сухие остатки и  $\text{CaCl}_2$ , и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , получающиеся после выпаривания соответствующего раствора.

е) Щавелевокислый аммоний в нейтральных или аммиачных растворах Са-иона осаждаёт белого цвета кристаллический осадок:



Осадок почти не растворим в воде (по Кольраушу, 0,0055 г в литре), в уксусной кислоте и аммиачных солях, но хорошо растворим в минеральных кислотах.

г) Если на часовом стекле выпарить досуха каплю раствора кальциевой соли, а затем прибавить каплю уксусной кислоты и 1—2 капли насыщенного раствора  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ , то появляется мутный осадок, который не исчезает даже при большом разбавлении водой. Муть обусловливается образованием трудно растворимого соединения,  $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6$ , по уравнению:

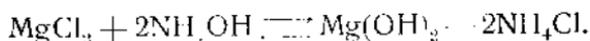


$\text{Ba}_2\text{FeCy}_6$  и  $\text{Mg}_2\text{FeCy}_6$  также довольно трудно растворимы;  $\text{Sr}_2\text{FeCy}_6$  легко растворяется при разбавлении даже несколькими каплями воды. Поэтому описанная реакция пригодна для открытия Са-иона в присутствии Sr-иона. В присутствии же солей бария и магния описанная реакция неприменима.

г) Выпариванием досуха раствора  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $\text{CaCO}_3$ . При очень сильном прокаливании получается окись кальция,  $\text{CaO}$ . Но последняя при смачивании насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , выпаривании досуха и слабом прокаливании превращается в  $\text{CaCO}_3$ .

## 7. Mg.

а) Водный раствор аммиака выделяет из растворов солей магния белый желатинозный осадок, согласно уравнению:



Образующийся в правой части уравнения хлористый аммоний растворяет частично  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , и потому вышеприведенная реакция при любом количестве прибавленного аммиака не доходит до конца, и выделение Mg-иона из раствора посредством  $\text{NH}_4\text{OH}$  никогда не бывает количественным. По мере увеличения в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (вообще какой-либо аммиачной соли) количество выделяющейся гидроксиды магния уменьшается. Следовательно, в присутствии достаточного количества аммиачной соли  $\text{NH}_4\text{OH}$  совсем не осадит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В присутствии свободной кислоты  $\text{NH}_4\text{OH}$  также не выделяет осадка, так как в первую очередь образуется аммиачная соль, которая, как только что было сказано, препятствует выпадению  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Очевидно, что образование осадка при действии аммиака на раствор солей первой подгруппы укажет на присутствие в растворе Mg-иона.

*Конечно, раствор должен быть нейтральным и не содержать аммиачных солей. Раствор аммиака не должен содержать углекислого аммония.*

В этом легко можно убедиться, если поместить на часовое стекло каплю крепкого раствора Ba-, Sr-, или Ca-иона и прибавить каплю крепкого раствора аммиака. Отсутствие осадка укажет на чистоту аммиачного раствора. Проверку чистоты аммиачного раствора нужно производить при каждом подходящем случае.

б) Едкие щелочи, едкий барит и едкий кальций почти количественно осаждают из растворов Mg-ион в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Хотя гидроксид магния трудно растворима в воде, однако, водный раствор ее имеет явственно щелочную реакцию. Больше, чем в воде,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется в водных растворах хлористых и сернокислых солей кальция и натрия. Поэтому, в последнем случае нужно заботиться о большом

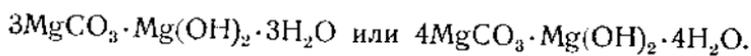
избытке осадителя. Само собою разумеется, что при осаждении вышеназванными осадителями, аммиачные соли частично или полностью препятствуют выделению в осадок гидроокиси магния.

При выпаривании  $MgC_2O_4$  досуха и прокаливании легко получается  $MgO$ . Эта операция дает возможность отделить магний от натрия (и калия).

с) Щавелевокислый аммоний только из концентрированных растворов солей магния осаждает белый осадок  $MgC_2O_4$ . В присутствии аммиака или аммиачных солей осаждения совсем не происходит.

Реакция с  $(NH_4)_2C_2O_4$  дает возможность отделить  $Mg$ -ион от ионов бария, стронция и кальция.

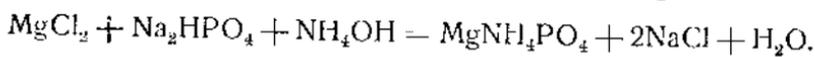
д) Углекислые соли, в отсутствии аммиачных солей, осаждают белый осадок углекислого магния; состав осадка непостоянен и зависит от условия осаждения (температуры и концентрации). Приблизительно состав осадка выражается формулою:



Таким образом, при осаждении углекислого магния выделяется некоторое количество угольной кислоты, которая оставаясь в растворе, несколько повышает растворимость осадка. Нагревание до кипения способствует более полному осаждению углекислого магния.

Что касается углекислого аммония, то осаждение им вышеописанной основной соли происходит медленно, при кипячении. В присутствии аммиачных солей осаждения не происходит совсем. Поэтому, реакцией с углекислым аммонием в присутствии аммиачной соли (например,  $NH_4Cl$ ) пользуются для отделения  $Mg$ -иона от ионов бария, стронция и кальция.

е) Фосфорнокислый натрий (или аммоний), в присутствии аммиачной соли и аммиака, осаждает из растворов солей магния *кристаллический* осадок  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ :



На часовое стекло помещают несколько капель раствора магниевой соли, каплю аммиачного раствора, каплю раствора  $NH_4Cl$  и несколько капель раствора фосфорнонатриевой

соли. При помешивании, особенно при трении стеклянной палочкой о дно часового стекла, выпадает мелкий кристаллический осадок. Выпадение аморфного осадка не может служить доказательством присутствия Mg-иона в растворе.

Прибавление  $\text{NH}_4\text{Cl}$  к испытываемому раствору одновременно с прибавлением фосфорнокислой соли и аммиака необходимо для предупреждения образования аморфного осадка. Последний может получиться при действии аммиачного раствора на соль магния; но как выше было указано, аморфная гидроокись магния растворима в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Если теперь прибавить фосфорнокислой соли, то будет осаждаться чисто кристаллический осадок,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Однако, прибавления большого количества  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нужно избегать, так как аммиачные соли, взятые в избытке, чувствительно растворяют  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Чтобы не ввести в раствор слишком много  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , поступают след. образом. На часовое стекло помещают несколько капель раствора магниевой соли и аммиачного раствора столько капель, чтобы после перемешивания явственно ощущался запах аммиака. Теперь прибавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  маленькими каплями до тех пор, пока образовавшаяся аморфная гидроокись магния не растворится. Уже к прозрачному раствору прибавляют фосфорнонатриевую соль.

В случае осаждения (напр., для отделения от Na-иона) посредством  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в присутствии избытка аммиака может выпасть крупнокристаллический, иногда заполняющий весь объем раствора, осадок; выпадение последнего объясняется трудною растворимостью фосфорнокислого аммония в присутствии большого избытка одноименных ионов аммония, образующихся из гидроокиси аммония. Но уже при небольшом разбавлении водой и легком нагревании осадок быстро и нацело растворяется, чем отличается от осадка  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

г) Крепкий винный спирт хорошо растворяет сухой остаток  $\text{MgCl}_2$ , получающийся после выпаривания раствора. Это позволяет отделять Mg-ион от ионов натрия, калия и бария, так как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{BaCl}_2$  нерастворимы в крепком спирте.

г) Выпариванием досуха раствора  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают  $\text{MgO}$ .

й). Цветная реакция на магний В. Петрашеня<sup>1)</sup>.

Если к раствору иода в иодистом калии на холоду прибавить NaOH до исчезновения окраски иода, то получается жидкость, которая непосредственно после своего приготовления образует с ионами магния темнокрасный осадок и может, таким образом, служить реактивом на Mg-ион.

Аммиачные соли растворяют указанный осадок магния, поэтому в присутствии Am-иона реакция не получается, щелочи обесцвечивают осадок, поэтому для удачной реакции при приготовлении реактива необходимо употреблять NaOH, как можно меньше.

Избыток KJ также вредит реакции.

Реактив, постоявший некоторое время после приготовления и заключающий, следовательно,  $JO_2$ -ион, а не JO-ион, не образует указанного осадка, поэтому для успеха реакции следует готовить реактив перед самым его употреблением.

Ba-, Sr- и Co- ионы не дают вышеописанной реакции, а потому можно открывать Mg-ион и в их присутствии.

### Открытие катионов первой группы первой подгруппы при их совместном присутствии.

При разработке хода анализа катионов первой подгруппы необходимо сосредоточить внимание на следующих моментах.

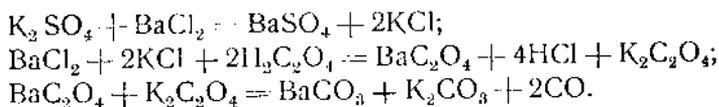
1. При действии раствора щавелевой кислоты на хлористые и азотнокислые соли, при дальнейшем выпаривании и прокаливании получаются  $MgO$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Две последние соли растворимы в воде с щелочной реакцией, что дает весьма отчетливый и быстрый способ открытия щелочных металлов.

Нейтрализуя углекислые соли соляной или азотной кислотой и осторожно выпаривая досуха, мы можем получить соответствующие соли.

Таким образом, переходя через щавелевокислые и углекислые соли, мы легко можем перевести хлористые соли в азотнокислые и наоборот.

<sup>1)</sup> В. Петрашень. Известия Урал. Госуд. Унив. III (1922--1923). W. J. Petraschetj — Zeit. anal. Ch. 71 (1927), 291.

Даже сернокислые соли нетрудно перевести, при помощи щавелевой кислоты, в хлористые или азотнокислые соли. Для этого сернокислую соль пересыщают раствором хлористого бария, а затем раствором щавелевой кислоты. После выпаривания и прокаливания мы получим нерастворимые соли —  $BaSO_4$  и  $BaCO_3$  — и растворимую углекислую соль, согласно уравнениям:



Выщелачивая растворимую соль и нейтрализуя ее соляной или азотной кислотой, получаем соответствующую соль.

2. При действии щавелевокислого аммония на катионы первой подгруппы осаждаются щавелевокислые соли бария, стронция и кальция.

3. При действии винного спирта на сухие азотнокислые соли бария, стронция и кальция в раствор переходит только азотнокислый кальций; при действии винного спирта на хлористые соли растворяются хлористые стронций и кальций.

4. Применение хромовокислого калия дает возможность открыть Ва-ион в присутствии всех катионов первой подгруппы; применение кобальтгексанитрита свинца и натрия дает возможность открыть К-ион в присутствии всех катионов первой подгруппы за исключением иона аммония.

Следовательно, перед исследованием первой подгруппы сначала нужно открыть ион аммония и, в случае его обнаружения, удалить прокаливанием; после удаления солей аммония первая подгруппа должна содержать хлористые или азотнокислые соли; в первую очередь должно проделать реакции на Ва- и К-ионы.

## 1. $NH_4$ .

$NH_4$ -ион всегда открывается с самого начала или посредством лакмусовой бумажки, или посредством реактива Несслера по способам, указанным при описании частных реакций на  $NH_4$ -ион.

Так как присутствие  $NH_4$ -иона в растворе препятствует открытию К- и Na-иона, а его большие количества вредно

отражаются на открытии остальных катионов первой подгруппы, то необходимо с самого же начала убедиться в присутствии или отсутствии  $\text{NH}_4$ -иона.

## 2. Ba.

Капля испытуемого раствора, помещенного на часовое стекло, обрабатывается небольшим избытком раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и небольшой каплей уксусной кислоты. Появление беловато-желтого осадка укажет только на присутствие Ba-иона. Нагревание способствует свертыванию осадка, переходу его в кристаллическое состояние. Находящаяся над осадком жидкость должна быть окрашена в оранжевый цвет, так как последний может служить гарантией того, что осадитель,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , прибавлен в достаточном для осаждения Ba-иона количестве.

## 3 K.

В случае отсутствия в растворе аммиачных солей, берут 2—3 капли испытуемого раствора и обрабатывают избытком раствора  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ . Появление желтого осадка укажет на присутствие K-иона.

Описанная реакция дает возможность открыть K-ион в присутствии всех катионов первой подгруппы за исключением  $\text{NH}_4$ -иона. Поэтому в присутствии аммиачных солей испытуемый раствор сначала выпаривается и прокаливается для удаления аммиачных солей, остаток затем растворяется в 2—3 каплях воды и обрабатывается раствором  $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ .

## 4 и 5. Sr и Ca.

К шести каплям испытуемого раствора на платиновой крышке или фарфоровой пластинке прибавляют каплю аммиака и перемешивают. *Если раствор был нейтрален и свободен от аммиачной соли*, то появляется желатинозный осадок, указывающий на присутствие Mg-иона. Затем прибавляют несколько капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  до полного осаждения Ba-, Sr- и Ca-ионов; желатинозный осадок,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , при этом переходит в раствор. После нагревания осадок щавелевокислых солей бария, стронция и кальция хорошо свертывается в крупинки. Фильтруют, перенося фильтр на платиновую крышку или на фарфоровую пластинку.

Осадок щавелевокислых солей промывают водой и сильно прокачивают до полного превращения в углекислые соли. Последние растворяют в нескольких каплях азотной кислоты и осторожно выпаривают досуха. Сухие азотнокислые соли дважды обрабатывают (при помешивании стеклянной палочкой) по 10 капель спирта и фильтруют. Соединенный спиртовой фильтрат помещают на часовое стекло и зажигают. Остаток после сжигания спирта растворяют в нескольких каплях воды и обрабатывают раствором щавелевокислого аммония. В случае присутствия Са-иона появляется белый кристаллический осадок.

Нерастворившийся в спирте остаток может содержать  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ . Переходя через щавелевокислые соли их переводят в  $BaCl_2$  и  $SrCl_2$  и выпаривают досуха. Сухие хлористые соли обрабатываются несколько раз спиртом; спиртовые фильтраты, содержащие  $SrCl_2$ , помещаются на часовое стекло. После сжигания спирта сухой остаток растворяется в возможно малом количестве воды и обрабатывается раствором  $(NH_4)_2SO_4$ . Мутный, постепенно переходящий в кристаллический осадок укажет на присутствие Sr-иона.

Нерастворившаяся в спирте хлористая соль только тогда укажет на  $BaCl_2$ , если Ba-ион был раньше открыт в виде  $BaCrO_4$ . Если же предварительная реакция на Ba-ион дала отрицательный результат, а после обработки спиртом еще остается заметный белый остаток, то это может указать на присутствие в исследуемом веществе большого количества стронция, так как  $SrCl_2$  довольно трудно растворим в спирте.

В последнем случае не растворившийся в спирте остаток растворяют в воде, прибавляют каплю раствора  $K_2CrO_4$  и лишней раз убеждаются в отсутствии в растворе Ba-иона. Затем прибавляют несколько капель раствора  $(NH_4)_2SO_4$ , нагревают и по появлению мутного осадка заключают, что не растворившийся в спирте осадок представлял, действительно,  $SrCl_2$ .

### Другой способ.

В случае отсутствия спирта открытие Sr- и Са-ионов можно произвести следующим образом.

Углекислые соли, полученные после прокачивания щавелевокислых солей, растворяются в уксусной кислоте. Ион

бария удаляют действием раствора  $K_2CrO_4$ . Фильтрат, содержащий Sr- и Ca-ионы, обрабатывают аммиаком до запаха, а затем большим избытком  $(NH_4)_2CO_3$ . При нагревании до кипения осадок  $SrCO_3$  и  $CaCO_3$  хорошо отсаживается. Жидкость отфильтровывают и оставляют без исследования. Осадок растворяют в уксусной кислоте и обрабатывают раствором  $(NH_4)_2SO_4$ ; когда осадок  $SrSO_4$  совершенно отседет, фильтруют и открывают в фильтрате Ca-ион действием  $(NH_4)_2C_2O_4$ .

### 6 и 7. Mg и Na.

Фильтрат, полученный после осаждения щавелевокислых солей бария, стронция и кальция и перенесенный на платиновую крышку или фарфоровую пластинку, выпаривают досуха и прокаливают. К прокаленному остатку прибавляют каплю шесть насыщенного раствора  $H_2C_2O_4$ , опять выпаривают досуха и прокаливают. Ион магния при этом переходит в  $MgO$ , а K- и Na-ионы переходят в  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Смочив сухой остаток несколькими каплями горячей воды, хорошо перемешивают и фильтруют. Щелочный фильтрат помещают на часовое стекло, пересыщают соляной кислотой и выпаривают досуха. Таким образом, получают KCl и NaCl. Сухой остаток растворяют в возможно малом количестве воды и обрабатывают взятым в большом избытке раствором  $K_2H_2Sb_2O_7$ . При энергичном трении стеклянной палочкой о дно часового стекла появляется белый *кристаллический* осадок.

Оставшаяся нерастворенной в воде окись магния растворяется в капле соляной кислоты и обрабатывается избыток аммиачного раствора и раствора  $Na_2HPO_4$ . И в данном случае только *кристаллический* осадок укажет на присутствие Mg-иона.

### Вариант: Na.

Для открытия Na-иона можно раствор, содержащий все катионы первой подгруппы, обработать избытком  $H_2C_2O_4$ <sup>1)</sup>, выпарить досуха и прокалить. Целесообразно прокаленный

<sup>1)</sup> В этом случае можно взять  $H_2C_2O_4$  в виде мелкого порошка.

остаток еще раз смочить раствором  $H_2C_2O_4$ , выпарить и прокалить. Получаются:  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Если прокаливание было сильное, часть  $CaCO_3$  могла перейти в  $CaO$ . В последнем случае смачивают остаток насыщенным раствором углекислого аммония и выпаривают досуха (запах аммиака не должно ощущаться). Сухой остаток выщелачивается горячей водой. Прозрачный фильтрат помещают на часовое стекло, пересыщают соляной кислотой, выпаривают досуха и слабо нагревают для удаления избытка соляной кислоты. Сухой остаток растворяют в возможно малом количестве воды (раствор должен быть нейтральным) и открывают посредством  $K_2H_2Sb_2O_7$ .

### Частные случаи.

#### 1. Разделение ионов стронция и кальция.

а) Раствор, содержащий соли стронция и кальция, обрабатывается на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке большим избытком смеси насыщенных растворов  $(NH_4)_2C_2O_4$  (1 объем) и  $(NH_4)_2CO_3$  (2 объема) в присутствии аммиака и кипятят<sup>1)</sup>. Жидкость отфильтровывают, осадок 2-3 раза промывают водой. Промытый осадок, содержащий  $CaC_2O_4$  и  $SrCO_3$ , обрабатывают разбавленной (1 : 10) уксусной кислотой. В осадке остается нерастворенным щавелевокислый кальций, в фильтрат переходит уксуснокислый стронций, который и открывается посредством  $(NH_4)_2SO_4$ .

б) Азотнокислые соли стронция и кальция выпариваются досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной азотной кислотой. Азотнокислый кальций переходит в раствор, в то время как азотнокислый стронций остается нерастворенным<sup>2)</sup>. Остаток нагревается для удаления избытка азотной кислоты и растворяется в воде. Из водного раствора Sr-ион осаждается раствором  $(NH_4)_2SO_4$ .

Примечание. — Выпаривание азотнокислых солей лучше производить на водяной бане, так как при

<sup>1)</sup> Мор рекомендует брать смесь насыщенных растворов  $K_2C_2O_4$  (4 эквив.) и  $K_2CO_3$  (5 эквив.). См. Lehrbuch der chem. anal. Titrimethode — 1896 575 с.р.

<sup>2)</sup> Rawson — Journ. Soc. chem. Ind. 16, 113.

выпаривании на голом огне азотнокислый стронций сильно растрескивается, отчего происходят значительные потери.

2. Разделение ионов бария и стронция по Rose.

Осадок сернокислых солей бария и стронция на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке обрабатывают избытком раствора, состоящего из одной части  $K_2CO_3$  и трех частей  $K_2SO_4$ , и кипятят в продолжение 10 минут. Сернокислый барий остается без изменения; сернокислый стронций превращается в  $SrCO_3$ . После этого жидкость отфильтровывают, осадок промывают водой и обрабатывают уксусной кислотой. Углекислый стронций растворяется и открывается в фильтрате посредством  $(NH_4)_2SO_4$ .

Сернокислый барий остается неизменным. Для доказательства присутствия бария в осадке, последний повторно кипятят с насыщенным раствором  $K_2CO_3$ , жидкость отфильтровывают, а осадок  $BaCO_3$  растворяют в уксусной кислоте. В растворе Ba-ион открывают посредством  $K_2CrO_4$ .

### Первая группа, вторая подгруппа.

Характерная особенность элементов второй подгруппы заключается в способности давать, так называемые, сульфосоли (или тиосоли). Последние можно представить себе, как обыкновенные, кислородсодержащие соли, в которых кислород замещен серой. Так, обыкновенной мышьяково-натровой соли,  $Na_3AsO_4$ , отвечает сульфмышьяковая соль,  $Na_3AsS_4$ .

Происхождение их можно представить себе следующим образом.

Как известно, безводные основания, окиси, дают с ангидридами соли по уравнению:  $3 Na_2O + As_2O_5 = 2 Na_3AsO_4$ . Если вместо окиси натрия взять серо- или тио-окись, т.е. сернистый натрий,  $Na_2S$ , а вместо мышьякового ангидрида взять серо- или тио-ангидрид, т.е. пентисернистый мышьяк,  $As_2S_5$ , то, по аналогии, они должны соединиться, давая уже сульфосоли, по уравнению:  $3 Na_2S + As_2S_5 = 2 Na_3AsS_4$ .

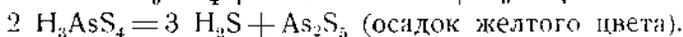
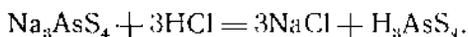
Таким образом, сульфосоли по своему образованию совершенно аналогичны обыкновенным солям, но резко отличаются

от последних своею неустойчивостью в присутствии водородных ионов.

Так, например, при действии на мышьяковонатровую соль соляной кислотой получим хлористый натрий и довольно устойчивую, не распадающуюся на воду и ангидрид мышьяковую кислоту, которая, будучи растворима, не выпадает в осадок:



Сульфосоли при действии кислот также дают сульфокислоты, но последние нацело расщепляются на тио-ангидрид и сероводород (который можно назвать тио-водой):



Сероводород можно рассматривать, как воду, в которой кислород замещен серой.

С другой стороны, мышьяковый тио-ангидрид можно рассматривать, как сернистый металл (аналогичный, напр.,  $\text{PbS}$ ), что вполне отвечает двойственной природе мышьяка. Хотя металлоидный характер у мышьяка выражен сильнее, чем металлический, тем не менее его соединение с серой,  $\text{As}_2\text{S}_3$  (равно  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) принято называть не тио-ангидридом, а сернистым мышьяком (равно сернистым оловом, сернистою сурьмой).

Сернистые соединения элементов второй подгруппы: нерастворимы в воде. Таковы, напр.,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

Их сульфосоли, образующиеся действием  $\text{Na}_2\text{S}$  на сернистые соединения<sup>1)</sup>, растворимы в воде, но, как выше указано, от действия кислот разлагаются, давая нерастворимые сернистые соединения.

Сернистые соединения элементов второй подгруппы могут получаться не только разложением сульфосолей, но и непосредственным действием  $\text{Na}_2\text{S}$  на какие-либо соединения мышьяка, сурьмы и олова. Так, при осторожном прибавлении раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  к раствору  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$  или к сильно подкисленному раствору  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  выпадают сернистые соединения названных элементов. Но при дальнейшем прибавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  осадки постепенно исчезают, переходя в сульфосоли.

<sup>1)</sup>  $\text{SnS}$  не даст сульфосоли.

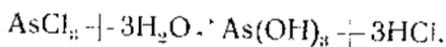
Способность давать растворимые сульфосоли, разлагающиеся от действия кислот, является важным аналитическим признаком, отличающим мышьяк, сурьму и олово от элементов второй группы и от элементов первой подгруппы первой группы.

Ниже будут приведены более подробные сведения относительно свойств элементов второй подгруппы.

### As.

В аналитической практике встречается трех- и пентавалентный мышьяк. Мышьяк обладает резко выраженным металлоидным характером, а потому наиболее прочными соединениями его являются мышьяковистая и мышьяковая кислоты, которые в аналитической практике встречаются, главным образом, в виде солей.

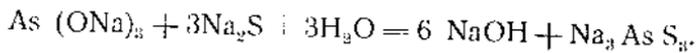
Соединения, в которых мышьяк играет роль основания, являются непрочными и легко разлагаются под влиянием воды. Так, напр.,  $AsCl_3$  дымит на воздухе, так как под влиянием водяных паров воздуха разлагается по уравнению:



В зависимости от количества воды в растворе может находиться различное количество  $AsCl_3$  и  $As(OH)_3$ . Чем больше соляной кислоты, тем более вышеприведенная равновесная реакция идет в сторону образования  $AsCl_3$ . С увеличением количества воды идет обратная реакция, т.е. образование  $As(OH)_3$ . Пятихлористый мышьяк,  $AsCl_5$ , если и существует в растворе, то только в присутствии большого избытка соляной кислоты.

### Реакции солей трехвалентного мышьяка.

а) Если к капле раствора мышьяковистокислого натрия на часовом стекле прибавить каплю раствора сернистого натрия, то не образуется никакого осадка, так как получается растворимая сульфосоли по уравнению:



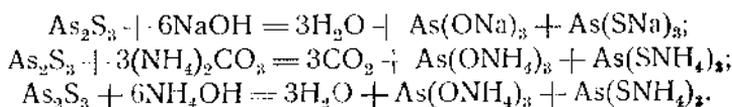
Но если к полученному раствору сульфосоли прибавить каплю раствора  $HCl$ , то выделяется желтый осадок  $As_2S_3$ .

б) Если мышьяковистоокислый натрий предварительно сильно подкислить соляной кислотой, а затем прибавить к нему каплю раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  и перемешать, то образуется желтого цвета осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Под влиянием избытка  $\text{HCl}$  образуется  $\text{AsCl}_3$ , который реагирует с  $\text{Na}_2\text{S}$  по уравнению:  $2 \text{AsCl}_3 + 3 \text{Na}_2\text{S} = 6 \text{NaCl} + \text{As}_2\text{S}_3$ .

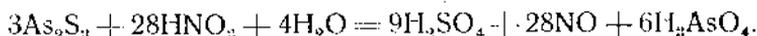
При дальнейшем прибавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  осадок растворяется с образованием сульфосоли.

Характерным для  $\text{As}_2\text{S}_3$  является его растворимость не только в  $\text{Na}_2\text{S}$ , но в едких щелочах, в аммиаке и углекислом аммонии:



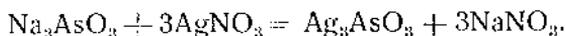
Растворимость в углекислом аммонии и в аммиаке служит основанием для отделения мышьяка от сурьмы и олова.

Концентрированная азотная кислота растворяет трехсернистый мышьяк, окисляя его в мышьяковую и сурьную кислоты:



Но в соляной кислоте, даже при кипячении,  $\text{As}_2\text{S}_3$  практически не растворим.

с) Если к капле раствора мышьяковистоокислого натрия на часовом стекле прибавить каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ , то появляется желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  по уравнению:



Осадок растворим в разбавленной азотной кислоте и аммиаке.

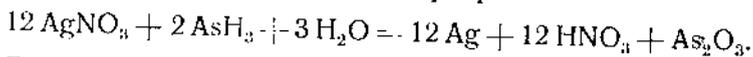
д) Если к капле раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  прибавить большой избыток соляной кислоты, а затем кусочек ленты магния, то вместе с водородом выделится в небольшом количестве мышьяковистый водород, но в большом количестве элементарный мышьяк, который желтовато-бурыми пленками покрывает жидкость. Наиболее важным продуктом выделения при этой реакции является газообразный мышьяковистый

водород,  $\text{AsH}_3$ , так как он весьма чувствительно открывается посредством  $\text{AgNO}_3$ .

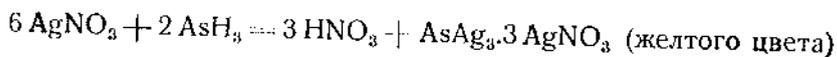
Открытие мышьяка в виде  $\text{AsH}_3$  можно произвести следующим образом.

В маленькую стеклянную чашечку<sup>1)</sup>, емкостью около одного сантиметра, помещают каплю раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  и несколько капель соляной кислоты. Затем в раствор бросают кусочек магния, быстро закрывают чашечку небольшой воронкой<sup>2)</sup>, последнюю накрывают бóльшей величины воронкой с широкой трубкой. На верх второй воронки кладут кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором  $\text{AgNO}_3$ , а на бумагу кладут часовое стекло, чтобы плотнее прижать бумагу к краям трубки.

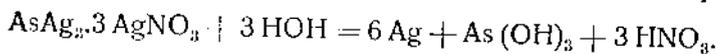
Через несколько минут бумажка интенсивно чернеет от выделившегося металлического серебра:



Если бумажку смочить концентрированным раствором  $\text{AgNO}_3$  или положить на бумажку кристалл  $\text{AgNO}_3$ , то сначала последняя желтеет:



Желтый цвет постепенно исчезает и замняется черным



Реакция весьма чувствительная, позволяющая открывать ничтожные количества мышьяка в присутствии всех элементов, кроме сурьмы, так как  $\text{SbH}_3$ <sup>3)</sup> дает такую же реакцию с  $\text{AgNO}_3$ , как и  $\text{AsH}_3$ .

При следах мышьяка происходит побурение бумажки и то только через 5—10 мин. Вышеописанную реакцию можно провести и при других условиях. Если к капле

<sup>1)</sup> В качестве таковой я пользуюсь дном от пробирки. Особенно пригодны для этой цели маленькие фарфоровые чашечки, емкостью 0,5 куб. см.— 1 куб. см, изготавливаемые Ленинградским фарфоровым заводом.

<sup>2)</sup> Маленькая воронка нужна для того, чтобы защитить бумагу от действия маленьких капелек жидкости, которые вылетают из чашечки во время растворения Mg.

<sup>3)</sup> Как  $\text{AsH}_3$ , так и  $\text{SbH}_3$  по своим довольно многочисленным реакциям совершенно подобны друг другу. Подбор реакций, отличающих их друг от друга, очень труден.

раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  прибавить несколько капель раствора  $\text{NaOH}$ , а затем цинковой или алюминиевой пыли, или, лучше всего, тонко измельченный сплав Де в а р д а, то также, на ряду с водородом, выделяется  $\text{AsH}_3$ , который можно открыть по почернению бумаги, смоченной раствором  $\text{AgNO}_3$ . Соединение сурьмы в щелочной среде не выделяет  $\text{SbH}_3$ . Таким образом, водород *in statu nascendi* в щелочной среде дает возможность отличить мышьяк от сурьмы<sup>1)</sup>.

Производя реакцию на мышьяк в кислой или щелочной среде, необходимо предварительно удостовериться в отсутствии мышьяка в препаратах, посредством которых открывается мышьяк. Соляная кислота с магнием, щелочной раствор с сплавом Де в а р д а не должны сами по себе, в отсутствии испытуемого раствора, чернить бумагу, смоченную раствором  $\text{AgNO}_3$ .

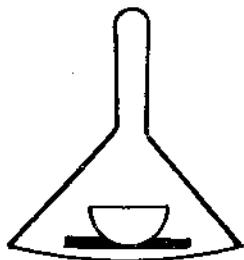


Рис. 10.

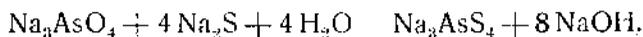
Еще быстрее можно произвести реакцию на мышьяк следующим образом. Клочек фильтровальной бумаги смачивают раствором  $\text{AgNO}_3$  (в случае щелочной или кислой среды) или раствором  $\text{AsCl}_3$  (в случае кислой среды) и кладут на стол. На бумажку помещают чашечку с испытуемым раствором и  $\text{Mg}$  (или сплавом Де в а р д а) и закрывают небольшо-

вой воронкой с заплавленной трубкой (см. 10 рис.).

Почернение или побурение смоченных мест бумаги происходит значительно скорее и интенсивнее, чем в случае нахождения бумажки наверху воронки, так как  $\text{AsH}_3$  значительно тяжелее водорода.

### Реакции солей пятивалентного мышьяка.

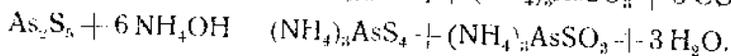
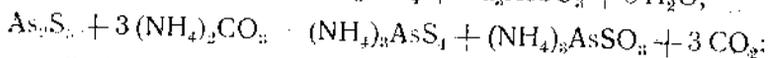
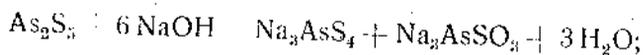
а) При действии  $\text{Na}_2\text{S}$  на раствор  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  не выделяется осадка, вследствие образования растворимой сульфосоли по уравнению:



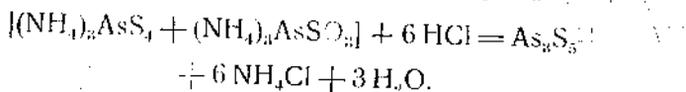
<sup>1)</sup> F e i t m a n первый показал, что водород *in statu nascendi* (в щелочной среде) не выделяет  $\text{SbH}_3$  (Annal. LXXVII (1851), 126).

От прибавления к полученному прозрачному раствору сульфосоли соляной кислоты выделяется желтого цвета осадок  $As_2S_3$ .

б) Для пятиясернистого мышьяка так же, как и для трехсернистого, является характерным растворимость не только в  $Na_2S$ , но и в едких щелочах, аммиаке и углекислом аммонии:



Если какой-либо из полученных растворов подкислить соляной кислотой, снова появляется осадок  $As_2S_3$ . Для примера приведу действие соляной кислоты на продукты, получившиеся после растворения  $As_2S_5$  в  $(NH_4)_2CO_3$ :

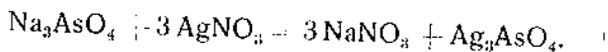


Растворимость  $As_2S_5$  в  $(NH_4)_2CO_3$  и его повторное выпадение в осадок при подкислении раствора соляной кислотой служит, как и в случае  $As_2S_3$ , основанием для отделения мышьяка от сурьмы и олова.

В соляной кислоте  $As_2S_5$ , подобно  $As_2S_3$ , нерастворим даже при кипячении.

с) Если на часовое стекло поместить каплю раствора  $Na_3AsO_4$ , а затем несколько капель соляной кислоты и кусочек  $Mg$ , то выделяется элементарный мышьяк в виде желтовато-бурой пленки и водород, с содержанием небольшого количества  $AsH_3$ . Последний открывается по почернению бумажки, смоченной раствором  $AgNO_3$ . Такой же эффект получается, если каплю раствора обработать избытком едкой щелочи и сплавом Де Варда (отличие от  $Sb$ ).

д) Если к капле раствора  $Na_3AsO_4$  на часовом стекле прибавить каплю азотнокислого серебра, то выделяется шоколадно-бурого цвета осадок:

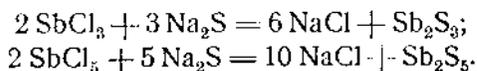


Осадок легко растворим в аммиаке и разбавленной азотной кислоте.

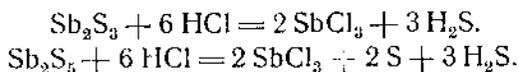
### Sb.

В аналитической практике обычно встречаются трех- и пентавалентные соединения сурьмы. Основные свойства сурьмы выражены сильнее, а кислотные слабее, чем у мышьяка. Так,  $SbCl_3$  и  $SbCl_5$  более устойчивы, чем соответствующие мышьяковые производные. Кислотные соединения трех- и пентавалентной сурьмы — метасурьмянистая кислота ( $HSbO_3$ ) и метасурьмяная кислота ( $H_2SbO_4$ ) являются очень слабыми кислотами и в воде нерастворимы. Щелочные соли названных кислот в воде растворимы, но водою разлагаются с выделением в осадок нерастворимых кислот. Последние легко растворяются в соляной кислоте, почему при анализе, поскольку речь идет о растворах, обыкновенно имеют дело с хлористыми соединениями сурьмы.

а) При действия  $Na_2S$  на  $SbCl_3$  и  $SbCl_5$  образуются соответствующие сернистые соединения сурьмы оранжевого цвета:



Как трех-, так и пентасернистая сурьма легко растворима при кипячении в  $HCl$  (отличие от сернистых соединений мышьяка):



При ходе анализа сурьма сначала выделяется в виде сернистых соединений, которые затем растворяются в  $HCl$ .

Как видно из вышеприведенных уравнений, *после растворения как трех-, так и пентасернистой сурьмы в  $HCl$ , мы всегда получаем  $SbCl_3$ .*

Сернистые соединения сурьмы почти нерастворимы в аммиаке и углекислом аммонии<sup>1)</sup>; хорошо растворимы при кипячении в  $Na_2S$ , с образованием сульфосоли, а также в едкой щелочи. Реакции протекают по уравнениям, совер-

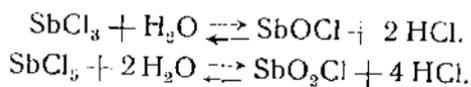
<sup>1)</sup> Обычно считают сернистые соединения сурьмы переставоримыми в аммиаке и углекислом аммонии, что не отвечает действительности. Если на фарфоровой пластинке осадок сернистой сурьмы кипятить с раствором углекислого аммония, особенно аммиака, то в фильтрате после подкисления соляной кислотой выделяется заметное количество оранжевого цвета осадка.

шенно аналогичным тем, которые приведены для сернистых соединений мышьяка.

При обработке оранжевого осадка трех- или пентасернистой сурьмы крепкой азотной кислотой, особенно при нагревании, получается метасурьмяная кислота,  $\text{HSbO}_3$ , белая аморфная масса, нерастворимая в воде и почти нерастворимая в  $\text{HNO}_3$ .

Примечание. Метасурьмяная кислота получается также при действии  $\text{HNO}_3$  на металлическую сурьму, что нужно иметь в виду при анализе сплавов, содержащих сурьму.

б) Если на часовом стекле каплю хлористого соединения сурьмы разбавить несколькими каплями воды, то появляется белая муть, вследствие образования нерастворимой в воде хлорокиси сурьмы:



Таким образом, помутнение раствора при разбавлении водой может служить указанием на возможное присутствие в растворе сурьмы <sup>1)</sup>.

После прибавления соляной кислоты муть исчезает, при разбавлении водой вновь появляется. Следовательно, вышеприведенные реакции разложения хлористых соединений сурьмы водой являются обратимыми.

с) Если каплю раствора  $\text{SbCl}_3$  <sup>2)</sup> поместить на оловянную фольгу, то образуется черное пятно от выделившейся металлической сурьмы. При следах сурьмы появляется буроватое пятно и то только через несколько минут. При большой концентрации раствором  $\text{SbCl}_3$ , набранным в капилляр, можно писать на фольге, как чернилами на бумаге.

Черное пятно нерастворимо в водном растворе  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (отличие от As). Реакция эта очень чувствительна и может

<sup>1)</sup> Не нужно забывать, что также ведет себя  $\text{BiCl}_3$ ; поэтому появление белой мути при разбавлении водой может служить указанием на присутствие сурьмы только при анализе второй подгруппы первой группы.

<sup>2)</sup> Или  $\text{SbCl}_5$ .

служить для открытия сурьмы при анализе первой группы. Но при совместном присутствии с элементами второй группы эта реакция не применима, так как некоторые элементы второй группы (Bi, Ag, Pb и др.) дают такую же, хотя и значительно слабее выраженную реакцию.

д) Если на часовом стекле к капле раствора  $SbCl_3$  прибавить кусочек магния, то выделяются черные хлопья металлической сурьмы. Одновременно выделяется водород с некоторым количеством  $SbH_3$ . Последний можно открыть по почерпению бумажки, смоченной раствором  $AgNO_3$ , если реакцию вести при помощи прибора, описанного в параграфе о мышьяке. Если бумажку смочить каплей раствора  $AsCl_3$ , то при действии на нее  $SbH_3$  появляется рыжее пятно.

Раствор  $AsCl_3$  можно легко приготовить следующим образом. К произвольному объему раствора  $Na_3AsO_3$  прибавляют соляной кислоты до тех пор, пока выделившийся белый осадок не растворится. Раствор сохраняется в баночке с притертой пробкой.

е) При действии едкой щелочи на каплю раствора  $SbCl_3$  выделяется белый аморфный осадок, растворимый в избытке щелочи.

Если к полученному щелочному раствору прибавить каплю раствора сулемы, то выделяется черный осадок металлической ртути.

На фильтровальной бумаге эту реакцию можно выполнить следующим образом: на полоску бумаги помещают каплю раствора  $SbCl_3$ , затем по капле растворов сулемы и едкой щелочи. Получается черное пятно.

Особенно чувствительной описанная реакция оказывается при следующем способе выполнения. На фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора  $HgCl_2$  и ожидают, пока раствор не впитается в бумагу, образуя влажное пятно. В центр последнего помещают кончик капилляра с испытуемым раствором, выпуская ничтожное количество последнего. При весьма малом содержании в растворе сурьмы сначала появляется желтое пятнышко окиси ртути. Однако, при многократном легком прикосновении кончиком капилляра к одному и тому же месту, скоро появляется серое или черное пятно, хотя бы в конечном счете на получение пятна было израсходовано около 0,05 куб. см.

Эта реакция весьма чувствительна (удаётся открыть 0,004 мг Sb в капле 0,05 куб. см.) и даёт возможность открыть трёхвалентную сурьму в присутствии пятивалентной<sup>1)</sup>.

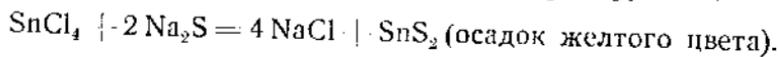
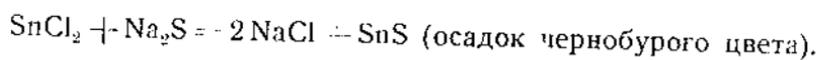
Если вместо едкой щелочи взять аммиак, то получится слабо-бурое пятно; при замене аммиака ещё более слабым основанием, напр., анилином, не получается даже побурения (отличие от олова).

г) Бумажка, смоченная раствором  $\text{SbCl}_3$ , не изменяется от обработки раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (отличие от олова).

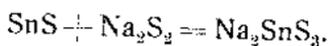
### Sn.

В аналитической практике встречаются только двух- и четырехвалентные соединения олова, главным образом, в виде хлористого олова,  $\text{SnCl}_2$ , и хлорного олова,  $\text{SnCl}_4$ , так как основные свойства олова выражены ещё сильнее, чем в сурьме. Из кислотных производных имеют дело, главным образом, с метаоловянною кислотой,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Наиболее характерными реакциями отличается  $\text{SnCl}_2$ , поэтому другие соединения олова целесообразно приводить к хлористому соединению двухвалентного олова.

а) Если к капле раствора  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$  прибавить небольшую каплю раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , то получаются соответствующие сернистые соединения олова—чернобурого и желтого цвета:



Чернобурый осадок,  $\text{SnS}$ , растворим в едких щелочах и соляной кислоте при кипячении, но нерастворим в аммиаке, углекислом аммонии и почти нерастворим в сернистом натрии. Многосернистый натрий растворяет  $\text{SnS}$  с образованием сульфосоли:



Но при обработке этой сульфосоли кислотой выпадает не  $\text{SnS}$ , а желтый осадок  $\text{SnS}_2$ .

<sup>1)</sup> Оловянная же фольга одинаково открывает и  $\text{Sb}^{\text{III}}$  и  $\text{Sb}^{\text{V}}$ .

Работа с многосернистыми щелочами представляет то неудобство, что при разложении кислотой сульфосоли выделяется много серы.

Желтый осадок  $\text{SnS}_2$  растворим в аммиаке и несколько растворим в углекислом аммонии<sup>1)</sup>; едкие щелочи и соляная кислота также растворяют  $\text{SnS}_2$ . При обработке последнего сернистым натрием осадок легко переходит в раствор с образованием сульфосоли. В виду этого целесообразно перед началом анализа двухвалентное олово окислить в четырехвалентное. Это дает возможность отделить олово от элементов второй группы посредством  $\text{Na}_2\text{S}$ , не прибегая к многосернистой щелочи.

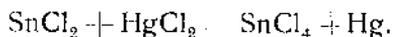
Как  $\text{SnS}$ , так и  $\text{SnS}_2$  от действия крепкой азотной кислоты переходят в метаоловянную кислоту, аморфное вещество белого цвета. Метаоловянная кислота нерастворима в воде и почти нерастворима в  $\text{HNO}_3$ , но при кипячении с крепкой соляной кислотой и при дальнейшем разбавлении небольшим количеством воды метаоловянная кислота растворяется, давая метахлорное олово,  $\text{SnCl}_4$ .

Металлическое олово при обработке крепкой азотной кислотой также дает метаоловянную кислоту, что нужно иметь в виду при анализе сплавов, содержащих олово.

б) Если к капле раствора  $\text{SnCl}_2$  на часовом стекле прибавить каплю раствора сулемы, то появляется белый осадок каломели по уравнению:



Если хлористое олово будет находиться в большом избытке сравнительно с сулемой, то раскисление сулемы происходит до металлической ртути черного цвета.



В присутствии же едкой щелочи уже ничтожное количество хлористого олова раскисляет сулему до металлической ртути.

Раскисление сулемы до металлической ртути происходит не только в присутствии едкой щелочи, но и в присутствии

<sup>1)</sup> Относительно растворимости  $\text{SnS}_2$  в аммиаке и углекислом аммонии можно заметить то же самое, что сказано относительно сернистых соединений сурьмы (см. выноски на 64 стр.).

аммиака и даже в присутствии такого слабого основания, как анилин (отличие от сурьмы)<sup>1)</sup>.

Описанная выше реакция выполняется капельным методом следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги, пропитанной сулемой, помещают каплю испытуемого раствора, а затем каплю анилина. В случае присутствия олова появляется черное пятно.

Эта реакция весьма чувствительна и дает возможность открыть двухвалентное олово в присутствии всех других элементов.

с) Еще чувствительнее  $\text{Sn}^{2+}$ -ион открывается посредством реактива, состоящего из  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$ . На бумагу помещают каплю раствора реактива, а затем каплю испытуемого раствора. В случае присутствия  $\text{Sn}^{2+}$ -иона появляется черное пятно. Подробнее эта реакция изложена при описании частных реакций на Hg-ион.

д) Если на полоску фильтровальной бумаги поместить каплю раствора  $\text{SnCl}_2$ , а затем каплю раствора молибденовокислого аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , то появляется черное пятно; в случае очень малого содержания  $\text{SnCl}_2$  в растворе получается зеленое пятно.

Черное или зеленое пятно получается вследствие раскисления шестивалентного молибдена до низших степеней окисления.

Сурьма и другие элементы не дают описанной реакции.

Фейгль<sup>2)</sup> предложил для открытия олова фосфорномолибденовокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  после обработки ее царской водкой.

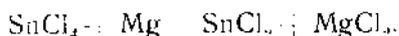
Этот реактив, по Фейглю, открывает и олово, и сурьму. Легче приготовить этот реактив следующим образом. Действием на раствор фосфорнокислой соли избытком молибденовой жидкости получают желтый осадок,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Осадку дают хорошо осесть, сливают жидкость до отказа, а осадок растворяют в крепком аммиаке, прибавляя затем последнего столько, сколько его потребовалось для растворения.

<sup>1)</sup> См. „Nachweis des Sn und Hg mit Hilfe der Tüpfelanalyse“, von N. A. Gananaeff. — (Zeit. anorg. Chem. 133 (1924), 372).

<sup>2)</sup> F. Feigl und F. Neuber. — Zeit. anal. Chem. LXII (1923), 377.

Этот реактив необычайно чувствителен, но он требует для открытия олова предварительного удаления сурьмы, так как последняя дает с описанным реактивом зеленое окрашивание.

е) Хлорное олово,  $\text{SnCl}_4$ , не дает черного пятна при реакции с молибденовокислым аммонием или с сулемой в присутствии анилина. Поэтому  $\text{SnCl}_4$  предварительно переводят в  $\text{SnCl}_2$  действием  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$  или, лучше,  $\text{Mg}$ :



Реакцию эту нужно выполнять в присутствии большого избытка соляной кислоты, иначе выделяется и металлическое олово в виде серой губчатой массы. Если последнее произошло, нужно прибавить 2—3 капли соляной кислоты и нагреть — олово легко и быстро переходит в раствор.

Реакцию эту выполняют следующим образом: к капле испытуемого раствора на часовом стекле прибавляют две-три капли соляной кислоты и кусочек магния. Через несколько секунд магний растворяется. Раствор должен быть прозрачный. В случае присутствия сурьмы выделяются черные хлопья металлической сурьмы, но не серая губчатая масса. Теперь берут капилляром каплю раствора, помещают на бумагу, пропитанную сулемой, и смачивают анилином; или на простой фильтровальной бумаге открывают посредством молибденовокислого аммония.

## Открытие элементов второй подгруппы первой группы при их совместном присутствии.

### А. Дробный ход анализа.

При полном систематическом ходе анализа элементы второй подгруппы получают в виде сульфосолей. Последние пересыщаются (на фарфоровой пластинке) уксусной кислотой до полного разложения. Вначале выделяющийся осадок вновь растворяется, так как в растворе имеется избыток  $\text{Na}_2\text{S}$ . По мере прибавления кислоты объем осадка увеличивается; обильно выделяются пузырьки сероводорода. Когда при помешивании и легком нагревании объем осадка перестает увеличиваться, и выделение пузырьков прекращается, прибавление кислоты является излишним. Жидкость отфильтровывают, не подвергая исследованию. К осадку прибавляют

две капли крепкой азотной кислоты<sup>1)</sup> и шесть капель соляной кислоты. Перемешивают, выпаривают до влажного остатка, прибавляют еще несколько капель соляной кислоты и выпаривают *не досуха*. Выпаривание с соляной кислотой имеет целью удалить всю азотную кислоту.

После второго выпаривания прибавляют шесть капель соляной кислоты и хорошо перемешивают. В растворе находятся мышьяк, сурьма и олово в высших степенях окисления. Полученный раствор подвергают исследованию.

#### As.

Каплю полученного раствора помещают в стеклянную чашечку, емкостью около одного кубического сантиметра, обрабатывают большим избытком едкой щелочи (до сильно щелочной реакции) и перемешивают. К щелочному раствору прибавляют небольшое количество тонко измельченного сплава Деварда. Чашечку ставят на фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $\text{AgNO}_3$ , и закрывают сверху воронкой с заплавленным кончиком. В случае присутствия мышьяка бумажка скоро (через минуту) почернеет. Сурьма не дает такой реакции.

#### Sb.

Другие 2—3 капли раствора помещают на оловянной фольге.

Появление черного или бурого пятна укажет на присутствии сурьмы.

#### Sn.

К раствору, оставшемуся после определения мышьяка и сурьмы, прибавляют кусочек магния. Когда последний растворится, прибавляют каплю соляной кислоты, нагревают, берут прозрачный раствор и открывают олово или посредством  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , или при помощи бумаги, пропитанной сулемой и анилина, или при помощи  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$ .

### В. Систематический ход анализа.

Осадок сернистых соединений, получившихся после разрушения сульфосолей, обрабатывается шестью каплями соля-

<sup>1)</sup> Вместо  $\text{HNO}_3$  можно брать  $\text{KClO}_3$  (несколько крупинок). В этом случае нужно заботиться о полном удалении хлора (кипячением).

ной кислоты. Нагревают до кипения и хорошо перемешивают. Фильтруют и помещают фильтрат на часовое стекло. Осадок вторично кипятят с шестью каплями соляной кислоты. Фильтрат присоединяют к первому фильтрату. В растворе — сурьма и олово в виде  $SbCl_3$  и  $SnCl_4$ ; в осадке — сернистый мышьяк и сера.

*Исследование фильтрата.* В фильтрате сначала открывают сурьму, помещая каплю раствора на полоску оловянной фольги. В случае большого содержания сурьмы в растворе, металлическая сурьма выделяется из последнего весьма быстро, так что раствором можно писать на фольге. После смывания раствора с фольги водой получается довольно прочный черный рисунок. При малых количествах появляется не сразу, иногда через несколько минут, буроватое пятно.

Более чувствительно можно открыть в данном случае сурьму, помещая на фильтровальную бумагу сначала насыщенный раствор сулемы, а затем щелочной раствор, содержащий  $Sb^{+++}$ -ион. (См. частные реакции).

После открытия сурьмы к оставшемуся раствору прибавляют кусочек магния, который растворяется в течение 10—20 секунд. Сурьма выделяется в виде черных хлопьев; если, вместе с тем, наблюдаются бурые хлопья, то это может служить признаком выделения олова вследствие недостаточного количества  $HCl$  в растворе. Тогда прибавляют несколько капель соляной кислоты, причем серый осадок исчезает. В растворе открывают олово, как указано выше.

*Исследование осадка.* После промывания осадка горячей водой (декантацией) прибавляют десять капель раствора  $(NH_4)_2CO_3$  и нагревают до кипения. Если при кипячении раствор  $(NH_4)_2CO_3$  значительно испарился, прибавляют еще несколько капель его и, после перемешивания, не нагревая, фильтруют. Обработку осадка раствором  $(NH_4)_2CO_3$  повторяют еще раз, а соединенные, совершенно бесцветные фильтраты на часовом стекле подкисляют соляной или уксусной кислотой, до прекращения выделения пузырьков  $CO_2$ . В случае присутствия мышьяка выделяется чисто желтый осадок сернистого мышьяка.

Если обработка первоначального осадка соляной кислотой была недостаточна, то небольшое количество серпистых соединений сурьмы и олова может перейти в раствор при

обработке углекислым аммонием, а в дальнейшем (при подкислении) снова выделяется в осадок, давая повод к неправильному заключению о присутствии мышьяка.

## Вторая группа.

Вторая группа содержит следующие катионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

### Частные реакции.

Раствор должен содержать только азотнокислые соли. Низшие степени окисления должны отсутствовать. Поэтому закисные соединения железа и ртути должны быть переведены в окисные действием концентрированной азотной кислоты при нагревании.

Желательно, чтобы занимающийся при изучении второй группы с самого же начала приготовил 14 растворов. Один раствор должен содержать все катионы второй группы; в каждом из остальных 13 растворов должен отсутствовать один из катионов второй группы. Таким образом, получатся 13 растворов, не содержащих или серебра, или ртути, или свинца и т. д.

Для упражнения, полезно приготовить еще один раствор, содержащий  $\text{Hg}^+$ -ион.

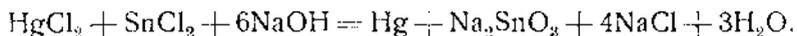
Изучивши частные реакции на какой-нибудь катион, напр., на  $\text{Ni}$ -ион, необходимо перейти к открытию  $\text{Ni}$ -иона во всех упомянутых выше 14 растворах согласно указаниям, изложенным на стр. 126. При этом, в растворе, не содержащем  $\text{Ni}$ -иона, реакция на него должна дать отрицательный результат.

Как сказано выше, для исследования при совместном присутствии всех катионов второй группы необходимо брать только азотнокислые соли, так как хлористые или серно-кислые соли некоторых элементов нерастворимы, напр.,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbSO}_4$ . Но для изучения частных реакций пригодна любая растворимая соль.

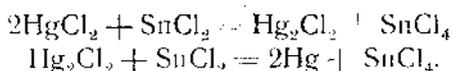
Все частные реакции нужно выполнить или на фильтровальной бумаге, или на часовом стекле, или на фарфоровой пластинке.

## 1. Hg.

а) Хлористое олово восстанавливает соли ртути, в присутствии гидроксильных ионов, до металлической ртути (пятно черного цвета).



В присутствии водородных ионов восстановление идет только до каломели, и только при наличии большого избытка  $\text{SnCl}_2$  восстановление идет до металлической ртути:



На фильтровальной бумаге выделение белого осадка каломели совершенно незаметно, тогда как появление черного пятна металлической ртути сообщает реакции большую чувствительность. Впрочем, если ввести в раствор для образования в нем свободных гидроксильных ионов  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то от действия  $\text{SnCl}_2$  восстановится до металла не только соль ртути, но и соль серебра. Однако, в присутствии анилина, содержащего в растворе ничтожное количество гидроксильных ионов, до металла восстанавливается только соль ртути.

б) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора  $\text{SnCl}_2^1$ ), а затем каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ , то образуется белое пятно, содержащее  $\text{AgCl}$ , так как в кислой среде  $\text{Ag}$ -ион не восстанавливается до металла.

Теперь поместим на фильтровальную бумагу каплю раствора  $\text{SnCl}_2$  и каплю настолько разбавленного раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы получилось только слабое побурение. Но если каплю разбавленного таким образом раствора поместить на хлористое серебро, перед тем полученное, то появляется интенсивно черное окрашивание.

Значит, присутствие  $\text{Ag}$ -иона увеличивает чувствительность открытия  $\text{Hg}^{++}$ -иона; с другой стороны, следы  $\text{Hg}^{++}$ -иона способствуют восстановлению  $\text{Ag}$ -иона при условиях, при которых это восстановление не наблюдается.

<sup>1)</sup> Раствор  $\text{SnCl}_2$  должен содержать свободную соляную кислоту.

Иначе говоря, реакция между Ag- и Sn<sup>++</sup>-ионами в кислой среде не идет, но в присутствии даже небольшого количества Hg<sup>++</sup>-иона выделяется металлическое серебро в количестве большем, чем можно ожидать на основании затраченного количества ртути.

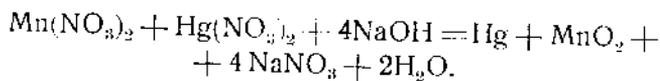
Практически реакцию выполняют следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора SnCl<sub>2</sub>, а затем каплю раствора AgNO<sub>3</sub>, при чем образуется белое пятно. На последнее помещают испытуемый раствор. Интенсивное почернение укажет на присутствие Hg<sup>++</sup>-иона.

Для усиления эффекта можно пятно сверху еще раз смочить раствором AgNO<sub>3</sub>.

Описанная реакция применима для открытия Hg<sup>++</sup>-иона в присутствии всех катионов второй группы.

с) Соли ртути могут восстанавливаться до металлической ртути и более слабыми восстановителями. Из последних рассмотрим те, которые присутствуют в той же, второй, группе.

1) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю крепкого раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, затем каплю раствора Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и, наконец, сверху смочить раствором NaOH, то быстро появляется черное пятно вследствие появления металлической ртути и MnO<sub>2</sub>, согласно уравнения 1):



Нужно иметь в виду при производстве этой реакции, что соль закиси марганца также буреет при действии на нее NaOH; но это побурение происходит медленно.

Если в вышеописанной реакции вместо NaOH взять NH<sub>4</sub>OH, то восстановления Hg<sup>++</sup>-иона в металлическую ртуть не произойдет ни на холоду, ни при нагревании (отличие от Ag-иона).

Если производить реакцию при нагревании на бумаге, то черное пятно может появиться вследствие обугливания бумаги от действия Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

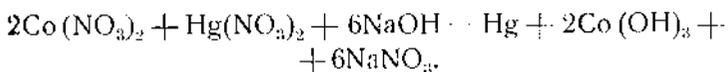
Поэтому, или опыт с нагреванием ведут на достаточном удалении от пламени, поместивши рядом с испытуемым

1) De-Koninck. — Lehrbuch d. qualit. und quant. Analyse I (1904) 481

раствором, в качестве контрольного опыта, каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , или беря вместо раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  раствор  $\text{HgCl}_2$ .

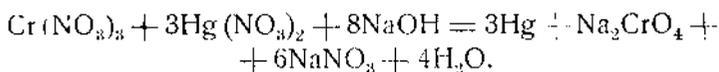
2) Восстановление  $\text{Hg}^{++}$ -иона в металлическую ртуть происходит и под влиянием  $\text{Co}$ -иона, но значительно слабее, чем в вышеописанном случае.

На бумаге замечается только слабое побурение: на часовом стекле при нагревании до кипения происходит почернение вследствие выделения металлической ртути и гидроокиси кобальта (черного цвета):



В присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  реакция не идет.

3) Если на часовом стекле каплю крепкого раствора соли хрома обработать избытком  $\text{NaOH}$ , а затем прибавить каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и перемешать, то на холоду реакции почти не произойдет; при нагревании же осадок чернеет вследствие выделения металлической ртути. При этом  $\text{Cr}^{+++}$ -ион переходит в  $\text{CrO}_4$ -ион, согласно уравнения:

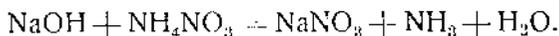


Убедится в появлении в растворе  $\text{CrO}_4$ -иона можно следующим образом.

а) Отфильтрованная капля раствора имеет желтый цвет.

б) Осадок вместе с раствором помещают таким образом, чтобы осадок задержался на бумаге, а раствор профильтровался в окружающие осадок слои бумаги, образуя водянистую зону. Если последнюю смочить раствором бензидина, то появляется синее окрашивание:  $\text{CrO}_4$ -ион является сильным окислителем, а бензидин при окислении синееет. (Между тем осадок, взятый до нагревания, не окрашивает бензидина в синий цвет).

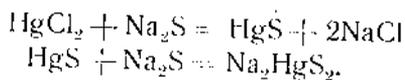
Можно открыть  $\text{CrO}_4$ -ион посредством раствора  $\text{AgNO}_3$ . Для этого на осадок, помещенный на бумаге, помещают капельку насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для того, чтобы избыток  $\text{NaOH}$  перевести в нейтральную соль:



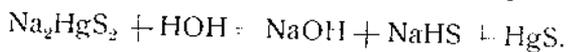
Избыток  $\text{NaOH}$  нужно устранить, так как он, действуя на  $\text{AgNO}_3$ , выделяет бурую окись серебра. После смачивания

осадка раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  помещают в центр осадка каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ . Просачиваясь в окружающую осадок зону,  $\text{Ag}$ -ион с  $\text{CrO}_4$ -ионом дает кирпично-красного цвета осадок.

d) При действии раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  на раствор ртутной соли образуется черный осадок  $\text{HgS}$ , растворимый в избытке  $\text{Na}_2\text{S}$  с образованием сульфосоли:



Образующаяся сульфосоль непрочна и легко, подвергаясь гидролизу, разлагается с выделением черной сернистой ртути:



Этот процесс происходит очень легко, под влиянием водяных паров воздуха, на фильтровальной бумаге, на которой пятно своей большой поверхностью соприкасается с воздухом. Если на полоску бумаги поместить каплю бесцветного раствора сульфосоли, то в первый момент образуется влажное бесцветное пятно, на периферии которого более или менее быстро появляется черное кольцо сернистой ртути. *Это весьма своеобразная реакция характерна только для  $\text{Hg}^{++}$ -иона.* Если последнего мало, то кольцо появляется только при обработке парами уксусной кислоты. Впрочем, в последнем случае окрашивается в черный цвет все пятно.

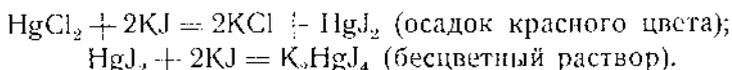
Черное кольцо появляется всегда, если берется раствор ртутной соли в отсутствии других катионов и если берется по возможности небольшой избыток  $\text{Na}_2\text{S}$ , так как большой избыток препятствует гидролизу сульфосоли и образованию черного кольца.

В присутствии других катионов описанная реакция удается сравнительно редко, и ее приходится видоизменять следующим образом: раствор катионов второй группы нейтрализуют до появления мути раствором  $\text{NaOH}$ , прибавляют заведомый избыток  $\text{Na}_2\text{S}$  и нагревают. Затем фильтруют, *прозрачный фильтрат* помещают на фарфоровую пластину и обрабатывают избытком уксусной кислоты. Выделение темного осадка ( $\text{HgS}$ ) укажет на присутствие  $\text{Hg}$ -иона.

Относительно сернистой ртути нужно заметить, что она принадлежит к числу самых нерастворимых соединений: кон-

центрированные соляная или азотная кислоты ее не растворяют. Хорошо растворима в царской водке.

е) Ртутные соли при действии на них раствора KJ дают красный осадок, легко растворимый в избытке реактива с образованием комплексной соли.



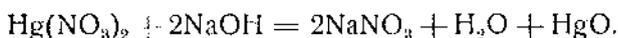
Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора KJ а затем в центр пятна поставить, слегка прижимая, капилляр с раствором ртутной соли и несколько подождать, то образуется красное кольцо или пятно, исчезающее от действия аммиака, раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , но устойчивое по отношению к раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и раствору  $\text{As}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ . Этой реакцией иногда можно пользоваться для открытия Hg-иона в присутствии других катионов.

г) При действии раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  на раствор ртутной соли получается красноватый осадок, растворимый в уксусной кислоте (отличие от серебра).

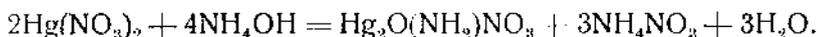
г) Сулема довольно легко улетучивается при прокаливании, другие соли — труднее. Прибавление насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  способствует летучести. Летучесть ртутных солей при прокаливании имеет большое значение, так как, будучи открыта, она может быть удалена прокаливанием, облегчая открытие других катионов.

д) Если каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  поместить на блестящую медную пластинку, выпарить досуха, сухой остаток потереть фильтровальной бумагой, то появляется блестящее, серебристого цвета пятно.

и) Едкие щелочи осаждают желтую окись ртути.

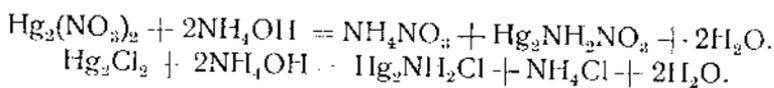


к) Гидроокись аммония выделяет белый осадок состава —  $\text{Hg}_2\text{O}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$ ,



Осадок растворим в кислотах и хлористом аммонии. В виду этого из кислых растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  не выделяет осадка, так как в первую очередь при прибавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  образуется аммиачная соль, которая уже растворяет  $\text{HgNH}_2\text{NO}_3$ .

1) При действии аммиака на раствор закисной соли ртути выделяется белый осадок,  $\text{HgNH}_2\text{NO}_3$ , вместе с металлической ртутью. Последняя — черного цвета и сообщает черный цвет всему осадку:



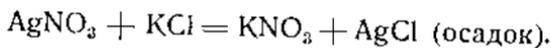
Если на полоску фильтровальной бумаги поместить каплю раствора закисной соли ртути и обработать парами аммиака, то быстро появляется черное пятно, которое исчезает от бромной воды:  $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3 + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2 + \text{HgNH}_2\text{Cl}$ . Последняя реакция имеет важное значение, так как позволяет открывать Ag-ион в присутствии Hg-иона.

и) F. Feigl и F. Neuber <sup>1)</sup> открывают ртуть, в пределах сероводородной группы, посредством дифенил-карбазида, рекомендованного P. Cazeneuve'ым. На фильтровальную бумагу, пропитанную алкогольным раствором дифенил-карбазида, помещают каплю испытуемого на ртуть раствора. В присутствии ртути появляется фиолетовое пятно, которое от  $\text{NH}_3$  делается темнее.

Препятствуют открытию ртути присутствие кадмия и большого количества меди.

## 2. Ag.

а) Если на часовом стекле к капле раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавить каплю раствора  $\text{KCl}$  или  $\text{HCl}$ , то появляется белый осадок, который при помешивании и легком нагревании собирается в крупинки:



При разбавлении водой и нагревании осадок не растворяется. Из всех катионов второй группы только Pb-ион <sup>2)</sup> может дать при действии хлоридов белый осадок, но последний имеет кристаллический вид, при разбавлении водой и нагревании легко растворяется.

<sup>1)</sup> Zeit. analyt. Ch. 62 (1923), 370—371.

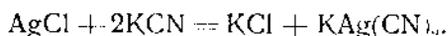
<sup>2)</sup> Закисная соль ртути также может дать при этих условиях осадок каломели, но, согласно упомянутому с самого же начала условию, в растворе только может быть окисная соль ртути.

Как  $\text{AgCl}$ , так и большинство других нерастворимых в воде соединений серебра растворимы в аммиаке.

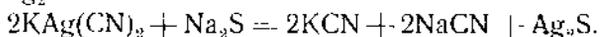


Разницу в отношении хлористого свинца и хлористого серебра к аммиаку, т. е. растворимость  $\text{AgCl}$  и нерастворимость  $\text{PbCl}_2$  в аммиаке капельный метод, вообще говоря, не использует.

б) С раствором  $\text{KCN}$  соли серебра дают осадок, растворимый в избытке  $\text{KCN}$  с образованием комплексной соли. Этим объясняется, почему некоторые нерастворимые даже в кислотах соли серебра растворимы в  $\text{KCN}$ :

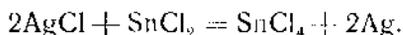


Комплексная цианистая соль серебра не обладает большой прочностью; от действия  $\text{Na}_2\text{S}$  она разлагается с выделением  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



Этим серебро отличается от никкеля, кобальта и меди.

с) Выше упоминалось, что серебряная соль в аммиачном растворе (тем более в присутствии едкой щелочи, но не анилина) восстанавливается хлористым оловом до металлического серебра:



Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ , затем образовавшееся влажное пятно обработать парами аммиака и каплей раствора  $\text{SnCl}_2$ , то появляется черное пятно металлического серебра. В отсутствие ртути только серебро дает такую реакцию в аммиачном растворе. Поэтому, если присутствует  $\text{Hg}$ -ион, последний, после выпаривания раствора досуха, удаляют прокаливанием; сухой остаток обрабатывают при нагревании каплей крепкой азотной кислоты и несколькими каплями воды и только после этого производят описанную выше реакцию.

Впрочем, реакцию восстановления до металлического серебра целесообразно производить только тогда, когда доказано отсутствие ртути.

д) Еще легче, чем  $\text{Hg}^{++}$ -ион,  $\text{Ag}$ -ион раскисляется под действием  $\text{Mn}^-$ ,  $\text{Co}$ - и  $\text{Cr}$ -ионов, давая металлическое серебро.

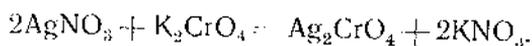
Подробности будут сообщены при описании частных реакций на Mn-, Co- и Cr-ионы.

Здесь нужно только указать на тот интересный для открытия серебра факт, что не только растворимые соли серебра, но даже нерастворимые его соли, напр., AgCl, способны чернеть, т. е. восстанавливаться до металлического серебра при действии на них раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в присутствии NaOH (в присутствии NH<sub>4</sub>OH получается худший эффект). Реакцию эту можно выполнить следующим образом.

На полоску бумаги помещают каплю соляной кислоты, затем каплю раствора AgNO<sub>3</sub>, а сверху помещают еще каплю соляной кислоты. Теперь при помощи капилляра малой емкости отмывают водой избыток ее, помещают на AgCl каплю раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а затем каплю раствора NaOH. Моментально появляется интенсивно черное окрашивание.

Эта необычайно чувствительная реакция будет дальше использована для открытия Ag-иона в присутствии остальных катионов.

е) При действии на серебряную соль хромовокислого калия получится кирпичного цвета осадок Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:



Получающийся осадок практически нерастворим в воде и уксусной кислоте, но хорошо растворим в разбавленной азотной кислоте.

Таким же свойством обладает PbCrO<sub>4</sub>, осадок желтого цвета. Очевидно, присутствующая в растворе в большом количестве соль свинца будет препятствовать открытию серебра.

Очень похожий на Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> по окраске осадок дает с хроматами медная соль. Но CuCrO<sub>4</sub> очень легко растворима в уксусной кислоте. Также растворимы в последней хроматы всех остальных элементов второй группы. Поэтому, открытию в виде Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> может помешать только PbCrO<sub>4</sub>, также нерастворимый в уксусной кислоте. Однако, принимая во внимание, что Ag-ион дает при действии избытка аммиака растворимый комплексный ион, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, а соли свинца дают нерастворимый в воде и аммиаке осадок, Pb(OH)<sub>2</sub>, способ определения серебра можно наметить следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-го

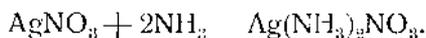
раствора  $K_2CrO_4$ , затем каплю испытуемого раствора. Появляется смешанная окраска, обусловленная образованием хромокислых солей, главным образом,  $Ag_2CrO_4$ ,  $CuCrO_4$ ,  $PbCrO_4$  и  $HgCrO_4$ . Теперь в центр пятна помещают каплю аммиачного раствора. Окраска исчезает, причем свинец остается в центре; ртуть также в значительном количестве остается в центре. Два весьма сходных по окраске осадка,  $Ag_2CrO_4$  и  $CuCrO_4$ , растворяясь в аммиаке, передвигаются от центра к периферии. Если теперь все влажное пятно обработать уксусной кислотой, то в виде кольца появляется снова, но уже на периферии, краснобурый осадок  $Ag_2CrO_4$ , в середине  $PbCrO_4$ ; хромокислые же соли других элементов растворимы в уксусной кислоте, а потому не могут быть заметны.

Иногда при смачивании пятна аммиачным раствором появляется черная окраска, указывающая на присутствие в растворе  $Mn$ - и  $Ag$ -иона.

Если  $Mn$ -ион находится в большом количестве, то  $Ag$ -ион весь расходуется на окисление  $Mn$ -иона и не может быть открыт в виде  $Ag_2CrO_4$ .

Если же, наряду с черной окраской появляется кирпичного цвета кольцо, то это будет свидетельствовать о том, что  $Ag$ -ион находится в избытке по сравнению с  $Mn$ -ионом.

ф) При действии аммиака многие серебряные соли сначала образуют осадок, который затем растворяется в избытке с образованием комплексной аммиачно-серебряной соли.



Этим свойством серебряных солей можно пользоваться в капельном методе для того, чтобы из центра передвинуть соединение серебра к периферии и там открыть посредством какой-нибудь цветной реакции.

г) Сернистый натрий или сернистый аммоний дает осадок сернистого серебра черного цвета:



Осадок принадлежит к числу необычайно мало растворимых в воде, практически нерастворим в крепкой соляной кислоте, даже при кипячении. Как выше было уже замечено, осаждение  $Ag_2S$  происходит и в присутствии  $KCN$ , так как

комплексное соединение  $KAg(CN)_2$  разрушается сернистым натрием с образованием  $Ag_2S$ .

h) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора  $AgNO_3$ , а затем каплю раствора  $KBiI_4$ , то появляется черное пятно.

В первую очередь образуется  $AgI$  желтого цвета, а оно уже дает соединение с  $BiI_3$  черного цвета <sup>1)</sup>.

### РЬ.

а) Аммиак осаждает из растворов свинцовых солей гидрат окиси свинца, белого цвета, нерастворимый в избытке осадителя:



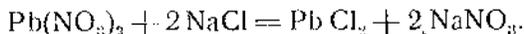
Едкие щелочи дают такой же осадок, но последний растворим в избытке осадителя, образуя плумбат.

$Pb(OH)_2 + 2NaOH = 2H_2O + Pb(ONa)_2$  (растворим в воде).

б) Перекись натрия выделяет из солей свинца шоколадно-бурого цвета перекись свинца:

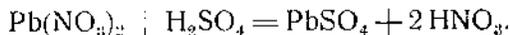


в) Соляная кислота и ее соли вызывают образование осадка  $PbCl_2$ , если раствор свинцовой соли не слишком разбавлен:



Осадок весьма чувствительно растворим в холодной воде, значительно лучше в горячей, из которой он при охлаждении раствора выделяется в виде кристаллов. Поэтому, образование от действия  $HCl$  белого осадка, растворимого при разбавлении водой и легком нагревании, служит указанием на присутствие в растворе  $Pb$ -иона.

г) Серная кислота и ее соли дают белый осадок  $PbSO_4$ , довольно трудно растворимый в воде:



<sup>1)</sup> Соединения серебра окрашивают бензидин в синий цвет, особенно в присутствии аммиака. Эти свойства серебряных солей нужно иметь в виду при открытии  $Mn$ - и  $Sn$ -ионов посредством бензидина.

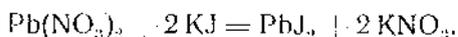
Соляная и азотная кислоты значительно увеличивают растворимость  $PbSO_4$ , особенно при нагревании. Поэтому для открытия  $Pb$ -иона в виде  $PbSO_4$  необходимо удаление из раствора избытка названных кислот (выпариванием). Кроме того,  $PbSO_4$  довольно хорошо растворим в виннокислом аммонии (в присутствии избытка  $NH_4OH$ ), в уксуснокислом аммонии и тиосульфите.

с) Сернистый натрий дает черный осадок  $PbS$ , нерастворимый в избытке реактива:



Осадок довольно хорошо растворим в одно-нормальной соляной кислоте при кипячении (на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке). Даже 2%-ная соляная кислота на холоду после 10-минутного действия растворяет чувствительное количество  $PbS$ .

г) Иодистый калий дает с солями свинца осадок  $PbI_2$  желтого цвета:



При действии избытка концентрированного раствора  $KI$  желтый осадок сначала белеет, затем растворяется с образованием комплексной соли.

Интересно, что при действии  $Pb$ -иона на смесь растворов  $KI$  и  $SnCl_2$  получается нерастворимое в воде соединение оранжевого, почти красного цвета, состоящее из  $PbI_2$  и  $SnI_2$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Соединение это может быть получено след. образом: к концентрированному раствору хлористого олова, полученного растворением одного грамма олова в концент. соляной кислоте при кипячении, прибавляется насыщенный раствор 8 г  $KI$ . При помешивании получается белая шелковистая масса. Теперь прибавляют насыщенный раствор 3,3 г  $Pb(NO_3)_2$ . Сначала на поверхности появляются белесовато-оранжевые рыхлые кристаллы  $SnI_2$ , которые при энергичном помешивании превращаются в тяжелый, мелкий порошок красновато-оранжевого цвета. Прибавляют 100 куб. см воды и хорошо перемешивают. После отстаивания осадка его еще два раза промывают водой (по 100 куб. см). См. N. A. Tanaoaeff und Iw. Tanaoaeff: Über die Verbindung von  $PbI_2$  mit  $SnI_2$  [Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 341]. Теперь переносит на воронку с ситчатым дном, хорошо осаживают и сушат при 80—90°.

При сушении порошок на поверхности окисляется, принимая белесоватый блеск. Высушенный и истертый в тонкий порошок комплекс имеет

Нужно иметь в виду, что смесь крепких растворов  $KJ$  и  $SnCl_2$ , после перемешивания, образует белые шелковистые кристаллы ( $KSnJ_2$ ), которые при смачивании водою делаются оранжевыми, вследствие образования  $SnJ_2$  — оранжевого цвета. Это обстоятельство, в некоторых случаях, может повести к неправильным заключениям относительно присутствия  $Pb$ -иона. В виду этого смесь растворов  $KJ$  и  $SnCl_2$  готовят таким образом, чтобы при разбавлении не могли образоваться оранжевые кристаллы  $SnJ_2$ . С этою целью к упомянутым выше шелковистым кристаллам прибавляется несколько капель крепкого раствора  $Cd(NO_3)_2$  (или  $CdCl_2$ ) до полного растворения кристаллов. Вместо кадмиевой соли можно применять (с худшими результатами) для получения раствора, соляную кислоту.

Полученный таким образом раствор представляет реактив на  $Pb$ -ион. В таком реактиве всегда находится некоторое количество (вследствие окисления) иодного олова,  $SnJ_4$ , выделяющегося в виде желтого осадка при действии более или менее крепкого раствора  $H_2SO_4$ . Поэтому, в тех случаях, когда открытие  $Pb$ -иона ведут в присутствии  $H_2SO_4$ , (а этот случай нужно признать нормальным), серную кислоту берут в таком разбавлении, чтобы она, помещенная на бумагу, не выделяла бы, от действия вышеописанного реактива, желтого осадка в виде кольца.

Открытие  $Pb$ -иона лучше всего производить следующим образом <sup>1)</sup>.

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю серной кислоты и ждут, пока она всосется в бумагу. В центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю раствора, содержащего  $Pb$ -ион, а сверху опять несколько раз смачивают серной кислотой, а затем, при помощи капилляра малой емкости (или кончика промывалки) отмывают водой излишек  $H_2SO_4$ . В центре влажного пятна, особенно при

яркий красновато-оранжевый цвет. Исследование комплекса, полученного при вышеописанных условиях, привело к формуле:  $Pb_2SnJ_6 \cdot 4MoSO_4$  [Ann. Chim. phys. (7), 12 (1897), 374] получил комплексную соль состава:  $SnJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 8H_2O$ . По полученный им комплекс как по виду (в форме игол, разлагаемых водою), так и по составу совершенно не похож на полученный мною.

<sup>1)</sup> См. „Bleinaehweis nach dem Tüpfelverfahren“ von N. A. Tana-naeff. — Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 81.

рассматривании в проходящем свете, заметно белое пятнышко  $PbSO_4$ . Если на него поместить каплю реактива, то появляется красновато-оранжевое пятно.

Полезно смешать каплю раствора  $Pb(NO_3)_2$  с каплей раствора  $Bi(NO_3)_3$  и проделать вышеописанный способ открытия Pb-иона. При этом обнаружится, что вместо яркого красновато-оранжевого пятна получается красновато-бурое <sup>1)</sup>. После нескольких легких прикосновений к пятну кончиком капилляра, содержащего крепкий раствор KJ, пятно принимает светло-желтую окраску, которая от капли воды принимает окраску, свойственную свинцовому комплексу.

Вышеописанный способ применим для открытия Pb-иона в присутствии всех катионов второй группы.

г) Если на  $PbSO_4$ , полученный вышеописанным способом, подействовать раствором  $KBiI_4$ , то получается буро-коричневое пятно, не исчезающее от прибавления раствора  $As_2O_3$  в присутствии  $NaHCO_3$ . В отсутствии Pb-иона получается желтое или оранжеватое пятно, совершенно исчезающее от раствора  $As_2O_3$ . Этот способ также можно применить для открытия Pb-иона в присутствии всех катионов второй группы. Но если в растворе много серебра, то описанный способ ненадежен, так как  $Ag_2SO_4$  также довольно трудно растворимо в воде, может, след., задержаться в центре вместе с  $PbSO_4$ . Между тем при действии реактива, содержащего в избытке KJ, наряду с красновато-бурым соединением  $PbI_2$  с  $BiI_3$  образуется соединение  $AgI$  с  $BiI_3$  темнобурого цвета.

h) Если к полученному на бумаге белому пятну  $PbSO_4$  прибавить каплю раствора  $Na_2S$ , то появляется черного цвета пятно, содержащее PbS.



<sup>1)</sup> Красновато-бурое пятно образуется вследствие того, что при осаждении Pb-иона в виде  $PbSO_4$  Bi-ион количественно не отмывается серной кислотой от  $PbSO_4$ . При действии реактива образуется буро-коричневого цвета соединение  $PbI_2$  с  $BiI_3$ . При действии раствора KJ это соединение (в первую очередь на поверхности пятна) растворяется, а при смачивании водоей отмывается в сторону, обнажая под собой свинцовый комплекс оранжевого цвета.

*В отсутствии Pb-иона Bi-ион никогда не задерживается в центре. След., в отсутствии Pb-иона центральная часть пятна всегда будет не окрашенной.*

Эту реакцию можно применить для открытия Pb-иона в присутствии всех катионов второй группы; но в присутствии большого количества серебра этот способ не дает надежных результатов, так как  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  также дает черного цвета пятно, содержащее  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

й) Хромовокислый калий дает желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$ , практически нерастворимый в воде и уксусной кислоте.



Осадок нерастворим также и в аммиаке, что отличает его от серебра и что служит основанием для открытия серебра в присутствии свинца.

к) F. Feigl и F. Neuberg<sup>1)</sup> открывают свинец, в пределах сероводородной группы, посредством бензидина, который G. Denigès рекомендовал для открытия  $\text{PbO}_2$ .

Фильтровальная бумага смачивается аммиачным раствором 30%-й  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; на нее помещают каплю испытуемого раствора, держат над водяным паром или в течение нескольких минут оставляют лежать на воздухе. Образовавшуюся перекись свинца смачивают раствором бензидина, причем последний синеет.

Присутствие Cu, Cd, Hg, As, Sb, Sn не мешает.

#### 4. Вi.

а) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора висмутовой соли, а затем каплю раствора KJ, то появляется черное, по цвету похожее на иод, пятно ( $\text{BiI}_3$ ), которое от избытка KJ превращается в пятно оранжевого или желтого цвета, вследствие образования двойной соли ( $\text{KBiI}_4$ ). Если теперь в середину пятна прибавить каплю  $\text{SnCl}_2$ , то пятно растворится, и на периферии появится кольцо вишневокрасного цвета. Смоченное анилином кольцо окрашивается еще интенсивнее в вишневокрасный цвет<sup>2)</sup>.

Особенно эффектно описываемая реакция протекает на фарфоровой пластинке. Осадок оранжевого цвета занимает значительно больший объем, чем объем взятой для реакции капли раствора. Необычайно чувствительной эта реакция

<sup>1)</sup> Л. С. 371—372 стр.

<sup>2)</sup> Наиболее удобный порядок нанесения растворов на бумагу будет такой:  $\text{SnCl}_2$ , соль висмута, KJ и анилин (см. 124 стр.).

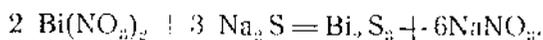
делается при следующем способе ее выполнения. На дно фарфоровой чаши помещают каплю раствора висмутовой соли и прибавляют раствор KJ до тех пор, пока выпавший черный осадок иодистого висмута совершенно не растворится, давая оранжевый раствор. Теперь прибавляют одну—две капли раствора  $\text{SnCl}_2$  и несколько капель раствора KCNS. Раствор делается несколько бледнее. Разбавляют большим количеством воды (напр., до 50 куб. см), при чем желтая окраска еще не исчезает. Если к полученному раствору прибавить 5—10 капель анилина, то весь раствор окрасится от выделившегося осадка в буровато-розовый или даже в темно-красный цвет.

Присутствие свинца и кобальта не вредит описанной реакции, так как комплекс свинца (желтого цвета) растворяется в избытке KCNS, а комплекс кобальта (бирюзового цвета) разлагается при разбавлении водой. Только выделяющаяся при этой реакции черная металлическая ртуть сильно загрязняет окраску висмутового комплекса.

В присутствии других элементов второй группы реакцию на висмут можно выполнить несколько иначе. На фарфоровую пластинку помещают каплю испытуемого раствора и в избытке KJ. При этом выделяется иод вследствие окисления иод-иона ионами двувалентной меди и трехвалентного железа. При нагревании, а тем более при выпаривании досуха, иод улетучивается. Сухой остаток смачивают несколькими каплями воды и нагревают. Неисчезающее при нагревании желтое или оранжевое окрашивание раствора укажет на присутствие висмута. Реакция очень чувствительна. Для того, чтобы образующийся при этом желтый осадок  $\text{PbI}_2$  не дал повода к неправильному заключению, очень целесообразно осторожно наклонить фарфоровую пластинку: стекающая несколько в сторону прозрачная, лишенная осадка жидкость, в случае присутствия висмута, должна быть окрашена в желтый цвет.

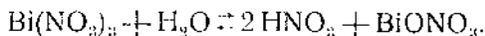
b) Хромовокислый калий дает желтого цвета осадок, растворимый в уксусной кислоте, но нерастворимый в аммиаке.

c) При действии сернистого натрия на соли висмута выпадает черный осадок  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , нерастворимый в избытке реактива:



В пятнадцати-процентной соляной кислоте при кипячении  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  хорошо растворим; даже в 2N (около 7%) соляной кислоте осадок чувствительно растворим. На холоду в кислотах указанной концентрации осадок также слегка растворим, но значительно меньше.

д) При разбавлении водою висмутовые соли, вследствие гидролиза, выделяют белый осадок („мутнеют“) основных висмутовых солей, нерастворимых в воде:



Чем больше воды прибавляется к раствору висмутовой соли, тем больше выделяется осадка; при подкислении последний исчезает.

Хлористый висмут особенно легко подвергается гидролизу с выделением белого осадка. Поэтому выше написанная реакция делается более чувствительной при прибавлении  $\text{HCl}$  или какой нибудь хлористой соли.

Способность находящихся в растворе висмутовых солей выделять при разбавлении водою белый осадок представляет важный аналитический признак.

Припомним, что так же ведут себя соединения сурьмы.

е) При описании реакций на свинец было сказано, что  $\text{PbI}_2$  с  $\text{BiI}_3$  дает буро-коричневое соединение, которое было использовано для открытия  $\text{Pb}$ -иона. Но ту же реакцию можно применить и для открытого  $\text{Bi}$ -иона, если поступать следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , затем каплю испытуемого раствора и опять маленькую каплю раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . В центр пятна помещают каплю раствора  $\text{KI}$ , причем образуется буро-коричневое пятно.

В присутствии  $\text{Fe}^{+++}$ - и  $\text{Cu}^{++}$ -иона выделяется много йода, который своей окраской препятствует открытию  $\text{Bi}$ -иона. Но если пятно смочить раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$ , то окраска йода быстро исчезает; буро-коричневое соединение  $\text{BiI}_3$  и  $\text{PbI}_2$  обесцвечивается очень медленно, но снова оживает при смазывании уксусной кислотой.

Описанная реакция пригодна для открытия  $\text{Bi}$ -иона в присутствии всех катионов второй группы.

Если в растворе одновременно и не в слишком малых количествах находятся Pb- и Bi-ионы, то, очевидно, они при действии на раствор KJ могут взаимно открывать друг друга.

Если на фильтровальную бумагу поместить по каплям растворы KJ, испытуемый раствор и опять KJ, а выделившийся иод обесцветить раствором  $As_2O_3$ , то в случае отсутствия Pb- и Bi-ионов получается бесцветное пятно или желтоватое пятно  $AgJ$ ; в случае же присутствия Pb- и Bi-ионов, после обесцвечивания иода остается пятно, окрашенное в буро-красный цвет. *В этом случае одновременно открываются Pb- и Bi-ионы.*

f) Иодистый цезий дает с  $BiJ_3$  (или  $CsCl$  с  $KBiJ_4$ ) интенсивное красное пятно, чем можно воспользоваться для открытия Bi-иона.

Сначала готовят реактив смешением равных объемов насыщенных растворов  $CsCl$  и KJ.

На фильтровальную бумагу последовательно помещают раствор реактива, испытуемый раствор и опять раствор реактива. Появляется интенсивно-красное пятно, довольно индифферентное к разбавленному раствору гипосульфита и  $HCl$ .

Описанная реакция может применяться, с прекрасными результатами, для открытия Bi-иона в присутствии всех катионов второй группы. Если при этом выделяется иод, он обесцвечивается разбавленным раствором гипосульфита.

g) F. Feige и F. Neuber<sup>1)</sup> открывает висмут, в пределах сероводородной группы, посредством реактива, описанного E. Leger'ом, а именно, реактива, получаемого растворением 1 г цинхонина в 100 куб. см воды и небольшом количестве  $HNO_3$  при нагревании. После охлаждения прибавляют 2 г KJ.

На фильтровальную бумагу, пропитанную раствором реактива, помещают каплю испытуемого раствора. В случае присутствия висмута появляется оранжевое пятно.

Присутствие Cu-, Pb- и Hg<sup>++</sup>-ионов вредит реакции.

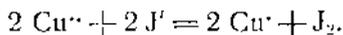
<sup>1)</sup> L. C. 372 — 375 стр.

## 5. Cu.

а) Иодистый калий реагирует с солями меди по уравнению



или



Если выделившийся иод обесцветить раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$ , то останется  $\text{CuI}$ , белого цвета осадок, практически нерастворимый в воде.

Иодистая медь представляет сильный восстановитель и может восстановить соль серебра до металлического серебра:



При выполнении этого процесса на бумаге выделяющееся металлическое серебро должно дать черного цвета осадок, чем можно воспользоваться для открытия меди.

Из всех катионов второй группы может препятствовать открытию меди только  $\text{Fe}^{+++}$ -ион, который при действии иодида восстанавливается в  $\text{Fe}^{++}$ -ион. Последний же реагирует с  $\text{Ag}$ -ионом по уравнению:



выделяя металлическое серебро.

Но  $\text{Fe}^{++}$ -ион легко элиминируется посредством нижеописанных манипуляций, а потому можно открыть  $\text{Cu}^{++}$ -ион в присутствии всех остальных катионов второй группы, для чего поступают следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{AgI}$  в  $\text{KI}$  и ожидают, когда он впитается в бумагу. В центр влажного пятна помещают испытуемый раствор и ожидают, пока темное бурое от выделившегося иода пятно не разорвется и не появится в центре не прореагировавший или не вполне прореагировавший испытуемый раствор. Сверху прикасаются капилляром с раствором реактива для полноты

<sup>1)</sup> См. N. A. Тананаев: „Über die Gleichgewichtsreaktion  $\text{Fe}^{++} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + \text{Ag}^0$ “. Zeit. f. phys. Ch. 114 (1924), 49.

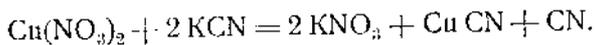
реакции. Теперь в центр пятна помещают капилляр с водою. Последняя, медленно вытекая, вымывает из центра растворимые соли, следовательно, и  $\text{Fe}^{++}$ -ион, по направлению к периферии.

Теперь к центру пятна прикасаются каплей раствора  $\text{As}_2\text{O}_3$ , а затем помещают в центр пятна капилляр с насыщенным раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$ . В случае присутствия  $\text{Cu}^{++}$ -иона появляется черное пятно; при отсутствии же его получается светложелтая окраска  $\text{AgJ}$ , т. к. окраска других иодидов (в частности краснобурого соединения  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{BiJ}_3$ ) исчезает вследствие образования менее растворимого иодистого серебра.

б) Окисная соль меди в некоторых случаях может легко переходить в соль закиси, отдавая положительный заряд. Иначе говоря, соль двухвалентной меди может окислять:



Опыт и некоторые соображения показывают, что такой переход легко совершается в щелочной среде. Но в присутствии гидроксильных ионов образующийся гидрат окиси меди,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , при обычных условиях не способен окислять. Однако, отдачу положительного заряда в щелочной среде можно реализовать, если подействовать цианистым калием на соль окисной меди:  $\text{KCN}$ , вследствие гидролиза, имеет щелочную реакцию; цианистой соли двухвалентной меди не существует, вместо нее получается цианистая соль закисной меди, согласно уравнения:



Как видно, реакция сопровождается отдачей положительного заряда, т.-е. раскислением меди. Если теперь подыскать такое вещество, которое, принимая заряд, т.-е. окисляясь, чувствительно изменелось бы в цвете, то этим самым мы нашли бы средство для открытия меди. Давно известно,<sup>1)</sup> что

<sup>1)</sup> Еще в 1885 г. (Ж. Р. Ф. Х. О. 17, 366) Я. Н. Барзильевский показал, что в водных растворах бензидина красная кровавая соль производит темносиний осадок. Точно также было показано, что бензидин синее от действия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Julius, Monatshefte f. Ch. 5, 194) и  $\text{PbO}_2$  (Ch. Laubi, C. R. 111, 975; Zeit. anal. Ch. XXX (1891), 489). В 1913 г. (Chem. Zeit. 609 стр.) Л. Пертужи и Е. Гастальди показали, что при действии соли меди на бромистую, роданистую и цианистую соли в присутствии бензидина последний

бесцветный бензидин <sup>1)</sup> под влиянием окислителей окрашивается в интенсивно синий цвет <sup>2)</sup>.

Вышесказанные соображения дают возможность следующим образом открыть медь: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора медной соли, затем каплю раствора бензидина и каплю раствора KCN. Быстро появляется интенсивное синее окрашивание. Реакция необычайно чувствительна. Интересно отметить, что кроме меди, железа и серебра ни один элемент второй группы не дает такой реакции с бензидином и KCN, что дает легкую возможность открыть медь в присутствии всех элементов, принимая во внимание сделанные ниже замечания относительно железа и серебра.

Нужно иметь в виду, что реакция удается только при указанной последовательности: испытуемый раствор, бензидин, цианистый калий. При другой последовательности результаты получаются хуже или реакция совсем не удается.

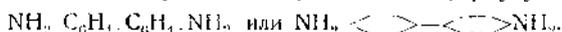
Принимая во внимание, что соли окисного железа дают с KCN красную соль, которая также окисляет бензидин, окрашивая его в синий цвет, нужно заботиться о том, чтобы раствор бензидина содержал уксусную кислоту в количестве, вполне достаточном, чтобы полностью нейтрализовать KCN:



Соли окиси железа с KCN в кислом растворе не дают красной соли. Для большей уверенности лучше всего приготовить раствор KCN, обработавши его соляной кислотой до кислой

синеет, что они объясняют происходящим при этом окислительным процессом вследствие отщепления брома, родана или иана. В 1923 г. (Zeit. anal. Ch. LXI, 376) F. Feigl и F. Neuber применили бензидин для капельного способа открытия меди (в пределах группы сероводорода) в присутствии KBr, причем происходит одновременное отщепление брома. В 1924 г. (Zeit. anorg. Ch. 140, 323) Н. А. Таганцев опубликовал капельный способ открытия меди (в пределах групп сернистого аммония и сероводорода) посредством бензидина в присутствии KCN, отметив преимущество последнего перед KBr и KCNS.

<sup>1)</sup> Бензидин, иначе ди-р-диамидодифенил, имеет формулу —



<sup>2)</sup> По Фейглу, продукт окисления имеет следующую формулу:

$[\text{NH}_2 \langle \rangle \langle \rangle \text{NH}_2 \text{ NH} \langle \rangle \langle \rangle \text{NH}] 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — (Хим. Фарм. Вестн. № 11 -12; (1926), 10, Одесса.

реакции. Такой раствор безошибочно открывает медь даже в присутствии очень большого количества  $Fe^{+++}$ -иона. В противном случае, т.-е. в случае применения щелочного раствора KCN, бензидиновая реакция на медь не доказательна.

Выше говорилось о том, что Ag-ион окрашивает бензидин; в кислой среде такое окрашивание происходит хотя медленно, но все же может повести к неправильным заключениям.

Поэтому целесообразно испытуемый раствор сначала на часовом стекле обработать соляной кислотой и уже брать, для открытия меди, свободный от AgCl раствор. Наконец, цветные осадки, которые нередко получаются на бумаге при действии KCN на раствор, содержащий все катионы второй группы, в значительной степени затрудняют открытие меди при помощи бензидиновой реакции.

Вот почему лучше производить открытие меди посредством раствора AgJ в KI и раствора  $AgNO_3$ , особенно, когда в растворе присутствуют  $Fe^{+++}$ -и Ag-ионы.

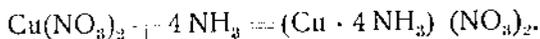
с) Роданистый калий дает с окисными солями меди черной осадок родановой меди:



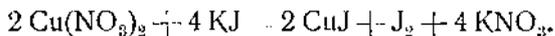
Постепенно, соприкасаясь с водой (быстро — в присутствии  $SO_2$ ), родановая медь переходит в роданистую (белого цвета). При таком превращении происходит потеря положительного заряда. Очевидно, в присутствии родан-иона медь также может быть открыта окислением бензидина с получением синей окраски. Наличие гидроксильных ионов, облегчающих окисление, создается обработкой парами аммиака в такой последовательности: испытуемый раствор, обработка парами аммиака, раствор KCN, бензидин. Но по чувствительности эта реакция значительно уступает вышесказанной.

Кроме того,  $Mn^{++}$ -ион после обработки парами аммиака также способен окрашивать бензидин в синий цвет.

d) Гидроокись аммония дает осадок, необычайно легко растворимый в избытке реактива с интенсивно синим цветом:



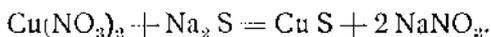
е) Иодистый калий реагирует с солями меди по уравнению:



Если выделившийся иод обесцветить гипосульфитом или удалить кипячением, то останется  $\text{CuJ}$ , белого цвета осадок, практически нерастворимый в воде.

г) Хромовокислый калий дает с солями меди краспобурый осадок, весьма напоминающий по цвету осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . В отличие от последнего  $\text{CuCrO}_4$  легко растворяется в уксусной кислоте.

г) Сернистый натрий дает черного цвета осадок  $\text{CuS}$ :



Осадок не растворим, даже при кипячении, в крепкой соляной кислотой. По нерастворимости в соляной кислоте сернистая медь подобна  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{HgS}$ .

д) С раствором диметил-глиоксима окисная соль меди дает коричневатое-розовое пятно. Закисная соль меди не дает окрашенного соединения с диметил-глиоксимом. Когда не желают, чтобы  $\text{Cu}^{++}$ -ион давал окраску с диметил-глиоксимом, его восстанавливают в  $\text{Cu}^+$ -ион, например, действием роданистого калия. В присутствии фосфорнокислых солей  $\text{Cu}^{++}$ -ион, если он находится не в слишком большом количестве, также не реагирует с диметил-глиоксимом. Но если концентрации  $\text{Cu}^{++}$ -иона очень велика, вышеупомянутые средства недостаточны для того, чтобы парализовать действие  $\text{Cu}^{++}$ -иона на диметил-глиоксим. В последнем случае лучше всего перевести  $\text{Cu}^{++}$ -ион в  $\text{CuS}$  действием  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Впоследствии будет показано, что  $\text{Ni}^{++}$ -ион лучше всего открывается посредством диметил-глиоксима. Так как  $\text{Cu}^{++}$ -ион дает окрашивание с последним, выше указаны несколько подробно условия, при которых присутствие  $\text{Cu}^{++}$ -иона в растворе не может препятствовать открытию  $\text{Ni}^{++}$ -иона.

е) Капля раствора окисной соли меди, помещенная на фильтровальную бумагу, дает с ализарином после обработки парами аммиака розовое окрашивание. Так как получение ализаринового лака розового цвета является для алюминия единственно надежной и весьма чувствительной реакцией, то указанное свойство  $\text{Cu}^{++}$ -иона нужно иметь в виду при открытии алюминия.

## 6. Al.

а) Многие элементы способны соединяться с ализарином, давая окрашенные соединения, которые называются лаками <sup>1)</sup>. Алюминиевый лак окрашен в красный цвет, чем можно воспользоваться для его открытия. <sup>2)</sup> На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора алюминиевой соли и обрабатывают парами аммиака, при чем образуется гидроокись алюминия, которая, собственно говоря, и дает с ализарином лак. Теперь смачивают водянистое пятно спиртовым раствором ализарина и еще раз обрабатывают парами аммиака: на фиолетовом фоне появляется красновато-розовое пятно алюминиевого лака. Фиолетовый фон принадлежит ализарину, который окрашивается в фиолетовый цвет от аммиака (вообще в щелочной среде ализарин окрашивается в фиолетовый цвет, который исчезает от прибавления кислоты). При нагревании аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска исчезает, остается только розовое пятно. При вторичной обработке пятна ализарином и аммиачными парами и дальнейшем нагревании интенсивность окраски пятна увеличивается. При следах алюминия нужно раза три проделать описанную выше операцию, чтобы составить окончательное суждение о присутствии или отсутствии алюминия.

Правда, некоторые элементы второй группы также способны давать лаки, окраски которых могут затруднять обнаружение окраски, принадлежащей алюминиевому лаку. Однако, алюминий можно обнаружить и в присутствии дру-

<sup>1)</sup> В. Г. Шаповалков. — Общия технология волокнистых и красящих веществ. Киев, 1912, 354.

<sup>2)</sup> В 1915 г. F. W. Atack предложил ализарин, в виде однопроцентного раствора, для открытия алюминия [Journ. Soc. Chem. Ind. **34** (1915) 936]. См. Т. Деринг, Обзор работ по анал. хим. Перевод Е. Д. Воловой, под ред. и с доп. М. А. Блок. Петроград (1922) 31.

В 1921 г. F. Feigl и R. Sletten применили ализарин для капельного способа открытия Al-иона в присутствии катионов группы сернистого аммония [Zeit. anal. Ch. **LX** (1921), 9].

В 1924 г. Н. А. Таланцев опубликовал капельный способ открытия Al-иона в присутствии катионов второй группы, т. е. группы сернистого аммония и группы сероводорода (за исключением As, Sb и Sn) см. Zeit. anorg. Ch. **139** (1924) 324.

гих элементов, если реакцию выполнять в присутствии желтой соли. Дело в том, что железисто-синеродистый алюминий растворим, тогда так катионы других элементов второй группы дают с желтой солью более или менее нерастворимые в воде и различным образом окрашенные осадки. Если на бумажку поместить каплю раствора желтой соли, а затем каплю раствора всех катионов второй группы, то появится окрашенное пятно, представляющее смесь цветных осадков. Вокруг пятна появляется водянистая зона, куда перемещается ион алюминия (правильнее — значительная часть его; часть остается в центральном пятне). Чем шире зона, тем отчетливее открывается алюминий. Для расширения зоны в центр пятна помещают очень маленькую каплю воды; растекаясь по бумаге, она раздвигает зону, которую особенно хорошо наблюдать при рассматривании в проходящем свете.

После обработки парами аммиака водянистое кольцо смачивают раствором ализарина и еще раз повторяют обработку парами аммиака. На фиолетовом фоне вокруг центрального пятна появляется окрашенная в розовый цвет зона, указывающая на присутствие алюминия. Прежде чем заключать об отсутствии алюминия, необходимо три раза повторить обработку пятна ализарином, аммиаком, применяя нагревание.

Иногда делают заключение о полном отсутствии алюминия в то время, как раствор может содержать большое количество алюмилиевой соли. В том случае, когда раствор содержит много свободной кислоты, после, повидимому, достаточной обработки парами аммиака, зона вокруг центрального пятна, смоченная ализарином, остается бесцветной, не окрашиваясь в розовый цвет. Поэтому нужно заботиться о совершенно достаточной обработке аммиачными парами для нейтрализации свободной кислоты и для образования  $Al(OH)_3$ . Внешним признаком законченной операции может служить или полное исчезновение окраски центрального пятна, или, по крайней мере, сильное уменьшение интенсивности его окраски. Смачивание пятна водным раствором аммиака для ускорения нейтрализации нецелесообразно, так как пятно расплывается, и чувствительность реакции значительно понижается.

Особенно внимательно нужно выполнять реакцию на алюминий при большой концентрации  $\text{Si}^{++}$ -иона, так как в этом случае также может получиться розовое кольцо. Желтая соль, находящаяся в фильтровальной бумаге, не способна удержать все количество находящихся в капле раствора  $\text{Si}^{++}$ -ионов, и часть их перемещается в зону. В этом частном случае целесообразнее всего открывать алюминий следующим образом. На бумажку, пропитанную желтой солью, помещают каплю испытуемого раствора, а затем каплю раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . В центр образовавшегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты. Серпистая медь нерастворима в соляной кислоте, а раствор хлористого алюминия переместится к периферии, где алюминий и открывается ализарином.

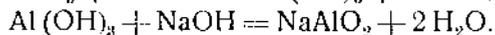
Можно на часовом стекле испытуемый раствор обработать раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ , а затем соляной кислотой. В капле фильтрата уже открывают алюминий.

б) При действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  на соли алюминия выпадает гидроокись алюминия:



Выделение осадка особенно хорошо происходит в присутствии аммиачных солей и при нагревании. Этой реакцией пользуются для отделения алюминия от катионов, не осаждающихся от действия  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

с) Едкие щелочи дают осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , растворимый в избытке щелочи с образованием алюмината,  $\text{NaAlO}_2$ :



Так же, как  $\text{NaOH}$ , действует  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , так как она легко, особенно при нагревании, в водном растворе разлагается с образованием щелочи:



д) Сернистый натрий дает  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , нерастворимый в не слишком крепком растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ :



Но в концентрированном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  гидроокись алюминия растворима; растворима также в уксусной кислоте.

е) Al-ион не дает цветных реакций, если не считать его способности давать окрашенный лак с ализарином.

Со спиртовым раствором морина он дает своеобразную флюоресценцию, не имеющую применения в капельном методе.

## 7. Fe.

а) Весьма чувствительную реакцию на ион трехвалентного железа представляет получение роданового железа по уравнению:



В водных растворах родановое железо имеет кроваво-красную окраску. На фильтровальной бумаге получается коричневое и красновато-черное пятно, в зависимости от концентрации раствора.

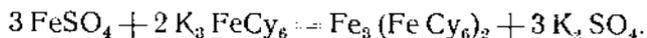
Но этой прекрасной реакцией нельзя воспользоваться в присутствии большого количества иона окисной меди, дающего с родан-ионом черное окрашивание. Присутствие большого количества иона висмута также заглушает реакцию на железо вследствие образования  $\text{Bi}(\text{CNS})_3$ , окрашенного в желтый цвет. Азотная кислота также дает с CNS-ионом красноватое окрашивание.

б) Желтая соль дает с  $\text{Fe}^{+++}$ -ионом не менее чувствительную реакцию, образуя интенсивно-синего цвета берлинскую лазурь,  $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$ :



Но Си-ион также дает соединение,  $\text{Si}_2 \text{FeCy}_6$ , которое окрашено в красновато-бурый цвет. Поэтому в присутствии Си-иона открыть  $\text{Fe}^{+++}$ -ион в виде берлинской лазури не удается.

с) Красная соль дает с ионом двухвалентного железа интенсивно-синего цвета пятно (турнбуллева синь):



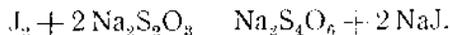
Этой весьма чувствительной реакцией пользуются в том случае, когда хотят открыть в растворе  $\text{Fe}^{++}$ -ион.

d) Иодистый калий реагирует с окисными солями железа с выделением иода:

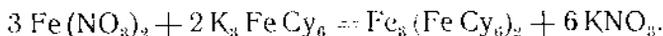


Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора окисной соли железа, а затем каплю раствора KJ, то выделяется иод в виде черного пятна, которое может препятствовать производству других реакций. Однако, иод легко можно обесцветить действием гипосульфита или раствора  $\text{As}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ .

Если в середину черного пятна поместить небольшую каплю раствора гипосульфита, то, расплываясь кругом, она обесцвечивает иод:



Получившееся бесцветное пятно содержит, между прочим, ион двувалентного железа, который можно открыть в виде турбуллевой сини, действуя на пятно каплей раствора красной соли:



Лучше всего описанная реакция выполняется следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ , каплю раствора окисной соли железа, затем каплю раствора KJ и каплю раствора гипосульфита. Появляется синяя окраска от турбуллевой сини.

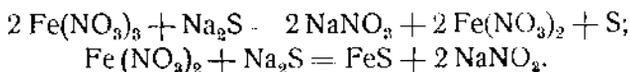
Описанная реакция важна в том отношении, что дает возможность открыть железо в присутствии больших количеств ионов меди и висмута, не дающих при описанных условиях цветных реакций с красной солью.

e) Гидроокись аммония дает с солями железа осадок красно-бурого цвета:



Этой реакцией пользуются для отделения железа от катионов, не осаждающихся от действия гидроокиси аммония.

i) Сернистый натрий дает осадок, FeS, черного цвета:



Как видно из первого уравнения, сначала происходит восстановление окисной соли железа в закисную.

Сернистое железо легко растворимо не только в разбавленных минеральных кислотах, но даже в уксусной кислоте при кипячении.

г) Ион закисного железа дает с диметил-глиоксимом кроваво-красное окрашивание. Диметил-глиоксим служит прекрасным реактивом на ион никкеля, давая также красное или розовое окрашивание. Вот почему необходимо, чтобы при исследовании элементов второй группы железо находилось в окисной форме.

Впрочем, окраска, которую дает ион закисного железа, неустойчива и постепенно исчезает вследствие окисления  $Fe^{2+}$ -иона в  $Fe^{3+}$ -ион. Под влиянием паров брома окисление происходит весьма скоро.

h) F. Feigl и R. Stern <sup>1)</sup> открывают железо, в пределах группы сернистого аммония, посредством желтой соли в виде берлинской лазури.

Подробностей относительно выполнения этой реакции авторы не сообщают.

## 8. Ni.

Реакция с диметил-глиоксимом является самой чувствительной и необычайно четкой для открытия никкеля. Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора никкелевой соли, а затем каплю раствора диметил-глиоксима, то появляется красное или розовое пятно, окраска которого значительно увеличивается при обработке парами аммиака.

Открытие небольших количеств никкеля требует безусловного применения аммиака, увеличивающего чувствительность реакции с диметил-глиоксимом. Но в таком случае, очевидно, что в присутствии больших количеств железа и меди открытие никкеля посредством диметил-глиоксима невозможно без изменения хода реакции.

$Fe^{3+}$ -ион при обработке аммиаком дает  $Fe(OH)_3$  пятно краснубурого цвета;  $Cu^{2+}$ -ион дает с диметил-глиоксимом

<sup>1)</sup> Zeit. analyt. Ch. LX (1921) 42.

розовато-бурую окраску; кроме того, с аммиаком дает комплексный катион, окрашенный в интенсивно синий цвет. Но если реакцию выполнить на бумажке, пропитанной  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , то образуются фосфорнокислые соли железа и меди, которые почти не изменяются от действия аммиака и диметил-глиоксима, а потому розовое пятно, хотя бы и слабое, указывающее на присутствие никкеля, будет отчетливо заметно.

В некоторых частных случаях содержание железа<sup>1)</sup> или меди<sup>2)</sup> по сравнению с содержанием никкеля является подавляющим, и открытие никкеля требует специального подхода.

Так, в первом случае вместо аммиака можно взять раствор  $\text{NaOH}$  с содержанием сегнетовой соли. В присутствии последней соли железа не осаждаются едкой щелочью, давая растворимый комплекс, а потому капля раствора будет расилываться по бумаге, не давая осадка, который своим краснобурым цветом маскирует окраску, даваемую никкелем и диметил-глиоксимом. Реакцию выполняют следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, затем по капле растворов диметил-глиоксима и едкой щелочи с содержанием сегнетовой соли. Применение щелочи делает совершенно излишним применение аммиака.

Результат получается лучший, если на часовом стекле раствор обработать большим избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Железо останется в осадке в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а никкель перейдет в раствор. Фильтруют; фильтрат выпаривают до малого бьема и испытывают на присутствие  $\text{Ni}$ -иона.

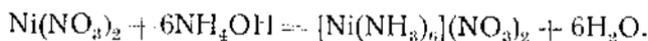
Во втором случае каплю испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывают каплей раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . В центр образовавшегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты. Сернистая медь совершенно нерастворима в  $\text{HCl}$ ;  $\text{NiS}$ , как будет сказано ниже, при данных условиях, растворится в достаточном количестве и передвинется к периферии. Теперь осторожно нагревают над пламенем для удаления  $\text{H}_2\text{S}$ , в центр пятна помещают диметил-глиоксим,

1) Напр., в некоторых сталях  $\text{Fe}$  более — 96%, а никкеля — около 3%.

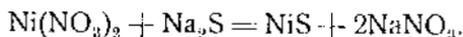
2) В мanganине —  $\text{Cu}$  около 84%;  $\text{Ni}$  — 4%;  $\text{Mn}$  — 12%.

и обрабатывают все пятно парами аммиака. В случае присутствия никкеля вокруг черного диска вспыхивает розовый или красный ореол.

б) Гидроокись аммония дает осадок, весьма легко растворимый в избытке реактива с образованием комплексного катиона:



с) Сернистый натрий дает черного цвета осадок:



Сернистый никкель—своеобразный осадок: он растворим не только в соляной кислоте различных концентраций, начиная с самых слабых (напр., 1%), но заметно растворим в уксусной кислоте при кипячении; с другой стороны, в указанных случаях он растворяется только отчасти. Иначе говоря, растворение его происходит необычайно медленно.

Характерная особенность сернистого никкеля—его легкая окисляемость. Если черный осадок NiS в течение нескольких часов находится на часовом стекле, он постепенно начинает зеленеть, превращаясь в NiSO<sub>4</sub>. Окисляемость—одна из причин частичной растворимости NiS в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Поскольку окисление происходит медленно, в зависимости от величины поверхности соприкосновения с воздухом, постольку и растворение в кислотах идет также медленно, хотя в конечном счете растворение может получиться полным. Кроме того, имеются данные, которые позволяют думать, что NiS существует в нескольких модификациях. Кажется, в первый момент образуется наиболее легко растворимая модификация NiS; по крайней мере осадок NiS, долгое время находящийся под водой, значительно труднее растворим, чем свежесосажденный.

д) Если к капле раствора никкелевой соли на фильтровальной бумаге или, лучше, на фарфоровой пластинке прибавить по капле растворов KCNS и SnCl<sub>2</sub>, а затем прибавить каплю анилина, то появляется зеленая или голубая окраска, обусловленная образованием комплекса. Реакция далеко нечувствительна, чтобы ею можно пользоваться для открытия никкеля, но появление ее нужно иметь в виду при

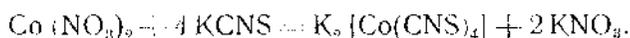
пользовании вышеуказанными реактивами, особенно при открытии кобальта.

е) F. Feigl и R. Stern <sup>1)</sup> открывают никкель, в пределах группы сернистого аммония, посредством спиртового раствора диметилглиоксима.

Подробности относительно выполнения этой реакции авторы не сообщают.

## 9. Co.

а) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора кобальтовой соли, а затем каплю раствора KCNS, то появляется синее окрашивание, обусловливаемое образованием непрочной комплексной соли:



При обработке водой комплекс разрушается, и окраска исчезает. Наоборот, при высушивании пятна (или кольца) над пламенем спиртовой горелки интенсивность окраски достигает максимума. Описанная реакция весьма чувствительна и позволяет открыть кобальт в присутствии всех элементов второй группы.

Реакция удается как в кислой, так и в аммиачной среде, напр., после обработки парами аммиака.

б) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора кобальтовой соли, затем по капле растворов KCNS и SnCl<sub>2</sub> и, наконец, каплю анилина, то появляется интенсивная бирюзовая окраска, обусловливаемая образованием комплексной соли. Особенно эффектно эта реакция получается на фарфоровой пластинке; образующийся при этом осадок занимает весьма большой объем сравнительно с объемом взятой для опыта капли раствора кобальтовой соли <sup>2)</sup>.

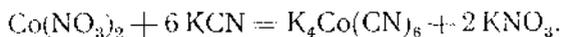
Комплекс непрочен: окраска исчезает от паров аммиака и от обработки водой.

<sup>1)</sup> Л. с., 42 стр.

<sup>2)</sup> Полученный мною кобальтовый комплекс еще мною не изучен, а в литературе я не нашел указаний на существование и, следовательно, состав его.

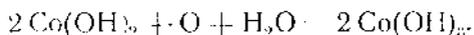
Ион никкеля дает такую же реакцию, но получаемая при этом окраска выражена значительно слабее. Тем не менее, открытие кобальта в присутствии никкеля ненадежно.

с) Цианистый калий образует осадок, растворимый в избытке реактива с образованием прочной комплексной соли:



Образовавшийся комплекс не разрушается сернистым натрием, следовательно, осадка  $\text{CoS}$  не образуется. Это дает возможность в присутствии кобальта (равно никкеля и меди) открывать элементы, комплексные цианистые соединения которых непрочны и разрушаются с образованием сернистых соединений, каковы, напр., цинк и кадмий.

д) Гидроокись аммония дает осадок, растворимый в сравнительно большом избытке реактива. Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора кобальтовой соли, затем обработать парами аммиака, то небольшая часть образующейся закиси кобальта окисляется в гидроокись:



Образовавшаяся гидроокись кобальта способна окислять, а потому капля бензидина, помещенная на обработанное аммиаком пятно, слабо окрасится в синий цвет. Но если пред прибавлением бензидина пятно смочить каплей раствора хлористого аммония, то прибавленный затем бензидин уже не окрашивается. Это объясняется тем, что  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дает прочный кобальт-аммиачный комплекс, в котором кобальт, как самостоятельный ион, не существует. Отмеченная особенность кобальта отличает его от марганца.

е) Если на полоску бумаги поместить две одинаковых капли (одну для сравнения) раствора  $\text{AgNO}_3$  и смочить каждую из них одинаковым количеством раствора  $\text{NaOH}$ , то появляются два темнобурых пятна. Если на одно из них поместить каплю раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , то появляется более черная окраска, чем имеет другое пятно, служащее для сравнения. При обработке обоих пятен насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  пятно, не содержащее  $\text{Co}$ -иона, почти все исчезает за исключением периферии, пятно же, содержащее  $\text{Co}$ -ион, остается черным. Это происходит потому, что  $\text{Co}$ -ион

окисляется Ag-ионом до  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , черного цвета, причем выделяется металлическое серебро, также черного цвета.



Эта реакция, произведенная в пробирке, дает бóльший эффект; нужно только применять больше щелочи.

Такую же реакцию дает и Mn-ион, а потому применять ее для открытия Co-ина можно только в отсутствии Mn-иона.

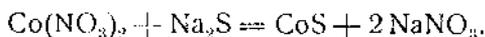
Правда, присутствие других катионов в значительной степени препятствует открытию Co-иона.

В присутствии аммиака на бумаге вышеописанная реакция не идет даже при легком нагревании, что отличает Co-ион от Mn-иона.

При выполнении реакции в пробирке в первый момент никакого потемнения не наблюдается; затем появляется зеленоватая муть, и только спустя несколько минут раствор темнеет. При нагревании потемнение появляется быстро.

Крепкий раствор Co-иона с Ag-ионом в аммиачной среде выделяет черный осадок<sup>1)</sup>.

1) Сернистый натрий дает черного цвета осадок сернистого кобальта:



Отношение CoS к кислотам такое же, с каким мы познакомились при изучении свойств NiS. Только бóльшая устойчивость к окислению и несколько меньшая растворимость отличает CoS от NiS. Однако, это отличие незначительное, и CoS, подобно NiS, растворяется как в соляной кислоте различных концентраций, так и в уксусной кислоте.

г) Нитрозо-β-нафтол дает с солями кобальта интенсивное темно-красное окрашивание. Реакция весьма чувствительная и открывает следы кобальта. Но в присутствии железа и меди описанная реакция неприменима, так как и Fe<sup>+++</sup>- и Cu<sup>++</sup>-ион с нитрозо-β-нафтолом дают окрашенные соединения, затемняющую окраску, даваемую Co-ионом.

h) F. Feigl и R. Stern<sup>2)</sup> открывают кобальт, в пределах группы сернистого аммония, по Hinsky'ому, посредством раствора нитрозо-β-нафтола.

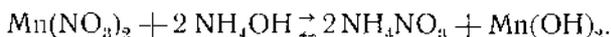
<sup>1)</sup> H. Rose. — Pogg. Ann. 101 (1857), 497; Vortmann-Ber. 24, 2744.

<sup>2)</sup> L. C, 35 — 36 стр.

Если присутствует железо, то фильтровальная бумага предварительно пропитывается раствором фосфорноаммиачной соли.

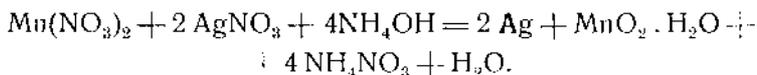
### 10. Mn.

а) Гидроокись аммония выделяет из растворов солей марганца осадок гидрата закиси марганца,  $Mn(OH)_2$ , белого цвета:



Образующаяся закись марганца растворима в аммиачных солях, что обуславливает равновесие реакции. Очевидно, в присутствии аммиачной соли осаждения не произойдет. Но  $Mn(OH)_2$  обладает способностью быстро окисляться в  $Mn(OH)_3$ , причем появляется буроватое пятно. Чем больше поверхность соприкосновения с воздухом, напр., на фильтровальной бумаге, тем быстрее окисление. Вот почему, хотя от  $NH_4OH$  в присутствии аммиачной соли не выпадает  $Mn(OH)_2$ , но по мере окисления последней в  $Mn(OH)_3$  происходит выделение бурого осадка. Вследствие этого при обработке гидроокисью аммония кислого раствора или раствора, содержащего аммиачную соль, марганец частично может оказаться и в растворе, и в осадке.

б) Если  $Mn(OH)_2$  окисляется уже на счет кислорода воздуха, то тем легче это происходит в присутствии окислителя. Так, Ag-ион способен окислять в аммиачной среде Mn-ион по уравнению<sup>1)</sup>:



Продукт раскисления, металлическое серебро, окрашен в интенсивно черный цвет; продукт окисления Mn-иона, перекись марганца, окрашен в темнобурый цвет.

Для выполнения этой реакции поступают следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора, содержащего Mn-ион, затем каплю аммиачного рас-

<sup>1)</sup> Wöhler: — Pogg. Ann. **41** (1837), 344; H. Rose: ebend. **101** (1857), 229.

твора  $\text{AgNO}_3$  <sup>1)</sup>. Вследствие выделения металлического серебра появляется интенсивно-черное пятно.

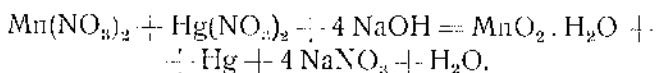
Реакция весьма чувствительная, так как позволяет открывать 0,0007 мг Mn в капле раствора, емкостью 0,25 куб. см. Нагревание увеличивает чувствительность реакции. При этом нужно иметь в виду, что  $\text{AgNO}_3$  при нагревании может восстанавливаться бумагой, выделяя металлическое серебро в виде черного пятна. Поэтому, реакцию при нагревании нужно вести в присутствии параллельного опыта, т. е. помещая на бумагу, рядом с исследуемым пятном, каплю аммиачного раствора  $\text{AgNO}_3$  (без испытуемого раствора). Нагревание должно быть настолько осторожным, чтобы почернения в параллельном опыте не происходило.

Присутствие большого количества аммиачных солей препятствует открытию Mn-иона.

Описанная реакция применима для открытия Mn-иона в присутствии всех катионов второй группы.

Особенно она применима при открытии Mn-иона в стали.

с) Окисление Mn-иона происходит также под влиянием  $\text{Hg}^{++}$ -иона, но только в щелочной среде <sup>2)</sup>:



В присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  эта реакция не идет.

Если последнюю реакцию сравнить с вышеописанной, то можно сделать вывод, что можно отличить  $\text{Hg}^{++}$ -ион от  $\text{Ag}^+$ -иона при действии на них в аммиачной среде Mn-иона.

д) Отношение Mn-иона к  $\text{Na}_2\text{O}_2$  довольно своеобразно и зависит от условий окисления, что можно показать на следующих двух примерах.

Поместим на фарфоровую пластинку каплю раствора соли закиси марганца и прибавим избыток  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . После перемешивания возьмем капилляром раствор вместе с осадком и

<sup>1)</sup> Аммиачный раствор  $\text{AgNO}_3$ , для данного случая, готовится следующим образом. К аликвотному объему насыщенного раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавляют концентрированный раствор аммиака до тех пор, пока не растворится вначале выделившийся осадок. После этого прибавляют еще аммиачного раствора в объеме, затраченном на осаждение и растворение.

<sup>2)</sup> De - Koninck. - Lehrbuch d. qual. und quant. Analyse. I(1904) 481.

поместим на фильтровальную бумагу. Осадок задержится в центре, вокруг него расплывется прозрачная водянистая зона. Если смочить ее снаружи и вокруг раствором бензидина, то при соприкосновении последнего с паружною окружностью зоны никакого цветного эффекта не получится. Теперь видоизменим постановку опыта. Растворим в воде, на часовом стекле, несколько  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и поместим каплю раствора последнего на фильтровальную бумагу, а затем в центр образовавшегося влажного пятна поместим каплю раствора закисной соли марганца, а сверху еще раствор  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Тотчас же в центре появится темнубурый осадок, окруженный водянистой зоной. Если теперь снаружи и вокруг последней смочить раствором бензидина, то, вопреки ожиданию, вокруг зоны появится тонкое синее кольцо, свидетельствующее об окислении бензидина высшим кислородным соединением марганца. Очевидно, в момент окисления на фильтровальной бумаге появляется высшее кислородное соединение марганца, растворимое, а потому фильтрующееся в бесцветную зону. На фарфоровой же пластинке растворимая модификация успевает коагулироваться, выпадает в виде осадка, который уже не способен проникать в бесцветную зону.

Окисление Mn-иона посредством  $\text{Na}_2\text{O}_2$  на фильтровальной бумаге представляет важную реакцию, так как дает возможность в отсутствии хрома, производящего такой же эффект, открывать Mn-ион в присутствии остальных элементов второй группы. Реакция весьма чувствительна.

е) Гидроокись марганца,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , способна окислять, восстанавливаясь в кислой среде до двувалентного марганца.

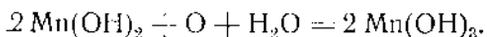
Так как бензидин при окислении весьма чувствительно окрашивается в синий цвет, то окисление бензидина и может служить реакцией для открытия  $\text{Mn}^{++}$ -иона, после предварительного перевода его в  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ <sup>1)</sup>. Последнее легче всего сделать следующим образом. На фильтровальную

<sup>1)</sup> Об отношении бензидина к окислителям см. выноски на стр. 92.

В 1921 г. (Zeit. analyt. Ch. LX § 24) F. Feigl и R. Stern применили бензидиновую реакцию для капельного способа открытия марганца в пределах группы сернистого аммония.

В 1924 г. (Zeit. anorg. Ch. 140, 326) Н. А. Таганцев опубликовал капельный метод открытия марганца — посредством бензидина, в пределах группы сернистого аммония и сероводорода (без As, Sb и Sn).

бумагу помещают каплю раствора, содержащего Mn-ион, и обрабатывают парами аммиака. Сначала образуется бесцветное пятно, содержащее закись марганца, а затем пятно быстро буреет:



Если теперь бурое пятно смочить каплей раствора бензидина, то последний, окисляясь на счет  $\text{Mn(OH)}_3$ , интенсивно синееет.

Эта реакция весьма чувствительна и дает возможность открывать Mn-ион в присутствии всех катионов второй группы, за исключением Co-иона. В случае присутствия большого количества последнего, может появиться слабое синее окрашивание, которое может дать повод к заключению о присутствии небольшого количества Mn-иона.

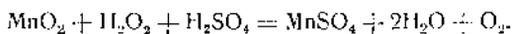
Но выше было сказано, что в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , вследствие образования комплексной соли, кобальт не дает реакции с бензидином. Между тем  $\text{Mn(OH)}_3$  таким свойством не обладает и окрашивает бензидин также и в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Правда, чувствительность реакции на Mn-ион в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  несколько понижается. Но, в виду высокой чувствительности бензидиновой реакции, отмеченное обстоятельство не имеет большого значения.

В присутствии Ag-иона бензидиновая реакция ненадежна, так как Ag-ион в присутствии аммиака окисляет бензидин, окрашивая пятно в синий цвет. В этом случае применение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  также полезно, так как переводит Ag-ион в нерастворимое хлористое серебро, менее активное, чем растворимая соль серебра. Но если в растворе находится большое количество Ag-иона, то умеренное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не поможет, а большое количество последнего препятствует открытию Mn-иона.

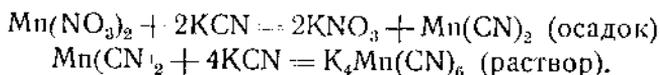
f) Как сказано выше,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  дает осадок  $\text{MnO}_2$ , не растворимый в уксусной и разбавленной серной кислотах <sup>1)</sup>. Эта

<sup>1)</sup> Осадок  $\text{MnO}_2$  только в том случае нерастворим в серной или уксусной кислотах, если хорошо отмыть от  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . В противном же случае, образующаяся при подкислении перекись водорода, будет способствовать растворению осадка по уравнению:



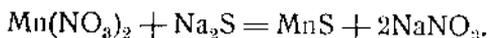
реакция дает возможность отделять Mn-ион от катионов, которые от действия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  дают окиси, растворимые в уксусной кислоте.

г) Цианистый калий дает осадок, растворимый в избытке реактива с образованием комплексной соли:



Образующийся комплекс непрочен и при действии  $\text{Na}_2\text{S}$  разлагается с выделением осадка  $\text{MnS}$ :  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6 + \text{Na}_2\text{S} = 4\text{KCN} + 2\text{NaCN} + \text{MnS}$  (отличие от Co, Ni, Cu).

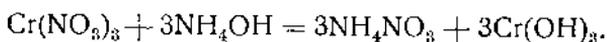
h) Сернистый натрий дает розоватого цвета осадок  $\text{MnS}$ .



Сернистый марганец принадлежит к числу наиболее растворимых сернистых соединений второй группы: уже уксусная кислота легко и нацело растворяет его.

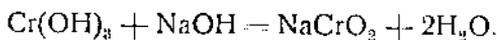
## II. Cr.

а) Гидроокись аммония выделяет из солей трехвалентного хрома зеленоватый осадок,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , который несколько растворим в избытке осадителя:



б) Сернистый натрий, как и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , дает осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :  $2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ .

Гидроокись хрома, подобно  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , растворима в едкой щелочи, давая хромиты:

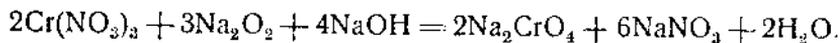


Насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  растворяет  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

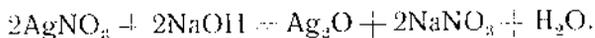
Только два элемента дают гидроокиси при действии  $\text{Na}_2\text{S}$  на раствор катионов второй группы; все же остальные элементы второй группы дают сернистые соединения.

с) Едкие щелочи осаждают  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , растворимый в избытке осадителя с образованием хромитов.

д) Перекись натрия легко окисляет соли трехвалентного хрома в хроматы:



Ион шестивалентного хрома очень чувствительно открывается в виде  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , краспобурого цвета, нерастворимого в уксусной кислоте. В щелочной среде нельзя открывать хромат-ион действием  $\text{AgNO}_3$ , так как едкая щелочь реагирует с  $\text{AgNO}_3$  с выделением  $\text{Ag}_2\text{O}$  черного цвета;



После же предварительного подкисления уксусной кислотой получится краспобурая окраска  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Если концентрация хромовокислого иона не велика, то описываемая реакция не дает отчетливых результатов, так как уксуснокислое серебро представляет сравнительно трудно растворимое в воде вещество белого цвета. Иногда осадок белого цвета бывает настолько резко выраженным, что  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  представляется в виде слабо окрашенного желтого или розоватого пятнышка. В результате реакция получается мало чувствительной. Поэтому целесообразнее пользоваться для открытия шестивалентного хрома знакомой реакцией окисления бензидина. Для выполнения этой реакции нужно иметь в виду следующее. Перекись натрия и перекись водорода не окисляют, след, не окрашивают в синий цвет бензидина. Если на длинную полоску фильтровальной бумаги поместить по капле, одна около другой, растворов всех солей второй группы, а затем на каждую из них поместить по капле водного раствора  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и раствора бензидина, то сильно и быстро окрашиваются пятна, содержащие  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ -ионы, слабо и не быстро окрашиваются пятна, содержащие  $\text{Fe}^{3+}$  1),  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ -ионы; пятна, содержащие  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ -ионы, совсем не окрашиваются. Как видно, многие катионы второй группы окрашиваются после обработки их перекисью натрия бензидин в синий цвет. Однако, нужно иметь в виду, что только один продукт окисления,  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ион, хорошо растворим в воде; продукты окисления других катионов представляют нерастворимые осадки. Этой особенностью шестивалентного хрома и можно воспользоваться для открытия  $\text{Cr}^{6+}$ -иона в присутствии других элементов.

1) Вот почему бумага, содержащая железо, окрашивается в синий цвет после обработки перекисью натрия и бензидином.

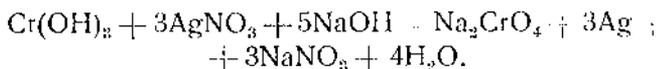
Для этой цели каплю раствора, содержащего катионы второй группы, на фарфоровой пластинке обрабатывают избытком  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , перемешивают и слегка нагревают. Затем берут капилляром раствор вместе с осадком и помещают на полоску фильтровальной бумаги с таким расчетом, чтобы осадок задержался на месте прикосновения капилляром. Тогда жидкость, представляющая собой фильтрат, расплывается вокруг пятна в виде бесцветной водянистой зоны. Если теперь смочить бумагу снаружи и вокруг зоны раствором бензидина, то при соприкосновении последнего с наружной окружностью зоны появится синее или зеленое (иногда кажущееся голубым) кольцо, рельефно отделенное от центрального пятна бесцветной зоной. Кольцо постепенно утолщается от периферии к центру. Бесцветная зона представляет собою фильтрат, в котором могут находиться только растворимые соли, каковою может быть, как выше было показано, только  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Следовательно, синяя окраска может быть вызвана только шестивалентным хромом.

Если раствор бензидина поместить на осадок, то также появится синес окрашивание, распространяющееся от центра к периферии, так как в осадке находятся вещества, также окисляющие бензидин ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и т. д.). Поэтому, при обработке бензидином, нужно внимательно следить за тем, чтобы раствор его не смочил осадка. Для того, чтобы реакция на хром отличалась большой отчетливостью, необходимо стараться о том, чтобы зона была по возможности шире (1—2 мм). Эта цель будет достигнута, если, после прикосновения капилляром, выждать, пока жидкость окончательно не расплывется на бумаге. Полезно перевернуть бумагу и прикоснуться капилляром в том же месте, где находится осадок. Если раствор очень густ, выгодно разбавить его одной-двумя каплями воды, иначе раствор трудно фильтруется, зона получается слишком узкой, а синее кольцо образуется слишком близко около осадка.

Реакция эта очень чувствительна и выполняется быстро и легко.

с) Если на часовое стекло поместить каплю раствора  $\text{Cr}$ -иона и раствор  $\text{NaOH}$  до растворения появляющегося вначале осадка, а затем каплю крепкого раствора  $\text{AgNO}_3$ ,

то после энергичного помешивания происходит реакция согласно уравнения:

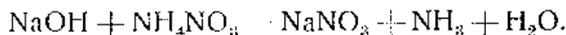


Особенно легко протекает эта реакция при нагревании.

О появлении в растворе  $\text{CrO}_4$ -иона можно судить уже по желтому цвету раствора; продукт раскисления  $\text{Ag}$ -иона, металлическое серебро, окрашивает осадок в черный цвет.

Осадок с раствором берут капилляром с часового стекла и помещают на фильтровальную бумагу таким образом, чтобы осадок задержался в одном пункте, а раствор профильтровался в окружающие осадок слои бумаги. Если образовавшуюся вокруг осадка водянистую зону смочить раствором бензидина, то появляется синее кольцо.

Можно открыть  $\text{CrO}_4$ -ион иначе. Осадок смачивают раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , который нейтрализует  $\text{NaOH}$ :



Если теперь нятно смочить раствором  $\text{AgNO}_3$ , то вокруг осадка появляется кирпично-красного цвета кольцо вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

г) Если к капле раствора  $\text{Cr}$ -иона, обработанной на часовом стекле избытком  $\text{NaOH}$ , прибавить каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , то по внешнему виду никакого почернения не происходит; но при нагревании до кипения осадок делается черным, а в растворе мы обнаруживаем  $\text{CrO}_4$ -ион.

Таким образом,  $\text{Hg}^{++}$ -ион может окислять  $\text{Cr}$ -ион в  $\text{CrO}_4$ -ион по уравнению:  $2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 16\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Hg} + 12\text{NaNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  только при кипячении (отличие от  $\text{Ag}$ -иона).

Из изучения последних двух реакций можно сделать следующий вывод.

Если к раствору катионов второй группы прибавим на часовом стекле раствор  $\text{NaOH}$  в избытке, хорошо перемешаем (на холоду) и после этого откроем  $\text{CrO}_4$ -ион, то мы можем сделать заключение о присутствии в растворе двух катионов:  $\text{Cr}$ - и  $\text{Ag}$ -иона.

Если к раствору катионов второй группы, не содержащему  $\text{Ag}$ -иона, прибавим избыток  $\text{NaOH}$  и только после

кипячения обнаружим  $\text{CrO}_4$ -ион, то мы можем сделать заключение о присутствии двух катионов —  $\text{Cr}$ - и  $\text{Hg}^{++}$ -иона.

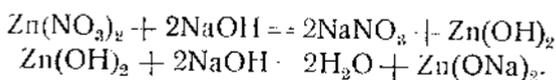
г) F. Feigl и R. Stern <sup>1)</sup> открывают хром, в пределах группы сернистого аммония, 1) в виде  $\text{PbCrO}_4$  или  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Капля испытуемого раствора обрабатывается сначала  $\text{KOH}$ , а затем парами брома. Образовавшийся  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  открывается посредством уксуснокислого свинца. Или окисление в хромат-ионы производится посредством раствора хамелеона, и открытие  $\text{CrO}_4$ -иона производится посредством  $\text{Ag}$ -иона; 2) в виде хромового лака:

а) действием ализаринового желтого КС

б) действием ализаринового красного G.

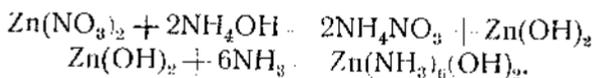
## 12. Zn.

а) Едкие щелочи выделяют белого цвета осадок, растворимый в избытке осадителя с образованием цинката:



Перекись натрия ведет себя по отношению к цинковой соли так же, как и едкие щелочи.

б) Гидроокись аммония, при осторожном прибавлении, выделяет белый осадок гидрата окиси цинка, растворимый в избытке осадителя с образованием комплексного катиона:



При быстром прибавлении гидроокиси аммония осадок может и не образоваться, так как он необычайно легко растворим в избытке аммиака. Осадок не выделяется из раствора также и в том случае, если в растворе присутствует аммиачная соль. Очевидно, из кислых растворов осадок также не будет выделяться, так как предварительно образуется аммиачная соль, в присутствии которой образуется комплексная аммиачная соль цинка:



<sup>1)</sup> Л. С. 27 — 29 стр.

с) Сернистый натрий дает белого цвета осадок, не растворимый в избытке осадителя:



Сернистый цинк не растворим в уксусной кислоте, но минеральные кислоты, даже разбавленные (напр., 2%), легко растворяют его уже на холоду.

Сернистый цинк — единственное сернистое соединение второй группы белого цвета.

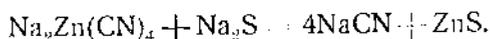
Сернистый цинк растворим в крепком растворе KCN и выпадает из раствора при действии большого избытка  $\text{Na}_2\text{S}$ , разбавлении водою и нагревании раствора.

Это обстоятельство нужно иметь в виду, когда хотят открыть Zn-ион в виде  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии KCN.

д) Цианистый калий дает белый осадок, растворимый в избытке осадителя с образованием комплексной соли:

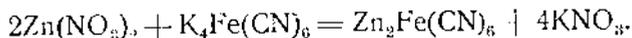


Комплексная цианистая соль легко разлагается сернистым натрием с образованием белого осадка ZnS:



Последовательное применение KCN и  $\text{Na}_2\text{S}$  дает возможность открыть Zn-ион в присутствии Ni- и Co-ионов, цианистые комплексы которых не разрушаются сернистыми щелочами.

е) Железистосинеродистый калий дает белого цвета осадок, нерастворимый в избытке осадителя:



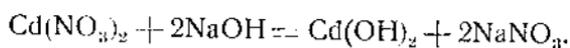
Осадок не растворим в уксусной кислоте. Эта реакция довольно чувствительна и легко удастся при энергичном трении стеклянной палочкой о дно часового стекла.

г) F. Feigl и R. Stern <sup>1)</sup> открывают цинк, в пределах группы сернистого аммония, посредством  $\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{KCNS}$  на фильтровальной или черной бумаге черного цвета, так как выпадающий осадок  $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$  белого цвета.

<sup>1)</sup> L. C. 29 — 31 стр.

### 13. Cd.

а) Едкие щелочи, а также  $\text{Na}_2\text{O}_2$  выделяют белого цвета осадок, нерастворимый в избытке осадителя:

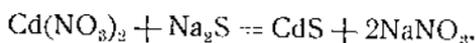


При выпаривании досуха и прокаливании белый гидрат превращается в черную окись, растворимую в уксусной кислоте.

Реакция с  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$  позволяет отделить  $\text{Zn}$  от  $\text{Cd}$ .

б) К гидроксиди аммония соли кадмия относятся так же, как и соли цинка.

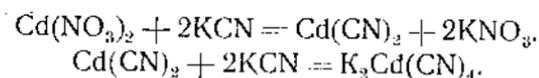
в) Сернистый натрий осаждает желтого цвета осадок  $\text{CdS}$ :



Осадок очень плохо растворим в 2%-й соляной кислоте, но хорошо растворим в 3%-й (однонормальной) соляной кислоте при кипячении.

Сернистый кадмий — единственное сернистое соединение второй группы желтого цвета. Поэтому получением  $\text{CdS}$  можно пользоваться для открытия  $\text{Cd}$ -иона.

д) Цианистый калий дает белого цвета осадок, растворимый в избытке осадителя с образованием комплексной соли:



Образующаяся комплексная соль непрочна и разлагается при действии  $\text{Na}_2\text{S}$  с образованием  $\text{CdS}$ . Эта реакция позволяет открыть  $\text{Cd}$ -ион в присутствии никкеля и кобальта, комплексные цианистые соединения которых не разлагаются сернистым натрием.

е) По Де-Конинск'у <sup>1)</sup> иодистый кадмий при действии на соли висмута образует осадок  $\text{BiI}_3$ , похожий по цвету на осадочный иод. В избытке иодистого кадмия осадок нерастворим.

Тот же самый эффект можно вызвать следующим образом.

<sup>1)</sup> Lehrbuch d. qual. u. quant. chem. Analyse II (1904) 42.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $KVI_4$ , затем каплю раствора  $Cd$ -иона. Появляется черное пятно, исчезающее от  $KI$ , гипосульфита и от раствора  $As_2O_3$  в присутствии  $NaHCO_3$ . Это одна из весьма немногих цветных реакций на  $Cd$ -ион.

г) F. Feigl и F. Neubert<sup>1)</sup> открывают кадмий, в пределах группы сероводорода, посредством раствора дифенилкарбазида и дальнейшей обработки аммиаком. Появление сине-фиолетового окрашивания указывает на присутствие кадмия.

## Открытие катионов второй группы при их совместном присутствии.

### А. Дробный ход анализа.

Раствор должен содержать азотнокислые соли. Закисные соли железа и ртути должны быть переведены в окисные.

#### 1. Ag.

а) На часовое стекло помещают большую каплю испытуемого раствора и прибавляют каплю соляной кислоты. В случае присутствия  $Ag$ -иона появляется белая муть, которая при помещивании стеклянной палочкой, особенно при нагревании, переходит в мелкие аморфные крупинки.

При разбавлении водой и слабом нагревании осадок заметно не уменьшается в объеме. На свету сначала делается фиолетовым, а потом постепенно чернеет.

Ион свинца также дает плохо растворимый кристаллический осадок, но при разбавлении водой и нагревании последний легко растворяется.

б) Производят осаждение  $Ag$ -иона на бумаге в виде  $AgCl$ , дальнейшее фильтрование и промывание (см. стр. 21) в такой последовательности: на фильтровальную бумагу помещают по каплям раствор  $HCl$ , затем испытуемый раствор и опять  $HCl$  до тех пор, пока не получится убеждения, что все катионы второй группы отмыты от находящегося в центре хлористого серебра. В заключение, последнее смачивается

<sup>1)</sup> Л. С. 378 — 380 стр.

капель воды, чтобы отмыть избыток  $\text{HCl}$ . Очень часто в центре образуется белое пятнышко, которое особенно хорошо заметно в проходящем свете. Это — или  $\text{AgCl}$ , или  $\text{PbCl}_2$ .

Последнее соединение не мешает открытию серебра.

Если на находящийся в центре промытый осадок (его иногда не видно) поместить каплю раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (можно  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , но это значительно хуже), а затем каплю раствора  $\text{NaOH}$ , то появляется черное пятнышко.

Для сравнения всегда необходимо другую каплю раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  помещать в стороне от испытуемого раствора и смачивать раствором  $\text{NaOH}$ .

Описанная реакция весьма чувствительна и позволяет открывать  $\text{Ag}$ -ион в присутствии всех катионов второй группы.

С одинаковым успехом можно применять  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  вместо  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaOH}$ . Но в этом случае нужно особенно заботиться о том, чтобы  $\text{Hg}^{++}$ -ион совершенно был отмыт от осадка, так как  $\text{Hg}^{++}$ -ион от действия  $\text{SnCl}_2$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  также дает черное пятно.

Об открытии  $\text{Ag}$ -иона в присутствии  $\text{Hg}$ -иона сказано в другом месте, когда говорится об открытии  $\text{Hg}$ -иона.

с) Менее чувствительная, но весьма характерная реакция на  $\text{Ag}$ -ион основывается на получении  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , затем каплю испытуемого раствора: получается окрашенное пятно, обусловленное присутствием, главным образом,  $\text{Ag}$ -,  $\text{Cu}$ -,  $\text{Hg}$ - и  $\text{Bi}$ -ионов. Затем в центр окрашенного пятна помещают каплю аммиачного раствора, при чем окраска исчезает совсем или изменяется (может остаться желтая окраска  $\text{PbJ}_2$ ). Хромовокислое серебро, как растворимое в аммиаке, перемещается от центра к периферии. Если теперь смочить влажное пятно уксусной кислотой, то появляется коричневого цвета кольцо, указывающее на присутствие серебра. Другие катионы при описываемых условиях такой окраски не дают.

Нужно иметь в виду, что в присутствии большого количества  $\text{Mn}$ -иона вышеописанная картина не наблюдается, и серебро не может быть открыто.

При смачивании окрашенного пятна аммиачным раствором появляется черная окраска вследствие окисления  $\text{Mn}$ -иона

посредством Ag-иона. При преобладающем количестве Mn-иона находящийся в растворе Ag-ион расходуется целиком на окисление и уже не может быть открыт в виде  $Ag_2CrO_4$ .

## 2. Hg<sup>++</sup>.

а) Каплю испытуемого раствора помещают на фарфоровую пластинку, обрабатывают избытком  $Na_2S$  и при нагревании тщательно перемешивают. Затем фильтруют, фильтрат переносят на часовое стекло и пересыщают соляной кислотой. Выпадение черного осадка (на ряду с серой) указывает на присутствие ртути. Целесообразно параллельно с этим оставшуюся в капилляре маленькую каплю поместить на фильтровальную бумагу.

Если сернистый натрий прибавлен в не слишком большом избытке, то появляется черное кольцо. При обработке парами уксусной кислоты центральная часть сереет и даже чернеет. Последняя реакция в присутствии большого количества других катионов второй группы удается редко.

б) На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $SnCl_2$ , каплю испытуемого раствора и каплю анилина. Появляется серое или черное кольцо (или пятно), в зависимости от количества содержащегося в растворе Hg<sup>++</sup>-иона.

в) Наиболее чувствительно открывается Hg<sup>++</sup>-ион следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $SnCl_2$ , затем каплю раствора  $AgNO_3$ . Образовавшееся белое пятно смачивают испытуемым раствором.

Интенсивное почернение укажет на присутствие Hg<sup>++</sup>-иона.

Для усиления эффекта можно испытуемый раствор сверху смочить раствором  $AgNO_3$ .

д) Можно на ряду с Hg<sup>++</sup>-ионом открыть Co-ион, для чего поступают следующим образом.

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, затем по капле растворов  $KCNS$  и  $SnCl_2$ , заботясь о том, чтобы раствор  $KCNS$  покрыл все влажное пятно. От  $KCNS$  испытуемый раствор окрашивается, от  $SnCl_2$  — обесцвечивается. При смачивании обесцвеченного пятна анилином появляется бирюзовое кольцо, свидетельствующее о присутствии в растворе Co-иона, и черное кольцо (или пятно) металлической ртути.

Рисунок получится более отчетливым, если изменить порядок прибавляемых реактивов: сначала на бумагу помещают раствор  $\text{SnCl}_2$ , затем испытуемый раствор <sup>1)</sup>,  $\text{KCNS}$  и, наконец, анилин.

И в данном случае чувствительность открытия повышается, если к испытуемому раствору предварительно прибавить  $\text{AgNO}_3$ .

При помощи только что описанной реакции одновременно открываются два катиона:  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Co}$ -ионы.

е) Довольно часто удается следующая характерная реакция. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $\text{KJ}$ , затем, поддерживая снизу пятно указательным пальцем, прикасаются к центру пятна концом капилляра с испытуемым раствором и некоторое время выжидают. Сначала в центре появляется бурое пятнышко, которое скоро разрывается в кольцо. Последнее, по мере вытекания из капилляра раствора  $\text{KJ}$ , постепенно расширяется и расслаивается на три кольца: внутреннее узкое кольцо красновато-оранжевого цвета ( $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ), среднее, более широкое, — стальнo-серого цвета ( $\text{BiJ}_3$ ) и наружное — бурого цвета от иода, выделенного из  $\text{KJ}$  действием окисных солей железа и меди.

Чтобы рельефнее обнаружить оранжевое кольцо, нужно все пятно смочить раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ , который, не действуя на  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , обесцвечивает  $\text{BiJ}_3$  и  $\text{J}_2$ . Раствор гипосульфита (аммиака, щелочей) в данном случае применять нельзя, так как он обесцвечивает и окраску от  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ .

### 3. $\text{Hg}^+$ и $\text{Ag}^+$ .

Способность  $\text{Hg}^+$ -иона от действия аммиака давать на бумаге черное пятно не может быть использовано в случае одновременного присутствия  $\text{Mn}^+$  и  $\text{Ag}^+$ -ионов, так как два последних катиона, в аммиачной среде, также дают черное пятно.

Чтобы открыть  $\text{Hg}^+$ -ион в присутствии всех катионов второй группы, нужно поступать следующим образом.

Осаждают на бумаге  $\text{Hg}^+$ -ион в виде  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  действием соляной кислоты, и промывают осадок от остальных катио-

<sup>1)</sup> Если после прибавления испытуемого раствора к  $\text{SnCl}_2$  появляется черное пятно, то это, очевидно, укажет на одновременное присутствие в растворе  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^+$ -ионов.

нов также соляной кислотой. Если смочить осадок аммиачным раствором, то появляется черное пятно, которое легко исчезает при смачивании бромной водой.

В осадке, кроме  $Hg_2Cl_2$ , могут находиться  $AgCl$  и  $PbCl_2$ , но они открытию  $Hg$ -иона не препятствуют.

Чтобы открыть в том же осадке и  $Ag$ -ион, нужно черное пятно обесцветить бромной водой, смочить осадок раствором  $Mn(NO_3)_2$ , а затем раствором  $NH_4OH$ . Появившееся теперь черное пятно укажет на присутствие  $Ag$ -иона.

#### 4 Pb.

а) Каплю испытуемого раствора помещают на часовое стекло и обрабатывают серной кислотой. В присутствии  $Pb$ -иона выпадает белый кристаллический осадок  $PbSO_4$ . Выделению осадка способствует энергичное помешивание и трение заостренным кончиком стеклянной палочки о дно часового стекла. В случае присутствия большого количества серебра, последнее также может дать осадок  $Ag_2SO_4$ ; но последний легко растворяется при небольшом разбавлении водой и нагревании. Впрочем, в последнем случае надежнее произвести следующие реакции.

б) На фильтровальной бумаге осаждают  $Pb$ -ион в виде  $PbSO_4$ , промывают его серной кислотой до удаления из него остальных катионов второй группы и отмывают избыток  $H_2SO_4$  водой.

Промытый осадок  $PbSO_4$  смачивают специальным реактивом на  $Pb$ -ион [ $KJ$  +  $SnCl_2$  +  $Cd(NO_3)_2$ ], причем получается оранжевое окрашивание.

В присутствии  $Bi$ -иона пятно имеет коричневый оттенок. Если к коричневому пятну несколько раз легко прикоснуться кончиком капилляра, содержащего раствор  $KJ$ , то пятно делается светложелтым, а при дальнейшем прикосновении капелькой воды появляется чистое оранжевое окрашивание.

*Коричневое окрашивание пятна указывает одновременно на присутствие  $Pb$ - и  $Bi$ -иона.*

В отсутствии свинца центральная часть пятна бесцветна.

с) Промытый осадок  $PbSO_4$  смачивается раствором  $KBiJ_4$  таким образом, чтобы капилляр был плотно прижат к осадку,

а раствор проникал в бумагу, предварительно пройдя через весь осадок.

После смачивания осадка реактивом в середине получается буро-коричневое пятно, окруженное желтой зоной и дальше темпобурой зоной.

В отсутствии свинца середина имеет желтую окраску, легко исчезающую от раствора  $As_2O_3$  в присутствии  $NaHCO_3$ .

d) Раствором  $Na_2S$  смачивается как промытый осадок  $PbSO_4$ , так и влажное пятно по линии, проходящей через центр.

В случае присутствия  $Pb$ -иона в середине появляется черное пятно, вокруг него — белая зона, а за ней — бурое или черное кольцо.

Две последние реакции не надежны в случае присутствия в растворе большого количества серебра.

## 5. Вi.

а) На фильтровальную бумагу помещают насыщенный раствор  $Pb(NO_3)_2$ , затем испытуемый раствор и опять маленькую каплю раствора  $Pb(NO_3)_2$ , затем раствор  $KJ$  (избегая избытка). Обычно при этом выделяется иод, который окрашивает пятно в буро-коричневый цвет, исчезающий от прибавления раствора  $As_2O_3$  в присутствии  $NaHCO_3$ . Коричневатое пятно, содержащее свинец и висмут, не исчезает или исчезает только медленно, но от прибавления уксусной кислоты окраска снова появляется.

б) На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора реактива, состоящего из  $CsNO_3$  и  $KJ$ , затем испытуемый раствор помещают на реактив таким образом, чтобы появившееся черное пятно разорвалось в черное кольцо, окружающее белое центральное пятно. На белое пятно помещают опять раствор реактива и все смачивают разбавленным раствором гипосульфита.

После исчезновения окраски иода в центре появляется красное пятно, указывающее на присутствие  $Bi$ -иона.

с) Очень чувствительно можно открыть висмут следующим образом. Большую каплю испытуемого раствора на фарфоровой пластинке обрабатывают избытком  $KJ$  и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают каплей раствора  $KJ$ ,

разбавляют 2—3 каплями воды и нагревают до кипения. В случае присутствия висмута *раствор* над осадком окрасится в желтый или оранжевый цвет.

д) На бумагу помещают большую каплю раствора  $\text{SnCl}_2$ , затем меньшую по объему каплю испытуемого раствора. Появление черного пятна укажет на одновременное присутствие  $\text{Ag}^-$  и  $\text{Hg}^{++}$ -ионов [см. 74 стр., б, и 121 стр.]. После этого помещают в центр каплю раствора  $\text{KJ}$  и каплю анилина. В случае присутствия  $\text{Bi}$ -иона появляется оранжево-желтое кольцо.

Описанная реакция позволяет одновременно открывать  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{Hg}^{++}$  и  $\text{Bi}$ -ионы.

## 6. $\text{Cu}$ .

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{AgJ}$  в  $\text{KJ}$ , затем каплю испытуемого раствора и снова каплю раствора  $\text{AgJ}$  в  $\text{KJ}$ . Теперь прикасаются к окрашенному пятну раствором  $\text{As}_2\text{O}_3$ , а затем капилляром с водой.

После этого в центр пятна ставят капилляр с насыщенным раствором  $\text{AgNO}_3$ . В случае присутствия меди появляется черное пятно; первоначальная окраска пятна (если она была) исчезает. В отсутствие меди пятно становится желтовато-белым.

б) Каплю испытуемого раствора помещают на полоску фильтровальной бумаги, затем — по капле растворов уксуснокислого бензидина и  $\text{KCN}$ . В случае присутствия меди появляется интенсивно-синее окрашивание (пятно или кольцо). Эта весьма чувствительная реакция удастся только при указанной последовательности ее выполнения. При другом порядке прибавления реактивов эффект получается хуже или совсем не удастся.

В присутствии  $\text{Ag}^-$  и  $\text{Fe}^{+++}$ -ионов реакция не надежна. Подробности см. при частных реакциях.

Примечание. Влажное пятно может дать синее окрашивание при прибавлении только одного бензидина, если предварительно пятно было обработано парами аммиака. Но в таком случае реакция указывает и на присутствие марганца.

## 7. Al.

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю желтой соли и каплю испытуемого раствора. Затем в центр полученного окрашенного пятна помещают весьма маленькую каплю воды, ждут с полминуты. После этого обрабатывают парами аммиака (продолжительность обработки зависит от степени кислотности испытуемого раствора). Когда пятно будет хотя бы слабо пахнуть аммиаком, смачивают как все окрашенное пятно, так и бесцветную водянистую зону и бумагу вокруг зоны раствором ализарина. В случае присутствия алюминия зона окрашивается в розовый или красный цвет. При подсушивании резкость окраски увеличивается. Если интересуются следами алюминия, то описанную операцию повторяют три раза.

## 8. Fe.

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю испытуемого раствора и затем каплю раствора  $KCN\bar{S}$ . В случае присутствия  $Fe^{+++}$ -иона появляется коричневое окрашивание (даже черно-красное, в зависимости от количества присутствующего в растворе  $Fe^{+++}$ -иона). Это весьма чувствительная и быстро выполняемая реакция не доказательна в присутствии висмута, в особенности — меди.

б) На полоске фильтровальной бумаги, пропитанной желтой солью, капля содержащего  $Fe^{+++}$ -ион раствора дает синее пятно. Эта, также весьма чувствительная, реакция ненадежна в присутствии  $Cu^{++}$ -иона, так как последний дает темно-бурое окрашивание.

с) Наиболее общим является следующий способ открытия железа. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора красной соли и ждут, пока раствор не впитается вполне в бумагу. В центр влажного пятна помещают каплю испытуемого раствора, затем по капле растворов  $KJ$  и гипосульфита. В случае присутствия железа появляется зеленое или синее кольцо (гурибуллева синь). На плотной бумаге вместо кольца обычно появляется зеленое пятно. Интенсивность окраски увеличивается при смачивании кольца раствором красной соли. Реакция весьма чувствительная.

Когда желают открыть в растворе присутствие  $Fe^{++}$ -иона, то также пользуются бумажкой, смоченной раствором красной соли или раствором диметил-глиоксима, причем появляется красное окрашивание. Последняя реакция доказательна только в отсутствии никкеля и большого количества меди.

d) На фильтровальной бумаге каплю испытуемого раствора обрабатывают раствором  $Na_2S$ , отчего появляется черное пятно. В самый центр последнего помещают каплю соляной кислоты и высушивают над пламенем спиртовой горелки (для удаления сероводорода). После этого смачивают наружную бесцветную зону раствором  $K_3FeCy_6$ . В зависимости от находящегося в растворе количества железа появляется зеленое или синее кольцо. При выполнении этой реакции необходимо ставить параллельный опыт, так как синее окрашивание может появиться вследствие разложения красной соли от действия соляной кислоты.

Можно наружную зону обработать парами брома, для перевода  $Fe^{++}$  в  $Fe^{+++}$ -ион. После этого подсушить или смочить зону раствором  $K_4FeCy_6$ .

**Примечание.** В большинстве случаев железо специально не открывается, так как его присутствие обнаруживается попутно, при открытии других катионов. Так, при открытии  $Al$ -иона железо может быть обнаружено по появлению синей окраски. При одновременном открытии  $Hg$ - и  $Co$ -ионов железо попутно открывается в виде красного роданового железа.

Если предшествующие реакции не показали железа или соответствующие окраски не отличаются требуемой четкостью, тогда можно специально открывать железо.

## 9. Ni.

a) Каплю испытуемого раствора на полоске фильтровальной бумаги обрабатывают раствором  $KCN$ S. Появившееся окрашенное пятно обесцвечивают парами аммиака и смачивают раствором диметилглиоксима. Розовое окрашивание укажет на присутствие никкеля.

б) Следующая реакция более надежна. На бумажку помещают раствор фосфорнокислой соли. Затем каплю испытуемого раствора, а затем опять каплю раствора фосфорнокислой соли, наконец, каплю раствора диметил-глиоксима и обрабатывают парами аммиака. Если никкеля мало, то появляется розовый круг; при заметных количествах его все пятно окрашивается в розовый цвет.

При открытии никкеля диметил-глиоксимом нужно помнить, что закисная соль железа также дает с диметил-глиоксимом красную окраску.

с) В случае присутствия подавляющего количества меди можно применить следующий способ. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, затем каплю раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . В центр появившегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты, подсушивают, обрабатывают парами брома и смачивают раствором диметил-глиоксима, причем появляется розовое кольцо.

д) В присутствии подавляющего количества железа вместо обработки аммиаком смачивают раствором едкого натра, содержащего сегнетовую соль. Лучше на часовом стекле предварительно осадить железо избытком аммиака, а фильтр (каплю) поместить на фильтровальную бумагу и смочить раствором диметилглиоксима.

## 10. Со.

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{KCNS}$ , затем каплю испытуемого раствора и опять каплю раствора  $\text{KCNS}$ . Появившееся окрашенное пятно обесцвечивают парами аммиака и осторожно высушивают над пламенем горелки. По мере высушивания постепенно появляется синее кольцо, которое особенно хорошо заметно в проходящем свете. После высушивания иногда появляется сероватый налет, который несколько затушевывает синюю окраску. В этом случае целесообразна обработка парами аммиака, отчего синяя окраска делается светлее. При неосторожном нагревании может получиться побурение от обугливания бумаги и разложения роданистой соли.

б) Капля испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывается каплей раствора  $\text{KCNS}$ . Появившееся окра-

шенное пятно обесцвечивают каплей раствора  $\text{SnCl}_2$  и смачивают анилином. Появляется голубого цвета кольцо, которое обесцвечивается от аммиака.

Подробнее см. в частных реакциях.

Ту же реакцию можно выполнить на фарфоровой пластинке. Каплю испытуемого раствора обрабатывают  $\text{KCNS}$  и  $\text{SnCl}_2$ . После этого прибавляют анилина. В присутствии  $\text{Hg}^{++}$ -иона выделяется металлическая ртуть, которая окрашивает осадок в темносерый, почти черный цвет. В последнем случае подметить голубой цвет кобальтового комплекса очень трудно. Только в первый момент падения капли анилина наблюдаются, по краям или на поверхности осадка, голубоватые струйки, которые совершенно исчезают при перемещивании осадка. В отсутствие ртути окраска наблюдается отчетливо. В присутствии большого количества  $\text{Ni}$  описанная реакция неприменима, так как при описанных условиях никкель дает комплекс, по цвету похожий на цвет комплекса кобальта.

## 11. Mn.

а) На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, а затем каплю аммиачного раствора  $\text{AgNO}_3$ . В случае присутствия марганца появляется интенсивно-черное пятно.

Реакция весьма чувствительна. Очень большой избыток аммиачных солей препятствует открытию  $\text{Mn}$ -иона. Легкое нагревание над пламенем горелки значительно увеличивает чувствительность реакции. Нужно только при этом иметь в виду, что азотнокислое серебро способно восстанавливаться бумагой при нагревании, а потому нужно ставить параллельный опыт. Для этого рядом с испытуемым раствором помещают каплю аммиачного раствора  $\text{AgNO}_3$ . При нагревании испытуемого раствора пятно, служащее для сравнительного опыта, не должно чернеть.

Применение нагревания дает возможность отчетливо открывать несколько десятых процента марганца в стали. Иногда смачивание испытуемого раствора аммиаком вызывает почернение. Это указывает на то, что в растворе имеются  $\text{Mn}$ - и  $\text{Ag}$ -ионы; дальнейшее прибавление раствора  $\text{AgNO}_3$  только усиливает почернение.

Таким образом *одно почернение пятна после смачивания его аммиачным раствором указывает на присутствие в растворе двух катионов: Mn- и Ag-ионов.*

б) На фильтровальной бумаге каплю испытуемого раствора обрабатывают парами аммиака и затем смачивают раствором бензидина. Появление синего пятна или кольца укажет на присутствие Mn-иона. Если в растворе присутствует Co-ион в *большом* количестве, то он даст, при описанных условиях, слабое синее окрашивание, что может дать повод сделать неправильное заключение о присутствии в небольшом количестве Mn-иона<sup>1)</sup>. Если предварительный опыт указал на содержание в растворе большого количества Co-иона, то реакцию на марганец производят следующим образом. Каплю испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывают раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с таким расчетом, чтобы им был покрыт весь испытуемый раствор. Только после этого производится обработка аммиаком и бензидином. При описанной постановке опыта кобальт не препятствует открытию марганца.

Если после обработки аммиаком и бензидином получается *интенсивная* синяя окраска, то можно заключать о присутствии марганца, не прибегая к помощи  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , так как Co-ион не дает интенсивной окраски, даже когда присутствует в большом количестве.

Если в растворе находится очень большое количество железа наряду с небольшим количеством марганца (напр., в марганцовой стали), то при обработке парами аммиака получается красно-бурое пятно гидроксида железа, маскирующей синюю окраску. В таком случае лучше пользоваться вышеописанной реакцией<sup>2)</sup>.

В присутствии Ag-иона реакция не надежна.

с) В отсутствие хрома открытие марганца можно произвести другим способом.

Каплю испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывают водным раствором  $\text{Na}_2\text{O}_2$ <sup>3)</sup>. Образуется чер-

<sup>1)</sup> Присутствующий в растворе в небольшом количестве Co-ион не даст заметного окрашивания и потому не вредит открытию Mn-иона.

<sup>2)</sup> Можно смочить испытуемый раствор каплей раствора едкого щелочи, содержащей сегнетову соль. В этом случае обработка аммиаком излишня.

<sup>3)</sup> Для этой цели берут несколько крупинок  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и на часовом стекле растворяют в нескольких каплях воды.

ное пятно, окруженное бесцветной водянистой зоной. Если теперь последнюю смочить с наружной стороны раствором бензидина, то появляется тонкое синее кольцо, которое постепенно расширяется от периферии к центру.

## 12. Cr.

а) Две-три капли испытуемого раствора помещают на фарфоровую пластинку, обрабатывают избытком  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и хорошо перемешивают. Целесообразно нагреть, чтобы осадок лучше свернулся и отделился от жидкости. Теперь погружают капилляр в жидкость: жидкость вместе с осадком поднимается вверх. Содержимое капилляра переносят на фильтровальную бумагу. При этом нужно наблюдать за тем, чтобы осадок не расплывался по бумаге, а сосредоточивался на небольшом участке, для чего капилляром очень слабо нажимают на бумагу, время от времени слегка приподнимая вверх.

При описанной постановке опыта осадок задерживается в центре в виде черного или темно-бурого пятна, окруженного бесцветной водянистой зоной. Чем шире последняя, тем отчетливее получаемые результаты. Для расширения зоны перевертывают бумажку, и на обратной стороне, к тому месту, где помещается осадок, прикасаются капилляром. Если раствор слишком густой, то зона появляется очень медленно и может не дать реакции на хром даже в его присутствии. В таком случае прибавляют одну — две капли воды и перемешивают. Когда весь раствор впитался в фильтровальную бумагу и отчетливо образовалась фильтрат-зона, то смачивают фильтровальную бумагу снаружи и вокруг зоны. В случае присутствия хрома на месте соприкосновения бензидина с наружной окружностью зоны появляется тонкое синее кольцо, которое постепенно расширяется от периферии к центру.

В отсутствие хрома синего кольца не получается, сама же зона кажется фарфоровидно-белой по сравнению с водянисто-бесцветным фоном, образованным на бумаге раствором бензидина.

Если каплю раствора бензидина поместить в середину пятна на осадок, то бензидин также окрасится в синий цвет, но при этом синяя окраска направится от центра

к периферии. Окраска в последнем случае появится не от присутствия хрома, а вследствие содержания в осадке окислителей ( $MnO_2$ ,  $Co(OH)_3$  и т. д.).

Можно, конечно, раствор отфильтровывать от осадка другими способами, напр., через четверной слой бумаги или через капиллярную воронку. В этом случае свободный от осадка фильтрат даст синее окрашивание с бензидином.

б) На часовое стекло помещают две-три капли испытуемого раствора, каплю крепкого раствора  $AgNO_3$  и раствор  $NaOH$  в избытке. Хорошо перемешивают и нагревают до кипения. Каплю раствора вместе с осадком помещают на фильтровальную бумагу. Когда жидкость всосется в бумагу и расположится вокруг черного осадка в виде бесцветной водянистой зоны, последнюю смачивают снаружи раствором бензидина. О присутствии  $Cr$ -иона судят по появлению синего кольца.

Можно применить другой прием. Осадок смачивают каплей насыщенного раствора  $NH_4NO_3$ , слегка нагревают (для удаления избытка  $NH_3$ ) и помещают на осадок каплю раствора  $AgNO_3$ . Проникая в зону, где находится  $CrO_4$ -ион,  $Ag$ -ион дает с последним краснобурого цвета кольцо,  $Ag_2CrO_4$ .

Полезно перед открытием  $Cr$ -иона к испытуемому раствору прибавить избыток  $NaOH$  и хорошо перемешать (не нагревая). Если в зоне, окружающей осадок, будет обнаружен  $CrO_4$ -ион, то это будет свидетельствовать о том, что в растворе на ряду с  $Cr$ -ионом находится также и  $Ag$ -ион, так как только последний может окислять на холоду, в присутствии  $NaOH$ ,  $Cr$ -ион в  $CrO_4$ -ион.

При нагревании реакция получается значительно чувствительнее, но в таком случае появление в растворе  $CrO_4$ -иона укажет на присутствие как  $Ag$ -, так и  $Hg^{++}$ -иона.

### 13 и 14. $Zn$ и $Cd$ .

Шесть капель раствора второй группы на часовом стекле обрабатывают большим избытком аммиака (до сильного запаха) и слегка нагревают. После этого фильтруют посредством капилляра (см. рис. 3б, стр. 13), прозрачный фильтрат переносят на фарфоровую пластинку, выпаривают досуха

и прокалывают сухой остаток до разложения аммиачных солей.

Сухой остаток еще на горячей фарфоровой пластинке обрабатывают по каплям соляной кислотой. Прилипший к фарфору осадок быстро растворяется, а избыток  $\text{HCl}$  улетучивается с нагретой пластинки. В результате получают почти сухие хлористые соли. Последние смачивают шестью каплями воды, обрабатывают избытком  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , перемешивают, нагревают до кипения и разбавляют большим количеством (до 5 куб. см) горячей воды. После перемешивания ожидают 3—5 минут. Осадок иногда так хорошо отсаживается, что раствор, отделенный декантацией, не нуждается в фильтровании.

Осадок тем лучше и скорее отсаживается, чем больше кривизна пластинки.

Прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло и обрабатывают раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ . Появление белой мути, свертывающейся при помешивании в хлопья и не растворяющейся в уксусной кислоте, укажет на присутствие цинка.

Можно фильтрат разделить на две части. В одной части цинк открывают в виде  $\text{ZnS}$ , как только что описано, а к другой, после подкисления уксусной кислотой, прибавляют раствор  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ , причем выделяется кристаллический, белого цвета осадок  $\text{Zn}_2\text{FeCy}_6$ . Последняя реакция, без дополнительных манипуляций, позволяет отличить цинк от алюминия, который случайно может оказаться в фильтрате. Осадок, образовавшийся от действия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , после того, как отфильтрован цинкат, промывается горячей водой, смачивается каплей раствора  $\text{KCl}$  или  $\text{KCNS}$  (для удержания серебра в осадке), обрабатывается шестью каплями уксусной кислоты и нагревается до кипения. Фильтруют, прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком и прибавляют по капле растворов  $\text{KCN}$  (перемешать!), а затем  $\text{Na}_2\text{S}$ . В случае присутствия кадмия образуется желтая муть, которая, при помешивании, свертывается в крупишки.

Если осадок плохо промыт, то вместе с  $\text{CdS}$  может выпасть  $\text{ZnS}$ , что может повести к неправильному заключению о количестве кадмия.

### В. Систематический ход анализа катионов второй группы.

В нижеописываемом систематическом ходе в основу разделения катионов второй группы на подгруппы положено различие в величинах произведения растворимости сернистых металлов второй группы.

Бруп р и Завадский в своей работе <sup>1)</sup> дают следующую таблицу произведений растворимости сернистых металлов.

MeS	L	Концентрации металл. ионов при (H) = 1 и H <sub>2</sub> S = 0,1.
MnS . . . . .	$7,0 \cdot 10^{-16}$	—
FeS . . . . .	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$3,4 \cdot 10^{-22}$
$\beta$ ZnS . . . . .	$1,1 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
NiS <sup>2)</sup> . . . . .	$1,4 \cdot 10^{-24}$	—
CoS <sup>2)</sup> . . . . .	$3,0 \cdot 10^{-26}$	—
CdS (из CdCl <sub>2</sub> ) . . . . .	$7,1 \cdot 10^{-26}$	$6,5 \cdot 10^{-22}$
CdS (из CdSO <sub>4</sub> ) . . . . .	$5,1 \cdot 10^{-27}$	$4,6 \cdot 10^{-22}$
PbS . . . . .	$3,4 \cdot 10^{-28}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	$3,2 \cdot 10^{-31}$	$1,6 \cdot 10^{-21}$
CuS <sup>2)</sup> . . . . .	$5,9 \cdot 10^{-32}$	$5,3 \cdot 10^{-23}$
CuS <sup>3)</sup> . . . . .	$1,2 \cdot 10^{-32}$	$1,1 \cdot 10^{-23}$
Ag <sub>2</sub> S <sup>2)</sup> . . . . .	$4,8 \cdot 10^{-33}$	$2,1 \cdot 10^{-23}$
Ag <sub>2</sub> S <sup>3)</sup> . . . . .	$1,5 \cdot 10^{-34}$	$3,6 \cdot 10^{-24}$
Ag <sub>3</sub> S <sup>3)</sup> . . . . .	$3,9 \cdot 10^{-34}$	$6,0 \cdot 10^{-24}$
HgS <sup>2)</sup> . . . . .	$7,7 \cdot 10^{-38}$	$7,0 \cdot 10^{-25}$
HgS <sup>3)</sup> . . . . .	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$9,0 \cdot 10^{-24}$

Сопоставление приведенных в таблице данных для величины произведения растворимости показывает, что сернистые металлы второй группы значительно отличаются друг от друга по своей растворимости. Это наводит на мысль, что можно подобрать такие концентрации водородных ионов, которые позволят разделить все сернистые металлы на под-

<sup>1)</sup> L. Brupp and I. Zawadzki. - Zeit. anorg. Chem. LXV (1910), 146.

<sup>2)</sup> Величины произведений растворимости (L) для NiS и CoS взяты из другой таблицы названных авторов. См. Zeit. anorg. Chem. LXVII (1910), 155.

<sup>3)</sup> Различные величины для одних и тех же сернистых соединений металлов даны различными исследователями.

группы. Опыт показывает, что такое разделение возможно. Так,  $MnS$  и  $FeS$  (а также  $Cr(OH)_3$  и  $Al(OH)_3$ , которые осаждаются от  $Na_2S$  вместе с сернистыми металлами второй группы) весьма легко растворяются при кипячении в уксусной кислоте. Сернистый цинк сравнительно легко растворяется на холоду в 0,6N (около 2%) соляной кислоты. В нормальной (около 3%) соляной кислоте хорошо растворимы при кипячении  $PbS$  и  $CdS$ <sup>1)</sup>. В 4N (около 15%) соляной кислоте также хорошо растворим при кипячении  $Bi_2S_3$ . Что касается сернистых соединений ртути, серебра и меди, то они практически нерастворимы даже в концентрированной соляной кислоте при кипячении. Однако, царская водка легко разлагает их с образованием хлористых соединений.

Разделив таким образом все сернистые металлы на подгруппы, мы можем в пределах каждой подгруппы произвести дальнейшее разделение элементов друг от друга или открыть их путем подходящих реакций.

Что касается  $NiS$  и  $CoS$ , то они частично растворимы как в соляной кислоте различных концентраций, так и в уксусной кислоте. Но растворение их происходит настолько медленно, что нет никакой возможности перевести  $NiS$  и  $CoS$ <sup>2)</sup> в раствор. Вследствие этого,  $Ni$ - и  $Co$ -ионы могут оказаться во всех подгруппах. Однако, это не имеет серьезного значения, так как никкель и кобальт, с одной стороны, открываются весьма чувствительными реакциями, с другой стороны, давая комплексные цианистые соединения, неразлагаемые сернистым натрием, они не препятствуют открытию в их присутствии цинка и кадмия в виде  $ZnS$  и  $CdS$ .

Нужно заметить, что намеченный выше способ отделения сернистых металлов второй группы легко удастся только в тонких слоях растворов, напр., на часовом стекле или фарфоровой пластинке. При работе в пробирке результаты могут получиться другие.

<sup>1)</sup> Уже Hofmann [Annal. CXV (1860), 286] показал, что  $CdS$  можно отделить от  $CuS$  действием разбавленной серной кислоты (1:5) при кипячении. Но возможность такой легкой растворимости  $PbS$  в нормальной соляной кислоте несколько неожиданна. Это только подтверждает данные Брунера и Завадского.

<sup>2)</sup> Через 24 часа  $NiS$ , окисляясь на воздухе, может целиком перейти в раствор. Но это не есть способ отделения.

На основании вышесказанного, систематический ход анализа катионов второй группы, данных в виде сернистых соединений, можно провести следующим образом.

1. Сернистые металлы второй группы (равно и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), после отделения от первой группы, хорошо промываются и обрабатываются на фарфоровой пластинке при кипячении уксусной кислотой. Фильтруют посредством капилляра, прозрачный фильтрат помещают на фарфоровую пластинку, нагревают, чтобы удалить сероводород, и прибавляют каплю  $\text{HNO}_3$  или бромной воды для окисления закисной соли железа в окисную. После этого открывают ионы алюминия, железа, кобальта, никкеля и марганца дробным ходом анализа (7, 8, 9, 10 и 11). Остаток обрабатывают избытком  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и открывают хром бензидином (12).

2. Оставшиеся нерастворенными в уксусной кислоте сернистые металлы промываются уксусной кислотой, затем раз или два водой <sup>1)</sup>. Остаток жидкости отсасывается капилляром. Промытый осадок обрабатывают на холоду шестью каплями 0,6N соляной кислоты при помешивании в продолжение двух-трех минут. После этого фильтруют, прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком <sup>2)</sup>, прибавляют каплю раствора KCN, а затем две-три капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . В случае присутствия цинка появляется белый осадок. Если перед осаждением  $\text{ZnS}$  к раствору не прибавить KCN, то выпадают  $\text{NiS}$  и  $\text{CoS}$  в таком количестве, что черный цвет их осадков совершенно затушевывает белый цвет осадка  $\text{ZnS}$ .

Если действие 0,6N соляной кислоты продолжается слишком долго, то на ряду с  $\text{ZnS}$ , даже в присутствии KCN, может выпасть темнобурый осадок  $\text{PbS}$  или желтый осадок  $\text{CdS}$ .

Дело в том, что  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$  при продолжительном действии даже 0,6N соляной кислоты на холоду растворяются в таких заметных количествах, что обнаружение цинка в виде  $\text{ZnS}$  делается невозможным.

— — —

<sup>1)</sup> Если желают, можно после нейтрализации аммиаком открыть в растворе Ni- и Co-ионы.

<sup>2)</sup> Промывать нужно до тех пор, пока промывные воды, нейтрализованные аммиаком, не перестанут давать муть от  $\text{Na}_2\text{S}$ .

3. Остаток после того, как отфильтрована цинковая соль, промывается раз или два (в зависимости от количества обнаруженного цинка) 0,6N соляной кислотой и обрабатывается однонормальной соляной кислотой при кипячении. Перешедшие в раствор  $PbCl_2$  и  $CdCl_2$  (равно следы  $NiCl_2$  и  $CoCl_2$ ) отфильтровывают, фильтрат переносят на часовое стекло и нейтрализуют аммиаком, причем выпадает осадок  $Pb(OH)_2$ . Жидкость отфильтровывают от  $Pb(OH)_2$ , фильтрат переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком, прибавляют KCN и  $Na_2S$ . В случае присутствия кадмия выпадает желтый осадок  $CdS$  <sup>1)</sup>.

Осадок  $Pb(OH)_2$  смачивают каплей уксусной кислоты, затем прибавляют к нему специальный реактив на Pb-ион, причем появляется оранжевый осадок.

4. После удаления  $PbCl_2$  и  $CdCl_2$  остаток промывают нормальной соляной кислотой и обрабатывают 4N соляной кислотой при кипячении. Перешедший в раствор  $BiCl_3$  отфильтровывают, фильтрат переносят на фарфоровую пластинку и открывают его по одному из способов, описанных выше (5).

5. Оставшийся после удаления  $BiCl_3$  черный осадок, который содержит  $HgS$ ,  $CuS$  и  $Ag_2S$ , промывают при нагревании 4N соляной кислотой и обрабатывают каплей царской водки. Когда темная окраска исчезнет, осторожно <sup>2)</sup> выпаривают досуха и смачивают сухой остаток двумя каплями воды. Фильтруют и открывают в фильтрате ртуть и медь (2, 6).

6. Оставшееся нерастворенным хлористое серебро промывают водой, смачивают каплей раствора NaOH, а затем каплей раствора  $Mn(NO_3)_2$ . Появившееся черное окрашивание укажет на присутствие серебра. Если осадок  $AgCl$  настолько мал, что не заметен в складках фильтра, то последний, после промывания водой, смачивается раствором NaOH и раствором  $Mn(NO_3)_2$ . В случае присутствия следов серебра, фильтр заметно окрашивается в черный цвет.

<sup>1)</sup> Если осадок после растворения  $ZnS$  не промыт хорошо 0,6N соляной кислотой, то вместе с  $CdS$  выпадает также и  $ZnS$ .

<sup>2)</sup> При сильном нагревании улетучивается  $HgCl_2$ .

Для всех случаев фильтрования, о которых выше шла речь, может быть пригодным один и тот же фильтр, т.е. узенькая, вчетверо сложенная полоска фильтровальной бумаги. К концу анализа, особенно после обработки осадка царской водкой, фильтр сильно разрушается; однако, он все-таки дает возможность получить прозрачный фильтрат.

Относительно разделения сернистых металлов на подгруппы нужно заметить, что количественным его рассматривать нельзя. Так,  $ZnS$  в течение 2--3 минут (в присутствии других сернистых металлов) не успевает целиком раствориться в 0,6N соляной кислоте; более же продолжительная обработка упомянутой кислотой обуславливает растворение заметных количеств  $PbS$  и  $CdS$ . Тем не менее, умелое пользование соляной кислотой различных концентраций дает возможность разделить все сернистые металлы второй группы на описанные выше подгруппы.

Описанный выше систематический ход анализа, основанный на разделении сернистых соединений, связан с многократным фильтрованием и промыванием, т.е. с операциями, отнимающими много времени.

Вследствие этого, систематический ход анализа всех 13 элементов второй группы отнимает  $1\frac{1}{2}$ —2 часа времени, в то время, как дробный ход анализа можно выполнить в течение трех четвертей часа, предполагая, что в растворе находятся не слишком малые количества каждого из элементов.

Поэтому, поскольку речь идет о качественном испытании вещества вообще, дробный ход анализа заслуживает предпочтения. Однако, в некоторых случаях систематический ход анализа может служить полезным дополнением к дробному ходу анализа. Для решения же некоторых частных вопросов принципы систематического хода могут оказаться необычайно ценными. Допустим, имеется предполагаемая комбинация:  $Cu$ ,  $Mn$  и  $Cd$ , где  $Mn$  и  $Cd$  мыслятся, как следы. Переводя все в сернистые соединения, кипячением с уксусной кислотой мы извлекаем весь марганец и сможем открыть его в полученном до объема одной капли растворе. Дальнейшим кипячением с однонормальной кислотой<sup>1)</sup> извлекаем весь кадмий,

<sup>1)</sup> В данном случае, раз не предполагается висмута, можно производить кипячение с 4N соляной кислотой.

который мы также можем открыть в сгущенном фильтрате в виде  $CdS$ .

Такие комбинации, особенно в виде сплавов, на практике встречаются очень часто, и к ним особенно применимы приемы систематического хода анализа.

### Систематический ход анализа катионов обеих групп.

Перед началом систематического хода анализа необходимо произвести испытания на присутствие  $NH_4^+$ -иона (см. 41 стр.), сурьмы и мышьяка (см. стр. 62, 66) и на присутствие  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ - и  $Sn^{4+}$ -ионов [см. стр. 68 b и 69 c; 99 c); 121]. Если низшие степени окисления присутствуют в растворе, необходимо предварительное их окисление, так как в противном случае вносится осложнение в ход анализа. Так,  $Fe^{2+}$ -ион дает такую же реакцию с диметилглиоксимом, как и  $Ni^{2+}$ -ион;  $Hg^{2+}$ -ион осаждается и соляной и серною кислотой, маскируя таким образом присутствие  $Ag$ -и  $Pb$ -ионов;  $Sn^{4+}$ -ион дает  $SnS$ , почти нерастворимый в  $Na_2S$ , что затрудняет отделение второй группы от первой. О неудобствах применения многосернистого натрия говорилось в своем месте (см. 68 стр.).

Предполагая присутствие в растворе всех катионов, необходимо взять для анализа не менее одного кубического сантиметра раствора, рассчитывая по одной капле (емкостью около 0,05 куб. см) на каждый катион.

Испытуемый раствор, емкостью около одного кубического сантиметра, помещают на фарфоровую пластинку (или крышку платинового тигля) и, если он имеет сильно-кислую реакцию, нейтрализуют<sup>1)</sup> аммиаком до запаха, причем может выделиться осадок. Нагревают вместе с осадком почти до кипения и осторожно прибавляют  $(NH_4)_2S$  до прекращения выделения осадка.

Чтобы точнее определить конец осаждения, наклоняют несколько пластинку, чтобы жидкость отделилась от осадка<sup>2)</sup>.

1) Предварительная нейтрализация аммиаком необходима, так как от действия кислых растворов  $(NH_4)_2S$  разлагается с выделением серы, обычно в избытке содержащейся в лабораторных препаратах сернистого аммония. Кроме того, нейтрализация кислых растворов посредством  $(NH_4)_2S$  сопровождается обильным выделением вонючего сероводорода.

2) Или смачивать свободным от осадка раствором бумажку, пропитанную свинцовою солью. Почернение последней укажет на достаточное прибавление сернистого аммония.

К более или менее прозрачному слою жидкости и прибавляют  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  <sup>1)</sup>. Если осадка больше не замечают, считают осаждение законченным и приступают к фильтрованию. Последнее в данном месте может представить большие затруднения: осадок иногда получается большого объема с малым содержанием жидкости. В этом случае целесообразно обработать осадок большим количеством (1—2 куб. см) горячей воды <sup>2)</sup>; перемешивают и несколько минут ожидают, чтобы осадок осел. Несколько мутную жидкость декантируют капилляром и переносят на часовое стекло или фарфоровую пластинку. Теперь жидкость с ничтожным содержанием осадка фильтруют, а фильтрат переносят на часовое стекло. Фильтрат, содержащий всю первую подгруппу первой группы, подкисляют соляной кислотой до прекращения выделения пузырьков сероводорода. Осторожно нагревают и перемешивают стеклянной палочкой. Если получается осадок <sup>3)</sup>, фильтруют, фильтрат переносят на фарфоровую пластинку или платиновую крышку, выпаривают досуха и прокаливают до удаления аммиачной соли. Сухой остаток смачивают каплей соляной кислоты и осторожно выпаривают досуха. В результате получают хлористые соединения Ba, Sr, Ca, Mg, Na и K, которые исследуются по одному из способов, указанных при описании хода анализа первой подгруппы.

<sup>1)</sup> Цель обработки сернистым аммонием — перевести катионы второй группы и частью элементы второй подгруппы первой группы в осадок в виде сернистых соединений, в то время как катионы первой подгруппы остаются в растворе. Если прибавить  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в большом избытке, чтобы и катионы второй подгруппы перевести в раствор в виде сульфосолей, то кипячение, которое необходимо для полноты операции, обуславливает разрушение  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , причем выделяется большое количество серы в виде пенок, что необычайно затрудняет фильтрование. С другой стороны, применение  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  необходимо, чтобы отделить катионы первой подгруппы от второй группы, не вводя никаких солей, кроме улетучивающейся при прокаливании аммиачной соли. После отделения первой подгруппы, для получения сульфосолей можно применить и  $\text{Na}_2\text{S}$ , который при кипячении не разлагается.

<sup>2)</sup> Горячую воду получают, нагревая на фарфоровой пластинке или платиновой крышке.

<sup>3)</sup> Осадок может состоять, главным образом, из сернистых соединений мышьяка. Могут осесть и сернистые соединения сурьмы и олова, если случайно употребили много  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В этом случае могут получиться сульфосоли элементов второй подгруппы. Если осадок не слишком мал, то его присоединяют к осадку сернистых соединений второй подгруппы.

Если осадок, выпавший при подкислении соляной кислотой, представляет довольно заметное количество, то его присоединяют ко второй подгруппе.

Осадок от  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  обрабатывают избытком раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , нагревают до кипения и перемешивают. После того, как оседет осадок, фильтруют и переносят фильтрат на фарфоровую пластинку или платиновую крышку.

Полученный таким образом раствор сульфосолей пересыщают уксусной кислотой, нагревают, фильтруют, фильтрат, как непухлый, оставляют без исследования, а осадок <sup>1)</sup> исследуют по способу, указанному при описании хода анализа элементов второй подгруппы (см. 70, 71 стр.).

Осадок от  $\text{Na}_2\text{S}$  промывают сначала горячей водой, содержащей немного  $\text{Na}_2\text{S}$ , а потом без  $\text{Na}_2\text{S}$  (промывание лучше всего производить посредством декантации), а затем отсасывают остатки жидкости капилляром через фильтр. Отодвинув фильтр несколько в сторону от осадка, обрабатывают последний концентрированной азотной кислотой. Фильтр также смачивают азотной кислотой и обмывают 2—3 каплями воды. Нагревают до кипения. В раствор переходят все сернистые соединения элементов второй группы, за исключением  $\text{HgS}$ . Последняя может быть загрязненной большим количеством серы и следами сернистых соединений других элементов второй группы, а также некоторым количеством  $\text{PbSO}_4$  <sup>2)</sup>. Раствор разбавляют несколькими каплями воды и фильтруют через прежний фильтр. Осадок еще раз смачивают 1—2 каплями  $\text{HNO}_3$  и шестью каплями воды и вторично фильтруют через тот же фильтр. Оба фильтрата помещают на фарфоровой пластинке; выпаривают для удаления избытка  $\text{HNO}_3$  почти досуха, избегая перегрева и связанного с ним разложения азотнокислых солей. Влажный остаток разбавляют водой в объеме, достаточном для анализа второй группы,

<sup>1)</sup> В редких случаях осадок может иметь черный цвет вследствие присутствия в нем  $\text{HgS}$ . Но сернистая ртуть не препятствует открытию мышьяка, сурьмы и олова, так как не растворима ни в соляной кислоте, ни в углекислом аммонии, которые применяются для растворения сернистых соединений олова, сурьмы и мышьяка.

<sup>2)</sup> Сера, выделяющаяся при окислении сернистых соединений азотной кислотой, упорно задерживает следы сернистых металлов и окрашивается в их цвет.

и анализируют, применяя или дробный, или систематический ход анализа.

Остаток, содержащий  $HgS$ , нагревают, пока не сторит сера, растворяют в капле царской водки, осторожно <sup>1)</sup> выпаривают досуха, смачивают каплей воды и исследуют на  $Hg^{++}$ -ион <sup>2)</sup>.

Описанный выше ход анализа предполагает совместное присутствие всех 23 элементов <sup>3)</sup> в количестве, достаточном для открытия каждого из них. При этом условии весь ход анализа отнимает от 3 до 4 часов <sup>4)</sup>.

При анализе катионов могут встретиться два случая, которые сильно изменяют ход анализа.

1. Первый случай предполагает присутствие какого-нибудь катиона в преобладающем количестве, другие же катионы имеются в небольшом количестве. Так, в манганине содержится 4% никкеля и 12% марганца на 84% меди; в константане — 1% марганца на 58% меди и 41% никкеля. В этом случае пользуются подходящим реактивом, который осаждает катион, находящийся в подавляющем количестве; в фильтрате открывают остальные катионы.

<sup>1)</sup> В данном случае осторожное выпаривание предусматривает летучесть сульмы,  $HgCl_2$ , получившейся после растворения  $HgS$  в царской водке.

<sup>2)</sup> Выше было сказано, что сера упорно задерживает следы сернистых соединений, самих по себе растворимых в азотной кислоте. Таким образом, черный цвет нерастворившегося в  $HNO_3$  остатка не может служить безоговорочным признаком присутствия в осадке  $HgS$ . Поэтому остаток необходимо перевести в раствор и в нем произвести характерную реакцию на ртуть.

Как характерную побочную реакцию здесь можно указать действие  $Na_2S$ , который, сначала давая осадок  $HgS$ , затем растворяет его, давая бесцветный раствор сульфосоли. Капля последней на фильтровальной бумаге дает черное кольцо. Если вместе с  $HgS$  присутствовали сернистые соединения других металлов, то образующийся от  $Na_2S$  черный осадок не растворится целиком в избытке  $Na_2S$ , не говоря о  $PbSO_4$ , который также дает  $PbS$ .

<sup>3)</sup> Получить в растворе соединения всех 23 элементов нельзя, так как олово и сурьма берутся обыкновенно в виде хлористых соединений, дающих осадки с солями свинца и серебра  $AgCl$  и  $PbCl_2$ . Мышьяк имеется обыкновенно в виде мышьяковистой и мышьяковой кислот, дающих осадки почти со всеми катионами второй и первой группы.

<sup>4)</sup> Вторая группа требует от 45 мин. до 1 часа; вторая подгруппа первой группы — от 15 мин. до 30 мин.; первая подгруппа первой группы — от 30 мин. до 1 часа. Около 1,5 час. затрачивается на все операции фильтрования и промывания.

2. Второй случай встречается при открытии следов, вообще очень малых количеств. В этом случае поступают двояким образом. Или берут большой объем раствора (1—2 куб. см) и выпаривают до объема одной — двух капель. Сначала выкристаллизовываются соли, содержащиеся в растворе в большом количестве; маточный раствор обогащается содержанием катионов, находившихся в растворе в ничтожном количестве. Маточный раствор исследуют на присутствие „следов“.

Или „следы“ извлекают посредством реактивов, которые другие катионы переводят в осадок. Фильтрат выпаривают до малого объема и исследуют на „следы“.

В некоторых случаях можно открыть весьма небольшое количество катиона, переводя другие катионы в комплексные соединения. Так, можно открыть небольшое количество кадмия в присутствии преобладающего количества никкеля, если аммиачный раствор обесцветить посредством KCN, а затем прибавить раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ . Появление желтого осадка CdS бывает заметно вполне явно.

## **АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ, НЕРАСТВОРИМЫХ В КИСЛОТАХ СОЛЕЙ И СИЛИКАТОВ.**

Анализ металлов и их сплавов, нерастворимых в кислотах солей и, в частности, нерастворимых солей кремневой кислоты или силикатов сводится, в сущности говоря, к способу их переведения в раствор. В огромном большинстве случаев металлы и их сплавы для переведения в раствор подвергаются обработке крепкой азотной кислотой. Нерастворимые соли и силикаты предварительно разлагаются сплавлением их с  $\text{KNaCO}_3$ .

### **А) Анализ металлов и сплавов.**

По отношению к азотной кислоте все металлы и их сплавы можно свести к двум типам. К первому типу можно отнести сурьму и олово, которые после обработки их азотной кислотой дают метасурьминую и метаоловянную кислоты, которые в воде и азотной кислоте почти нерастворимы. Поэтому и сплавы, содержащие сурьму или олово, целиком нерастворимы в азотной кислоте: часть переходит в раствор, часть

остается нерастворенной в виде метасурьмяной или метаоловянной кислоты. Ко второму типу можно отнести остальные металлы, целиком растворимые в азотной кислоте; сплавы, из них полученные, также после обработки азотной кислотой переходят в раствор.

**Анализ металлов и сплавов первого типа.** Кусочек сплава (или металла), величиною с булавочную головку на фарфоровой пластинке<sup>1)</sup>, смачивают тремя каплями воды и тремя каплями крепкой азотной кислоты и слабо нагревают. При растворении легко можно заметить, что раствор—не вполне прозрачный, а несколько мутный, вследствие образовавшейся метасурьмяной или метаоловянной кислоты. Когда раствор выпарится досуха, снова прибавляют воды и азотной кислоты. Перемешавши раствор, замечают, что остаток не растворяется при нагревании. Однако, последнее продолжают до тех пор, пока сплав весь не разложится. Избыток азотной кислоты удаляют выпариванием досуха; сухой остаток смачивают каплей азотной кислоты и десятью каплями воды. Перемешивают, нагревают и дают осадку осесть. Слегка мутную жидкость декантируют на фарфоровую пластинку и отсюда уже фильтруют. Прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло. Так как фильтрат может содержать всю вторую группу<sup>2)</sup>, то исследуют его дробным ходом анализа. Открытие цинка и кадмия относят на конец, стараясь оставить для них возможно большое количество фильтрата.

Остаток, могущий содержать метасурьмяную и метаоловянную кислоты, смочив предварительно каплей азотной кислоты, промывают<sup>3)</sup> большим количеством горячей воды, перемешивают и ожидают, пока осядет осадок. Жидкость декантируют, а остаток растворяют в соляной кислоте. При помешивании и легком нагревании весь остаток должен рас-

1) На платиновой пластинке в данном случае обрабатывать сплав нельзя, так как впоследствии придется применить царскую водку, которая растворяет платину.

2) Кроме ртути, которая в сплавах не встречается.

3) Раствор необходимо промывать потому, что некоторые катионы второй группы дают такую же, хотя и в более слабой степени, реакцию на оловянной фольге, как и сурьма, т. е. выделяются на фольге в металлическом состоянии в виде бурого пятна. Кроме того, нужно иметь в виду, что метаоловянная кислота задерживает в осадке ряд элементов, особенно медь,

твориться. В противном случае прибавляют еще соляной кислоты. В полученном растворе сначала открывают сурьму, а затем олово.

При анализе сплавов первой группы можно указать прием, который несколько сокращает время, необходимое для анализа. При разложении сплава заботятся о том, чтобы часть сплава осталась неизменной. Когда вторая группа отфильтрована, а остаток промыт, прибавляют к остатку избыток соляной кислоты и кипятят. Если сплав несколько растворим в соляной кислоте, то выделяющийся водород восстанавливает  $\text{SnCl}_4$  в  $\text{SnCl}_2$ . В этом случае нет необходимости прибегать к восстановлению металлическим магнием. Такой прием можно применить при анализе баббита, который является представителем сплавов первой группы.

Баббит обычно содержит сурьму, олово, свинец, медь (иногда цинк, висмут) и следы железа. В фильтрате сначала открывают медь и железо, а остальное обрабатывают серной кислотой (на часовом стекле). Если свинца мало, раствор хорошо перемешивают, слегка нагревают и ожидают несколько минут. Серпнокислый свинец собирается на дне часового стекла в виде нескольких крупинок. Раствор осторожно декантируют до отказа, к остатку прибавляют каплю раствора специального реактива на Pb-ион. Появляется оранжевое или даже красное пятно. Таким образом легко можно открыть 0,3% свинца.

Если предполагают присутствие цинка, раствор пересыщают аммиаком, причем осаждаются свинец, железо (и висмут) в виде гидрооксидов, а медь и цинк переходят в фильтрат. К аммиачному фильтрату прибавляют по капле растворов KCN и  $\text{Na}_2\text{S}$ . В случае присутствия цинка появляется белый осадок  $\text{ZnS}$ .

**Анализ металлов и сплавов второго типа.** Кусочек металла или сплава, величиною с булавочную головку, на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке смачивают

так что азотная кислота не способна перевести их в раствор, подобно тому, как сера затрудняет растворение сернистых металлов.

Промывание остатка метасурьмяной и метаоловянной кислот полезно в интересах ускорения хода анализа производить раньше, чем приступили к анализу фильтрата. Пока вторая группа будет исследована, остаток успеет хорошо осесть, что весьма облегчает декантирование.

тремя каплями воды и тремя каплями азотной кислоты и растворяют при слабом нагревании. Во время растворения можно наблюдать, что раствор получается прозрачный, без мути. Если, после выпаривания досуха, сплав не весь растворился, вновь обрабатывают азотной кислотой и водой, пока сплав весь не растворится. После растворения раствор выпаривают досуха, для удаления азотной кислоты. Сухой остаток смачивают каплей азотной кислоты <sup>1)</sup> и десятью каплями воды, перемешивают и осторожно нагревают. Раствор фильтруют, а фильтрат переносят на часовое стекло. Фильтрат, который может содержать всю вторую группу <sup>2)</sup>, исследуют дробным ходом анализа. Фильтрование необходимо производить потому, что в сплавах второго типа могут содержаться в качестве примесей металлы первой группы (второй подгруппы), главным образом, олово. Так, латунь, являющаяся представителем сплавов второй группы и обычно состоящая из меди и цинка, часто содержит в виде примеси олово (и свинец). Поэтому, отфильтровав азотнокислый раствор, промывают фильтр, на котором могут задержаться следы метаоловянной кислоты, водой, обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты и магнием и смачивают его каплей насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  или каплей раствора сулемы и аммиака. В случае присутствия олова появляется черное пятно.

Цинк открывают в азотнокислом фильтрате после предварительной обработки его избытком аммиака. Если в сплаве была примесь свинца, последний осаждается в виде гидроксидов, а в фильтрате, после прибавления KCN, открывают цинк действием  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## В. Анализ нерастворимых солей и силикатов.

При описании анализа нерастворимых солей и силикатов будет обращено внимание только на открытие катионов. Последние удастся легко открыть, если предварительно произ-

<sup>1)</sup> Прибавление азотной кислоты необходимо потому, что при выпаривании возможно частичное разложение азотнокислых солей с образованием оксидов, в воде нерастворимых. Во-вторых, некоторые соли подвергаются сильному гидролитическому расщеплению (особенно соль висмута) с образованием нерастворимых в воде основных солей.

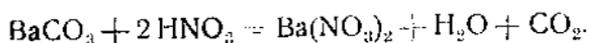
<sup>2)</sup> Кроме ртути, которая в сплавах не присутствует

вести пространственное разделение катиона от того аниона, в соединении с которым катион дает нерастворимую соль. Если в качестве последней нам дан сернистый барий, то ион бария мы легко можем открыть, если отделим его от  $\text{SO}_4$ -иона. Этого можно достигнуть легко сплавлением с содой или лучше со смесью соды и поташа, так как в последнем случае получается более легкоплавкая смесь.

Реакция с содой протекает по уравнению:

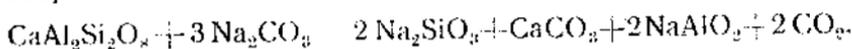


При кипячении сплавленной массы с водой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  переходит в раствор, а  $\text{BaCO}_3$  остается нерастворимым. После фильтрования <sup>1)</sup> и промывания мы в конце концов получим  $\text{BaCO}_3$  совершенно свободным от сернистой соли. Обработкой азотной, соляной или даже уксусной кислотой мы переводим  $\text{BaCO}_3$  в раствор <sup>2)</sup>:

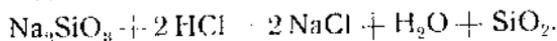


При обработке части полученного раствора сернистым аммонием мы не получим осадка; при дальнейшей обработке соляной кислотой также не получается осадка, что наблюдается при сульфосолях. Следовательно, искомый катион принадлежит к первой группе первой подгруппы. Выпадение осадка при прибавлении раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в присутствии уксусной кислоты укажет на то, что искомый катион был Ва-ион.

Если дан силикат, напр.,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , то после сплавления с содой получается, между прочим, кремнекислый натрий:



Кремнекислый натрий после подкисления соляною кислотой и выпаривания досуха дает  $\text{SiO}_2$ , нерастворимый практически в воде и кислотах:



<sup>1)</sup> Если отфильтровать жидкость, содержащую  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтрат перенести на платиновую крышку, выпарить досуха, сухой остаток смочить несколькими каплями соляной кислоты и разбавить водой, то весь остаток перейдет в раствор.

<sup>2)</sup> Лучше всего растворение вести в  $\text{HNO}_3$ , так как  $\text{HNO}_3$  ни с какими катионами не дает нерастворимых в воде соединений.

Поэтому, если полученный сухой остаток смочить кислотой, а затем, разбавив водой, нагреть, то уже не весь остаток перейдет в раствор, а останутся нерастворенными крупинки  $\text{SiO}_2$ . Раз кремневая кислота, обусловившая нерастворимость силиката, переведена в нерастворимый кремневый ангидрид и, таким образом, может быть пространственно отделена от тех металлов, с которыми она была соединена в силикате. то мы тем самым получаем доступ к переводу силиката в раствор.

**Техника определения.** — Подлежащее исследованию вещество измельчается в агатовой ступке в тонкий порошок. Для анализа берут небольшое количество его (0,01—0,1 г), смешивают с предварительно обезвоженной и тонко-измельченной смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и все помещают в небольшой платиновый тигель<sup>1)</sup>, емкостью около одного сантиметра (см. 6 рис.). Тигель или помещают на маленький платиновый треугольник, или держат его щипцами. Для сплавления можно пользоваться пламенем спиртовой горелки, которое направляют на тигель при помощи паяльной трубки. Сначала смесь вспучивается от выделяющегося углекислого газа, затем начинает покойно плавиться. Минут через 3—5 сплавление можно считать законченным. Еще горячий тигель помещают в холодную воду, затем содержимое переносят на фарфоровую пластинку, заливают одним кубическим сантиметром горячей воды, кипятят и перемешивают, пока вся сплавленная масса не превратится в порошок. Ожидают, пока не осядет осадок. Слегка мутную жидкость декантируют капилляром и переносят на часовое стекло. Теперь фильтруют, фильтрат переносят на платиновую крышку, прибавляют соляной кислоты до кислой реакции и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют две-три капли соляной кислоты, разбавляют десятью каплями воды, перемешивают и нагревают. Если сухой остаток не весь переходит в раствор, а остаются на дне крупинки, то заключают, что имеют дело с силикатом. Если же сухой остаток целиком переходит в раствор, то очевидно, данное вещество представляет нерастворимую соль.

<sup>1)</sup> Вместо тигля можно пользоваться древесным углем, делая в нем соответствующей величины углубление.

Оставшийся нерастворенным порошок два раза промывают горячей водой, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и один раз чистой водой. Промытый остаток растворяют в  $\text{HNO}_3$ , выпаривают досуха (для удаления избытка азотной кислоты), смачивают сухой остаток одной-двумя каплями  $\text{HNO}_3$  и разбавляют десятью каплями воды. Полученный раствор подвергают систематическому анализу.

**Открытие щелочных металлов.** — Сплавление с  $\text{KNaCO}_3$  не дает возможности открыть щелочные металлы. Для этого необходимо применить другие способы.

1. Тонко измельченный порошок на крышке платинового тигля обрабатывается 2—3 каплями соляной кислоты и 5—6 каплями плавиковой кислоты. При легком встряхивании и нагревании выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют измельченной в порошок щавелевой кислоты в количестве в 5—6 раз большем (по объему), чем было взято исследуемого вещества. Прибавляют 0,5—1 куб. см воды, 2—3 капли соляной кислоты и при легком кругообразном движении выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают до полного удаления избытка щавелевой кислоты и разложения щавелевокислых солей. При прокаливании сухой остаток должен плавиться. Если сухой остаток получается неплавким, то это укажет на недостаточное прибавление щавелевой кислоты.

К прокаленному и охлажденному остатку прибавляют 2—3 капли насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и медленно, при помешивании, выпаривают досуха. Сухой остаток еще слабо нагревают с полминуты. После этого прибавляют около 0,5 куб. см воды, нагревают и фильтруют. Капелькой прозрачного раствора прикасаются к красной лакмусовой бумаге. Посинение последней укажет на присутствие щелочных металлов.

Вся операция разложения силиката до открытия щелочных металлов посредством лакмусовой бумаги должна отнимать не более 15 минут.

Одна-две капли щелочного фильтрата на часовом стекле подкисляется уксусной кислотой и служит для открытия  $\text{K}$ -иона в виде  $\text{KRbCs}(\text{NO}_2)_3$ .

Оставшаяся, большая часть фильтрата пересыщается соляной кислотой, выпаривается досуха и слабо нагревается до

удаления избытка  $\text{HCl}$ . Сухой остаток смачивают одной-двумя каплями воды (при чем раствор должен быть нейтральным) и избытком  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Появление мелкого кристаллического осадка укажет на присутствие  $\text{Na}$ -иона. Описанный способ пригоден не только для открытия щелочных металлов, но и для открытия всех остальных, находившихся в силикате элементов, которые в виде нерастворившихся в воде окисей и углекислых солей остались на платиновой крышке.

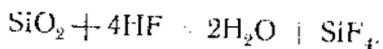
Нерастворившийся в воде остаток растворяют в соляной кислоте при нагревании и исследуют систематическим ходом.

Полный анализ силиката по описанному способу отнимает 45—70 минут времени.

Вместо плавиковой кислоты можно применять  $\text{NH}_4\text{F}$ . С этой целью вещество, подлежащее анализу, смешивается на платиновой крышке с 3—5 кратным количеством  $\text{NH}_4\text{F}$  и 5—6 каплями соляной кислоты. Вся смесь нагревается и выпаривается досуха. Дальше идет обработка щавелевой кислотой и т. д., как указано выше.

Замена плавиковой кислоты фтористым аммонием не целесообразна, так как в последнем случае происходит сильное вслучивание.

При описанном выше способе плавиковая кислота разлагает  $\text{SiO}_2$  по уравнению:



Фтористый кремний представляет летучее соединение. При сильном нагревании вместе с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  улетучивается вся кремневая кислота в виде  $\text{SiF}_4$  и весь избыток плавиковой кислоты. При дальнейшем прокаливании все образовавшиеся фтористые металлы, переходя сначала в щавелевокислые, разлагаются. При этом щелочные металлы переходят в растворимые в воде углекислые соли; остальные — образуют или окиси или углекислые соли, нерастворимые в воде, но растворимые в соляной кислоте.

В случае сильного прокаливании может образоваться  $\text{CaO}$ , растворимая в воде с щелочной реакцией. Действием

углекислого аммония  $\text{CaO}$  переводится в  $\text{CaCO}_3$ , нерастворимый в воде.

Так как некоторые окиси, в частности  $\text{MgO}$ , в виде порошка помещенные на влажную красную лакмусовую бумагу, красят ее в синий цвет, для открытия щелочных металлов нужно пользоваться только прозрачным фильтратом. В последнем случае щелочная реакция укажет только на присутствие щелочных металлов.

2. Вещество, подлежащее анализу, растирают в фарфоровой ступке с равным количеством  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затем прибавляют 8-кратное количество чистого  $\text{CaCO}_3$  и опять хорошо перемешивают. Смесь помещают в платиновый тигелек, нагревают на спиртовой горелке около 10 минут, затем пламенем паяльной трубки. Прокаленную массу кипятят с водой на фарфоровой пластинке и дают осадку осесть. Слегка мутную жидкость декантируют капилляром, переносят на часовое стекло и обрабатывают избытком аммиака и углекислого аммония. При легком нагревании осадок  $\text{CaCO}_3$  быстро отсаживается. Фильтруют, перенося фильтрат на платиновую пластинку. Подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, выпаривают досуха и прокаливают до удаления аммиачных солей. Остаток смачивают соляной кислотой и еще раз осторожно выпаривают. Далее поступают так, как указано при первом способе разложения.

Только что описанный метод Smith'a очень кропотлив для целей капельного метода и не дает столь отчетливых результатов, как выше описанный.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

	Стр.		Стр.
Азотная кислота . . . . .	31	Декантация . . . . .	28
Азотнокислый марганец . . . . .	31	Дистиллированная вода . . . . .	32
Азотнокислое серебро . . . . .	31	Диметил-глиоксим . . . . .	81
Азотнокислый аммоний . . . . .	31	Дробный ход анализа:	
Ализарин . . . . .	31	Общая характеристика . . . . .	29
Аммиак . . . . .	31	Второй подгр. первой группы . . . . .	70
Анилин . . . . .	31	Второй группы . . . . .	118
Аммоний ион:		Едкий натр . . . . .	32
реакции . . . . .	40	Желтая соль . . . . .	32
открытие . . . . .	52	Иодистый калий . . . . .	32
Алюминий ион:		Кадмий-ион:	
частные реакции . . . . .	96	Частные реакции . . . . .	117
дробный ход анализа . . . . .	125	Открытие дробн. ходом ана-	
систематический ход . . . . .	135	лиза . . . . .	131
Анализ металлов и сплавов 1-го		Открытие системы ходом	
типа . . . . .	143	анализа . . . . .	136
Анализ металлов и сплавов 2-го		Калий-ион:	
типа . . . . .	144	Частные реакции . . . . .	37
Анализ щелочных металлов . . . . .		Открытие . . . . .	53
Баня водяная . . . . .	29	Открытие в силикатах . . . . .	148
Барий-ион:		Капилляры:	
Частные реакции . . . . .	42	для взятия проб . . . . .	13
Открытие . . . . .	53	"  "  фильтрования . . . . .	14
Бензидин . . . . .	31	Капиллярная воронка . . . . .	26
Висмут-ион:		Капиллярный флакон . . . . .	16
Частные реакции . . . . .	87	Кислый виннокислый натрий . . . . .	32
Открытие дробным ходом		Кобальт - гексанитрид свинца	
анализа . . . . .	123	и натрия . . . . .	32
Открытие системат. ходом		Кобальт-ион:	
анализа . . . . .	136	Частные реакции . . . . .	104
Вторая группа . . . . .	73	Открытие дробн. ходом ана-	
Вторая подгруппа первой груп-		лиза . . . . .	127
ны . . . . .	57	Открытие системат. ходом	
Выпаривание на водяной бане . . . . .	29	анализа . . . . .	135
Гипосульфит . . . . .	32	Красная соль . . . . .	33

	Стр		Стр
<b>Магний-ион:</b>		Операции на фильтровальной бумаге . . . . .	17
Частные реакции . . . . .	48	<b>Осаждение, фильтрование и промывание:</b>	
Открытие . . . . .	55	А. На фильтровальной бумаге . . . . .	21
<b>Магний металлический . . . . .</b>	<b>33</b>	В. На часовом стекле . . . . .	25
<b>Марганец-ион:</b>		<b>Открытие катионов, дробный ход:</b>	
Частные реакции . . . . .	107	Второй подгруппы первой группы . . . . .	70
Открытие дробн. ходом анализа . . . . .	128	Второй группы . . . . .	118
Открытие системат. ходом анализа . . . . .	135	<b>Открытие катионов, систематический ход:</b>	
<b>Медь-ион:</b>		Первой подгруппы первой группы . . . . .	51
Частные реакции . . . . .	91	Второй подгруппы первой группы . . . . .	71
Открытие дробн. ходом анализа . . . . .	124	Второй группы . . . . .	133
Открытие системат. ходом анализа . . . . .	136	<b>Открытие катионов обеих групп, следов . . . . .</b>	<b>138</b>
<b>Молибденовокислый аммоний . . . . .</b>	<b>33</b>	щелочных металлов . . . . .	148
<b>Мышьяковистокислая соль . . . . .</b>	<b>33</b>	<b>Палочка для перемешивания . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>Мышьяк-ион:</b>		<b>Перекись натрия . . . . .</b>	<b>33</b>
Частные реакции . . . . .	59	<b>Широсурьмянокислый натрий . . . . .</b>	<b>33</b>
Открытие дробн. ходом анализа . . . . .	71	<b>Промывалка . . . . .</b>	<b>17</b>
Открытие системат. ходом анализа . . . . .	72	<b>Промывание осадков . . . . .</b>	<b>27</b>
<b>Мышьяковистый водород . . . . .</b>	<b>61, 62</b>	<b>Произведение растворимости сернистых металлов 2-й группы . . . . .</b>	<b>133</b>
<b>Натрий-ион:</b>		<b>Разделение ионов:</b>	
Частные реакции . . . . .	39	Стронция и кальция . . . . .	
Открытие . . . . .	55	Бария и стронция . . . . .	
в силикатах . . . . .	148	<b>Реактив на закисное олово . . . . .</b>	<b>33</b>
<b>Натрия перекись . . . . .</b>	<b>33</b>	на свинец . . . . .	34
<b>Никкель-ион:</b>		Несселера . . . . .	34
Частные реакции . . . . .	101	на марганец . . . . .	34
Открытие дробн. ходом анализа . . . . .	126	на медь . . . . .	34
Открытие системат. ходом анализа . . . . .	135	<b>Реактивы, употребляемые в капельном методе . . . . .</b>	<b>31</b>
<b>Нитрозо-β-нафтол . . . . .</b>	<b>33</b>	<b>Реакции катионов:</b>	
<b>Обработка парами летучих веществ . . . . .</b>	<b>28</b>	Первой подгруппы первой группы . . . . .	37
<b>Олово-ион:</b>		Второй подгруппы первой группы . . . . .	57
Частные реакции . . . . .	67	Второй группы . . . . .	73
Открытие дробн. ходом анализа . . . . .	70		
Открытие системат. ходом анализа . . . . .	71		
<b>Оловянная фольга . . . . .</b>	<b>33</b>		

	Стр.		Стр.
Роданистый калий или аммоний . . . . .	34	Олова . . . . .	67
<b>Ртуть-ион:</b>		Сурьмы . . . . .	64
Частные реакции . . . . .	74	<b>Сурьма-ион:</b>	
Открытие дробн. ходом ана-		Частные реакции . . . . .	64
лиза . . . . .	120	Открытие дробным ходом	
Открытие системат. ходом		анализа . . . . .	70
анализа . . . . .	136	Открытие системат. ходом	
<b>Свинец-ион:</b>		анализа . . . . .	71
Частные реакции . . . . .	83	<b>Сурьмянистый водород, откры-</b>	
Открытие дробным ходом		тие . . . . .	66
анализа . . . . .	122	<b>Техника капельного метода . . . . .</b>	17
Открытие системат. ходом		Тигель . . . . .	17
анализа . . . . .	136	Турибуллева сиф . . . . .	99
<b>Серебро-ион:</b>		<b>Углекислый аммоний . . . . .</b>	35
Частные реакций . . . . .	79	Уксусная кислота . . . . .	35
Открытие дробным ходом		<b>Фарфоровая пластинка . . . . .</b>	15
анализа . . . . .	118	Фильтровальная бумага . . . . .	15, 35
Открытие системат. ходом		Фильтрование осадков . . . . .	25
анализа . . . . .	136	Фильтрующий капилляр . . . . .	14
<b>Серная кислота . . . . .</b>	34	Фольга оловянная . . . . .	33
<b>Сернистые металлы, величина</b>		<b>Фосфорнокислый натрий или</b>	
<b>произведения их раствори-</b>		аммоний . . . . .	36
<b>мости . . . . .</b>	133	<b>Фтористый аммоний . . . . .</b>	149
<b>Сернистый аммоний . . . . .</b>	35	<b>Хлористый аммоний . . . . .</b>	36
натрий . . . . .	35	калий . . . . .	36
<b>Сернокислый аммоний . . . . .</b>	35	<b>Хлористое олово . . . . .</b>	36
натрий . . . . .	35	<b>Хром-ион:</b>	
<b>Силикаты, анализ их . . . . .</b>	145	Частные реакции . . . . .	111
<b>Систематический ход анализа:</b>		Открытие дробным ходом	
Общая характеристика . . . . .	30	анализа . . . . .	130
Первой подгруппы первой		Открытие системат. ходом	
группы . . . . .	51	анализа . . . . .	135
Второй подгруппы первой		<b>Хромовокислый калий . . . . .</b>	36
группы . . . . .	70	<b>Цианистый калий . . . . .</b>	36
Второй группы . . . . .	133	<b>Цинк-ион:</b>	
Обеих групп . . . . .	138	Частные реакций . . . . .	115
<b>Следы, открытие следов . . . . .</b>	142	Открытие дробным ходом	
<b>Соляная кислота . . . . .</b>	40	анализа . . . . .	131
<b>Спирт . . . . .</b>	35	Открытие системат. ходом	
<b>Стронций-ион:</b>		анализа . . . . .	135
Частные реакции . . . . .	45	<b>Часовые стекла . . . . .</b>	14
Открытие . . . . .	53	<b>Щавелевая кислота . . . . .</b>	36
<b>Сулема . . . . .</b>	35	<b>Щавелевокислый аммоний . . . . .</b>	36
<b>Сульфосоли:</b>			
Мышьяка . . . . .	59		

## ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие ко второму изданию . . . . .	3
Предисловие к первому изданию . . . . .	5
Введение . . . . .	9
Аппаратура капельного метода . . . . .	13
1. Капилляры . . . . .	13
2. Палочки для перемешивания . . . . .	14
3. Часовые стекла . . . . .	14
4. Фарфоровые пластинки . . . . .	15
5. Фильтровальная бумага . . . . .	15
6. Капиллярные флаконы . . . . .	16
7. Промывалка, фарфоровые и платиновые чашечки . . . . .	17
Техника капельного метода.	
1. Операции на фильтровальной бумаге . . . . .	17
2. Осаждение, фильтрование и промывание осадков.	
А. На фильтровальной бумаге . . . . .	21
В. На часовом стекле . . . . .	25
3. Обработки парами летучих веществ . . . . .	27
1. Выпаривание и сушение на водяной бане . . . . .	28
Методика капельного метода . . . . .	29
Реактивы, употребляемые в капельном методе . . . . .	31
Реакции катионов . . . . .	37
Первая группа, первая подгруппа . . . . .	37
Реакции на калий . . . . .	37
"      натрий . . . . .	39
"      аммоний . . . . .	40
"      барий . . . . .	42
"      стронций . . . . .	45
"      кальций . . . . .	46
"      магний . . . . .	48
Открытие катионов первой группы первой подгруппы при их совместном присутствии . . . . .	51
Открытие аммония . . . . .	52
"      бария . . . . .	53
"      калия . . . . .	53
"      стронция и кальция . . . . .	53
"      магния и натрия . . . . .	55
Частные случаи:	
Разделение ионов стронция и кальция . . . . .	56
"      "      бария и стронция . . . . .	57

Первая группа, вторая подгруппа . . . . .	57
Реакции солей трехвалентного мышьяка . . . . .	59
"          "    пятивалентного мышьяка . . . . .	62
Реакции на сурь . . . . .	64
"          "    олово . . . . .	67
Открытие элементов второй подгруппы первой группы при их совместном присутствии . . . . .	
А. Дробный ход анализа . . . . .	70
В. Систематический . . . . .	71
Вторая группа . . . . .	73
Реакции на ртуть . . . . .	74
"          "    серебро . . . . .	79
"          "    свинец . . . . .	83
"          "    висмут . . . . .	87
"          "    медь . . . . .	91
"          "    алюминий . . . . .	96
"          "    железо . . . . .	99
"          "    никкель . . . . .	101
"          "    кобальт . . . . .	104
"          "    марганец . . . . .	107
"          "    хром . . . . .	111
"          "    цинк . . . . .	115
"          "    кадмий . . . . .	117
Открытие катионов второй группы при их совместном присутствии . . . . .	118
А. Дробный ход анализа . . . . .	
Открытие серебра . . . . .	118
"          "    ртути . . . . .	120
"          "    лакисной ртути и серебра . . . . .	121
"          "    свинца . . . . .	122
"          "    висмута . . . . .	123
"          "    меди . . . . .	124
"          "    алюминия . . . . .	125
"          "    железа . . . . .	125
"          "    никкеля . . . . .	126
"          "    кобальта . . . . .	127
"          "    марганца . . . . .	128
"          "    хрома . . . . .	130
"          "    цинка и кадмия . . . . .	131
Систематический ход анализа катионов второй группы . . . . .	133
Систематический ход анализа катионов обеих групп . . . . .	138
Анализ металлов, сплавов, нерастворимых в кислотах солей и силикатов . . . . .	142
А) Анализ металлов и сплавов . . . . .	142
В) Анализ нерастворимых солей и силикатов . . . . .	148
Открытие щелочных металлов . . . . .	148
Прямой указатель . . . . .	151