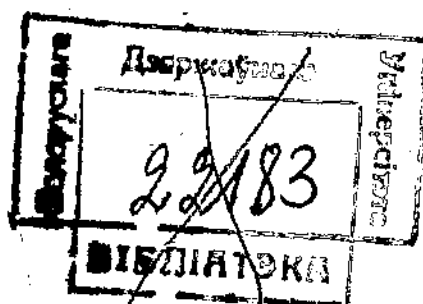


ПРОФ. Н. А. ТАНАНАЕВ

Т-18

КАПЕЛЬНЫЙ МЕТОД



ОНТВУ • ИЗДАТЕЛЬСТВО «КОКС І ХЕМІЯ»

54
7-18

ПРОФ. Н. А. ТАНАНАЕВ

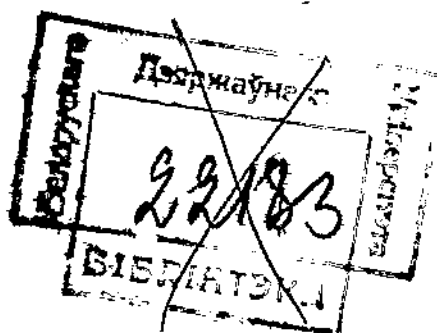
Депозитарий

КАПЕЛЬНЫЙ МЕТОД

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
ЗНАЧИТЕЛЬНО ДОПОЛНЕННОЕ и ИСПРАВЛЕННОЕ

8 ЦВЕТНЫХ ТАБЛИЦ

71409333



ИЗДАТЕЛЬСТВО „КОКС і ХЕМІЯ“
Харьков 1933 Киев

РЕСПУБЛІКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Библиографическое описание
этого издания помещено в
„Летописи Укр. печати“ „Кар-
тоном реперт.“ и других ука-
зателях Укр. Книж. Палаты.

X 10—5—2

Ответственный редактор *Марченко*

Техредактор *Шкурдода*

Типография Объединения научно-технических издательств Украины
Киев, ул. Воробьского, 42

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

В третьем издании сделаны значительные дополнения. Последние выражаются, главным образом, описанием капельных реакций на элементы, не входящие в обычную систематику качественного анализа

(Ti, U, Mo, W, V, As, Pt, Pd, Os, Rb, Tl).

Введены существенные изменения в методику открытия щелочных и щелочно-земельных элементов.

На ряду с систематическим ходом описан дробный ход открытия всех описанных в книге элементов. Это дает возможность капельнику быть независимым от систематического хода и еще более ускорить ход открытия элементов.

Идя навстречу многочисленным пожеланиям, я составил схематическую таблицу дробного хода открытия всех, описанных в книге элементов. Это даст капельнику легкую возможность фиксировать внимание на тех именно реакциях, которые нужны для открытия желаемого элемента. Быстрота ориентировки, благодаря таблице, в капельных реакциях на все элементы имеет большое значение не только для работающего в заводской лаборатории, но и для обучающегося во втуз'ах и техникумах.

Последнее нужно было иметь в виду и потому, что в конце апреля 1930 г. Харьковской конференцией при Наркомпросе капельный метод был введен в программы украинских втуз'ов, на старшем курсе, как составная часть специального практикума.

Введение капельного метода в учебные программы диктуется и другими соображениями. Так называемые (выше перечисленные) редкие элементы, которые нередко встречаются в лабораторной практике и производстве, не могут быть введены в учебные программы просто потому, что систематический ход не в состоянии их охватить, а иное изучение их представляет большие трудности. Капельный же метод, оперирующий дробными реакциями, открывает все элементы, легко и быстро. Но применение дробных реакций для открытия „редких элементов“ делает непонятным их ограничение при открытии элементов, входящих в обычную систематику качественного анализа. Таким образом, систематический ход анализа логическим ходом вещей превратился в устарелое орудие, неспособное к быстрому и легкому открытию элементов, которые выдвигает производство и научно-исследовательская мысль.

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

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

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

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

Киев, июль 1931 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во втором издании введены следующие существенные изменения.

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

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

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

На основании печатных отзывов¹, резолюций съездов² и инженерно-технических совещаний заводов, где мне приходилось читать доклады о капельном методе; отзывов инженеров-производственников, проработавших в моей лаборатории капельный метод, и из ряда полученных мною писем я убедился в сочувственном отношении к разработанному мною капельному методу со стороны широких кругов заинтересованных лиц.

Но наряду с этим я должен отметить и отрицательное отношение, выразившееся в статье F. Feigl'я³.

Были еще замечания отрицательного характера⁴, но несостоятельность их мною уже доказана в статьях, напечатанных в Zeit. anorg. Ch.⁵.

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

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

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

Если же иметь в виду введение в учебные планы капельного метода в качестве дополнения к обычному, пробирочному, то это вполне педагогично, так как капельный метод дает возможность изучать ряд новых

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

² Кроме Харьковского, также IV Менделеевского, Одесского Радиологического и Всесоюзного Геологического съездов.

³ Хим.-Фарм. В. № 11—12 (1927), 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.

⁴ Хим.-Фарм. В. № 5—6; № 9—10; № 11—12 (1926), 2; 5; 1.

⁵ Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 81; 167 (1927), 341. (Последняя работа выполнена совм. с Ив. Тананаевым).

свойств анализируемых тел и обогатить технику рядом новых упрощенных приемов исследования.

В заключение приношу глубокую благодарность 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 завершенной форме я сообщил о капельном методе на заседании химической секции Харьковского съезда¹ в конце декабря 1924 года. На упомянутом заседании химической секции был выработан целый ряд благоприятных для капельного метода резолюций.

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

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

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

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

Интересно отметить, что за границей также ведется разработка капельного метода, о чем мне пришлось узнать в сентябре 1922 года, когда впервые, после долгого перерыва, в Киеве появилась немецкая литература. Из имеющейся в моем распоряжении литературы мне известны две

¹ Съезд по изучению производительных сил и народного хозяйства Украины.

работы Feigl'я с сотрудниками: о применении капельных реакций к анализу третьей группы¹ и открытие элементов сероводородной группы при помощи капельного метода².

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

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

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

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

Киев, Политехнический институт.
1923—1925

Н. Тананасев

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Как показывает само название, капельный метод оперирует с каплями раствора. Только в редких случаях, например, в случае анализа, при котором предполагается присутствие всех катионов, объем анализируемого раствора может доходить 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 уточненными комбинациями не играет такой роли, как при „пятнистом“ анализе. Сказанное будет понятно, если принять во внимание, что капельный анализ посредством пятен преследует необычайно важную, но в то же время чрезвычайно трудную задачу: 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 минуты, следовательно для открытия 10 элементов требуется от 10 до 20 мин.

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

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 вытянутым кончиком; часовое стекло (или, попросту, части разбитой тонкостенной колбы), части разбитой фарфоро-

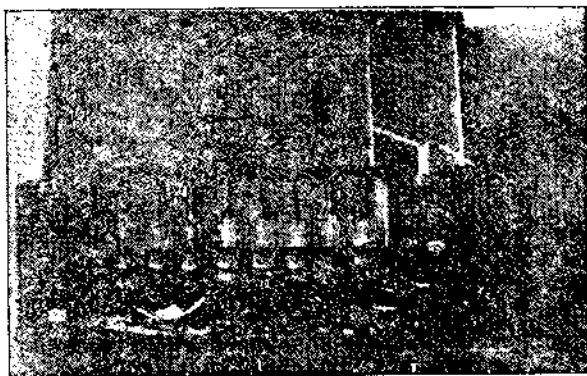


Рис. 1

вой чашки; клочки фильтровальной бумаги, иногда пропитанной раствором той или другой соли.

4. Необычайно малый расход веществ. Капельный метод расходует все-



Рис. 2

возможные реактивы в десятки раз меньше, чем пробирочный анализ. Это обстоятельство позволяет применять высокого качества и редко встречающиеся реактивы.

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

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

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

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

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

АППАРАТУРА КАПЕЛЬНОГО МЕТОДА

1. Капилляры¹. Капилляры служат для того, чтобы брать каплями подлежащий испытанию раствор. В качестве капилляра служит стеклянная трубочка диаметром около двух-трех миллиметров (рис. 3а), один конец которой оттянут в тонкий капилляр. Диаметр капиллярного отверстия делается таким, чтобы можно было брать капли, емкостью от 0,001 куб. см до 0,05 куб. см. При соприкосновении с жидкостью последняя, вследствие капиллярных сил, подымается кверху на определенную высоту, в зависимости от диаметра капилляра. При наложении кончика капилляра на фильтровальную бумагу жидкость, находящаяся в капилляре, стекает на бумагу, образуя влажное пятно. Величину капли, вытекающей из капилляра (следовательно, и диаметр влажного пятна), можно сделать как угодно малой. Величина пятна на фильтровальной бумаге зависит от характера вызываемой реакции, она может колебаться от одного до четырех миллиметров, в редких случаях доходя до одного сантиметра в диаметре.

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

Довольно часто, например, 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.

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

Если такой капиллярной пипеткой с небольшим количеством раствора прикоснуться к фильтровальной бумаге, то последняя начинает всасывать в себя жидкость. Следя за делениями пипетки, можно легко судить об объеме вытекаемой из пипетки жидкости. Таким образом, можно легко перевести из пипетки на бумагу 0,001 куб. см раствора.

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

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

Капилляры сохраняются в цилиндрике, на две которого находятся обрывки фильтровальной бумаги.

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

Для этой цели лучше всего пригодна стеклянная палочка, длиною в 6—10 сантиметров и диаметром около четырех миллиметров (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 (например, для удаления аммиачных солей), необходимо пользоваться фарфоровыми пластинками имеющими форму часовых стекол. Ниже, когда будут употребляться выражения „фарфоровые пластинки“, нужно под ними разумеать часовые стекла, сделанные из фарфора¹. 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“.

Прекрасной можно назвать бумагу той же фирмы, под названием

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

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

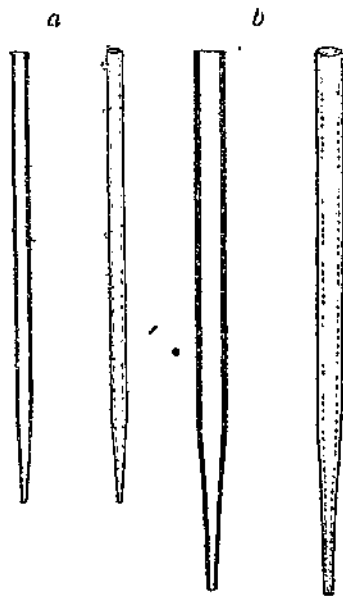


Рис. 3

„Tropfelreactionspapier“ № 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'a и Schüll'a № 589.

В тех случаях, когда требуется толстая бумага (для осаждения, фильтрования и промывания на бумаге, см. стр. 16), можно пользоваться обыкновенной фильтровальной бумагой № 589, сложивши ее вдвое.

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

Рис. 4

каплю роданистого аммония, а затем каплю соляной кислоты, то не должно получаться красно-бурого пятна.

Для капельных реакций пригодна бумага любой формы, например, 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.

Продолжительный опыт показал, что заранее пропитанная реактивами (и высушенная) фильтровальная бумага в большинстве случаев никаких преимуществ не представляет.

6. Капиллярные флаконы. Для хранения реактивов нужно брать не-

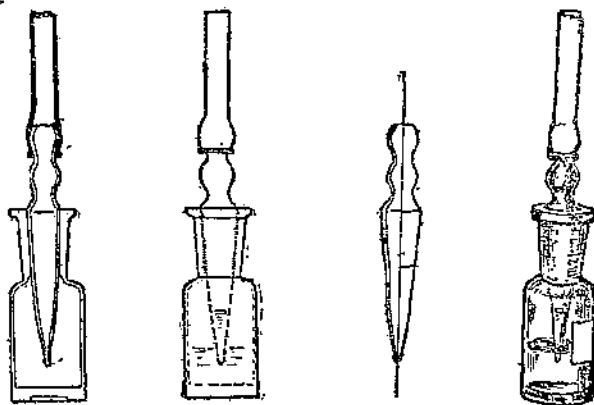


Рис. 5

большие реактивные склянки емкостью от 5 до 10 куб. см с притертыми пустотелыми пробками, снабженными капиллярами (рис. 5). Готовые фабричные флаконы имеют слишком грубые капилляры, а потому их необходимо оттянуть¹ 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

¹ Сначала, конечно, нужно припаять к концу капилляра стеклянную палочку, затем нагревая капиллярную трубку около утолщения, уже растягивают расплавленную часть.

(5 — 10 куб. см) закрываются простыми пробками, сквозь которые, предварительно их просверливши, 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.

7. Промывалка. В качестве промывалки может служить обычная колбачка, 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 тигелек или чашечку, емкостью около $\frac{1}{3}$ куб. см, которые легко сделать из платиновой жести (рис. 6).



Рис. 6

9. Для выпаривания растворов досуха, для производства реакций на мышьяк и т. д. требуются фарфоровые тигельки и чашечки малой емкости: $\frac{1}{2}$ —1 куб. см и больше, изготавливаемые 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 важную и ответственную 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, впитанным бумагой, реакция теряет свою отчетливость, и операция пропадает. Конечный размер пятна обуславливается 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 вверх. 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, например, раствор КОНS 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 к влажному пятну осторожно нажимают кончиком капилляра на чистый участок бумаги (например, 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 диметил-глиоксима. Отсутствие розового окрашивания еще не служит признаком совершенного отсутствия никеля. На диметил-глиоксим помещаем еще каплю испытуемого раствора, смачивая последний раствором диметил-глиоксима. После двух-трехкратного наложения друг на друга капель испытуемого раствора и раствора диметил-глиоксима может появиться розовое пятно, указывающее на присутствие никеля.

Принцип последовательного наложения капель дает особенно хорошие результаты при следующем способе его выполнения. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора реактива, например, спиртового раствора диметил-глиоксима и ожидают, пока он не впитается в бумагу. Затем берут капилляром малой емкости около 0,01 куб. см испытуемого раствора, например, раствора, содержащего Ni-ионы, и на мгновение прикасаются к центру влажного пятна, содержащего диметил-глиоксим. 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 диметил-глиоксима, затем испытуемым раствором и опять раствором диметил-глиоксима 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 0,01 куб. см, легко можно довести до 5 и больше.

В результате, микроскопические осадки, содержащие соединение никеля с диметил-глиоксимом, наслаиваются друг на друга, давая несравненно более сильную окраску, чем та, которая получилась бы, если бы мы всю каплю в 0,01 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 капилляра 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, например, 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 дианистого 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.

Например, серебро чувствительно открывается в виде Ag_2CrO_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 испытываемому раствору прибавить каплю уксуснокислого бензида и затем каплю раствора KCN . Если же избрать другой порядок, например, поместить на бумагу каплю раствора уксуснокислого бензида и затем KCN и испытываемый 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 интенсивно окрашенные черные пятна соответствующих сернистых соединений. Ясно, что при таких условиях Pb -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 следовательно, 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, например, желтая соль весьма чувствительно и характерно открывает Fe^{+++} -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^{+++} -иона посредством желтой соли много теряет в чувствительности, а иногда (в присутствии большого количества Cu^{++} -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 гидроксидов, что открытие искомого элемента делается совершенно невозможным.

В качестве примера можно указать на окрашенные соли хрома, окисного железа, кобальта, никеля, 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 группы¹.

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 оседает $PbSO_4$, 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 два. После этого отмывают избыток H_2SO_4 водой. С этой целью кончиком водосточающей трубки промывалки прикасаются к осадку. Вода, всегда содержащаяся в кончике трубки, начинает впитываться в осадок, вымывая из него избыток H_2SO_4 .

Лучше промывать осадок водой из капиллярного флакона (стр. 12). Для этого, регулируя нажимом на каучуковую трубочку, набирают в капилляр столько воды, чтобы она сама не стекала с кончика капилляра. Еще лучше регулировать так, чтобы вода в капилляре была приподнята над кончиком капилляра. Теперь кончик последнего (кончик должен быть очень тонкий) ставят в самый центр осадка и весьма осторожно нажимают на каучуковую трубочку: при осторожном нажатии вода медленно вытекает из капилляра, равномерно смывает весь осадок и продвигается с отмытыми примесями на периферию. В середине остается промытый осадок, на периферии — примеси. В узкой зоне, непосредственно окаймляющей осадок, должна находиться только вода. Площадь влажного пятна при этой операции делается еще больше. Теперь, если все влажное пятно смочить раствором Na_2S , можно наблюдать следующую 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 (рис. 7b).

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

Чтобы убедиться в правильности проведенной манипуляции и убедиться в присутствии свинца, нет нужды смачивать все влажное пятно раствором Na_2S , а достаточно капилляром, содержащим раствор Na_2S , провести по всему влажному пятну, через центр. Образуются три темных пятна: два крайние лежат на периферическом кольце, а внутреннее содержит PbS (рис. 7c).

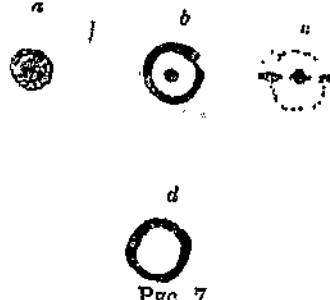


Рис. 7

¹ По принятой в этой книге классификации вторая группа включает в себе следующие ионы: Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Hg^{++} , Pb^{++} , Ag^+ , Bi^{+++} , Cd^{++} , Cu^{++} .

Очевидно, что в случае отсутствия Рb-иона центральное черное пятно, содержащее PbS, не образуется; влажное пятно имеет бесцветную середину, окруженную бурым кольцом сернистых соединений элементов второй группы (рис. 7 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 примере осаждения, фильтрования и промывания на бумаге PbSO₄ и действия на последний раствором Na₂S. Для этого целесообразно приготовить два раствора катионов второй группы: один раствор с содержанием Рb-иона, другой — не содержащий Рb-иона. Могущие при этом получиться фигуры, схематически изображены на прилагаемом рисунке.

В. На часовом стекле

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

1. Осаждение. — Если осаждение производится на холоду или при слабом нагревании, то можно пользоваться часовыми стеклами. Осаждение белых или желтых осадков (например, CdS) целесообразно производить на часовых стеклах: равнообразя 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) Укажу, около 2—3 мм, полоску фильтровальной бумаги складываю вчетверо, смачиваю капелькой воды и помещаю на часовое стекло около жидкости с осадком. Затем беру фильтрующий капилляр, нажимаю им не слишком сильно на фильтр идвигаю его в жидкость (или осторожным наклоном часового стекла заставляю жидкость приблизиться к фильтру). Всасывая ртом воздух, заставляю жидкость под уменьшенным давлением проходить сквозь фильтр в капилляр. Прозрачный фильтрат помещаю, в зависимости от характера дальнейших операций, на часовое стекло или на фарфоровую пластинку.

При таком способе фильтрования осадок остается внизу, а фильтрат поднимается кверху. Фильтрование происходит очень быстро, отнимая от нескольких секунд до 3—5 минут времени. Особенно трудно фильтруются

¹ Нажим на фильтр должен быть легким; важно только, чтобы осадок, покрывающий фильтр, не пропал в капилляр. При сильном нажиме фильтрование производится с большим трудом.

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. Ввиду того, что последнее происходит быстро, выгоднее увеличить объем фильтруемой жидкости и выиграть время на фильтровании.

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

b) 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 60° (рис. 8).



Рис. 8

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 вдывают воздух. Под давлением быстро происходит фильтрование. Этот способ хорош для трудно фильтрующихся, например, щелочных жидкостей и применим для тех случаев, когда находящийся на фильтре осадок требует растворителя, который не разрушает фильтра.

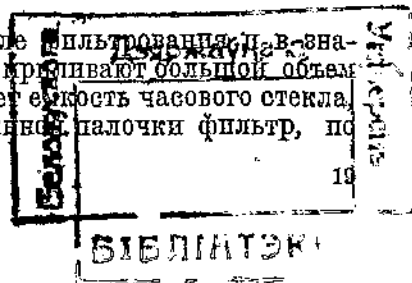
Очень пригодны для фильтрования осадков описанным способом микрофильтры с стеклянным фильтрующим слоем, изготовляемые фирмой Шотт и Ко в Йене (например, форма 12 или 30 а по каталогу 4078 Ru).

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

d) 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 наружной окружностью зоны, в случае присутствия искомого элемента, образуется тонкое цветное кольцо, которое постепенно расширяется от периферии к центру.

3. Промывание. — К осадку, оставшемуся после фильтрования, в значительном количестве прилипающему к фильтру, приливают большой объем воды, например, 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. Лучшее 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)¹. 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 какой происходит промывание, дает 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 (например, CH_3COOH , Br_2 , 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 нейтрализовать 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, например, 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 и покрыть ее часовым стеклом. Наполняют чашку до половины водой 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,

¹ Вместо раковины можно пользоваться фарфоровой чашей около 250—500 куб. см емкостью.

если диаметр часового стекла меньше диаметра чашки, сначала кладут на чашку металлический круг с небольшим отверстием, а на последнее уже помещают часовое стекло.

Очень деликатное выпаривание и, особенно, сушение (например, влажных пятен на фильтровальной бумаге) можно производить при помощи простого приборчика следующего устройства.

Делается металлическая (хуже, деревянная) обложенная внутри асбестом коробочка, величина которой соразмеряется с величиной электрической (угольной) лампочки, которая вкладывается внутрь коробки. Верхняя часть коробки представляет выдвижную алюминиевую пластинку (можно и стеклянную, но она часто ломается).

На верхнюю пластинку кладут часовое стекло с выпариваемой жидкостью или предмет, который желают высушить.

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, но предполагаемых 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 последующего раствора постепенно увеличивается при прибавлении 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 алюминий — Насыщенный раствор.

Ализарин. — Насыщенный спиртовой раствор ализарина.

Можно употреблять аморфный порошок, но лучшие результаты даст 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%-ой 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, следовательно для промывания осадка будет затрачиваться очень мало воды.

Диметил-глюкоксим — Насыщенный спиртовой раствор диметил-глюкоксима.

Едкий натр — 20%-й раствор.

Нужно иметь в виду, что пришлифованная часть капилляра легко заедается едкой щелочью. Поэтому на при шлифованную часть капиллярной трубки наклеивают узкую полоску бумаги.

Желтая соль, K_4FeO_6 . — Насыщенный раствор. Сохранять во флаконе из желтого стекла.

Подистый калий — Насыщенный раствор. Сохранять во флаконе из желтого стекла.

Кобальт-гексанитрит свинца и натрия, $NaPbCo(NO_2)_6$ ¹. — В фарфоровой ступке растворяют 22 г $NaNO_2$ в самом малом количестве горячей воды,

¹ Реактив предложил V. Cuttica: *Gaz. Chim. Ital.* 53, 1, 185 (1923) (по *Zeit. anal. Chem.* LXIV (1924), 234 и *Zentralbl.* 94, IV, 184 (1923)). В реферате не указан способ приготовления

з тем прибавляют 3 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 5 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 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 небольшой желтый осадок, $\text{K}^+\text{PbCo}(\text{NO}_3)_6$, вследствие того, что NaNO_3 содержит небольшую примесь KNO_3 . Когда осадок отседет, совершенно прозрачный раствор сливают в банку с притертой пробкой. По чувствительности не уступает (даже превосходит) известному реактиву на К-ион— $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_6$, 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_2FeSO_6 .—20%-й насыщенный раствор. Сохраняется во флаконе из желтого стекла.

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

Молибденовокислый аммоний—Насыщенный раствор.

Мишьяковистокислая соль—Взвешивают 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%-ой 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.

Пиросульфатнокислый калий—Насыщенный раствор.

Реактив на закисное олово—Готовится насыщенный водный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с прибавлением 2—3 капель азотной кислоты. К полученному раствору прибавляют, в виде кристаллов, AgNO_3 с таким расчетом, чтобы получился его 20% раствор.

Реактив неустойчив, поэтому его лучше готовить ad hoc.

Реактив на натрий²—По Кольтгофу реактив на натрий готовится так: Приготавливают сначала (при нагревании) два раствора. Для приготовления первого раствора берут 10 г уксуснокислого уранила, 6 г уксусной кислоты 30%-ой и 65 г воды. Для приготовления другого раствора берут 30 г уксусно-кислого цинка, 3 г уксусной кислоты 30%-ой и 65 г воды. Оба раствора смешиваются и оставляются в покое в течение суток. Если образовался осадок, его отфильтровывают, а прозрачный фильтрат применяют для открытия натрия.

реактива. Поэтому, в моей лаборатории ст. Галингером, по моему предложению, разработан вышеописанный способ, дающий хорошие результаты.

Хотя Cuttice дает для кобальт-гексанитрата свинца и натрия формулу $\text{Na}_2\text{PbCo}(\text{NO}_3)_6$, было бы целесообразнее названному соединению, судя по способу получения, приписать формулу $\text{NaPbCo}(\text{NO}_3)_6$.

Действительно, П. О. Сергеев по своим количественным исследованиям (Укр. Хим. Ж. — 1930 г., 113 стр.) показал, что состав реактива выражается формулой $\text{NaPbCo}(\text{NO}_3)_6$, а состав содержащего калий осадка выражается формулой $\text{KPbCo}(\text{NO}_3)_6$. В обоих приведенных формулах кобальт является трехвалентным. Впоследствии Ив. Таланов также доказал трехвалентность кобальта, хотя, по его исследованиям, содержащий калий осадок далеко не на 100% выражается формулой $\text{KPbCo}(\text{NO}_3)_6$, но содержит некоторое количество примесей кобальтнитратов натрия и калия (например, $\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; см. Науч. Зап. сахар. пром. 1931, 69 стр.).

² J. M. Kolthoff. — Zeit. f. analyt. Chem. — 70 (1927), 327; W. P. Malitzky und W. A. Tubakajew. — Mikrochemie VII (1929) 334.

В. П. Малицкий и Тубакаев показали, что при открытии ничтожных количеств (например, в микрохимическом анализе) нужно применять кварцевое стекло. В противном случае, извлекаемый раствором из стекла натрий может послужить причиной для неправильных заключений.

Реактивы на свинец—1. Насыщенный раствор SnCl_2 понемногу обрабатывается насыщенным раствором KJ , пока при встряхивании не получится густая шелковистая масса (KSnJ_3). Теперь прибавляют по каплям насыщенный раствор CdCl_2 или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ до растворения шелковистого осадка. Раствор не стоек и готовится *ad hoc*. 2. К раствору BiCl_3 , не содержащему, по возможности, большого избытка HCl , прибавляют раствор KJ до растворения выпадающего осадка с таким расчетом, чтобы желтого цвета капля на бумаге не выделяла в центре темного пятна (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 As_2O_3 , тогда как вышеупомянутый осадок, BiJ_3 , не исчезает при смачивании раствором As_2O_3 . Полученный раствор содержит в себе KBiJ_4 .

Раствор с течением времени выделяет иод. Поэтому целесообразно готовить реактив на короткое время (на день—два), а еще лучше — *ad hoc*.

Реактив Несслера—По Winkler'у реактив можно приготовить следующим образом. Пять грамм KJ растворяют в 50 куб. см воды, прибавляют 10 г HgJ_2 и сильно взбалтывают в закрытой реактивной склянке до полного растворения HgJ_2 . Затем растворяют 20 г NaOH в 50 куб. см воды и, после охлаждения раствора приливают к первому. Реактив сохраняется во флаконе из желтого стекла.

Реактив на марганец—К aliquотному количеству насыщенного раствора AgNO_3 прибавляют концентрированного раствора аммиака до тех пор, пока не растворится значаще образовавшийся осадок. Затем прибавляют еще аммиачного раствора в таком количестве, какое было затрачено на получение и растворение осадка.

Раствор неустойчив. Лучше его готовить *ad hoc* на часовом стекле, исходя из капли насыщенного раствора азотнокислого серебра.

Реактив на медь—К aliquотному количеству насыщенного раствора AgNO_3 прибавляют, при взбалтывании, насыщенного раствора KJ до тех пор, пока не растворится выделившийся осадок AgJ . Даже лучше, если весьма небольшое количество останется не растворившимся.

Раствор неустойчив. Лучше его готовить на часовом стекле, исходя из капли насыщенного раствора азотнокислого серебра.

Роданистый калий или аммоний—Насыщенный раствор.

Серная кислота—Четыре части воды, одна часть H_2SO_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 второй 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 .

Сернокислый аммоний—Насыщенный раствор.

Сернокислый калий—Насыщенный раствор.

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

Спирт—Для растворения реактивов можно пользоваться обыкновенным 96%-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 пришлифованной пробкой.

Сулема — Насыщенный раствор.

Углекислый аммоний — Насыщенный раствор.

Уксусная кислота — 50%-й раствор.

Фильтровальная бумага — О сортах фильтровальной бумаги подробно было сказано выше (11 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 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 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 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Na_2HPO_4 и т. д.) во влажном состоянии дает лучшие результаты, чем бумага, пропитанная растворами тех же реактивов и высушенная. Аналитические фильтры необходимо исследовать на чистоту. При смачивании бумаги каплей раствора KCNs и каплей раствора HCl не должно появляться коричневого пятна; точно так же при смачивании раствором уксуснокислого бензидина и каплей водного раствора Na_2O_2 бумага не должна синеть.

Фосфорнокислый натрий — Насыщенный раствор. Фосфорнокислый натрий употребляют для открытия Mg -иона. Можно применять и фосфорнокислый аммоний, но 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%-й раствор (для открытия серебра); насыщенный раствор (для открытия бария).

Чистый 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 получилось 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^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Sn^{IV} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{IV} , As^{III} , As^{IV} .

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 серпистые соединения легко растворимы в воде.

Во 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 какой-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^{++} , Hg^{+} , Pb^{++} , Bi^{+++} , Ag^{+} , Cd^{++} , Cu^{++} , Fe^{+++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} .

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

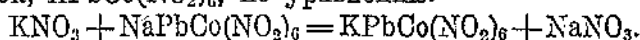
Первая группа, первая подгруппа

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

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

1. K

а) 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 большой чувствительностью. Другие катионы первой подгруппы, кроме NH_4 -иона, не препятствуют открытию калия.

Но описанный реактив не применим для открытия калия в присутствии анионов, дающих осадок с Рb-ионом. А потому анионы кислот, разлагающихся с выделением газа (в виде CO_2 , SO_2 и др.), удаляются после предварительного подкисления уксусной кислотой и кипячением (или даже выпариванием досуха); анионы нелетучих кислот удаляются прибавлением катиона, дающего с анионом осадок (например, SO_4 -ион удаляется прибавлением Ва-иона).

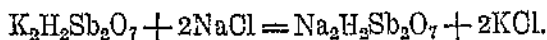
Вывод. — Чтобы открыть К-ион в присутствии катионов первой подгруппы, необходимо испытуемый раствор выпарить досуха и слабо прокалить до удаления аммиачных солей; остаток растворить в капле воды и обработать каплей раствора $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$, появление желтого осадка укажет на присутствие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

Если раствор был щелочной, то его перед открытием нужно предварительно подкислить уксусной кислотой.

б) Выпариванием досуха раствора KCl с избытком павелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают K_2CO_3 . После растворения остатка в нескольких каплях воды раствор показывает щелочную реакцию.

2. Na

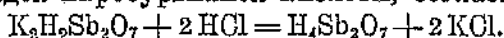
а) Если каплю испытуемого на Na-ион раствора поместить на часовое стекло, а затем прибавить 2—3 капли раствора $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, то выпадает мелкий кристаллический осадок, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, белого цвета, согласно уравнению:



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 вычерчиваются тупей палочкой.

Реакция раствора должна быть нейтральной или слабо щелочной. Таким образом, присутствие весьма небольшого избытка КОН или K_2CO_3 не препятствует открытию натрия. Сравнительно большие количества КОН и K_2CO_3 значительно уменьшают чувствительность реакции.

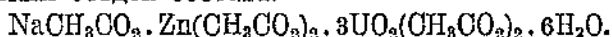
Кислая реакция раствора совершенно недопустима, так как в присутствии свободной кислоты (минеральной или органической) выпадает белый аморфный осадок пиросурьмяной кислоты, согласно уравнению:



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) Лучшим реактивом нужно признать описанный Кольтофом цинкуранил-ацетат¹. Этот реактив имеет то преимущество перед $K_2H_2Sb_2O_7$, что дает возможность открывать Na-ион в присутствии избытка уксусной кислоты, не говоря уже о том, что его раствор значительно устойчивее при хранении. Необходимо только, чтобы раствор, в котором предполагают открывать Na-ион, был выпарен до небольшого объема.

Описанный реактив, прибавленный к капле испытуемого на Na-ион раствора, дает желтый осадок состава:



Описываемый реактив превосходит пирс-сурьмянокислый калий своей чувствительностью, возможностью открывать в кислой (уксуснокислой) среде, а главное, тем, что почти все остальные катионы не мешают открытию натрия. Так, по Малицкому², можно открыть натрий в присутствии ионов аммония, калия, бария, стронция, кальция, магния, алюминия, хрома, железа, кобальта, никеля, марганца, ртути, свинца, висмута, кадмия и меди, если упомянутые катионы присутствуют в растворе в 20 кратном по сравнению с ионом натрия количестве. Следы натрия можно открывать в присутствии больших количеств калия.

с) Выпариванием досуха раствора NaCl с избытком шавелевой 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 из сферы реакции в тех случаях, когда он препятствует открытию 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, например, 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:

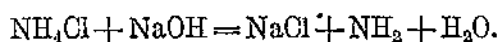


¹ Приготовление см. в списке реактивов.

² Loco citato.

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_2CO_3 , то происходит реакция по уравнению:



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

Для открытия NH_4 -иона поступают следующим образом.

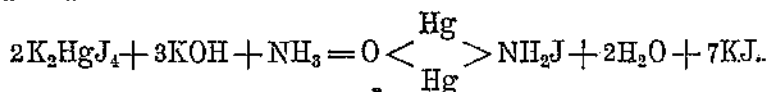
На небольшое часовое стекло помещают каплю раствора, содержащего аммиачную соль, а затем 1—2 капли раствора NaOH . Перемешивают стеклянной палочкой и быстро закрывают большей величины часовым стеклом (см. рис. 9), к середине которого приклеена посредством капли воды красная лакмусовая бумажка (а). В случае присутствия в растворе NH_4 -иона бумажка быстро синее. Если через 15 мин. бумажка не изменяет своего цвета, можно сделать заключение об отсутствии в растворе измеримых количеств аммиачной соли.



Рис. 9. Прибор для определения NH_3 . Летучесть аммиака даст возможность открывать NH_4 -ион в присутствии всех известных катионов.

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_4 -ион, при обработке каплей раствора едкой щелочи и несколькими каплями реактива Несслера дает осадок (в зависимости от концентрации NH_4 -иона) бурого, оранжевого или желтого цвета. При очень больших разбавлениях осадка не образуется, но раствор окрашивается в желтый цвет.



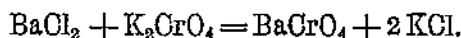
Реакция в высокой степени чувствительна и позволяет открывать ничтожные следы аммиака.

В присутствии солей тяжелых металлов, дающих осадки с реактивом Несслера, раствор предварительно обрабатывается избытком раствора NaOH , и только прозрачный фильтрат испытывается на присутствие 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 K_2CrO_4 , то выделяется беловато-желтый осадок BaCrO_4 по уравнению:



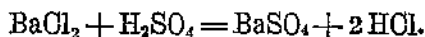
В присутствии избытка осадителя осадок практически нерастворим в воде, уксусной кислоте и аммиаке. Ни один из остальных катионов первой подгруппы не осаждается из уксуснокислого раствора от действия K_2CrO_4 .

Вывод: Ва-ион можно открыть в присутствии других катионов первой подгруппы, действуя раствором K_2CrO_4 на испытуемый раствор.

предварительно подкисленный уксусной кислотой. Вследствие малой растворимости BaCrO_4 открытие Ва-иона происходит с большой чувствительностью.

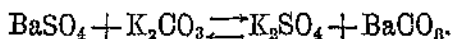
б) Хромовокислые соли свинца и ртути нерастворимы в уксусной кислоте и аммиаке. Хромовокислое серебро не растворимо в уксусной кислоте. Остальные хромовокислые соли растворимы или в воде, или аммиаке, или в уксусной кислоте. Поэтому, если мы желаем открыть ион бария в присутствии остальных катионов, сначала нужно удалить ионы ртути и свинца, а затем уже открывать барий хромат-ионом в уксуснокислой или аммиачной среде.

в) Разбавленная серная кислота также дает практически нерастворимый в воде осадок BaSO_4 :



Реакция весьма чувствительна (растворимость 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 Ca -ионы (последний только в крепких растворах) также дают осадки с серной кислотой.

BaSO_4 весьма мало растворим в разбавленных кислотах, однако можно достигнуть перевода его в раствор обходным путем. Если на платиновой крышке кипятить порошок BaSO_4 с насыщенным раствором K_2CO_3 (или Na_2CO_3), то частично происходит разложение BaSO_4 по уравнению:



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



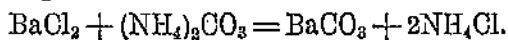
Однако превращение BaSO_4 и BaCO_3 можно продвинуть дальше, если образовавшийся раствор K_2SO_4 (вместе с избытком поташа) слить и заменить свежим раствором K_2CO_3 .

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 сернокислого бария.

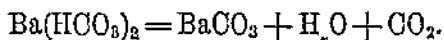
Говоря о нерастворимости сернокислого бария, нужно помнить, что трудно растворимы в воде и кислотах также сульфаты свинца и закисной ртути.

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

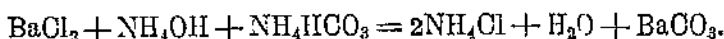


Образующийся при реакции хлористый аммоний (как и вообще все аммиачные соли) чувствительно растворяет BaCO_3 . Поэтому, если в растворе находится много NH_4Cl при относительно малом количестве Ва-иона, то при прибавлении $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осадка BaCO_3 совсем не получится.

Примечание. Обычно употребляемый в лабораториях углекислый аммоний содержит в себе кислый углекислый аммоний (NH_4HCO_3) и карбаминвокислый аммоний ($\text{NH}_4\text{OCONH}_2$). Кислый углекислый аммоний дает с солями бария бикарбонат $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, при обыкновенной температуре растворимый в воде, но при нагревании переходящий в осадок по уравнению:

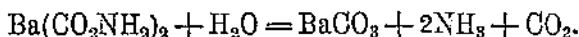


Если же к раствору, содержащему Ва-ион, предварительно прибавить аммиака, а затем NH_4HCO_3 , то с самого же начала образуется средняя, нерастворимая в воде углекислая соль:



В этом случае даже при кипячении не выделяется CO_2 , т. е. не происходит напрасной траты реактива.

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

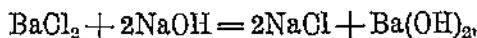


Не нужно забывать, что нагревание необходимо для быстрого перехода аморфного осадка в кристаллический.

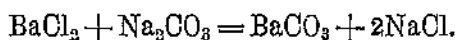
Таким образом, для осаждения Ва-иона посредством углекислого аммония необходимо прибавление раствора аммиака и нагревание до кипения. Если в растворе находится много аммиачных солей, то раствор предварительно нужно выпарить и прокалить.

е) Водный раствор аммиака не дает осадка с солями бария. Если же при стоянии появляется помутнение, то это объясняется поглощением аммиачным раствором CO_2 из воздуха и образованием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который уже и производит помутнения.

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

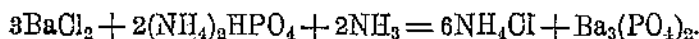


гидроксид бария выпадает в осадок, а потому, что в растворах щелочей всегда находится некоторое количество углекислой щелочи (образующейся вследствие поглощения CO_2 из воздуха), которая, собственно говоря, и вызывает появление осадка:



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

д) Растворимая фосфорнокислая соль дает, в присутствии аммиака, белого цвета осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Осадок легко растворим не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Хлористый аммоний чувствительно растворяет $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

и) Если к капле насыщенного раствора азотнокислого бария прибавить 10 капель насыщенного раствора желтой соли и выпарить досуха, а затем к сухому остатку прибавить, при нагревании, 10 капель (равных по величине прежним) воды, то сухой остаток целиком растворится. При растворении сухой остаток не мутит раствора (не сообщает ему опалесценции). В случае хлористого бария¹ сухой остаток растворяется в 40 каплях воды.

Тем легче растворяется сухой остаток, если последующие растворы азотнокислого бария ненасыщены (отличие от кальция).

к) Выпариванием досуха раствора BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с избытком шавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают BaCO_3 .

¹ Азотнокислого бария растворяется около 9 г, а хлористого бария около 35 г в 100 куб. см воды.

5. Sr

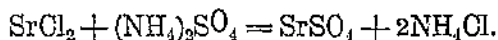
а) Аммиак, едкие щелочи и растворимые фосфорнокислые соли относятся к солям стронция так же, как и к солям бария.

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 сразу, 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.

ж) Сухая азотнокислая соль стронция, получающаяся после выпаривания раствора досуха, нерастворима в 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.

з) Если к капле насыщенного раствора азотнокислого или хлористого стронция прибавить в избытке, например, 10 капель насыщенного раствора желтой соли и выпарить досуха, а затем к сухому остатку прибавить 10 капель воды, то сухой остаток быстро и легко растворяется, давая совершенно прозрачный раствор (отличие от кальция).

и) Сернокислый стронций легко разлагается, переходя в SrCO_3 , при кипячении с раствором, содержащим 1 часть K_2CO_3 и 3 части K_2SO_4 .

й) Выпариванием досуха раствора SrCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают SrCO_3 .

6. Ca

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

б) Углекислый аммоний дает осадок, трудно растворимый в воде (по Кольтраушу, растворимость CaCO_3 равна 0,0013 г в литре), но довольно хорошо в аммиачных солях. Например, крепкий раствор NH_4Cl легко и без остатка растворяет осадок углекислого кальция. Поэтому при осаждении Са-иона в виде CaCO_3 в присутствии NH_4Cl нужно заботиться о прибавлении $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в большом избытке.

Реакция: $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, обратима и чтобы провести реакцию слева направо, парализовавши действие NH_4Cl , нужно прибавлять большой избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

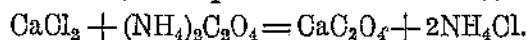
в) Сернокислый аммоний из концентрированных растворов выделяет белый осадок сернокислого кальция, который растворим при кипячении в концентрированном растворе сернокислого аммония, вследствие образования непрочной двойной соли — $\text{CaSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которая при разбавлении водой распадается с выделением осадка. Поэтому, если хотят осадить

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 SrSO_4 , но и CaSO_4 , при чем осаждающийся сернокислый кальций уже не растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Из более или менее разбавленных растворов CaSO_4 не осаждается вследствие его сравнительно большой растворимости (по Кольраушу, 2,1086 г в литре)¹.

Если насыщенный раствор хлористого кальция, разбавить четырьмя объемами воды, а к полученному объему прибавить равный объем насыщенного раствора сернокислого аммония, то осадка сернокислого кальция не образуется.

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



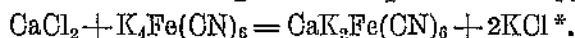
Осадок почти не растворим в воде (по Кольраушу, 0,0055 г в литре), в уксусной кислоте и аммиачных солях, но хорошо растворим в минеральных кислотах.

е) Если на часовом стекле выпарить каплю насыщенного раствора хлористого или азотнокислого кальция, а затем к сухому остатку прибавить 10 капель насыщенного раствора желтой соли и снова выпарить досуха, то образовавшийся сухой остаток не растворяется даже в 5 куб. см воды. Весь объем воды при этом делается молочно-мутным. Даже капля 0,01 N раствора кальциевой соли при выпаривании с 10 каплями раствора желтой соли и дальнейшем прибавлении 5 капель воды дает еще заметную опалесценцию. Таким образом, можно открыть около 0,007 мг кальция в капле емкостью 0,05 куб. см.

Описанная реакция дает возможность открыть кальций (если его не слишком мало) в присутствии бария. В присутствии стронция (в препаратах стронция) описанная реакция дает возможность открывать следы кальция.

Магний дает подобную же реакцию; поэтому в присутствии магния описанная реакция не применима.

При действии желтой соли происходит реакция по уравнению:

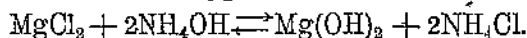


Таким же образом происходит реакция и в присутствии уксусной кислоты

ф) Выпариванием досуха раствора CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают CaCO_3 . При очень сильном прокаливании получается окись кальция, CaO . Но последняя при смачивании насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, выпаривании досуха и слабом прокаливании превращается в 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а потому вышеприведенная реакция при любом количестве прибавленного аммиака не доходит до конца, и выделение Mg-иона из раствора посредством NH_4OH никогда не бывает количественным. По мере увеличения в растворе NH_4Cl (вообще какой-либо аммиачной соли) количество выделяющейся гидроксиды магния уменьшается. Следовательно, в присутствии достаточного количества аммиачной соли NH_4OH

* Такой состав осадка, образующегося в присутствии уксусной кислоты, нашел Ив. Тананаев (см. Zeit. f. anorg. Ch. 172 (1928) 403).

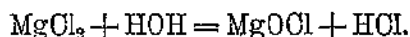
совсем не осадит $Mg(OH)_2$. В присутствии свободной кислоты NH_4OH также не выделяет осадка, так как в первую очередь образуется аммиачная соль, которая, как только что было сказано, препятствует выпадению $Mg(OH)_2$.

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

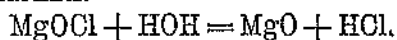
Конечно, раствор должен быть нейтральным и не содержать аммиачных солей. Раствор аммиака не должен содержать углекислого аммония.

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) Если каплю раствора хлористого магния нагреть досуха, то вследствие гидролиза соли и летучести, образующейся вследствие гидролиза соляной кислоты, при выпаривании досуха образуется нерастворимая в воде основная соль:



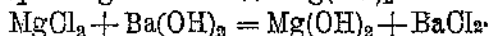
Как только что сказано, соляная кислота при выпаривании улетучивается. Если сухой остаток, двумя повторными операциями, смочить водой и снова выпарить, то образуется практически нерастворимая (после прокаливании) окись магния:



Растворенная в азотной кислоте окись магния не дает реакции на хлор. Таким образом, уже одним трехкратным выпариванием с водой и при дальнейшем прокаливании можно отделить магний от щелочных металлов.

в) Если прокипяченную и лишенную угольной кислоты воду насытить промытой свежесосажденной гидроокисью магния, профильтровать, а к прозрачному раствору прибавить несколько капель фенолфталеина, то раствор окрасится в красный цвет. Правда, красная лакмусовая бумага не синее при опускании в прозрачный фильтрат. Но если твердую и влажную гидроокись магния положить на красную лакмусовую бумагу, то в месте прикосновения появится синее пятно.

д) Едкие щелочи, едкий барит и едкий кальций почти количественно осаждают из растворов Mg -ион в виде $Mg(OH)_2$:



Хотя гидроокись магния трудно растворима в воде, однако водный раствор ее имеет *явственно щелочную реакцию*. Больше, чем в воде, $Mg(OH)_2$ 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 вышеуказанными осадителями, аммиачные соли частично или полностью препятствуют выделению в осадок гидроокиси магния.

е) Щавелевокислый аммоний только из концентрированных растворов солей магния осаждают белый осадок MgC_2O_4 . В присутствии аммиака или аммиачных солей осаждения совсем не происходит, что видно из следующего опыта. Если на часовом стекле к капле крепкого раствора хлористого магния прибавить каплю крепкого раствора аммиака, то образуется густой осадок. Если теперь прибавить избыток насыщенного раствора щавелевокислого аммония, то осадок растворится.

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

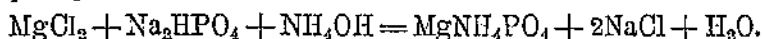
ж) Углекислые соли, в присутствии аммиачных солей, осаждают белый осадок углекислого магния; состав осадка непостоянен и зависит от условий осаждения (температуры и концентрации). Приблизительно состав осадка выражается формулой:



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.

г) Фосфорнокислый натрий (или аммоний), в присутствии аммиачной соли и аммиака, осаждает из растворов солей магния *кристаллический* осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



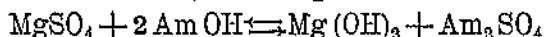
На часовое стекло помещают несколько капель раствора магниевой соли, каплю аммиачного раствора, каплю раствора NH_4Cl и несколько капель раствора фосфорнонатриевой соли. При помешивании, особенно при трении стеклянной палочкой о дно часового стекла, выпадает мелкий кристаллический осадок. Выпадение аморфного осадка не может служить доказательством присутствия Mg -иона в растворе.

Прибавление NH_4Cl 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 гидроксид магния растворима в NH_4Cl . Если теперь прибавить фосфорнокислой соли, то будет осаждаться чисто кристаллический осадок, MgNH_4PO_4 . Однако прибавления большого количества NH_4Cl нужно избегать, так как аммиачные соли, взятые в избытке, чувствительно растворяют MgNH_4PO_4 . Чтобы не ввести в раствор слишком много NH_4Cl , поступают следующим образом. На часовое стекло помещают несколько капель раствора магниевой соли и аммиачного раствора столько капель, чтобы после перемешивания явственно ощущался запах аммиака. Теперь прибавляют NH_4Cl маленькими каплями до тех пор, пока образовавшаяся аморфная гидроксид магния не растворится. Уже к прозрачному раствору прибавляют фосфорнонатриевую соль.

В случае осаждения (например, 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 трудной растворимостью фосфорнокислого аммония в присутствии большого избытка одноименных ионов аммония, образующихся из гидроксид аммония. Но уже при небольшом разбавлении водой и легком нагревании осадок быстро и нацело растворяется, чем отличается от осадка MgNH_4PO_4 .

h) Выпариванием досуха раствора MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с избытком щавелевой кислоты и дальнейшим прокаливанием получают MgO .

i) Цветная реакция на магний¹. Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора фенолфталеина, затем каплю не содержащего свободной кислоты раствора какой-нибудь соли магния и каплю аммиачного раствора, то получится окрашенное в красный цвет пятно. Окраска обуславливается как аммиаком, так и образовавшейся гидроксид магния:



При подсушивании над пламенем аммиак улетучивается, гидроксид магния обезвоживается и пятно обесцвечивается. Но если смочить пятно водой, появляются гидроксильные ионы и пятно снова окрашивается. Таким образом можно открыть 0,007 мг магния в капле 0,002 куб. см.

¹ Н. А. Танапаяев. — Труды V Менделеевского съезда, 49 стр.
См. также Н. А. Танапаяев, Zeit. f. anal. Chem. 88 (1932) 93.

При техническом выполнении этой реакции полезно выполнение следующих двух приемов.

Так как при выполнении реакции приходится накладывать несколько бесцветных капель на одно и то же место бумаги, то целесообразно с самого же начала фиксировать это место нажимом заостренного кончика стеклянной палочки, при чем образуется небольшое углубление. Можно заметку делать и заостренным кончиком карандаша. Полезно на ряду с исследуемым окрашенным пятном получить другое окрашенное пятно из фенолфталеина и аммиака без соли магния. Если полученный таким образом окрашенный „свидетель“ при одновременном нагревании (с исследуемым пятном) обесцветится, то это будет служить признаком, что из исследуемого пятна аммиак также улетучился.

Нужно отметить, что при сравнительно большой концентрации соли магния при высушивании пятно долго или даже совсем не обесцветивается (особенно, если рассматривать пятно в проходящем свете).

Такое замедленное сравнительно со свидетелем, необесцветивание пятна уже может служить признаком присутствия не малого количества магния.

При открытии магния в смесях солей и силикатах приходится растворы выпаривать. Но при выпаривании, как указано выше, вследствие гидролиза, образуются $MgOCl$ и MgO , нерастворимые в воде (а для открытия магния требуется водный, не содержащий кислоты, раствор). Поэтому целесообразно перед открытием магния перевести его в сернокислую соль. Для этого достаточно к сухому остатку, прокаленному до удаления аммиачных солей, прибавить избыток серной кислоты, выпарить и прокалить до прекращения выделения белых паров избыточной серной кислоты. При этой температуре сернокислый магний не разлагается.

Соли бария, стронция и кальция описанной цветной реакции не дают; тем более они не открываются цветной реакцией после предварительной обработки серной кислотой.

Таким образом, описанная цветная реакция дает возможность открывать магний в присутствии бария, стронция и кальция. Чтобы открыть магний в присутствии всех остальных катионов, требуется предварительное их удаление, например, сернистым аммонием.

Открытие катионов первой группы первой подгруппы при их совместном присутствии

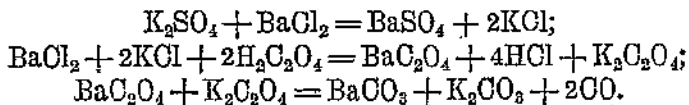
При разработке хода анализа катионов первой подгруппы необходимо сосредоточить внимание на следующих моментах.

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.

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 прокаливании мы получим нерастворимые соли — $BaSO_4$ и $BaCO_3$ — и растворимую углощелочную 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, но не магния.

3. 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 сделать реакции на Ва-, К- и Mg-ионы (цветной реакцией).

1. NH_4

NH_4 -ион всегда открывается с самого начала или посредством лакмусовой бумажки, или посредством реактива Несселера 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 NH_4 -иона.

2. Ва

Капля испытуемого раствора, помещенного на часовое стекло, обрабатывается небольшим избытком раствора K_2CrO_4 и небольшой каплей уксусной кислоты. Появление беловато-желтого осадка укажет только на присутствие Ва-иона. Нагревание способствует овертыванию 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, K_2CrO_4 , прибавлен в достаточном для осаждения Ва-иона количестве.

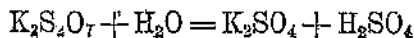
3. Mg

1. Две-три капли испытуемого раствора выпаривают на платиновой или фарфоровой пластинке и нагревают сухой остаток до удаления аммиачных смесей. Теперь прибавляют одну-две капли серной кислоты, выпаривают и нагревают сухой остаток до удаления избытка серной кислоты. Если появления белых паров серной кислоты не наблюдается, то это указывает на возможный недостаток серной кислоты. В этом случае прибавляют еще каплю серной кислоты и повторяют операцию.

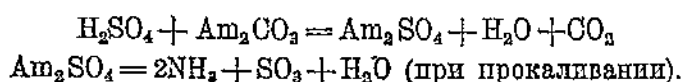
После удаления избытка серной кислоты к сухому остатку прибавляют пару капель горячей воды и хорошо перемешивают. Помещенный в раствор узенький кончик синей лакмусовой бумаги не должен краснеть. Покраснение укажет на присутствие щелочных металлов (если исключить возможность неполного удаления избыточной серной кислоты). При выпаривании с избытком серной кислоты щелочные металлы дают кислые соли, которые при прокаливании дают пиросоли:



Если сухой остаток пиросоли смочить водой, то образуется серная кислота, от которой и краснеет лакмусовая бумага:



Так как кислота при обработке углекислым аммонием дает аммиачную соль, вредящую открытию магния, то в случае обнаружения кислой реакции прибавляют две-три капли раствора углекислого аммония, выпаривают и слабо прокаливает до удаления аммиачной соли:



Теперь в сухом остатке находятся только нейтральные соли.

Прибавляют снова пару капель горячей воды и перемешивают. Лакмусовая бумага не должна краснеть.

На фильтровальной бумаге делают небольшое углубление заостренным кончиком стеклянной палочки и наносят на бумагу каплю спиртового раствора фенолфталеина. На образовавшееся влажное пятно в том месте, где имеется углубление, помещают каплю испытуемого раствора вместе с осадком (от сернокислых солей бария, стронция и, возможно, кальция). На испытуемый раствор помещают каплю концентрированного раствора аммиака, а сверху, в самом центре, помещают маленькую капельку раствора фенолфталеина.

Рядом с данным пятном помещают каплю раствора фенолфталеина, а на него каплю аммиачного раствора.

Теперь нагревают оба пятна, по возможности, равномерно (испытуемое пятно лучше, сильнее, чем слабее по сравнению со свидетелем). Когда исчезнет окраска свидетеля, нагревают еще исследуемое пятно с полминуты до возможного обесцвечивания и наносят в центр капельку воды. *Избыток воды вредит реакции.*

В случае присутствия магния от воды вспыхивает красное окрашивание. Повторное высушивание и смачивание уменьшает чувствительность реакции (иногда окрашивание уже не повторяется).

2. К пяти каплям испытуемого раствора на часовом стекле прибавляют каплю аммиака. *Если раствор нейтральный и свободен от аммиачной соли, то появляется желатинозный осадок, указывающий на присутствие магния.* Теперь прибавляют большой избыток насыщенного раствора углекислого аммония и каплю хлористого аммония (если в растворе не было аммиачной соли). Барий, стронций и кальций переходят в осадок в виде углекислых солей, а магний переходит в раствор. Нагревают, при чем осадок делается кристаллическим и легко отсаживается. Фильтруют. К прозрачному фильтрату прибавляют две-три капли насыщенного раствора фосфорнокислого натрия и концентрированного аммиака в объеме, равном объему исследуемого раствора.

В случае присутствия магния, после энергичного помешивания и трения о дно часового стекла появляется кристаллический осадок фосфорнокислого магния-аммония.

4. Ca

В случае отсутствия магния каплю сконцентрированного азотнокислого раствора выпаривают досуха, прибавляют 10 капель насыщенного раствора желтой соли и снова выпаривают досуха. Прибавляют 10 капель воды и перемешивают. Барий и стронций переходят в раствор, а кальций, в зависимости от количества, дает или мутящий раствор осадок, или тонкую муть (при следах — опалесценцию).

Если раствор (и, при том, насыщенный) содержит хлористые соли (здесь важен хлористый барий), то для растворения сухого остатка требуется около сорока капель, что понижает чувствительность открытия кальция.

Особенно описанная реакция пригодна для открытия следов кальция в солях стронция. Даже кальбаумовские соли стронция дают опалесценцию.

Если предшествующими реакциями открыт магний, то магний отделяют и удаляют действием углекислого аммония, как описано выше, а промытый осадок растворяют в минимальном количестве азотной кислоты и выпаривают досуха. В сухом остатке открывают кальций желтой солью, как только что написано.

5. Sr

Если барий отсутствует, то к пяти каплям испытуемого раствора на часовом стекле прибавляют равный объем насыщенного раствора сернокислого аммония. При нагревании до кипения и энергичном помешивании стеклянной палочкой появляется мелкокристаллический осадок.

Если предварительная реакция показала присутствие бария, последний удаляют посредством хромовокислого калия, а в фильтрате открывают стронций серноводородным аммонием.

Когда открыт стронций, можно, отфильтровав его, в фильтрате открывать кальций щавелевокислым аммонием.

6. 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 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 $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$.

7. Na

1) Если имеется цинк-уранилацетат, то к капле по возможности сгущенного раствора прибавляют две-три капли раствора цинк-уранилацетата. Хорошо перемешивают. В случае присутствия натрия появляется желтоватый осадок.

2) Для открытия натрия посредством пиросурьмянокислого калия можно раствор, содержащий все катионы первой подгруппы, обработать избытком щавелевой кислоты, выпарить досуха и прокалить. Целесообразно прокаленный остаток еще раз смочить раствором щавелевой кислоты, выпарить и прокалить. Получаются углекислые соли бария, стронция, кальция, калия, натрия и окись магния. Если прокалывание было сильное, часть углекислого кальция могла перейти в окись кальция. В последнем случае смачивают остаток насыщенным раствором углекислого аммония и выпаривают досуха (запах аммиака не должен ощущаться). Сухой остаток выщелачивают горячей водой и, на платиновой пластинке, выпаривши, прокалывают. Сухой остаток растворяют в воде (раствор имеет щелочную реакцию). 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 пиросурьмянокислого калия.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1 объем) и $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ (2 объема)

в присутствии аммиака и кипятят¹. 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

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 нерастворенным². Остаток нагревается для удаления избытка азотной кислоты и растворяется в воде. Из водного раствора Sr-ион осаждается раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Примечание. Выпаривание азотнокислых солей лучше производить на водяной бане, так как при выпаривании на голом огне азотнокислый стронций сильно растрескивается, отчего происходят значительные потери.

2. Разделение понов 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

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 .

Открытие щелочных металлов в присутствии всех остальных катионов³

При решении вопроса об открытии щелочных металлов в присутствии всех остальных катионов необходимо установить:

1) Как ведут себя различные катионы при выпаривании с щавелевой кислотой и дальнейшем прокаливании; 2) какие возможны осложнения и как их устранить.

Уже Гершкович⁴ показал, что щавелевокислые соли при прокаливании могут переходить или в металлическое состояние, или в окиси, или в карбонаты.

Произведенные мною опыты показали, что, действительно, большинство солей тяжелых металлов при прокаливании с щавелевой кислотой, взятой в большом избытке, разлагаются с выделением металла; часть солей переходит в карбонаты или в окиси.

Для открытия щелочных металлов, в сущности, безразличен состав прокаленного остатка; важно только, чтобы после обработки его водой и фильтрования фильтрат не давал щелочной реакции. Тогда щелочная реакция фильтрата укажет как раз на присутствие щелочного металла.

С этой точки зрения опыты показали, что соли Sn, Sb, Pb, Ag, Bi, Cd, Cu, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Ba, Sr, Ca и Mg как взятые в отдельности и в различных комбинациях, так и взятые все вместе после прокалывания с избытком щавелевой кислоты, обработки прокаленного остатка горячей водой и фильтрования, при наличии нижеописанных условий, щелочной

¹ Мор рекомендует брать смеси насыщенных растворов $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4 эквив.) и K_2CO_3 (5 эквив.) См. Lehrbuch der Chem. anal. Titrimethode — 1896 575 стр.

² Rawson — Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 118.

³ N. A. Tapanaeff, — Zeit. f. anorg. u. allgem. Ch. 180 (1929) 75 — См. Ж. Р. Х. О. — LXI (1929) 815.

⁴ Zeit. f. anorg. u. allgem. Ch. 115 (1921), 159; Zeit. f. analyt. Ch. 65 (1924), 60.

реакции в фильтрате не дают. Это создает возможность открывать щелочные металлы, получающиеся при щавелевокислым методе, в виде карбонатов, по посинению лакмусовой бумаги.

На первый взгляд должны создать осложнение амфотерные элементы Sn, Sb, Pb, Al, Cr, и Zn, которые после прокаливании со щавелевой кислотой в присутствии щелочных металлов и экстрагирования горячей водой могли бы, хотя бы частично, перейти в фильтрат, препятствуя открытию щелочных металлов.

Не говоря о том, что соединения Sn, Sb, Pb, Al, Cr⁺⁺⁺ с щелочными металлами разлагаются углекислым аммонием, — соединения Sb и Sn, в значительной степени Pb, при прокаливании с щавелевой кислотой выделяются в виде металла. Соли алюминия при этом дают алюминаты, легко разлагаемые углекислым аммонием. Соединения хрома дают, в отсутствии щелочных металлов, окись, которая, после обработки горячей водой и фильтрования, дает фильтрат, не имеющий щелочной реакции. Но в присутствии щелочных металлов после прокаливании на фарфоровой пластинке с щавелевой кислотой соединения хрома дают хроматы. После обработки прокаленного остатка горячей водой и фильтрования получается желтый фильтрат, что указывает на одновременное присутствие Cr-иона и щелочного металла.

Хромат-ион не препятствует открытию K-и Na-ионов.

Соли цинка после выпаривания с щавелевой кислотой и дальнейшего прокаливании как в отсутствии, так и в присутствии щелочных металлов дают остаток, после обработки которого горячей водой и фильтрования получают фильтрат, не имеющий щелочной реакции. Таким образом, цинк не препятствует открытию щелочных металлов.

Мышьяковистокислые соли не разлагаются при прокаливании с щавелевой кислотой; мышьяковокислые соли переходят при этой операции в мышьяковистокислые.

Поэтому, в случае обнаружения в растворе мышьяка, раствор обрабатывают сернистым аммонием, затем разлагают полученную сульфосоль насыщенным раствором щавелевой кислоты.

После кипячения и свертывания осадка сернистого мышьяка раствор отфильтровывают, фильтрат выпаривают и прокаливают.

В случае присутствия щелочных металлов остаток, после обработки горячей водой, дает щелочной фильтрат.

Соли кальция после выпаривания с щавелевой кислотой и прокаливании дают CaCO_3 и CaO , в зависимости от температуры прокаливании.

При сильном прокаливании образовавшаяся окись кальция, будучи обработана водой, дает щелочной фильтрат. Но если последний выпарить досуха с избытком углекислого аммония, то полученный остаток (CaCO_3) после обработки горячей водой и фильтрования не дает щелочного фильтрата. Более трудно разлагаемые BaCO_3 и SrCO_3 также могут переходить (особенно в присутствии CaCO_3) при очень сильном прокаливании в окиси, но последние от действия углекислого аммония, при выпаривании досуха, легко и целиком превращаются в карбонаты.

Своеобразно ведут себя соли магния. Если к раствору соли магния прибавить в избытке аммиака, осадок Mg(OH)_2 многократно при помощи декантации промыть, то прозрачная жидкость, находящаяся над осадком и насыщенная гидроокисью магния, не окрашивает лакмусовой бумаги в синий цвет, но от капли раствора фенолфталеина окрашивается в красный цвет. Но если влажную гидроокись магния положить непосредственно на лакмусовую бумагу, то последняя посинеет.

Этим объясняется, почему после выпаривания соли магния с щавелевой кислотой и дальнейшего прокаливании образовавшаяся окись магния, будучи обработана горячей водой и отфильтрована, дает фильтрат, который не окрашивает лакмусовой бумаги в синий цвет; но лакмусовая бумага синее, если ее опустить в жидкость, в которой окись магния на-

ходится во взвешенном состоянии. Поэтому, при открытии щелочных металлов по посинению лакмусовой бумаги последнего нужно погружать в прозрачный фильтрат, а не в жидкость, в которой взвешен осадок.

Но если прокаленную окись магния, полученную после выпаривания соли магния с щавелевой кислотой и прокаливания, обработать насыщенным раствором углекислого аммония и выпарить досуха, то после обработки сухого остатка горячей водой и фильтрования, прозрачный фильтрат будет показывать щелочную реакцию, так как образующийся после выпаривания с углекислым аммонием углекислый магниевый растворим в достаточной степени, чтобы окрасить лакмусовую бумагу в синий цвет.

Поэтому, при открытии щелочных металлов весьма важным представляется тот случай, когда в растворе одновременно присутствуют соли кальция и магния.

Тогда, после выпаривания не содержащего солей натрия и калия раствора с щавелевой кислотой, дальнейшего прокаливания, смачивания прокаленного остатка раствором углекислого аммония и выпаривания досуха, — последний остаток, обработанный горячей водой и отфильтрованный, даст в фильтрате щелочную реакцию.

Но если полученный теперь щелочной фильтрат выпарить досуха и прокалить, то обусловливавший щелочную реакцию углекислый магниевый перейдет в MgO , а потому фильтрат, после обработки прокаленного остатка горячей водой и фильтрования, уже не будет окрашивать лакмусовой бумаги в синий цвет. Но и в последнем случае фильтрат будет щелочным, если наряду с солями кальция и магния окажутся соли щелочных металлов.

Таким образом, ход открытия щелочных металлов в присутствии всех остальных катионов, входящих в обычную систематику, намечается такой.

Раствор, подлежащий исследованию, выпаривается в фарфоровой чаше досуха и слабо прокаливается до удаления свободных кислот.

К прокаленному остатку прибавляют кристаллической щавелевой кислоты, заливают водой с таким расчетом, чтобы покрыть ею весь прокаленный остаток, кипятят и выпаривают досуха. Получившийся сухой остаток нагревают на голом пламени сначала осторожно, затем сильнее — до полного разложения щавелевокислых солей. По охлаждении прокаленный остаток смачивают насыщенным раствором углекислого аммония (для перевода могущей образоваться окиси кальция в углекислый кальций) и выпаривают досуха. Теперь сухой остаток кипятят с водой и фильтруют. Ввиду того, что прокаленный остаток занимает весьма небольшой объем, фильтрование отнимает весьма мало времени и происходит легко.

Фильтрат выпаривают досуха и прокаливают (для перевода могущего перейти в фильтрат углекислого магния в окись магния). Прокаленный остаток растворяют в горячей воде и фильтруют. Нерастворившийся остаток (MgO) обычно бывает настолько мал, что фильтрование отнимает несколько минут. Если второй фильтрат щелочной, то это укажет на присутствие щелочных металлов.

В последнем случае приступают к открытию K - и Na -ионов.

Для открытия K -иона часть фильтрата подкисляют уксусной кислотой и обрабатывают посредством кобальтнитрата свинца и натрия.

В другой части фильтрата открывают Na -ион цинкуранилацетатом. Этот реактив имеет то преимущество перед $K_2H_2Sb_2O_7$, что дает возможность открывать Na -ион в присутствии избытка уксусной кислоты, не говоря уже о том, что его раствор значительно устойчивее при хранении. Необходимо только, чтобы раствор, в котором предполагают открывать Na -ион, был выпарен до небольшого объема.

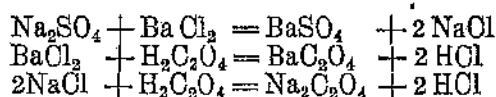
Для открытия Na -иона посредством $K_2H_2Sb_2O_7$ щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой, выпаривают досуха и слабо прокаливают до удаления свободной кислоты. Сухой остаток растворяют в возможно малом количестве воды и обрабатывают полученный раствор посредством $K_2H_2Sb_2O_7$.

Если предварительным опытом установлено присутствие мышьяка (в виде мышьяково- или мышьяковистокислой соли), то второй фильтрат обрабатывают посредством сернистого аммония. Образовавшуюся сульфосоль пересыщают щавелевой кислотой. После нагревания и свертывания осадка фильтруют. Выпаривают фильтрат досуха и прокаливают до разложения щавелевоокислых солей. После растворения остатка в воде открывают К- и Na-ионы, как выше указано.

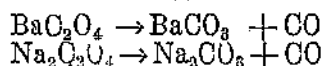
Описанный способ открытия щелочных металлов предполагает присутствие в растворе хлоридов и нитратов.

Если в растворе присутствуют сульфаты, то их предварительно переводят в хлориды посредством хлористого бария, что можно показать на примере Na_2SO_4 .

К раствору Na_2SO_4 прибавляют в избытке BaCl_2 , затем, не отфильтровав образовавшегося BaSO_4 , прибавляют в избытке щавелевой кислоты. Выпаривают досуха и прокаливают сухой остаток до разложения щавелевоокислых солей. После обработки прокаленного остатка горячей водой и фильтрования в фильтрате получают Na_2CO_3 . При этом происходят следующие процессы:

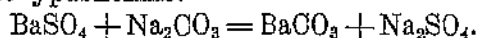


После выпаривания досуха HCl улетучивается (сухой остаток не должен пахнуть HCl); прокаливание же дает:



В результате прокаленного остатка содержит BaSO_4 , BaCO_3 и Na_2CO_3 .

При обработке трех последних солей водой и кипячении возможно течение процесса по уравнению:



Но благодаря одновременному присутствию BaCO_3 упомянутый процесс, как показали опыты, не влияет заметно на открытие щелочных металлов.

На основании сказанного, при открытии щелочных металлов в присутствии сульфатов необходимо с самого начала прибавить BaCl_2 в избытке, а далее можно вести процесс, как указано выше.

Примечание. Если в смеси солей находится много алюминия (например, больше 20%) а щелочных солей мало (например, меньше 5%), то оксалатным методом щелочи часто не открываются. Это зависит от того, что образовавшийся, при описанных условиях, после обработки водой и фильтрования, алюминат не переходит в фильтрат, и щелочи остаются в осадке.

В этом случае получившийся после выпаривания начального раствора сухой остаток смачивается каплей соляной кислоты и обрабатывается при нагревании избытком аммиака. Фильтруют. Фильтрат выпаривают досуха; прокаливают полученный сухой остаток до удаления аммиачной соли и только теперь прибавляют кристаллической щавелевой кислоты, поступая дальше так, как указано выше.

Открытие Ba-, Sr-, Ca- и Mg-ионов в присутствии всех остальных катионов.

1. Ba

Выше было сказано, что Ba-ион дает с CrO_4 -ионом осадок BaCrO_4 , растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте. Это дает возможность открыть его в присутствии Sr-, Ca- и Mg-ионов.

Но таким же свойством обладают и хроматы серебра, свинца и ртути (отчасти висмута). Поэтому в присутствии ионов серебра, свинца, ртути и большого количества висмута мы не можем открыть ион бария в посредственным действием хромата. Но нужно иметь в виду, что ионы и висмута, свинца и ртути осаждаются аммиаком, что позволяет отделить их

от иона бария. Ион серебра при этом также переходит в раствор. Но нужно иметь в виду, что хромат бария нерастворим в аммиаке.

На основании вышесказанного открытие иона бария в присутствии всех других катионов можно произвести следующим образом¹: несколько капель испытуемого раствора на часовом стекле обрабатывается избытком аммиака (при нагревании). Если образовался осадок, фильтруют. Осадок, который наряду с гидроксидом свинца, висмута², может содержать ряд других гидроксидов (например, гидроксиды железа, алюминия и прочие), оставляют без последования, а фильтрат переносят на часовое стекло. К фильтрату прибавляют каплю хромокалиевой соли. В случае присутствия иона бария появляется желтовато-белый осадок хромата бария. При недостатке аммиака может выпасть осадок кирпичного цвета (хромат серебра). Прибавлением аммиака растворяют кирпичного цвета осадок, а остается нерастворенным хромат бария.

О цвете осадка можно судить, сливши с осадка желтый раствор (избыток хромокалиевой соли) и прибавивши к осадку воды.

2 и 3. Sr и Ca

Чтобы дробно открыть стронций, нужно исходить из следующих двух предположений.

1. Ион стронция с сульфат-ионом дает нерастворимый в воде и уксусной кислоте осадок, чем и можно пользоваться для открытия стронций-иона.

Но нужно иметь в виду, что сернокислые соли свинца, закисной ртути и бария еще менее растворимы в уксусной кислоте. Очевидно, для открытия иона стронция необходимо предварительное удаление из раствора ионов бария, свинца и закисной ртути. Ион кальция из очень крепких растворов также может выпадать в виде сернокислого кальция. Но при достаточном разбавлении водой осаждения не наблюдается. Так, если насыщенный раствор хлористого кальция разбавить в 3—4 раза, а разбавленный таким образом раствор обрабатывать равным объемом насыщенного раствора сернокислого аммония, то осадок сернокислого кальция не выпадает.

Сернокислое серебро только в случае крепких растворов (редкий случай) выпадает в осадок, который при небольшом разбавлении и нагревании легко растворяется.

2. Хромовокислые соли стронция очень хорошо растворимы в уксусной кислоте. Хроматы бария, свинца и закисной ртути в уксусной кислоте нерастворимы, чем можно воспользоваться для отделения ионов бария, свинца и закисной ртути от иона стронция.

На основании вышесказанного дробное открытие стронция можно произвести следующим образом³:

Сначала раствор делается кислым уксуснокислым. Для этого щелочной раствор достаточно подкислить уксусной кислотой. Если исследуемый раствор кислый, то его обрабатывают едкой щелочью до появления мути, которую растворяют в нескольких каплях азотной кислоты, затем прибавляя избыток насыщенного раствора уксуснокислого натрия.

К подготовленному таким образом раствору на часовом стекле прибавляют хромата калия в избытке, т. е. до окрашивания раствора, хорошо перемешивают, при нагревании, и фильтруют. Осадок оставляют без последования, а фильтрат переносят на часовое стекло, приливают к нему

¹ Способ разработан А. В. Ларионовым. См. Укр. Хим. Ж. 1932, 191 стр.

² О составе осадка (от аммиака), содержащего ртуть, см. стр. 58.

³ Дробный способ открытия Sr-иона разработан асп. Е. П. Гармаш. См. Укр. Хим. Жур. 1932, 177 стр.

в равном (не меньше) объеме насыщенного раствора сернокислого аммония и нагревают до кипения.

Примечания 1. Если после прибавления хромовокислого калия образовавшийся осадок плохо осаживается, давая труднофильтрующуюся муть, то перед фильтрованием полезно прибавить капелюшку соли бария и перемешать. В присутствии хорошо осаждающегося хромата бария и остальные хроматы легче оседают на дно часового стекла.

2. Если ожидают очень большое количество кальция, то раствор полезно предварительно разбавить раза в три водой.

Для открытия иона кальция дают отсечь сернокислому стронцию (из горячего раствора). Фильтруют. Фильтрат на часовом стекле обрабатывают насыщенным раствором щавелевокислого аммония. При энергичном перемешивании и подогревании выпадает осадок щавелевокислого кальция.

Если стронция не оказалось, прибавляют щавелевокислого аммония для открытия иона кальция.

Если присутствие иона стронция не предполагается, то к желтому (от хромовокислого калия) раствору вместо сернокислого аммония прибавляют щавелевокислого аммония.

Само собою разумеется, что для открытия кальция при предполагаемом отсутствии иона стронция предварительное разбавление исследуемого раствора водой является нецелесообразным.

4. Mg

Лучшей реакцией для открытия иона магния служит получение осадка $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$ в H_2O . Этот осадок в аммиаке нерастворим. Более того, от избытка аммиака осадок делается менее растворимым. Но нужно иметь в виду, что все остальные катионы (кроме щелочных) дают нерастворимые в воде фосфорнокислые соли. Однако ион магния можно открыть, исходя из следующих предположений.

1. Все катионы, по отношению к аммиаку, можно разделить на две группы. Одна группа катионов, в присутствии аммиачных солей, осаждается аммиаком. Их фосфорнокислые соли также нерастворимы в аммиаке.

2. В другую группу входят катионы, которые в присутствии аммиачных солей (следовательно и из кислых растворов) не осаждаются аммиаком. В эту группу входит и ион магния. Но из аммиачных растворов Mg-ион осаждается растворимым фосфатом в виде фосфорнокислой магни-аммиачной соли. Фосфорнокислые же соли всех других катионов, кроме фосфатов бария, стронция и кальция, растворимы в аммиаке.

3. В присутствии аммиачных солей ионы бария, стронция и кальция от щавелевокислого аммония осаждаются в виде оксалатов, ион магния при этих условиях не осаждается.

4. Но от действия щавелевокислого аммония могут оставаться в растворе (в виде хорошо растворимых комплексных солей), даже в аммиачном растворе, также и такие катионы, которые в отсутствии щавелевокислого аммония от аммиака осаждаются. Но в присутствии красной соли и такие катионы, в присутствии аммиака, в раствор не переходят. Отсюда вывод: если приготовить реактив, состоящий из смеси красной соли, щавелевокислого аммония и аммиака, то можно подробно открыть магний. Для этого поступают следующим образом¹.

Сначала готовят реактив, прибавляя к насыщенному раствору красной соли кристаллического щавелевокислого аммония и концентрированного аммиака около 6% по объему.

Испытуемый раствор сначала нейтрализуется аммиаком до слабого запаха, затем, на часовом стекле, обрабатывают избытком вышеописанного

¹ Дробный способ открытия магния разработан асп. Е. В. Васильевой. См. Укр. Хим. Ж. 1932, 195 стр.

реактива и хорошо перемешивают. Фильтруют. К фильтрату прибавляют фосфорноватровой соли и энергично перемешивают. В случае присутствия иона магния появляется характерный кристаллический осадок фосфорнокислого магний-аммония.

Первая группа, вторая подгруппа

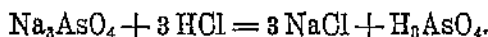
Характерная особенность элементов второй подгруппы заключается в способности давать, так называемые, сульфосоли (или тиосоли). Последние можно представить себе, как обыкновенные, кислородсодержащие соли, в которых кислород замещен серой. Так, обыкновенной мышьяковонатровой соли, Na_3AsO_4 , отвечает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

Происхождение их можно представить себе следующим образом.

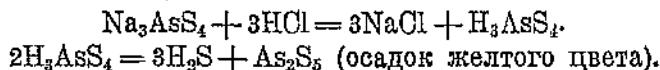
Как известно, безводные основания, окиси, дают с ангидридами соли по уравнению: $3\text{Na}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_5 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$. Если вместо окиси натрия взять серо- или тио-окись, т. е. сернистый натрий, Na_2S , а вместо мышьякового ангидрида взять серо- или тио-ангидрид, т. е. пятисернистый мышьяк As_2S_5 , то, по аналогии, они должны соединиться, давая уже сульфосоли, по уравнению: $3\text{Na}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5 = 2\text{Na}_3\text{AsS}_4$.

Таким образом, сульфосоли по своему образованию совершенно аналогичны обыкновенным солям, но резко отличаются от последних своей 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, например, PbS), что вполне отвечает двойственной природе мышьяка. Хотя металлоидный характер у мышьяка выражен сильнее, чем металлический, тем не менее его соединение с серой, As_2S_3 (равно SnS_2 , Sb_2S_3) принято называть не тио-ангидридом, а сернистым мышьяком (равно сернистым оловом, сернистой сурьмой).

Сернистые соединения элементов второй подгруппы нерастворимы в воде. Таковы, например, SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 .

Их сульфосоли, образующиеся действием Na_2S на сернистые соединения¹, 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 Na_2S на какие-либо соединения мышьяка, сурьмы и олова. Так, при осторожном прибавлении раствора Na_2S к раствору SnCl_4 , SbCl_3 или к сильно подкисленному раствору Na_3AsO_4 выпадают сернистые соединения названных элементов. Но при дальнейшем прибавлении Na_2S осадки постепенно исчезают, переходя в сульфосоли.

Способность давать растворимые сульфосоли, разлагающиеся от действия кислот, является важным аналитическим признаком, отличающим

¹ SnS не дает сульфосоли.

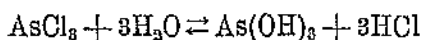
мышьяк, сурьму и олово от элементов второй группы и от элементов первой подгруппы первой группы.

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

As

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

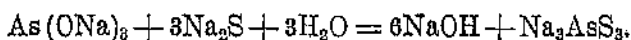
Соединения, в которых мышьяк играет роль оснований, являются непрочными и легко разлагаются под влиянием воды. Так, например, AsCl_3 дымит на воздухе, так как под влиянием водяных паров воздуха разлагается по уравнению:



В зависимости от количества воды в растворе может находиться различное количество AsCl_3 и $\text{As}(\text{OH})_3$. 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 $\text{As}(\text{OH})_3$. Пятихлористый мышьяк, AsCl_5 , если и существует в растворе, то только в присутствии большого избытка соляной кислоты.

Реакция 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:



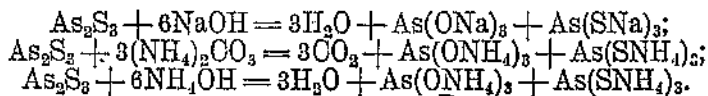
Но если к полученному раствору сульфосоли прибавить каплю раствора HCl , то выделяется желтый осадок As_2S_3 .

б) Если мышьяковистокислый натрий предварительно сильно подкислить соляной кислотой, а затем прибавить к нему каплю раствора Na_2S и перемешать, то образуется желтого цвета осадок As_2S_3 .

Под влиянием избытка HCl образуется AsCl_3 , который реагирует с Na_2S по уравнению: $2\text{AsCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 6\text{NaCl} + \text{As}_2\text{S}_3$.

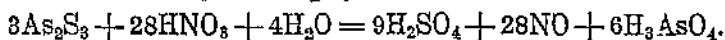
При дальнейшем прибавлении Na_2S осадок растворяется с образованием сульфосоли.

Характерным для As_2S_3 является его растворимость не только в Na_2S , но в едких щелочах, в аммиаке и углекислом аммонии:



Растворимость в углекислом аммонии и в аммиаке служат основанием для отделения мышьяка от сурьмы и олова¹.

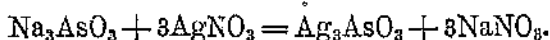
Концентрированная азотная кислота растворяет трехсернистый мышьяк, окисляя его в мышьяковую и серную кислоты:



Но в соляной кислоте, даже при кипячении, As_2S_3 практически не растворим.

¹ Отделение неточно. Сернистые соединения олова и сурьмы также чувствительно растворимы в аммиаке, а следы их растворимы даже в углекислом аммонии.

с) Если к капле раствора мышьяковистокислого натрия на часогоем стекле прибавить каплю раствора AgNO_3 , то появляется желтый осадок Ag_3AsO_3 по уравнению:



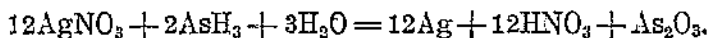
Осадок растворим в разбавленной азотной кислоте и аммиаке.

д) Если к капле раствора Na_3AsO_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 аналитически важным продуктом выделения при этой реакции является газообразный мышьяковистый водород, AsH_3 , так как он весьма чувствительно открывается посредством AgNO_3 .

Открытие мышьяка в виде AsH_3 можно произвести следующим образом.

В маленькую стеклянную чашечку¹, емкостью около одного сантиметра, помещают каплю раствора Na_3AsO_3 и несколько капель соляной кислоты. Затем в раствор бросают кусочек магния, быстро закрывают чашечку небольшой воронкой², последнюю накрывают большей величины воронкой с широкой трубкой. На верх второй воронки кладут кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором AgNO_3 , а на бумагу кладут часовое стекло, чтобы плотнее прижать бумагу к краям трубки.

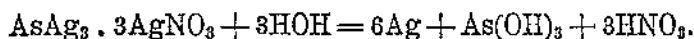
Через несколько минут бумажка интенсивно чернеет от выделившегося металлического серебра:



Если бумажку смочить концентрированным раствором AgNO_3 или положить на бумажку кристалл AgNO_3 , то сначала последняя желтеет:



Желтый цвет постепенно исчезает и заменяется черным



Реакция весьма чувствительная, позволяющая открывать ничтожные количества мышьяка в присутствии всех элементов, кроме сурьмы, так как SbH_3 * дает такую же реакцию с AgNO_3 , как и 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 раствора Na_3AsO_3 прибавить несколько капель раствора NaOH , а затем цинковой или алюминиевой пыли, или, лучше всего, тонко измельченный сплав Деваарда, то также, на ряду с водородом, выделяется AsH_3 , который можно открыть по почернению бумаги, смоченной раствором AgNO_3 . Соединение сурьмы в щелочной среде не выделяет SbH_3 . Таким образом, водород *in statu nascenti* в щелочной среде дает возможность отличить мышьяк от сурьмы³.

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 Деваарда не должны сами по себе, в от-

¹ 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.

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

* Как AsH_3 , так и SbH_3 , по своим довольно многочисленным реакциям совершенно подобны друг другу. Подбор реакций, отличающих их друг от друга, очень труден.

³ Fleitman первый доказал, что водород *in statu nascenti* (в щелочной среде) не выделяет SbH_3 (Annal. LXXVII (1851), 126).

существовании испытуемого раствора, чернить бумагу, смоченную раствором AgNO_3 .

Еще быстрее можно произвести реакцию на мышьяк следующим образом. Клочок фильтровальной бумаги смачивают раствором AgNO_3 (в случае щелочной или кислой среды) или раствором AsCl_3 (в случае кислой среды) и кладут на стол. На бумажку помещают чашечку с испытуемым раствором Mg (или сплавом Декарда) и закрывают небольшой воронкой с заплавленной трубкой (см. рис. 10).

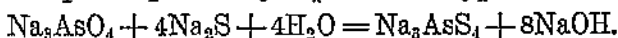


Почернение или побурение смоченных мест бумаги происходит значительно скорее и интенсивнее, чем в случае нахождения бумажки наверху воронки, так как AsH_3 значительно тяжелее водорода.

Реакции солей пятивалентного мышьяка

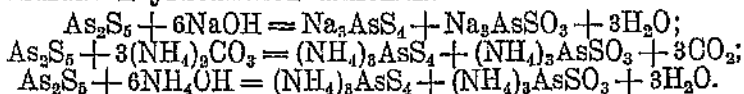
Рис. 10.

а) При действии Na_2S на раствор Na_3AsO_4 не выделяется осадка, вследствие образования растворимой сульфосоли по уравнению:

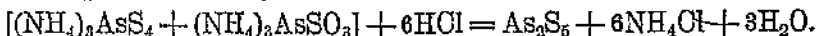


От прибавления к полученному прозрачному раствору сульфосоли соляной кислоты выделяется желтого цвета осадок As_2S_5 .

б) Для пентасернистого 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_5 . Для примера приведу действие соляной кислоты на продукты, получившиеся после растворения As_2S_5 в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

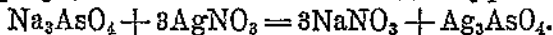


Растворимость As_2S_5 в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и его повторное выпадение в осадок при подкислении раствора соляной кислотой служит, как и в случае As_2S_3 , основанием для отделения мышьяка от сурьмы и олова.

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

в) 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 Декарда (отличие от Sb).

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



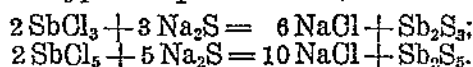
Осадок легко растворим в аммиаке и разбавленной азотной кислоте.

Sb

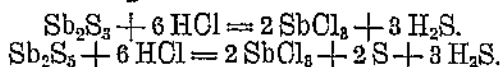
В аналитической практике обычно встречаются трех- и пятивалентные соединения сурьмы. Основные свойства сурьмы выражены сильнее, а кислотные слабее, чем у мышьяка. Так, SbCl_3 и SbCl_5 более устойчивы, чем соответствующие мышьяковые производные. Кислотные соединения трех-

и пентавалентной сурьмы — метасурьмянистая кислота (HSbO_3) и метасурьмяная кислота (HSbO_2) являются очень слабыми кислотами и в воде *нерастворимы*. Щелочные соли названных кислот в воде растворимы, но водой 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 действии 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* .

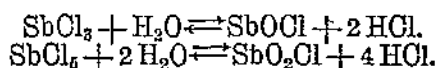
Сернистые соединения сурьмы почти нерастворимы в аммиаке и углекислом аммонии¹; хорошо растворимы при кипячении в Na_2S с образованием сульфосоли, а также в едкой щелочи. Реакции протекают по уравнениям, совершенно аналогичным тем, которые приведены для сернистых соединений мышьяка.

При обработке оранжевого осадка трех- или пентасернистой сурьмы крепкой азотной кислотой, особенно при нагревании, получается метасурьмяная кислота, HSbO_3 , белая аморфная масса, нерастворимая в воде и почти нерастворимая в HNO_3 .

Примечание. Метасурьмяная кислота получается также при действии HNO_3 на металлическую сурьму, что нужно иметь в виду при анализе сплавов, содержащих сурьму.

б) От аммиака осаждается гидроксид, нерастворимый в уксусной кислоте (отличие от $\text{Sn}(\text{OH})_2$).

в) Если на часовом стекле каплю хлористого соединения сурьмы разбить 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 сурьмы².

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

д) Если каплю раствора SbCl_3 * 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 SbCl_3 , набранным в капилляр, можно писать на фольге, как чернилами на бумаге.

¹ Обычно считают сернистые соединения сурьмы нерастворимыми 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.

² Не нужно забывать, что так же ведет себя BiCl_3 , поэтому появление белой мути при разбавлении водой может служить указанием на присутствие сурьмы только при анализе второй подгруппы первой группы.

* Или SbCl_5 .

Черное пятно нерастворимо в водном растворе Na_2O_3 (отличие от As). Реакция эта очень чувствительна и может 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.

е) 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 почернению 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_2AsO_3 прибавляют соляной кислоты до тех пор, пока выдлившийся белый осадок не растворится. Раствор сохраняется в баночке с притертой пробкой.

ф) 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 щелочным 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 (удается открыть 0,004 мг Sb в капле 0,05 куб. см) и дает возможность открыть трехвалентную сурьму в присутствии пентавалентной¹.

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

г) Бумажка, смоченная раствором SbCl_3 , не изменяется от обработки раствором $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (отличие от олова), но синее от фосфорномолибденовокислого аммония.

h) Но если раствор SbCl_3 на бумаге смочить фосфорномолибденовокислым натрием, то появится синее окрашивание². Но такую же реакцию дает и SnCl_2 (см. ниже).

Sn

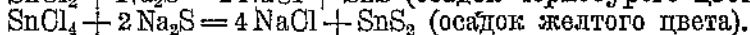
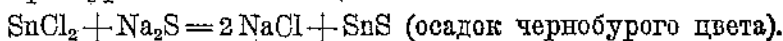
В аналитической практике встречаются только двух- и четырехвалентные соединения олова, главным образом, в виде хлористого олова, SnCl_2 , и хлорного олова, SnCl_4 , так как основные свойства олова выражены еще сильнее, чем в сурьме. Из кислотных производных имеют дело, главным образом, с метаоловянной кислотой, H_2SnO_3 . Наиболее характерными реакциями отличается SnCl_2 , поэтому другие соединения олова целесообразно приводить к хлористому соединению двухвалентного олова.

а) Если к капле раствора SnCl_2 или SnCl_4 прибавить небольшую каплю

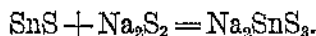
¹ Оловянная же фольга одинаково открывает и Sb^{III} и Sb^{V} .

² F. Feigl und F. Neubert. — Zeit. anal. Ch. LXII (1923), 377.

раствора Na_2S , то получаются соответствующие сернистые соединения олова — чернобурого и желтого цвета:



Чернобурый осадок, 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 SnS с образованием сульфосоли:



Но при обработке этой сульфосоли кислотой выпадает не SnS , а желтый осадок SnS_2 .

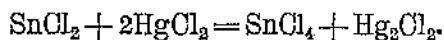
Работа с многосернистыми щелочами представляет то неудобство, что при разложении кислотой сульфосоли выделяется много серы.

Желтый осадок SnS_2 растворим в аммиаке и несколько растворим в углекислом аммонии¹; едкие щелочи и соляная кислота также растворяют 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 Na_2S , не прибегая к многосернистой щелочи.

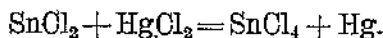
Как SnS , так и SnS_2 от действия крепкой азотной кислоты переходят в метаоловянную кислоту, аморфное вещество белого цвета. Метаоловянная кислота нерастворима в воде и почти нерастворима в HNO_3 , но при кипячении с крепкой соляной кислотой и при дальнейшем разбавлении небольшим количеством воды метаоловянная кислота растворяется, давая метахлорное олово, 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 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 аммиака и даже в присутствии такого слабого основания, как анилин (отличие от сурьмы)².

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 Sn^{2+} -ион открывается посредством реактива, состоящего из $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . На бумагу помещают каплю раствора реактива, а затем каплю испытуемого раствора. В случае присутствия Sn^{2+} -иона

¹ Относительно растворимости SnS_2 в аммиаке и углекислом аммонии можно заметить то же самое, что сказано относительно сернистых соединений сурьмы (см. выписку на 49 стр.).

² См. „Nachweis des Sn und Hg mit Hilfe der Tüpfelanalyse“, von N. A. Tananayeff. (Zeit. anorg. Chem. 133 (1924), 372).

появляется черное пятно. Подробнее эта реакция изложена при описании частных реакций на Hg-ион.

д) Если на полоску фильтровальной бумаги поместить каплю раствора SnCl_2 , а затем каплю раствора молибденовокислого аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, то появляется черное пятно; в случае очень малого содержания SnCl_2 в растворе получается зеленое пятно.

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

Реакция весьма чувствительна.

Сурьма и другие элементы не дают описанной реакции.

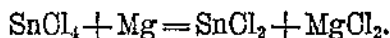
Фейгль¹ предложил для открытия олова фосфорномолибденовокислый аммоний $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ после обработки ее царской водкой.

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.

Имеется в продаже готовый препарат, растворимый в воде.

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, SnCl_4 , не дает черного пятна при реакции с молибденовокислым аммонием или с сулемой в присутствии анилина. Поэтому SnCl_4 предварительно переводят в SnCl_2 действием Zn, Al или, лучше, 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.

ф) Если на часовом стекле поместить каплю раствора хлористого цезия, каплю раствора хлорного олова и кристаллического иодистого калия в таком количестве, чтобы часть его осталась нерастворенной (признак насыщенного раствора), то образуется черный осадок.

Последний, по моим исследованиям², имеет состав CsSnJ_5 . Осадок нерастворим в насыщенном растворе иодистого калия и спирте; весьма легко разлагается водой.

На бумаге эту реакцию выполняют следующим образом. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю насыщенного раствора иодистого калия, затем, по капле, хлористого цезия и хлорного олова. Сверху прикасаются еще капелькой насыщенного раствора иодистого калия. Образуется черное пятно CsSnJ_5 .

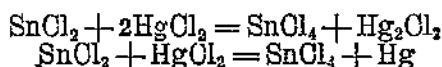
Этой реакцией можно отличить четырехвалентное олово от двухвалентного, так как SnCl_2 , совершенно свободное от SnCl_4 , такой реакции не дает.

г) При действии на SnCl_2 аммиака осаждается гидроксид олова, растворимая в крепкой уксусной кислоте.

¹ Loco citato.

² Zeit. f. anal. Chem. 88 (1932) 343.

h) От действия сулемы двухвалентное олово окисляется в четырехвалентное, при чем осаждается каломель или ртуть:



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 Na_2S . 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 кислоты¹ 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 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 присутствие 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 AgNO_3 .

Специальный случай

SnCl_2 , SnCl_4 и SbCl_3 при взаимном присутствии

Для открытия четырехвалентного олова на фильтровальную бумагу помещают насыщенный раствор KJ , затем раствор CsCl , испытуемый раствор, а сверху опять раствор KJ . Появление черного окрашивания укажет на присутствие четырехвалентного олова.

¹ Вместо HNO_3 можно брать KClO_3 (несколько крупинок). В этом случае нужно заботиться о полном удалении хлора (кипячением).

Для открытия двухвалентного олова на испытуемый раствор действуют раствором молибденовокислого аммония, при чем должно появиться почти черное или синее пятно.

Треххлористую сурьму открывают посредством фосформолибденовокислого натрия, если нет двухвалентного олова. Если же последнее открыто, то для открытия сурьмы поступают следующим образом. На полоску бумаги помещают каплю концентрированного раствора аммиака, затем испытуемый раствор, а сверху еще каплю аммиачного раствора. В центре осаждаются $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$. На осадок нажимают кончиком капилляра с концентрированной уксусной кислотой. Запись олова растворяется и переходит на периферию. Теперь на осадок помещают капилляр с раствором сулемы, которая оставшиеся следы двухвалентного олова переводит в четырехвалентное. Через все пятно, особенно через центр, проводят капилляром с соляной кислотой, а затем по тому же месту проводят капилляром с раствором фосформолибденовокислого натрия. По обе стороны от центрального пятна появляются две синие полоски, признак присутствия двухвалентного олова; в центре посинение покажет на присутствие сурьмы.

В общем, наблюдается такая же картина, как при открытии свинца (см. рис. 7 « и с).

В. Систематический ход анализа

Осадок сернистых соединений, получившихся после разрушения сульфосолей, обрабатывается шестью каплями соляной 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 серо-бурые хлопья, то это может служить признаком выделения олова вследствие недостаточного количества HCl в растворе. Тогда прибавляют несколько капель соляной кислоты, при чем серый осадок исчезает. В растворе открывают олово, как указано выше.

Исследование осадка. После промывания осадка горячей водой (декантацией) прибавляют десять капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и нагревают до кипения. Если при кипячении раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ значительно испарился, прибавляют еще несколько капель его и, после перемешивания, не нагревая, фильтруют. Обработку осадка раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 сернистых соединений сурьмы и олова может перейти в раствор при обработке углекислым аммонием, а в даль-

нейшем (при подкислении) снова выделяется в осадок, давая повод к неправильному заключению о присутствии мышьяка.

Открытие AS, Sb и Sn в присутствии всех остальных катионов.

1. Мышьяк открывают в двух пробах (действием сплава Дебарда) в щелочной и кислой среде. Если в обоих случаях обнаружено почернение бумажки, смоченной раствором мянуса, то наверное есть мышьяк и может быть сурьма.

Если в случае щелочной среды почернение бумажки не наблюдается, а только в кислой, то это укажет на присутствие сурьмы. Если в обоих случаях не констатировано почернение бумаги, то это служит признаком отсутствия и мышьяка, и сурьмы.

2. Олово как двух-, так и четырехвалентное, открывается так же, как описано при специальном случае (см. выше), т. е. двухвалентное олово действием молибденовокислого аммония, а четырехвалентное олово действием подкислого калия и хлористого цезия.

Если хлористое олово не открыто, а соли цезия не имеются или открытие олова в виде $CsSnJ_2$ не кажется надежным, то сначала исходный раствор, к которому прибавлена в равном объеме крепкая соляная кислота, восстанавливают магнием (при чем выделяется в осадок, в металлическом виде, целый ряд катионов), а затем образовавшееся хлористое олово открывают молибденовокислым аммонием.

3. Сурьму открывают так же, как описано при специальном случае, т. е. действием аммиака, уксусной кислоты и фосфорномолибденовокислого натрия.

Вторая группа

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

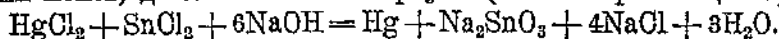
Изучивши частные реакции на какой-нибудь катион, например на Ni^{2+} -ион, необходимо перейти к открытию Ni^{2+} -иона во всех упомянутых выше 14 растворах, согласно указаниям, наложенным на стр. 72. При этом, в растворе, не содержащем Ni^{2+} -иона, реакция на него должна дать отрицательный результат.

Как сказано выше, для исследования при совместном присутствии всех катионов второй группы необходимо брать только азотнокислые соли, так как хлористые или сернокислые соли некоторых элементов нерастворимы, например, $AgCl$, $PbSO_4$. Но для изучения частных реакций пригодна любая растворимая соль.

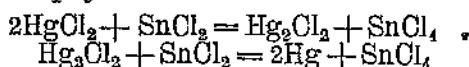
Все частные реакции нужно выполнить или на фильтровальной бумаге, или на часовом стекле, или на фарфоровой пластинке.

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 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 NaOH или NH_4OH , то от действия 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 SnCl_2 ¹, а затем каплю раствора AgNO_3 , то образуется белое пятно, содержащее AgCl , так как в кислой среде Ag -ион не восстанавливается до металла. Теперь поместим на фильтровальную бумагу каплю раствора 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 Ag -иона увеличивает чувствительность открытия Hg^{++} -иона; с другой стороны, следы Hg^{++} -иона способствуют восстановлению Ag -иона при условиях, при которых это восстановление не наблюдается.

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

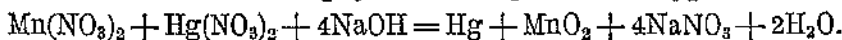
Практически реакцию выполняют следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора SnCl_2 , а затем каплю раствора AgNO_3 , при чем образуется белое пятно. На последнее помещают испытуемый раствор. Интенсивное почернение укажет на присутствие Hg^{++} -иона.

Для усиления эффекта можно пятно сверху еще раз смочить раствором AgNO_3 .

Описанная реакция применима для открытия Hg^{++} -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 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, затем каплю раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и, наконец, сверху смочить раствором NaOH , то быстро появляется черное пятно вследствие появления металлической ртути и MnO_2 , согласно уравнения²:



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_4OH , то восстановление Hg^{++} -иона в металлическую ртуть не произойдет ни на ходу, ни при нагревании (отличие от Ag -иона).

Если производить реакцию при нагревании на бумаге, то черное пятно может появиться вследствие обугливания бумаги от действия $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Поэтому, или опыт с нагреванием ведут на достаточном удалении от

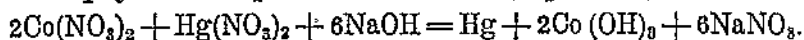
¹ Раствор SnCl_2 должен содержать свободную соляную кислоту.

² De-Koninck. Lehrbuch d. qualit. und quant. Analyse I (1904) 481.

пламени, поместивши рядом с испытуемым раствором, в качестве контрольного опыта, каплю раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или беря вместо раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ раствор HgCl_2 .

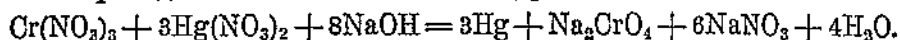
2) Восстановление Hg^{++} -иона в металлическую ртуть происходит и под влиянием Co -иона, но значительно слабее, чем в вышеописанном случае.

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 NH_4OH реакция не идет.

3) Если на часовом стекле каплю крепкого раствора соли хрома обработать избытком 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 Cr^{+++} -ион переходит в CrO_4^{--} -ион, согласно уравнения:

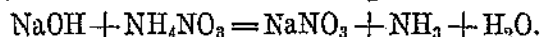


Убедиться в появлении в растворе CrO_4^{--} -иона можно следующим образом:

а) Отфильтрованная капля раствора имеет желтый цвет.

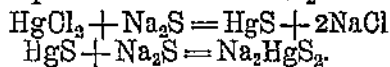
б) Осадок вместе с раствором помещают таким образом, чтобы осадок задержался на бумаге, а раствор профильтровался в окружающие осадок слои бумаги, образуя водянистую зону. Если последнюю смочить раствором бензидина, то появляется синее окрашивание: CrO_4^{--} -ион является сильным окислителем, а бензидин при окислении синее. (между тем осадок, взятый до нагревания, не окрашивает бензидина в синий цвет).

Можно открыть CrO_4^{--} -ион посредством раствора AgNO_3 . Для этого на осадок, помещенный на бумаге, помещают капельку насыщенного раствора NH_4NO_3 для того, чтобы избыток NaOH перевести в нейтральную соль:

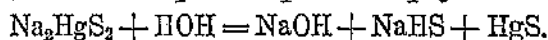


Избыток NaOH нужно устранить, так как он, действуя на AgNO_3 , выделяет бурую окись серебра. После смачивания осадка раствором NH_4NO_3 помещают в центр осадка каплю раствора AgNO_3 . Просачиваясь в окружающую осадок зону Ag -ион с CrO_4^{--} -ионом дает кирпично-красного цвета осадок.

с) При действии раствора Na_2S на раствор ртутной соли образуется черный осадок HgS , растворимый в избытке Na_2S с образованием сульфосоли:



Образующаяся сульфосоли 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. Эта весьма своеобразная реакция характерна только для Hg^{++} -иона. Если последнего мало, то кольцо появляется только при обработке парами уксусной кислоты. Впрочем, в последнем случае окрашивается в черный цвет все пятно.

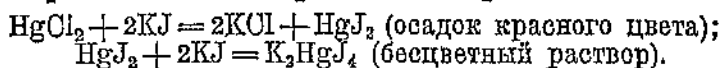
Черное кольцо появляется всегда, если берется раствор ртутной соли в отсутствие других катионов и если берется по возможности небольшой избыток Na_2S , так как большой избыток препятствует гидролизу сульфосоли и образованию черного кольца.

В присутствии других катионов описанная реакция удается сравнительно редко, и ее приходится видоизменять следующим образом: раствор

катионов второй группы нейтрализуют до появления муты раствором NaOH, прибавляют заведомый избыток Na_2S и нагревают. Затем фильтруют, прозрачный фильтрат помещают на фарфоровую пластину и обрабатывают избытком уксусной кислоты. Выделение темного осадка (HgS) укажет на присутствие Hg-иона.

Относительно сернистой ртути нужно заметить, что она принадлежит к числу самых нерастворимых соединений: концентрированные соляная или азотная кислоты ее не растворяют. Хорошо растворима в царской водке.

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



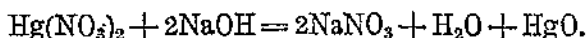
Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора KJ, а затем в центр пятна поставить, слегка прижимая, капилляр с раствором ртутной соли и несколько подождать, то образуется красное кольцо или пятно, исчезающее от действия аммиака, раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но устойчивое по отношению к раствору As_2O_3 в присутствии NaHCO_3 . Этой реакцией иногда можно пользоваться для открытия Hg-иона в присутствии других катионов.

е) При действии раствора K_2CrO_4 на раствор ртутной соли получается красноватый осадок, растворимый в уксусной кислоте (отличие от серебра).

ф) Сулема довольно легко улетучивается при прокаливании, другие соли — труднее. Прибавление насыщенного раствора NH_4Cl способствует летучести. Летучесть ртутных солей при прокаливании имеет большое значение, так как, будучи открыта, она может быть удалена прокаливанием, облегчая открытие других катионов.

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

h) Едкие щелочи осаждают желтую окись ртути.



1) 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 NH_4OH не выделяет осадка, так как в первую очередь при прибавлении NH_4OH образуется аммиачная соль, которая уже растворяет $\text{Hg}_2\text{O}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$.

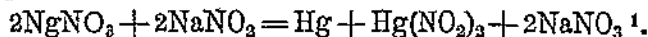
к) При действии аммиака на раствор закисной соли ртути выделяется белый осадок, HgNH_2NO_3 , вместе с металлической ртутью. Последняя — черного цвета и сообщает черный цвет всему осадку:



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: $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3 + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2 + \text{HgNH}_2\text{NO}_3$. Последняя реакция имеет важное значение, так как позволяет открывать Ag-ион в присутствии Hg-иона.

1) Следующая реакция дает возможность открывать ион закисной ртути в присутствии всех остальных катионов.

Реакция происходит по уравнению:



¹ Н. А. Тананасев и Т. И. Острожницкая. Укр. Хим. Ж. (1930) 67 стр.

Выделяющаяся при реакции ртуть черного или серого цвета дает возможность довольно чувствительно открывать Hg^{+} -ион. По моим исследованиям¹ не трудно открыть 0,001 мг в капле емкостью в 0,001 куб. см. Предельная чувствительность 0,0002 мг в капле 0,002 куб. см. В присутствии даже сильно окрашенных катионов можно еще открыть 0,001 мг в капле 0,001 куб. см. Открытию Hg^{+} -иона вышеописанной реакции не мешают не только элементы, входящие в обычную систематику, но также Ti , U , Rb , Cs , Tl , Au , Pd , Pt , Os и более редкие: In , Nd , Pg и пр. Открытие Hg^{+} -иона лучше всего производить таким образом. На бумагу помещают каплю насыщенного раствора $NaNO_2$; когда раствор впитается в бумагу, образуя влажное пятно, в центр последнего помещают капельку испытуемого раствора. Полезно сверху еще наложить каплю раствора $NaNO_2$. В зависимости от концентрации появляется или интенсивно окрашенное темное бурое пятно, или буреватое пятнышко.

Избыток азотной кислоты вредит; сильно кислые растворы, поэтому предварительно необходимо нейтрализовать едким натром (до мутн). Описанную реакцию дает не только растворимая соль — $HgNO_3$, но и уксуснокислая соль; даже Hg_2Cl_2 и Hg_2SO_4 при смачивании раствором нитрита (или при взбалтывании водой суспензии их с нитритом) выделяют темное бурый порошок. Но чувствительность открытия (на бумаге) Hg^{+} -иона в виде Hg_2Cl_2 или Hg_2SO_4 сильно понижается — до 0,01 мг в 0,01 куб. см раствора.

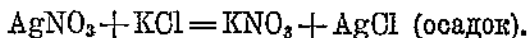
Для этого на влажное пятно, содержащее соляную или серную кислоту помещают, путем многократных прикосновений (т. е. путем последовательного наложения, см. стр. 15) 0,01 куб. см раствора $HgNO_3$, а затем на образовавшееся Hg_2Cl_2 или Hg_2SO_4 помещают каплю раствора нитрита. Но если на ряду с Hg_2Cl_2 одновременно образуется $AgCl$, а на ряду с Hg_2SO_4 одновременно образуется $PbSO_4$, то чувствительность открытия Hg^{+} -иона сводится почти к нулю. *Открывать Hg^{+} -ион в Hg_2Cl_2 в присутствии $AgCl$ или в Hg_2SO_4 в присутствии $PbSO_4$ не следует.*

m) R. Feigl и F. Neuberger² открывают ртуть, в пределах сероводородной группы, посредством дифенил-карбазида, рекомендованного R. Sazepeu-Neu-er-ом. На фильтровальную бумагу, пропитанную алкогольным раствором дифенил-карбазида, помещают каплю испытуемого на ртуть раствора. В присутствии ртути появляется фиолетовое пятно, которое от NH_3 делается темнее.

Препятствуют открытию ртути присутствие кадмия и большого количества меди.

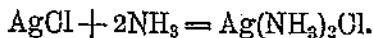
2. Ag

а) Если на часовом стекле к капле раствора $AgNO_3$ прибавить каплю раствора KCl или 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 -ион³ может дать при действии хлоридов белый осадок, но последний имеет кристаллический вид, при разбавлении водой и нагревании легко растворяется.

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



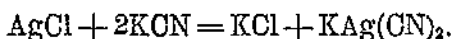
¹ Н. А. Тананаев. — Укр. Хим. Ж. (1930), 63 стр.

² Zeit. Analyt. Ch. 62 (1923), 370 — 371.

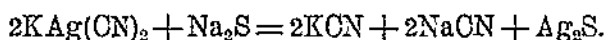
³ Закисная соль ртути также может дать при этих условиях осадок каломели, но, согласно упомянутому с самого же начала условию, в растворе только может быть окисная соль ртути.

Разницу в отношении хлористого свинца и хлористого серебра к аммиаку, т. е. растворимость AgCl и нерастворимость PbCl_2 в аммиаке капельный метод, вообще говоря, не использует.

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

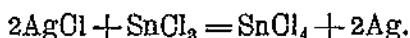


Комплексная цинкястая соль серебра не обладает большой прочностью; от действия Na_2S она разлагается с выделением Ag_2S :



Этим серебро отличается от никеля, кобальта и меди.

в) 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 AgNO_3 , затем образовавшееся влажное пятно обработать парами аммиака и каплей раствора SnCl_2 , то появляется черное пятно металлического серебра. В отсутствие ртути только серебро дает такую реакцию в аммиачном растворе. Поэтому, если присутствует 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 Hg -ион, Ag -ион раскисляется под действием Mn -, Co - и 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, например, AgCl , способны чернеть, т. е. восстанавливаться до металлического серебра при действии на них раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии NaOH (в присутствии NH_4OH получается худший эффект). Реакцию эту можно выполнить следующим образом.

На полоску бумаги помещают каплю соляной кислоты, затем каплю раствора AgNO_3 , а сверху помещают еще каплю соляной кислоты. Теперь при помощи капилляра малой емкости отмыывают водой избыток ее, помещают на AgCl каплю раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 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 получается кирпичного цвета осадок Ag_2CrO_4 :



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

Таким же свойством обладает PbCrO_4 , осадок желтого цвета. Очевидно, присутствующая в растворе в большом количестве соль свинца будет препятствовать открытию серебра.

Очень похожий на Ag_2CrO_4 по окраске осадок дает с хроматами медная соль. Но CuCrO_4 очень легко растворима в уксусной кислоте. Так же растворимы в последней хроматы всех остальных элементов второй группы.

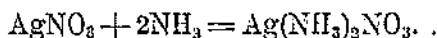
Поэтому, открытие в виде Ag_2CrO_4 может помешать только PbCrO_4 , также нерастворимый в уксусной кислоте. Однако, принимая во внимание, что Ag -ион дает при действии избытка аммиака растворимый комплексный ион, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, а соли свинца дают нерастворимый в воде и аммиаке осадок, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, способ определения серебра можно наметить следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю 10%-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, при чем 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, красноватый 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 .

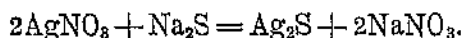
Если же, на ряду с черной окраской, появляется кирпичного цвета кольцо, то это будет свидетельствовать о том, что Ag -ион находится в избытке по сравнению с Mn -ионом.

г) 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 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ разрушается сернистым натрием с образованием Ag_2S .

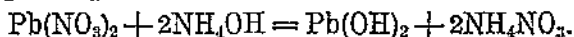
h) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора AgNO_3 , а затем каплю раствора KBiI_4 , то появляется черное пятно.

В первую очередь образуется AgI желтого цвета, а оно уже дает соединение с BiI_3 черного цвета.

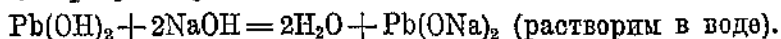
i) Соединения серебра окрашивают бензидин в синий цвет, особенно в присутствии аммиака. Эти свойства серебряных солей нужно иметь в виду при открытии Mn - и Cu -ионов посредством бензидина.

3. Pb

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



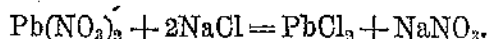
Едкие щелочи дают такой же осадок, но последний растворим в избытке осадителя, образуя плумбат.



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

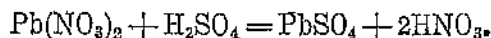


в) Соляная кислота и ее соли вызывают образование осадка PbCl_2 , если раствор свинцовой соли не слишком разбавлен:



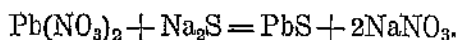
Осадок весьма чувствительно растворим в холодной воде, значительно лучше в горячей, из которой он при охлаждении раствора выделяется в виде кристаллов. Поэтому, образование от действия HCl белого осадка растворимого при разбавлении водой и легком нагревании, служит указанием на присутствие в растворе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

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



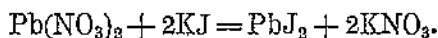
Соляная и азотная кислоты значительно увеличивают растворимость PbSO_4 , особенно при нагревании. Поэтому для открытия Pb -иона в виде PbSO_4 необходимо удаление из раствора избытка названных кислот (выпариванием). Кроме того, PbSO_4 довольно хорошо растворим в виннокислом аммонии (в присутствии избытка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

е) 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 .

ж) Иодистый калий дает с солями свинца осадок PbJ_2 желтого цвета:



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

Интересно, что при действии Pb -иона на смесь растворов KJ и SnCl_2 получается нерастворимое в воде соединение оранжевого, почти красного цвета, состоящее из PbJ_2 и SnJ_2 ¹.

Нужно иметь в виду, что смесь крепких растворов KJ и SnCl_2 , после перемешивания, образует белые шелковистые кристаллы (KSnJ_3), которые при смачивании водой делаются оранжевыми, вследствие образования

¹ Соединение это может быть получено следующим образом: к концентрированному раствору хлористого олова, полученного растворением одного грамма олова в концентрированной соляной кислоте при кипячении, прибавляется насыщенный раствор 8 г KJ . При помешивании получается белая шелковистая масса. Теперь прибавляют насыщенный раствор 3,3 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Сначала на поверхности появляются белесовато-оранжевые рыхлые кристаллы SnJ_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. Tapaheff und W. Tapaheff: Ueber die Verbindung von PbJ_2 mit SnJ_2 , [Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 341]. Теперь переносят на воронку с ситчатым дном, хорошо отсасывают и сушат при 80—90°.

При сушении порошок на поверхности окисляется, принимая белесоватый блеск. Высушенный и истертый в тонкий порошок комплекс имеет яркий красновато-оранжевый цвет. Исследование комплекса, полученного при вышеописанных условиях, привело к формуле: Pb_2SnJ_6 . — Mosnier [Ann. Chim. phys. (7), 12 (1897), 374] получил комплексную соль состава: $\text{SnJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Но полученный им комплекс как по виду (в форме иголок, разлагаемых водой), так и по составу совершенно не похож на полученный мной.

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 этой целью к упомянутым выше шелковистым кристаллам прибавляется несколько капель крепкого раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (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) подного 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 ведет 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 образом¹.

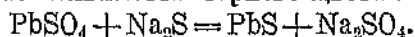
На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю серной кислоты и ждут, пока она впитается в бумагу. В центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю раствора, содержащего Pb -ион, а сверху опять несколько раз смачивают серной кислотой, а затем при помощи капилляра малой емкости (или кончика промывалки) отмывают водой излишек H_2SO_4 . В центре влажного пятна, особенно при рассматривании в проходящем свете, заметно белое пятнышко PbSO_4 . Если на него поместить каплю реактива, то появляется красновато-оранжевое пятно.

Полегно смешать каплю раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с каплей раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и проделать вышеописанный способ открытия Pb -иона. При этом обнаружится, что вместо яркого красновато-оранжевого пятна получается красновато-бурое². 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 KBiJ_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, следовательно, задержаться в центре вместе с PbSO_4 . Между тем при действии реактива, содержащего в избытке KJ , на ряду с красновато-бурым соединением PbJ_2 с BiJ_3 образуется соединение AgJ с BiJ_3 темнокоричневого цвета.

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



Эту реакцию можно применить для открытия Pb -иона в присутствии

¹ См. „Bleischweis nach dem Tüpfelverfahren“ von N. A. Tananaeff. Zeit. anorg. Ch. 167 (1927), 81.

² 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 PbJ_2 с BiJ_3 . При действии раствора KJ это соединение (в первую очередь на поверхности пятна) растворяется, а при смачивании водой отмывается в сторону, обнажая под собой свинцовый комплекс оранжевого цвета.

В отсутствие Pb -иона Bi -ион никогда не задерживается в центре. Следовательно, в отсутствие Pb -иона центральная часть пятна всегда будет не окрашенной.

всех катионов второй группы; но в присутствии большого количества серебра этот способ не дает надежных результатов, так как Ag_2SO_4 также дает черного цвета пятно, содержащее Ag_2S .

й) Хромовокислый калий дает желтый осадок 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. Neuber¹ открывают свинец, в пределах сероводородной группы, осредством бензидина, который G. Denigès рекомендовал для открытия PbO_2 .

Фильтровальная бумага смачивается аммиачным раствором 3%-й H_2O_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, при чем последний синееет.

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

4. Bi

а) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора висмутовой соли, а затем каплю раствора KJ, то появляется черное, по цвету похожее на под, пятно (BiI_3), которое от избытка KJ превращается в пятно оранжевого или желтого цвета, вследствие образования двойной соли (KBiI_4). Если теперь в середину пятна прибавить каплю SnCl_2 , то пятно растворится, и на периферии появится кольцо вишнево-красного цвета. Смоченное анилином кольцо окрашивается еще интенсивнее в вишнево-красный цвет².

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 делается при следующем способе ее выполнения. На дно фарфоровой чашки 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 SnCl_2 и несколько капель раствора KCNS. Раствор делается несколько бледнее. Разбавляют большим количеством воды (например, 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 под-иона ионами двухвалентной 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 чувстви-

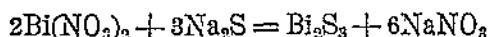
¹ Loco citato 371 — 372 стр.

² Наилучший порядок нанесения растворов на бумагу будет такой: SnCl_2 , соль висмута, KJ и анилин.

тельна. Для того, чтобы образующийся при этом желтый осадок PbJ_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.

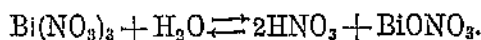
б) Хромовокислый калий дает желтого цвета осадок, растворимый в уксусной кислоте, но нерастворимый в аммиаке.

в) При действии сернистого натрия на соли висмута выпадает черный осадок Bi_2S_3 , нерастворимый в избытке реактива:



В пятнадцатипроцентной соляной кислоте при кипячении Bi_2S_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.

г) При разбавлении водой 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 HCl или какой-нибудь хлористой соли.

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

Припомним, что так же ведут себя соединения сурьмы.

е) При описании реакций на свинец было сказано, что PbJ_2 с BiJ_3 дает буро-коричневое соединение, которое было использовано для открытия Pb-иона. Но ту же реакцию можно применить и для открытия Bi-иона, если поступать следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора $Pb(NO_3)_2$, затем каплю испытуемого раствора и опять маленькую каплю раствора $Pb(NO_3)_2$. В центр пятна помещают каплю раствора KJ , при чем образуется буро-коричневое пятно.

В присутствии Fe^{++} и Cu^{++} -иона выделяется много иода, который своей окраской препятствует открытию Bi-иона. Но если пятно смочить раствором As_2O_3 , то окраска иода быстро исчезает; буро-коричневое соединение BiJ_3 и PbJ_2 обесцвечивается очень медленно, но снова оживает при смачивании уксусной кислотой.

Описанная реакция пригодна для открытия 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 под обесцвечить 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 пода остается пятно, окрашенное в буро-красный цвет. В этом случае одновременно открываются Pb- и Bi-ионы.

ф) Подкисленный 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,

испытываемый 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.

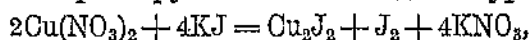
г) F. Feigl и F. Neuber¹ открывают висмут в пределах сероводородной группы, посредством реактива, описанного E. Lege² ом, а именно: реактива, получаемого растворением 1 г цинхонина в 100 куб. см воды и небольшим количестве HNO₃ при нагревании. После охлаждения прибавляют 2 г KJ.

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

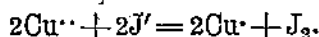
Присутствие Cu-, Pb- и Hg--ионов вредит реакции.

5. Cu

а) Иодистый калий реагирует с солями меди по уравнению:

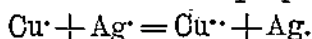


или



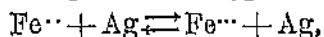
Если выделившийся иод обесцветить раствором As₂O₃, то останется CuJ, белого цвета осадок, практически нерастворимый в воде.

Подистая 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 Fe--ион, который при действии подида восстанавливается в Fe+-ион. Последний же реагирует с Ag-ионом по уравнению:



выделяя металлическое серебро².

Но Fe--ион легко элиминируется посредством нижеописанной манипуляции, а потому можно открыть Cu--ион в присутствии всех остальных катионов второй группы, для чего поступают следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора AgJ в KJ и ожидают, когда он впитается в бумагу. В центр влажного пятна помещают испытываемый раствор и ожидают, пока темное бурое от выделившегося иода пятно не разорвется и не появится в центре не прореагировавший или не вполне прореагировавший испытываемый раствор. Сверху прикасаются капилляром с раствором реактива для полноты реакции. Теперь в центр пятна помещают капилляр с водой. Последняя, медленно вытекая, вымывает из центра растворимые соли, следовательно и Fe--ион, по направлению к периферии.

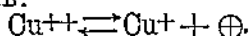
Теперь к центру пятна прикасаются каплей раствора As₂O₃, а затем помещают в центр пятна капилляр с насыщенным раствором AgNO₃. В случае присутствия Cu--иона, появляется черное пятно; при отсутствии

¹ L. с. 372—375 стр.

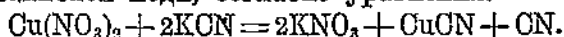
² См. N. A. Tananaeff: „Über die Gleichgewichtsreaktion $\text{Fe}^{++} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + \text{Ag}$.“—Zeit. f. phys. Ch. 114 (1924), 49.

же его получается светложелтая окраска AgJ , так как окраска других подидов (в частности, краснобурого соединения PbJ_2 , BiJ_2) исчезает вследствие образования менее растворимого подидного 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: 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 изменялось бы в цвете, то этим самым мы нашли бы средство для открытия меди. Давно известно¹, что бесцветный бензидин² под влиянием окислителей окрашивается в интенсивно синий цвет³.

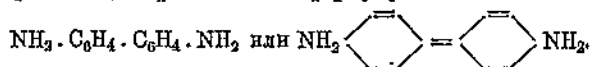
Вышесказанные соображения дают возможность следующим образом открыть медь: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора медной соли, затем каплю раствора бензидина и каплю раствора KCN. Быстро появляется интенсивное синее окрашивание. Реакция необычайно чувствительна. Интересно отметить, 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 удастся только при указанной последовательности: испытуемый раствор, бензидин, цианистый калий. При другой последовательности результаты получаются хуже или реакция совсем не удается.

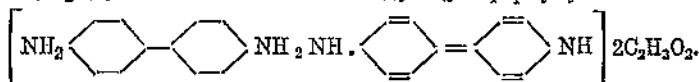
Принимая во внимание, что соли окисного железа дают с KCN красную соль, которая также окисляет бензидин, окрашивая его в синий цвет, нужно заботиться о том, чтобы раствор бензидина содержал уксусную

¹ Еще в 1885 г. (Ж. Р. Ф. Х. О. 17, 366) Я. Н. Барвиловский 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 PbO_2 (Ch. Lauth, C. R. 111, 975; Zeit. anal. Ch. XXX (1891), 489). В 1913 г. (Chem. Zeit. 609 стр.) Л. Пертузи и Е. Гастальди показали, что при действии соли меди на бромистую, роданистую и цианистую соли в присутствии бензидина последний синее, что они объясняют происходящим при этом окислительным процессом вследствие отщепления брома, родана или циана. В 1923 г. (Zeit. anal. Ch. LXII, 376) F. Feigl и F. Nöbauer 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. Тананаев опубликовал капельный способ открытия меди (в пределах групп сернистого аммония и сероводорода) посредством бензидина в присутствии KCN, отметив преимущество последнего перед KBr и KONS.

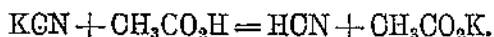
² Бензидин, иначе ди-р-диамидолифенил, имеет формулу:



³ По Фейглу, продукт окисления имеет следующую формулу:



кислоту в количестве, вполне достаточном, чтобы полностью нейтрализовать KCN:



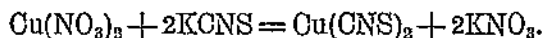
Соли окиси железа с KCN в кислом растворе не дают красной соли. Для большей уверенности лучше всего приготовить раствор KCN, обработавши его соляной кислотой до кислой реакции. Такой раствор безошибочно открывает медь даже в присутствии очень большого количества Fe^{+++} -иона. В противном случае, т.-е. 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 привести 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 KJ и раствора AgNO_3 , особенно, когда в растворе присутствуют Fe^{+++} -и Ag-ионы.

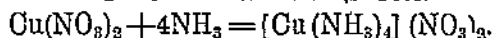
с) Роданистый калий дает с окисными солями меди черный осадок родановой меди:



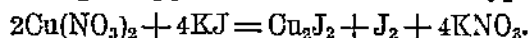
Постепенно, соприкасаясь с водой (быстро—в присутствии SO_2), родановая медь переходит в роданистую (белого цвета). При таком превращении происходит потеря положительного заряда. Очевидно, в присутствии родан-иона медь также может быть открыта окислением бензидина—с получением синей окраски. Наличие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

Кроме того, Mn-ион после обработки парами аммиака также способен окрашивать бензидин в синий цвет.

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



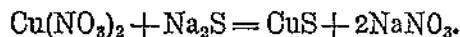
е) Иодистый калий реагирует с солями меди по уравнению:



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

ж) Хромовокислый калий дает с солями меди краснобурый осадок, весьма напоминающий по цвету осадок Ag_2CrO_4 . В отличие от последнего CuCrO_4 легко растворяется в уксусной кислоте.

з) Сернистый натрий дает черного цвета осадок CuS :



Осадок не растворим даже при кипячении в крепкой соляной кислоте. По нерастворимости в соляной кислоте сернистая медь подобна Ag_2S и Hg_2S .

h) С раствором диметил-глиоксима окисная соль меди дает коричневато-розовое пятно. Закисная соль меди не дает окрашенного соединения с диметил-глиоксимом. Когда не желают, чтобы Cu^{++} -ион давал окраску с диметил-глиоксимом, его восстанавливают в Cu^{+} -ион, например, действием роданистого калия. В присутствии фосфорнокислых солей Cu^{+} -ион,

если он находится не в слишком большом количестве, также не реагирует с диметил-глиоксимом. Но если концентрация Cu^{++} -иона очень велика, вышеупомянутые средства недостаточны для того, чтобы парализовать действие Cu^{++} -иона на диметил-глиоксим. В последнем случае лучше всего перевести Cu^{++} -ион в CuS действием Na_2S .

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

1) 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 Cu^{++} -иона нужно иметь в виду при открытии алюминия.

6. Al

а) Многие элементы способны соединяться с ализарином, давая окрашенные соединения, которые называются лаками¹. Алюминиевый лак окрашен в красный цвет, чем можно воспользоваться для его открытия². 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 водяннистое пятно спиртовым раствором ализарина и еще раз обрабатывают парами аммиака: на фиолетовом фоне появляется красно-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 второй обработке пятна ализарином и аммиачными парами и дальнейшем нагревании интенсивность окраски пятна увеличивается. При следах алюминия нужно два раза 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 других элементов, если реакцию выполнять в присутствии желтой соли. Дело в том, что железисто-синеродистый алюминий растворим, тогда как 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 водяннистая зона, куда перемещается ион алюминия (правильнее — значительная часть его; часть остается в центральном пятне). Чем шире зона, тем отчетливее обнаруживается 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.

¹ В. Г. Панашиков. — Общая технология волокнистых и красящих веществ. Киев, 1912, 354.

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

В 1921 г. F. Feigl и R. Stern 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. Танаваев 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. 140 (1924) 324.

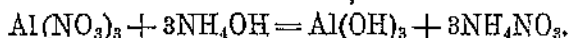
После обработки парами аммиака водянистое кольцо смачивают раствором ализарина и еще раз повторяют обработку парами аммиака. На фиолетовом фоне вокруг центрального пятна появляется окрашенная в розовый цвет зона, указывающая на присутствие алюминия. Прежде чем заключать об отсутствии алюминия, необходимо 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 алюминиевой 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 и 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 большей концентрации Cu^{++} -иона, так как в этом случае также может получиться розовое кольцо. Желтая соль, находящаяся в фильтровальной бумаге, не способна удерживать все количество находящихся в капле раствора Cu^{++} -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 Na_2S . В центр образовавшегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты. Сернистая медь нерастворима в соляной кислоте, а раствор хлористого алюминия переместится к периферии, где алюминий и открывается ализарином.

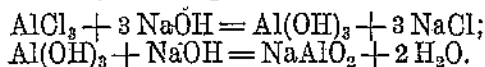
Можно на часовом стекле испытуемый раствор обработать раствором Na_2S , а затем соляной кислотой. В капле фильтрата уже открывают алюминий.

б) При действии NH_4OH на соли алюминия выпадает гидроксид алюминия:

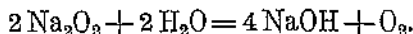


Выделение осадка особенно хорошо происходит в присутствии аммиачных солей и при нагревании. Этой реакцией пользуются для отделения алюминия от катионов, не осаждающихся от действия NH_4OH .

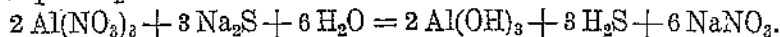
в) Едкие щелочи дают осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке щелочи с образованием алюмината, $NaAlO_2$:



Так же, как $NaOH$, действует Na_2O_2 , так как она легко, особенно при нагревании в водном растворе, разлагается с образованием щелочи;



д) Сернистый натрий дает $Al(OH)_3$, нерастворимый в не слишком крепком растворе Na_2S :

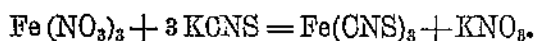


Но в концентрированном растворе Na_2S гидроксид алюминия растворим; растворима также в уксусной кислоте.

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.

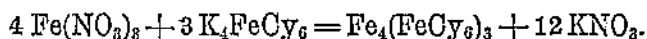
а) Весьма чувствительную реакцию на ион трехвалентного железа представляет получение роданового железа по уравнению:



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

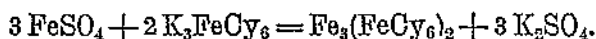
Но этой прекрасной реакцией нельзя воспользоваться в присутствии большого количества иона окисной меди, дающего с родан-ионом черное окрашивание. Присутствие большого количества иона висмута также затупевывает реакцию на железо вследствие образования $\text{Bi}(\text{CNS})_3$, окрашенного в желтый цвет.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

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



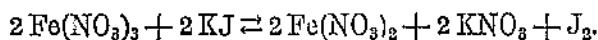
Но Cu -ион также дает соединение, Cu_2FeCy_6 , которое окрашено в красновато-бурый цвет. Поэтому в присутствии Cu -иона открыть Fe^{+++} -ион в виде берлинской лазури не удастся.

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



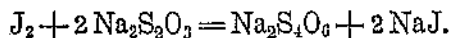
Этой весьма чувствительной реакцией пользуются в том случае, когда хотят открыть в растворе Fe^{++} -ион.

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

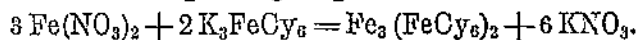


Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора окисной соли железа, а затем каплю раствора KJ , то выделяется иод в виде черного пятна, которое может препятствовать производству других реакций. Однако иод легко можно обесцветить действием гипосульфита или раствора As_2O_3 в присутствии NaHCO_3 .

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



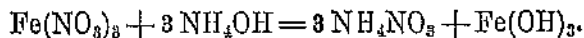
Получившееся бесцветное пятно содержит, между прочим, ион двухвалентного железа, который можно открыть в виде турбуллевой сини, действуя на пятно каплей раствора красной соли:



Лучше всего описанная реакция выполняется следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора K_3FeCy_6 , каплю раствора окисной соли железа, затем каплю раствора KJ и каплю раствора гипосульфита. Появляется синяя окраска от турбуллевой сини.

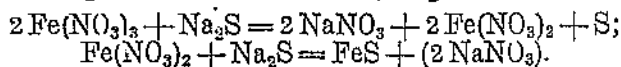
Описанная реакция важна в том отношении, что дает возможность открыть железо в присутствии больших количеств ионов меди и висмута, не дающих при описанных условиях цветных реакций с красной солью.

е) Гидроксид аммония дает с солями железа осадок красно-бурого цвета:



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

f) 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.

g) Ион закисного железа дает с диметил-глиноксимом кроваво-красное окрашивание. Диметил-глиноксим служит прекрасным реактивом на ион никеля, 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^{++} -иона в Fe^{+++} -ион. Под влиянием паров брома окисление происходит весьма скоро.

h) F. Feigl и R. Stern¹ открывают железо, в пределах группы сернистого аммония, посредством желтой соли в виде берлинской лазури.

Подробностей относительно выполнения этой реакции авторы не сообщают.

8. Ni

a) Реакция с диметил-глиноксимом является самой чувствительной и необычайно четкой для открытия никеля. Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора никелевой соли, а затем каплю раствора диметил-глиноксима, то появляется красное или розовое пятно, окраска которого значительно увеличивается при обработке парами аммиака.

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

Fe^{+++} -ион при обработке аммиаком дает $\text{Fe}(\text{OH})_3$, пятно красноватого цвета; Cu^{++} -ион дает с диметил-глиноксимом розовато-бурю окраску; кроме того, с аммиаком дает комплексный катион, окрашенный в интенсивно синий цвет. Но если реакцию выполнить на бумажке, пропитанной Na_2HPO_4 , то образуются фосфорнокислые соли железа и меди, которые почти не изменяются от действия аммиака и диметил-глиноксима, а потому розовое пятно, хотя бы и слабое, указывающее на присутствие никеля, будет отчетливо заметно.

В некоторых частных случаях содержание железа² или меди³ по сравнению с содержанием никеля является подавляющим, и открытие никеля требует специального подхода.

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

¹ Zeit. analyt. Ch. LX (1921) 42.

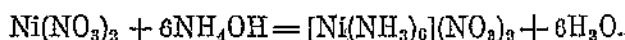
² Например, в некоторых сталях Fe более 96%, а никеля — около 3%.

³ В мanganце — Cu около 84%; Ni — 4%; Mn — 12%.

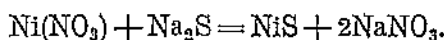
Результат получается лучший, если на часовом стекле раствор обработать большим избытком NH_4OH . Железо останется в осадке в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а никель перейдет в раствор. Фильтруют; фильтрат выпаривают до малого объема и испытывают на присутствие Ni -иона.

Во втором случае каплю испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывают каплей раствора Na_2S . В центр образовавшегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты. Сернистая медь совершенно нерастворима в HCl ; NiS , как будет сказано ниже, при данных условиях, растворится в достаточном количестве и передвинется к периферии. Теперь осторожно нагревают над пламенем для удаления H_2S , в центр пятна помещают диметил-глиоксим, и обрабатывают все пятно парами аммиака. В случае присутствия никеля вокруг черного диска вспыхивает розовый или красный ореол.

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



в) Сернистый натрий дает черного цвета осадок:



Сернистый никель — своеобразный осадок: он растворим не только в соляной кислоте различных концентраций, начиная с самых слабых (например, 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 никеля — его легкая окисляемость. Если черный осадок NiS в течение нескольких часов находится на часовом стекле, он постепенно начинает зеленеть, превращаясь в NiSO_4 . 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 свежесозданный.

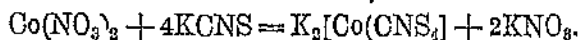
д) Если к капле раствора никелевой соли на фильтровальной бумаге или, лучше, на фарфоровой пластинке прибавить по капле растворов KCNS и SnCl_2 , а затем прибавить каплю анилина, то появляется зеленая или голубая окраска, обусловленная образованием комплекса. Реакция далеко не чувствительна, чтобы ею можно было пользоваться для открытия никеля, но появление ее нужно иметь в виду при пользовании выше-названными реактивами, особенно при открытии кобальта.

е) F. Feigl и R. Stern¹ открывают никель, в пределах группы сернистого аммония, посредством спиртового раствора диметил-глиоксима.

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:



¹ L. c., 42 стр.

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

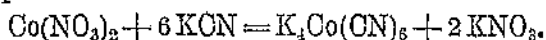
Реакция удаётся как в кислой, так и в аммиачной среде, например, после обработки парами аммиака.

б) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю раствора кобальтовой соли, затем по капле растворов KCN и $SnCl_2$ 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 соли¹.

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

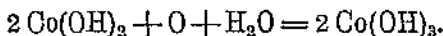
Ион никеля дает такую же реакцию, но получаемая при этом окраска выражена значительно слабее. Тем не менее, открытие кобальта в присутствии никеля ненадежно.

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



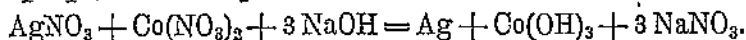
Образовавшийся комплекс не разрушается сернистым натрием, следовательно, осадка CoS не образуется. Это дает возможность в присутствии кобальта (равно никеля и меди) открывать элементы, комплексные цианистые соединения которых непрочны и разрушаются с образованием сернистых соединений, каковы, например,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

г) 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 гидроксид:



Образовавшаяся гидроксид кобальта способна окислять, а потому капля бензидина, помещенная на обработанное аммиаком пятно, слабо окрасится в синий цвет. Но если перед прибавлением бензидина пятно смочить каплей раствора хлористого аммония, то прибавленный затем бензидин уже не окрашивается. Это объясняется тем, что NH_4Cl 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 $AgNO_3$ и смочить каждую из них одинаковым количеством раствора $NaOH$, то появляются два темнобурых пятна. Если на одно из них поместить каплю раствора $Co(NO_3)_2$, то появляется более черная окраска, чем имеет другое пятно, служащее для сравнения. При обработке обоих пятен насыщенным раствором NH_4NO_3 пятно, не содержащее Co -иона, почти все исчезает за исключением периферии, пятно же, содержащее Co -ион, остается черным. Это происходит потому, что Co -ион окисляется Ag -ионом до $Co(OH)_3$, черного цвета, при чем выделяется металлическое серебро, также черного цвета.



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

¹ Полученный мною кобальтовый комплекс еще мною не изучен, а в литературе я не нашел указаний на существование и, следовательно, состав его.

Такую же реакцию дает и Mn-ион, а потому применять ее для открытия Co-иона 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 осадок¹.

г) Сернистый натрий дает черного цвета осадок сернистого кобальта:



Отношение CoS к кислотам такое же, с каким мы познакомились при изучении свойств NiS. Только большая 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.

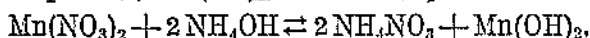
г) Нитрозо-β-нафтол дает с солями кобальта интенсивное темно-красное окрашивание. Реакция весьма чувствительная и открывает следы кобальта. Но в присутствии железа и меди описанная реакция неприменима, так как и Fe⁺⁺⁺, и Cu⁺⁺-ион с нитрозо-β-нафтолом дают окрашенные соединения, затемняющую окраску, даваемую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

h) F. Feigl и R. Stern² открывают кобальт в пределах группы сернистого аммония, по Pilsbry, посредством раствора нитрозо-β-нафтола.

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

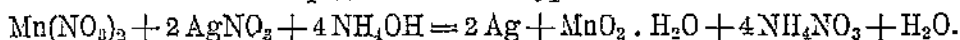
10. Mn

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, при чем появляется буроватое пятно. Чем больше поверхность соприкосновения с воздухом, например, на фильтровальной бумаге, тем быстрее окисление. Вот почему, хотя от NH₄OH 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 уравнению³:



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

¹ H. Rose. Pogg. Ann. 101. (1857), 497; Vortmann-Ber. 24, 2744.

² L. c., 35—36 стр.

³ Wöhler:—Pogg. Ann. 41 (1837), 344; H. Rose: ebend. 101 (1857), 229.

Для выполнения этой реакции поступают следующим образом. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора, содержащего Мп-ион, затем каплю аммиачного раствора AgNO_3 ¹. Вследствие выделения металлического серебра появляется интенсивно-черное пятно.

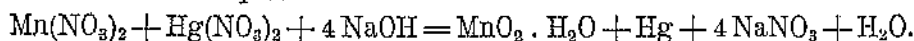
Реакция весьма чувствительная, так как позволяет открывать 0,0007 мг Мп в капле раствора, емкостью 0,025 куб. см. Нагревание увеличивает чувствительность реакции. При этом нужно иметь в виду, что AgNO_3 при нагревании может восстанавливаться бумагой, выделяя металлическое серебро в виде черного пятна. Поэтому, реакцию при нагревании нужно вести в присутствии параллельного опыта, т. е. помещая на бумагу, рядом с исследуемым пятном, каплю аммиачного раствора AgNO_3 (без исследуемого раствора). Нагревание должно быть настолько осторожным, чтобы почернения в параллельном опыте не происходило.

Присутствие большого количества аммиачных солей препятствует открытию Мп-иона.

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

Особенно она применима при открытии Мп-иона в стали.

с) Описание Мп-иона происходит также под влиянием Hg^{++} -иона, но только в щелочной среде²:



В присутствии NH_4OH эта реакция не идет.

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

д) Отношение Мп-иона к Na_2O_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 Na_2O_2 . После перемешивания возьмем капилляром раствор вместе с осадком и поместим на фильтровальную бумагу. Осадок задержится в центре, вокруг него расплывется прозрачная водянистая зона. Если смочить ее снаружи и вокруг раствором бензидина, то при опрыскивании последнего с наружной окружностью зоны никакого цветного эффекта не получится. Теперь видоизменим постановку опыта. Растворим в воде, на часовом стекле, несколько Na_2O_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 Na_2O_2 . Тотчас же в центре появится темно-бурый 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 пластинке растворимая модификация успевает коагулироваться, выпадает в виде осадка, который уже не способен проникать в бесцветную зону.

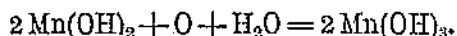
Окисление Мп-иона посредством Na_2O_2 на фильтровальной бумаге представляет важную реакцию, так как дает возможность в отсутствии хрома, производящего такой же эффект, открывать Мп-ион в присутствии остальных элементов второй группы. Реакция весьма чувствительна.

¹ Аммиачный раствор AgNO_3 для данного случая готовится следующим образом. К aliquотному объему насыщенного раствора 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.

² De-Koninek. — Lehrbuch d. qual. und quant. Analyse. I (1904) 481.

е) Гидроксид марганца, $Mn(OH)_2$ способна окислять, восстанавливаясь, в кислой среде, до двухвалентного марганца.

Так как бензидин при окислении весьма чувствительно окрашивается в синий цвет, то окисление бензидина и может служить реакцией для открытия Mn^{++} -иона, после предварительного перевода его в $Mn(OH)_2$. * Последнее легче всего сделать следующим образом. На фильтровальную 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 $Mn(OH)_3$, интенсивно синее.

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.

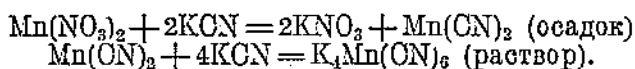
Но выше было сказано, что в присутствии NH_4Cl , вследствие образования комплексной соли, кобальт не дает реакции с бензидином. Между тем $Mn(OH)_2$ таким свойством не обладает и окрашивает бензидин также и в присутствии NH_4Cl .

Правда, чувствительность реакции на Mn -ион в присутствии NH_4Cl несколько понижается. Но, ввиду 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 NH_4Cl 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 NH_4Cl не поможет, а большое количество последнего препятствует открытию Mn -иона.

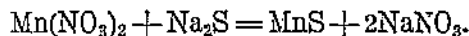
г) Как сказано выше, Na_2O_2 дает осадок MnO_2 , нерастворимый в уксусной и разбавленной серной кислотах¹. Эта реакция дает возможность отделять Mn -ион от катионов, которые от действия Na_2O_2 дают окиси, растворимые в уксусной кислоте.

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



Образующийся комплекс непрочен и при действии Na_2S разлагается с выделением осадка MnS : $K_4Mn(ON)_6 + Na_2S = 4KCN + 2NaCN + MnS$ (отличие от Co , Ni , Cu).

h) Сернистый натрий дает розоватого цвета осадок MnS .



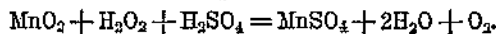
Сернистый марганец принадлежит к числу наиболее растворимых сер-

* Об отношении бензидина к окислителям см. сноску на стр. 67.

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. Таланов опубликовал капельный метод открытия марганца посредством бензидина в пределах группы сернистого аммония и сероводорода (без As , Sb и Sn).

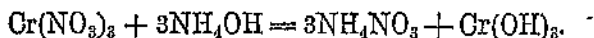
¹ Осадок MnO_2 только в том случае нерастворим в серной или уксусной кислотах, если хорошо отмыть от Na_2O_2 . В противном же случае, образующаяся при подкислении перекись водорода будет способствовать растворению осадка по уравнению:



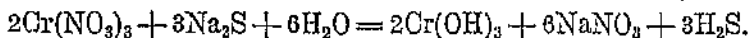
нистых соединений второй группы: уже уксусная кислота легко и нацело растворяет его.

11. Cr .

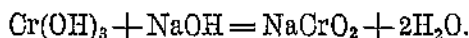
а) Гидроокись аммония выделяет из солей трехвалентного хрома зеленоватый осадок, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, который несколько растворим в избытке осадителя:



б) Сернистый натрий, как и NH_4OH , дает осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



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

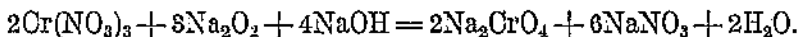


Насыщенный раствор Na_2S растворяет $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Только два элемента дают гидроокиси при действии Na_2S на раствор катионов второй группы; все же остальные элементы второй группы дают сернистые соединения.

в) 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 Ag_2CrO_4 , красноватого цвета, нерастворимого в уксусной кислоте. В щелочной среде нельзя открывать хромат-ион действием AgNO_3 , так как едкая щелочь реагирует с AgNO_3 с выделением Ag_2O черного цвета;



После же предварительного подкисления уксусной кислотой получается красноватая окраска Ag_2CrO_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 Ag_2CrO_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, следовательно, 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 Na_2O_2 и раствора бензидина, то сильно и быстро окрашиваются пятна, содержащие Cr^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Pb^{++} и Ag^+ -ионы, слабо и не быстро окрашиваются пятна, содержащие Fe^{+++} *, Ni^{++} , Bi^{+++} -ионы; пятна, содержащие Hg^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} и Cd^{++} -ионы, совсем не окрашиваются. Как видно, многие катионы второй группы окрашивают после обработки их перекисью натрия бензидин в синий цвет. Однако нужно иметь в виду, что только один продукт окисления, CrO_4^{--} -ион, хорошо растворим в воде; продукты окисления других катионов представляют нерастворимые осадки. Этой особенностью шестивалентного хрома и можно воспользоваться для открытия Cr^{+++} -иона в присутствии других элементов.

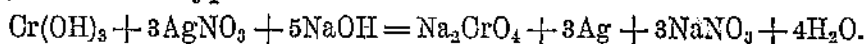
* Вот почему бумага, содержащая железо, окрашивается в синий цвет после обработки перекисью натрия и бензидином.

Для этой цели каплю раствора, содержащего катионы второй группы на фарфоровой пластинке обрабатывают избытком Na_2O_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 собой фильтрат, в котором могут находиться только растворимые соли, каковой может быть, как выше было показано, только Na_2CrO_4 . Следовательно, синяя окраска может быть вызвана только шестивалентным хромом.

Если раствор бензидина поместить на осадок, то также появится синее окрашивание, распространяющееся от центра к периферии, так как в осадке находятся вещества, также окисляющие бензидин (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, выжидать, 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.

е) Если на часовое стекло поместить каплю раствора Cr -иона и раствор NaOH до растворения появляющегося вначале осадка, а затем каплю крепкого раствора AgNO_3 , то после энергичного помешивания происходит реакция согласно уравнения:



Особенно легко протекает эта реакция при нагревании.

О появлении в растворе CrO_4 -иона можно судить уже по желтому цвету раствора; продукт раскисления 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.

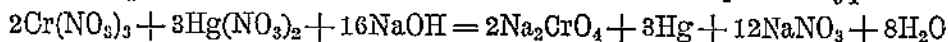
Можно открыть CrO_3 -ион иначе. Осадок смачивают раствором NH_4NO_3 , который нейтрализует NaOH :



Если теперь пятно смочить раствором AgNO_3 , то вокруг осадка появляется кирпично-красного цвета кольцо вследствие образования Ag_2CrO_4 .

г) Если к капле раствора Cr -иона, обработанной на часовом стекле избытком 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 CrO_4 -ион.

Таким образом, Hg^{++} -ион может окислять Cr -ион в CrO_4 -ион по уравнению:



только при кипячении (отличие от Ag -иона).

Из изучения последних двух реакций можно сделать следующий вывод.

Если к раствору катионов второй группы прибавим на часовом стекле раствор NaOH в избытке, хорошо перемешаем (на холоду) и после этого откроем CrO_4 -ион, то мы можем сделать заключение о присутствии в растворе двух катионов: Cr- и Ag-иона.

Если к раствору катионов второй группы, не содержащему Ag-иона, прибавим избыток NaOH и только после кипячения обнаружим CrO_4 -ион, то мы можем сделать заключение о присутствии двух катионов — Cr- и Hg-иона.

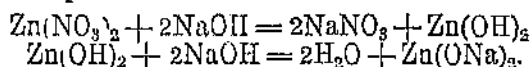
г) F. Feigl и R. Stern¹ открывают хром, в пределах группы сернистого аммония, 1) в виде PbCrO_4 или Ag_2CrO_4 . Капля испытуемого раствора обрабатывается сначала KOH, а затем парами брома. Образовавшийся K_2CrO_4 открывается посредством уксуснокислого свинца. Или окисление в хромат-ионы производится посредством раствора хамелеона, и отжигание CrO_4 -иона производится посредством Ag-иона; 2) в виде хромового лака:

а) действием ализаринового желтого KO.

б) действием ализаринового красного G.

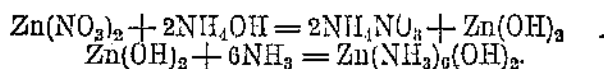
12. Zn

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.

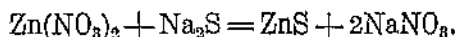
б) Гидроксид аммония, при осторожном прибавлении, выделяет белый осадок гидрата окиси цинка, растворимый в избытке осадителя с образованием комплексного катиона:



При быстром прибавлении гидроксид 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:



в) Сернистый натрий дает белого цвета осадок, нерастворимый в избытке осадителя:



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

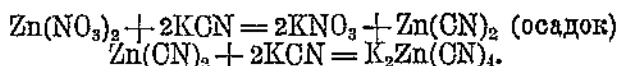
Сернистый цинк — единственное сернистое соединение второй группы белого цвета.

Сернистый цинк растворим в крепком растворе KCN и выпадает из раствора при действии большого избытка Na_2S , разбавлении водой и нагревании раствора.

Это обстоятельство нужно иметь в виду, когда хотят открыть Zn-ион в виде ZnS в присутствии KCN.

¹ Loco citato 27 — 29 стр.

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

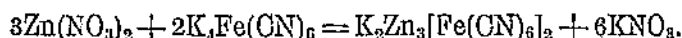


Комплексная цианистая соль легко разлагается сернистым натрием с образованием белого осадка ZnS :



Последовательное применение KCN и Na_2S 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:

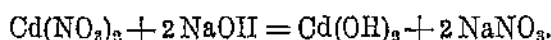


Осадок не растворим в уксусной кислоте. Эта реакция довольно чувствительна и легко удаётся при энергичном трении стеклянной палочкой о дно часового стекла.

ф) F. Feigl и R. Stern¹ открывают цинк, в пределах группы сернистого аммония, посредством $\text{Hg}(\text{ONS})_2$. 2KCNS на фильтровальной или простой бумаге черного цвета, так как выпадающий осадок $\text{ZnHg}(\text{ONS})_4$ белого цвета.

13. Cd

а) Едкие щелочи, а также Na_2O_2 выделяют белого цвета осадок, нерастворимый в избытке осадителя:

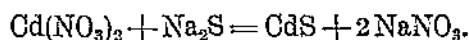


При выпаривании досуха и прокаливании белый гидрат превращается в черную окись, растворимую в уксусной кислоте.

Реакция с NaOH или Na_2O_2 позволяет отделить Zn от Cd .

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

в) Сернистый натрий осаждает желтого цвета осадок CdS :

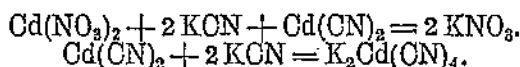


Осадок очень плохо растворим в 2%-й соляной кислоте, но хорошо растворим в 3%-й (однонормальной) соляной кислоте при кипячении.

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

д) Сернистый кадмий практически нерастворим в цианистом калие (отличие от сернистого цинка).

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



Образующаяся комплексная соль непрочна и разлагается при действии Na_2S с образованием CdS . Эта реакция позволяет открыть Cd -ион в присутствии никеля и кобальта, комплексные цианистые соединения которых не разлагаются сернистым натрием.

ф) По De-Koninck² иодистый кадмий при действии на соли вис-

¹ L. с. 29—31 стр.

² Lehrbuch d. qual. u. quant. chem. Analyse II (1904) 42.

мута образует осадок BiI_3 , похожий по цвету на осажденный иод. В избытке подистого кадмия осадок нерастворим.

Тот же самый эффект можно вызвать следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора KBiI_4 , затем каплю раствора Cd -иона. Появляется черное пятно, исчезающее от KJ , 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. Neuber¹ 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 помешивании стеклянной палочкой, особенно при нагревании, переходит в мелкие аморфные крупины.

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. 16) в такой последовательности: на фильтровальную бумагу помещают по каплям раствор HCl , затем испытуемый раствор и опять HCl до тех пор, пока не получится убеждение, что все катионы второй группы отмыты от находящегося в центре хлористого серебра. В заключение, последнее смачивается каплей воды, чтобы отмыть избыток HCl . Очень часто в центре образуется белое пятнышко, которое особенно хорошо заметно в проходящем свете. Это—или AgCl , или 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 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 NaOH .

Описанная реакция весьма чувствительна и позволяет открывать Ag -ион в присутствии всех катионов второй группы.

С одинаковым успехом можно применять SnCl_2 и NH_4OH вместо $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH . Но в этом случае нужно особенно заботиться о том, чтобы Hg^{++} -ион совершенно был отмыт от осадка, так как Hg^{++} -ион от действия SnCl_2 в присутствии NH_4OH также дает черное пятно.

Об открытии Ag -иона в присутствии Hg -иона сказано в другом месте, когда говорится об открытии Hg -иона.

в) Менее чувствительная, но весьма характерная реакция на Ag -ион

¹ L. c. 878 — 380 стр.

² N. A. Tananaeff. Zeit. f. anorg. Ch. 140 (1924), 320 170 (1923), 120.

основывается на получении Ag_2CrO_4 . На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора K_2CrO_4 , затем каплю испытуемого раствора: получается окрашенное пятно, обусловленное присутствием, главным образом: Ag^- , Cu^- , Hg^- и Bi^- -ионов. Затем в центр окрашенного пятна помещают каплю аммиачного раствора, при чем окраска исчезает совсем или изменяется (может остаться желтая окраска PbJ_2). Хромовокислосеребро, 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 Mn^- -иона вышеописанная картина не наблюдается, и серебро не может быть открыто.

При смачивании окрашенного пятна аммиачным раствором появляется черная окраска вследствие окисления 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^{++}

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^{++} -иона.

в) Наиболее чувствительно открывается Hg^{++} -ион следующим образом.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора SnCl_2 , затем каплю раствора AgNO_3 . Образовавшееся белое пятно смачивают испытуемым раствором¹.

Интенсивное почернение укажет на присутствие Hg^{++} -иона.

Для усиления эффекта можно испытуемый раствор сверху смочить раствором AgNO_3 .

г) Можно на ряду с Hg^{++} -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 получается более отчетливым, если изменить порядок прибавляемых реактивов: сначала на бумагу помещают раствор SnCl_2 , затем испытуемый раствор, KCNS и наконец анилин.

И в данном случае чувствительность открытия повышается, если к испытуемому раствору предварительно прибавить AgNO_3 .

¹ N. A. Тапапаефф. Л. с. 321 стр. ; 170 (1928) 122.

² Если образовавшееся пятно черного цвета или имеет черный контур, то это укажет на то, что в хлористом осеве мало свободной соляной кислоты.

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

Если после прибавления испытуемого раствора к $SnCl_2$ появляется черное пятно, то это, очевидно, укажет на одновременное присутствие в растворе Ag и Hg^{++} -ионов.

в) Довольно часто удается следующая характерная реакция. На плоскую фильтровальную бумагу помещают каплю раствора KJ , затем, подерживая 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 испытуемого раствора, постепенно расширяется и расслаивается на три кольца: внутреннее узкое кольцо красновато-оранжевого цвета (HgJ_2), среднее, более широкое, — стальносерого цвета (BiJ_3) и наружное — бурого цвета от иода, выделенного из KJ действием окисных солей железа и меди.

Чтобы рельефнее обнаружить оранжевое кольцо, нужно все пятно смочить раствором As_2O_3 в присутствии $NaHCO_3$, который, не действуя на HgJ_2 , обесцвечивает BiJ_3 и J_2 . Раствор гипосульфита (аммиака, щелочей) в данном случае применять нельзя, так как он обесцвечивает и окраску от HgJ_2 .

3. Hg^{*}

На бумагу помещают каплю насыщенного раствора $NaNO_2$. В центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю испытуемого, предварительно нейтрализованного до слабой мутности раствора и сверху еще каплю раствора нитрита.

В случае присутствия Hg -иона появляется темнобурое пятно или буроватое пятнышко.

Присутствие других катионов мало влияет на чувствительность реакции. Но если в растворе находятся в большом количестве окрашенные катионы (Cr^{+++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cu^{++} -ионы), то чувствительность открытия Hg -иона заметно падает. Так, если открытие Hg -иона производить в присутствии крепких растворов солей хрома, окисного железа, никеля, кобальта и меди, то от действия $NaNO_2$ на бумаге получается желтовато-бурое пятно такой интенсивности, что обнаружить непосредственно присутствие закисной ртути не удастся. Но, если в центр окрашенного пятна поместить капилляр с водой, то желто-бурое пятно постепенно исчезает, обнажая черную точку в центре в случае присутствия ртути. В противном случае центральная часть пятна остается совершенно бесцветной.

4. Hg и Ag

Способность Hg -иона от действия аммиака давать на бумаге черное пятно не может быть использована в случае одновременного присутствия Mn - и Ag -ионов, так как два последних катиона, в аммиачной среде, также дают черное пятно.

Чтобы открыть Hg -ион в присутствии всех катионов второй группы, нужно поступать следующим образом.

Осаждают на бумаге Hg_2Cl_2 действием соляной кислоты, и промывают осадок от остальных катионов 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.

* N. A. Tananaeff. Zeit. f. anorg. u. allg. Ch. 170 (1928) 121.

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 $[KJ + SnCl_2 + Cd(NO_3)_2]$, при чем 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 отсутствие 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 темнобурой зоной.

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

д) 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.

6. Bi*

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

* N. A. Tananaeff. L. c. 322—323 стр.

кипения. В случае присутствия висмута раствор над осадком окрасится в желтый или оранжевый цвет.

д) На бумагу помещают большую каплю раствора SnCl_2 , затем меньшую по объему каплю испытуемого раствора. Появление черного пятна укажет на одновременное присутствие Ag^- и Hg^{++} -ионов (см. 83 стр., с.). После этого помещают в центр каплю раствора KJ . В случае присутствия Bi -иона появляется оранжевато-желтое кольцо.

Описанная реакция позволяет одновременно открывать Ag^- , Hg^{++} и Bi -ионы.

7. Cu^1

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора AgJ в KJ , затем каплю испытуемого раствора и снова каплю раствора AgJ в KJ . Теперь прикасаются к окрашенному пятну раствором As_2O_3 , а затем капилляром с водой.

После этого в центре пятна ставят капилляр с насыщенным раствором 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 KCN . В случае присутствия меди появляется интенсивно-синее окрашивание (пятно или кольцо). Эта весьма чувствительная реакция удается только при указанной последовательности ее выполнения. При другом порядке прибавления реактивов эффект получается хуже или совсем не удается.

В присутствии Ag^- и 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.

8. Al^1

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.

9. Fe^1

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю испытуемого раствора и затем каплю раствора KCN . 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

¹ N. A. Tananaeff L. c. 323-324. стр., 170 (1928) 122.

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 (турбулленда синий). 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, при чем появляется красное окрашивание. Последняя реакция доказательна только в отсутствие никеля и большого количества меди.

д) 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_4FeCy_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 Sn -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.

10. Ni^{++}

а) Каплю испытуемого раствора на полоске фильтровальной бумаги обрабатывают раствором $KONS$. Появившееся окрашенное пятно обесцвечивают парами аммиака и смачивают раствором диметил-глиоксима. Розовое окрашивание укажет на присутствие никеля.

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 никеля мало, то появляется розовый круг; при заметных количествах его все пятно окрашивается в розовый цвет.

При открытии никеля диметил-глиоксимом нужно помнить, что закисная соль железа также дает с диметил-глиоксимом красную окраску.

в) В случае присутствия подавляющего количества меди можно применить следующий способ. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора Na_2S . В центр появившегося черного пятна помещают каплю соляной кислоты, подсушивают, обрабатывают парами брома и смачивают раствором диметил-глиоксима, при чем появляется розовое кольцо.

г) 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 фильтрат (каплю) поместить на фильтровальную бумагу и смочить раствором диметил-глиоксима.

¹ N. A. Tapanaeff. Л. с. 325 стр.

11. Co²

а) На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора KCNS, затем каплю испытуемого раствора и опять каплю раствора KCNS. Появившееся скрапшенное 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) На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора SnCl_2 . В центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю испытуемого раствора. Если при этом появится черное пятно, то это укажет на одновременное присутствие в растворе серебра и ртути.

Теперь в центр пятна помещают по капле раствора KCNS и анилина. В случае присутствия кобальта появляется голубого цвета кольцо. Описанная реакция позволяет одновременно открывать Ag^+ , Hg^{++} и Co-ионы.

Ту же реакцию можно выполнить на фарфоровой пластинке. Каплю испытуемого раствора обрабатывают KCNS и SnCl_2 . После этого прибавляют анилина. В присутствии 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 перемешивании осадка. В присутствии большого количества Ni описанная реакция неприменима, так как при описанных условиях никель дает комплекс, по цвету похожий на цвет комплекса кобальта.

12. Mn²

а) На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора, а затем каплю аммиачного раствора AgNO_3 . В случае присутствия марганца появляется интенсивно-черное пятно.

Реакция весьма чувствительна. Очень большой избыток аммиачных солей препятствует открытию 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 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 Mn- и Ag-ионы; дальнейшее прибавление раствора 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 дает, при описанных условиях, слабое синее окрашивание, что может дать повод сделать неправильное заключение о присутствии в небольшом количестве Mn-иона¹.

¹ Присутствующий в растворе в небольшом количестве Co-ион не даст заметного окрашивания и потому не вредит открытию Mn-иона.

² N. A. Тапанаев. Л. с. 325—326 стр. 170 (1928) 118.

Если предварительный опыт указал на содержание в растворе большого количества Со-иона, то реакцию на марганец производят следующим образом. Каплю испытуемого раствора на фильтровальной бумаге обрабатывают раствором NH_4Cl 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 заключить о присутствии марганца, не прибегая к помощи NH_4Cl , так как Со-ион не дает интенсивной окраски, даже когда присутствует в большом количестве.

Если в растворе находится очень большое количество железа наряду с небольшим количеством марганца (например, в марганцевой стали), то при обработке парами аммиака получается красно-бурое пятно гидроксидов железа, маскирующей синюю окраску. В таком случае лучше пользоваться вышеописанной реакцией¹.

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 Na_2O_2 *. Образуется черное пятно, окруженное бесцветной водянистой зоной. Если теперь последнюю смочить с наружной стороны раствором бензидина, то появится тонкое синее кольцо, которое постепенно расширяется от периферии к центру.

13. Cr^3

а) Две-три капли испытуемого раствора помещают на фарфоровую пластинку, обрабатывают избытком Na_2O_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

¹ Можно смочить испытуемый раствор каплей раствора едкого щелочи, содержащей сегнетову соль. В этом случае обработка аммиаком излишня.

* Для этой цели берут несколько крупинок Na_2O_2 и на часовом стекле растворяют в нескольких каплях воды.

² N. A. Tananaeff. L. c. 327 стр., 170 (1928) 114.

направится от центра к периферии. Окраска в последнем случае появится не от присутствия хрома, а вследствие содержания в осадке окислителей (MnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ и т. д.).

Можно, конечно, раствор отфильтровывать от осадка другими способами, например, 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 красноватого 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 наряду 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.

14 и 15. Zn и Cd ¹

I. 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. 11) прозрачный фильтрат переносят на фарфоровую пластинку, выпаривают досуха и прокаливают 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 HCl улетучивается с нагретой пластинки. В результате получают почти сухие хлористые соли. Последние смачивают шестью каплями воды, обрабатывают избытком Na_2O_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 Na_2S . 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 ZnS , как только что описано, а к другой, после подкисления уксусной кислотой, прибавляют раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, при чем выделяется кристаллический, белого цвета осадок $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Последняя реакция, без дополнительных манипуляций, позволяет отличить цинк от алюминия, который случайно может оказаться в фильтрате.

Осадок, образовавшийся от действия Na_2O_2 , после того как отфильтрован цинкат, промывается горячей водой, смачивается каплей раствора KCl или KONS (для удержания серебра в осадке), обрабатывается шестью

¹ N. A. Тапанасефф — Л. с. 328 стр.

каплями уксусной кислоты и нагревается до кипения. Фильтруют, прозрачный фильтрат переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком и прибавляют по капле растворов KCN (перемешать!), а затем Na_2S . В случае присутствия кадмия образуется желтая муть, которая, при помешивании, свертывается в крупинки.

Если осадок плохо промыт, то вместе с CdS может выпасть ZnS , что может повести к неправильному заключению о количестве кадмия.

II. Испытуемый раствор¹, на часовом стекле, обрабатывают значительным избытком аммиачного раствора и, после нагревания, фильтруют. Если перед этим был открыт ион марганца, то к фильтрату прибавляют немного перекиси водорода и отфильтровывают выделившуюся перекись марганца, что отнимает весьма мало времени.

Аммиачный фильтрат обрабатывают раствором цианистого калия до исчезновения окраски аммиачных растворов никеля, кобальта² и меди. Теперь прибавляют раствор сернистого натрия и нагревают. С осадка, содержащего ZnS и CdS , сливают жидкость, промывают осадок декантацией 3—4 раза водой и обрабатывают осадок, при нагревании, избытком раствора цианистого калия. Если осадок белый и растворяется целиком, то в осадке находился только сернистый цинк. Если осадок имел желтый цвет, принадлежащий сернистому кадмию, то фильтрат, после обработки цианистым калием, подкисляется избытком уксусной кислоты. В зависимости от количества цинка в растворе выпадает белый осадок или белая муть. Таким образом, можно обнаружить 1 часть цинка на 200 частей 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.

Брунер и Завадский в своей работе³ дают следующую таблицу произведений растворимости сернистых металлов:

MeS	L	Концентрация метал. ионов при $(\text{H}^+) = 1$ и $\text{H}_2\text{S} = 0,1$
MnS	$7,0 \cdot 10^{-16}$	—
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
βZnS	$1,1 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
NiS^*	$1,4 \cdot 10^{-24}$	—
CoS^*	$3,0 \cdot 10^{-26}$	—
CdS (из CdCl_2)	$7,1 \cdot 10^{-23}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
CdS (из CdSO_4)	$5,1 \cdot 10^{-29}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Bi_2S_3	$3,2 \cdot 10^{-81}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
CuS^{**}	$5,9 \cdot 10^{-42}$	$5,3 \cdot 10^{-19}$
CuS^{**}	$1,2 \cdot 10^{-42}$	$1,1 \cdot 10^{-19}$
Ag_2S^{**}	$4,8 \cdot 10^{-53}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$
Ag_2S^{**}	$1,5 \cdot 10^{-50}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$
Ag_2S^{**}	$3,9 \cdot 10^{-50}$	$6,0 \cdot 10^{-14}$
HgS^{**}	$7,7 \cdot 10^{-48}$	$7,0 \cdot 10^{-25}$
HgS^{**}	$1,0 \cdot 10^{-53}$	$9,0 \cdot 10^{-31}$

¹ См. Н. А. Тананаев и Н. С. Федюлов.—Укр. Хим. Ж. (1930) 213 стр.

² В присутствии большого количества кобальта раствор полностью не обезцвечивается цианистым калием. В этом случае прибавление цианистого калия считают достаточным, если отдельно взятая капелка раствора не чернеет от сернистого натрия.

³ L. Bruner und I. Zawadzki. Zeit. anorg. Chem. LXV (1910), 146.

* В значениях произведений растворимости (L) для NiS и CoS взяты из другой таблицы названных авторов См. Zeit. anorg. Chem. LXVII (1910), 445.

** Различные величины для одних и тех же сернистых соединений металлов даны различными исследователями.

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 подгруппы. 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 8%) соляной кислоте хорошо растворимы при кипячении PbS и CdS ¹. 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 перебести NiS и CoS ² в раствор. Вследствие этого, Ni - и Co -ионы могут оказаться во всех подгруппах. Однако это не имеет серьезного значения, так как никель 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, например, на часовом стекле или фарфоровой пластинке. При работе в пробирке результаты могут получиться другие.

На основании вышесказанного, систематический ход анализа катионов второй группы, данных в виде сернистых соединений, можно провести следующим образом³.

1. Сернистые металлы второй группы (равно и $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$), 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 HNO_3 или бромной воды для окисления закисной соли железа в окисную. После этого открывают ионы алюминия, железа, кобальта, никеля, и марганца дробным ходом анализа (7, 8, 9, 10 и 11). Остаток обрабатывают избытком Na_2O_2 и открывают хром бензидином (12).

2. Оставшиеся нерастворенными в уксусной кислоте сернистые металлы промываются уксусной кислотой, затем раз или два водой⁴. Остаток жидкости отсасывается капилляром. Промытый осадок обрабатывают на холоду шестью каплями 0,6N соляной кислоты при помешивании в продолжении двух-трех минут. После этого фильтруют, прозрачный фильтрат

¹ 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 подтверждают данные Врунера и Завадского.

² Через 24 часа NiS , окисляясь на воздухе, может целиком перейти в раствор. Но это не есть способ отделения.

³ N. A. Tananaeff. Zeit. f. anorg. Ch. 140 (1924) 330.

⁴ Если желают, можно после нейтрализации аммиаком открыть в растворе Ni - и Co -ионы

переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком¹, прибавляют каплю раствора KCN, а затем две-три капли раствора Na_2S . В случае присутствия цинка появляется белый осадок. Если перед осаждением ZnS в раствор не прибавить KCN, то выпадают NiS и CoS в таком количестве, что черный цвет их осадков совершенно затушевывает белый цвет осадка ZnS .

Если действие 0,6N соляной кислоты продолжается слишком долго, то наряду с ZnS , даже в присутствии KCN, может выпасть темнобурый осадок PbS или желтый осадок CdS .

Дело в том, что PbS и CdS при продолжительном действии даже 0,6N соляной кислоты на холоду растворяются в таких заметных количествах, что обнаружение цинка в виде ZnS делается невозможным.

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 $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Жидкость отфильтровывают от $\text{Pb}(\text{OH})_2$, фильтрат переносят на часовое стекло, нейтрализуют аммиаком, прибавляют KCN и Na_2S . В случае присутствия кадмия выпадает желтый осадок CdS ².

Осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ смачивают каплей уксусной кислоты, затем прибавляют к нему специальный реактив на Pb-ион, при чем 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, осторожно³ 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 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. 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 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. В случае присутствия следов серебра, фильтр заметно окрашивается в черный цвет.

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

¹ Промывать нужно до тех пор, пока промывные воды, нейтрализованные аммиаком не перестанут давать муть от Na_2S .

² Если осадок после растворения ZnS не промыт хорошо 0,6N соляной кислотой, то вместе с CdS выпадает также и ZnS .

³ При сильном нагревании улетучивается HgCl_2 .

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 веществ 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 сгущенном до объема одной капли растворе. Дальнейшим кипячением с однонормальной кислотой¹ извлекаем весь кадмий, 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.

Открытие катионов второй группы в присутствии всех остальных катионов

Почти все катионы второй группы открываются так же в присутствии всех остальных катионов, как и в отсутствии их. Немногие изменения в ходе открытия будут указаны ниже.

Al

Алюминий открывается обычным путем, в виде ализаринового лака, только в отсутствии олова (обоих валентностей) и сурьмы. В случае их присутствия они удаляются в виде $Sn(OH)_4$ и $Sb(OH)_3$, нерастворимых в уксусной кислоте. Так как $Sn(OH)_2$ растворима в уксусной кислоте, то закисное олово предварительно окисляется в окисное действием перекиси натрия. В таком случае ход открытия алюминия будет такой. Испытуемый раствор, на часовом стекле, после обработки едким натрием до сильно щелочной реакции, обрабатывают перекисью натрия, при чем двухвалентное олово переходит в четырехвалентное. Декантируют несколько мутную жидкость на другое часовое стекло и обрабатывают избытком крепкой уксусной кислоты. В осадке остаются $Sn(OH)_4$ и $Sb(OH)_3$, а в растворе, между прочим, переходит алюминий, который и открывается теперь обычным образом в виде ализаринового лака.

Cr

Открывается, как описано выше. Можно для открытия использовать фильтрат, после обработки перекисью натрия, полученный для открытия алюминия.

Fe

Ион двухвалентного железа открывается диметил-глиоксимом, при чем получается красное окрашивание, постепенно исчезающее, вследствие

¹ В данном случае, раз не предполагается ни мута, можно производить кипячение с 4N соляной кислотой.

окисления на воздухе. Быстро исчезает в парах брома (отличие от никеля).

Ион трехвалентного железа открывается так же, как описано выше, т. е., применяя красную соль, иодистый калий и гипосульфит.

Co

Кобальт открывается, как выше указано, применяя хлористое олово, роданистый калий и гипосульфит.

Ni

Никель открывается, как выше описано, применяя фосфорнонатровую соль и диметил-глюкоксим.

Mn

Марганец открывается, как описано выше, двумя параллельными реакциями: аммиачным раствором серебра и бензидиновой реакцией.

Hg

Закисная ртуть открывается действием азотистонатриевой соли. Можно осадить закисную ртуть на бумаге в виде Hg_2Cl_2 , промыть соляной кислотой и обработать осадок аммиаком. Пятно чернеет. Для открытия окисной ртути закисную ртуть, если она есть, на часовом стекле предварительно удаляют соляной кислотой. В капле прозрачного фильтрата открывают ртуть или иодистым калием, получая HgJ_2 в виде оранжево-красного кольца, или хлористым оловом и азотнокислым серебром (см. стр. 83, с).

Pb

Свинец открывают, как выше описано, или в виде сернистого свинца, или действуя на полученный в центре сернокислый свинец особым реактивом на свинец ($KSnJ_3 + Cd(NO_3)_2$).

Ag

В отсутствие закисной ртути осаждают серебро в виде $AgCl$ на бумаге, промывают и обрабатывают последовательно азотнокислым марганцем и едким натром.

В случае присутствия закисной ртути последняя осаждается с $AgCl$ в виде Hg_2Cl_2 . Обрабатывают осадок аммиаком — получается черное пятно. Обесцвечивают бромной водой, отмывают образовавшуюся бромную ртуть водой и действуют теперь на осадок азотнокислым марганцем и едкой щелочью. Кроме того, о присутствии серебра (и ртути) с уверенностью судят, когда (при открытии кобальта и висмута) на хлористое олово помещают испытуемый раствор и получают черное пятно.

Так же судят о присутствии серебра (и марганца), если при действии аммиака на испытуемый раствор получают черное пятно.

Bi

Висмут открывают обычно, применяя хлористое олово и иодистый калий.

Cu

Медь открывают обычно, применяя две параллельные реакции: 1) бензидин и цианистый калий; 2) $KAgJ_2$, мышьяковистую кислоту и азотнокислое серебро.

Цинк и кадмий открывают обычно, по 90 стр. При этом первый способ целесообразнее применить для открытия цинка (в щелочном фильтрате), а по второму способу хорошо отщепляется кадмий (в аммиачном фильтрате).

Систематический ход анализа катионов обеих групп

Перед началом систематического хода анализа необходимо произвести испытание на присутствие NH_4^+ -иона (см. 36 стр.), сурьмы и мышьяка (см. стр. 48, 62, 66) и на присутствие Hg^+ -, Fe^{2+} - и Sn^{2+} -ионов [см. стр. 58, 1 и 71, с; 52, d); 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 диметил-глюксимом, как и Ni^{2+} -ион; Hg^+ -ион осаждается и соляной, и серной кислотой, маскируя таким образом присутствие Ag^+ - и Pb^{2+} -ионов; Sn^{2+} -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, нейтрализуют¹ аммиаком до запаха, при чем может выделиться осадок. Нагревают вместе с осадком почти до кипения и осторожно прибавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ до прекращения выделения осадка.

Чтобы точнее определить конец осаждения, наклоняют несколько пластинку, чтобы жидкость отделилась от осадка². К более или менее прозрачному слою жидкости прибавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ³. 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 воды⁴; 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

¹ Предварительная нейтрализация аммиаком необходима, так как от действия кислых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ разлагается с выделением серы, обычно в избытке содержащейся в лабораторных препаратах сернистого аммония. Кроме того, нейтрализация кислых растворов посредством $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ сопровождается обильным выделением вонючего сероводорода.

² Или смачивать свободным от осадка раствором бумажку, пропитанную свинцовой солью. Почернение последней укажет на достаточное прибавление сернистого аммония.

³ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, при чем выделяется большое количество серы в виде пленок, 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 уже упоминавшейся при прокаливании аммиачной соли. После отделения первой подгруппы, для получения сульфосолей можно применить и Na_2S , который при кипячении не разлагается.

⁴ Горячую воду получают, нагревая на фарфоровой пластинке или платиновой крышке

палочкой. Если получается осадок¹, фильтруют, фильтрат переносят на фарфоровую пластинку или платиновую крышку, выпаривают досуха и прокалывают 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.

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 Na_2S , 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 ненужный, оставляют без исследования, а осадок² исследуют по способу, указанному при описании хода анализа элементов второй подгруппы.

Осадок от Na_2S промывают сначала горячей водой, содержащей немного Na_2S , а потом без Na_2S (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 HgS . Последняя может быть загрязненной большим количеством серы и следами сернистых соединений других элементов второй группы, а также некоторым количеством PbSO_4 *. Раствор разбавляют несколькими каплями воды и фильтруют через прежний фильтр. Осадок еще раз смачивают 1—2 каплями HNO_3 и шестью каплями воды и вторично фильтруют через тот же фильтр. Оба фильтрата помещают на фарфоровой пластинке; выпаривают для удаления избытка HNO_3 почти досуха, избегая перегрева и связанного с ним разложением азотнокислых солей. Влажный остаток разбавляют водой в объеме, достаточном для анализа второй группы, и анализируют, применяя или дробный, или систематический ход анализа.

Остаток, содержащий HgS , нагревают, пока не сгорит сера, растворяют в капле царской водки, осторожно³ выпаривают досуха, смачивают каплей воды и исследуют на Hg^{++} -ион⁴.

¹ 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.

² В редких случаях осадок может иметь черный цвет вследствие присутствия в нем 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.

* Сера, выделяющаяся при окислении сернистых соединений азотной кислотой, упорно задерживает следы сернистых металлов и окрашивается в их цвет.

³ В данном случае осторожное выпаривание предусматривает летучесть сулемы, HgCl_2 , получившейся после растворения HgS в царской водке.

⁴ 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 прокажет характерную реакцию на ртуть.

Как характерную поверочную 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 .

Описанный выше ход анализа предполагает совместное присутствие всех 23 элементов¹ в количестве, достаточном для открытия каждого из них. При этом условии весь ход анализа отнимает от 3 до 4 часов².

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% никеля и 12% марганца на 84% меди; в константане — 1% марганца на 58% меди и 41% никеля. В этом случае пользуются подходящим реактивом, который осаждают катион, находящийся в подавляющем количестве; в фильтрате открывают остальные катионы.

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 никеля, если аммиачный раствор обесцветить посредством KCN, а затем прибавить раствор Na_2S . Появление желтого осадка CdS бывает заметно вполне явственно.

Сводная схематическая таблица дробного хода анализа катионов обеих групп

Для удобства занимающихся капельным методом ниже я даю сжатую схематическую таблицу дробного хода анализа катионов, входящих в обычную систематику качественного анализа.

При этом предполагается, что занимающиеся предварительно подробно познакомились с обоснованием той или другой реакции. На случай забвения деталей той или другой реакции при каждой из реакций указаны страницы, на которых можно подробно ознакомиться с выполнением реакции, а также и номера соответствующих цветных рисунков.

As

Открытие производится при помощи сплава Дебарда в двух параллельных пробах, в кислой и щелочной среде. Заключение о присутствии мышьяка и сурьмы (стр. 47).

Sb



¹ 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 групп.

² 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. Всего 1,5 час. затрачивается на все операции фильтрования и промывания.

* И. р. — испытуемый раствор.

** Na-P-Mo — фосфорно-молибденово-кислый натрий.

Синее окрашивание в центре (стр. 50).

Sn^{II}

И.р. + Am_2MoO_4 . Почти черное или синее пятно (стр. 52, d).
Одновременное открытие Sn^{II} и Sb : NH_3 + И.р. + NH_3 + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ + HgCl_2 + HCl (через все пятно и центр) + $\text{Na}-\text{P}-\text{Mo}$ (в центр) + Am_2MoO_4 (на периферии). Посинение в центре Sb ; посинение на периферии Sn^{II} (стр. 54)

Sn^{IV}

Если Sn^{II} есть, то Sn^{IV} открывают так: $\text{KJ} + \text{CsCl} + \text{И.р.} + \text{KJ}$.
Черное пятно (стр. 52, f) Рис. 84. Если Sn^{II} не оказалось, то Sn^{IV} открывают так: к И.р., на часовом стекле, прибавляют равный объем конц. $\text{HCl} + \text{Mg}$, нагревают до кипения. Капля прозрачного фильтрата + Am_2MoO_4 . Посинение (стр. 52, e).

$\text{Hg}^{\cdot}$

- 1) И.р. + NaNO_2 . Темное или серое пятно (стр. 58, l).
- 2) $\text{HCl} + \text{И.р.} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$. Черное пятно (стр. 58, k).

$\text{Hg}^{\cdot\cdot}$

А. В отсутствие закисной ртути.

- 1) $\text{KJ} + \text{И.р.}$ Краснооранжевое кольцо, которое отчетливо видно после обработки пятна раствором As_2O_3 . (стр. 58, d). Рис. 26, 27 и 28.
- 2) $\text{SnCl}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{И.р.} + \text{AgNO}_3$. Черное пятно. Если последнее появляется при одном только наложении И.р. на хлористое олово, то это указывает на присутствие серебра и ртути (стр. 56, b).

В. В присутствии закисной ртути.

Сначала удаляют закисную ртуть соляной кислотой, а в фильтрате уже открывают окисную ртуть вышеописанными реакциями.

Pb

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{И.р.} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$. В середине черное пятно (стр. 62, d, e). Рис. 32, 33 и 34.
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{И.р.} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{реактив на свинец}$ ($\text{KSnJ}_8 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) Оранжевое окрашивание в центре (стр. 62, f). Рис. 35 и 36.

Ag

А. В отсутствие закисной ртути.

- 1) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{И.р.} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Кирпичного цвета кольцо. В присутствии заметного количества марганца реакция не удастся (стр. 60, e). Рис. 29.
- 2) $\text{HCl} + \text{И.р.} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$. Черное пятно (стр. 75, b). Рис. 30.

В. В присутствии закисной ртути.

$\text{HCl} + \text{И.р.} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$. Черное пятно (стр. 84, 4). Можно, конечно, предварительно окислить закисную ртуть (перекисью водорода, азотной кислотой), а потом уже открывать серебро.

Bi

- 1) $\text{SnCl}_2 + \text{И.р.} + \text{KJ}$. Желтое окрашивание (стр. 64, a). Рис. 38.
- 2) $(\text{KJ} + \text{CsCl}) + \text{И.р.} + (\text{KJ} + \text{CsCl})$. Ярkokрасное пятно (стр. 65, f) Рис. 37

Cd

А. В отсутствие серебра.

На часовом стекле: И.р. + NH_3 (нагревают и фильтруют); фильтрат + H_2O_2 (если есть осадок, фильтруют); фильтрат + KCN (большой избыток) + Na_2S (немного) $\rightarrow \text{CdS}$. (стр. 90).

В. В присутствии серебра.

На часовом стекле: И.р. + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ + NH_3 (нагревают и фильтруют); фильтрат + H_2O_2 (фильтруют); фильтрат + KCN (большой избыток) + Na_2S (немного) $\rightarrow \text{CdS}$ (осадок желтого цвета).

Cu

1) $\text{KAgJ}_2(\text{AgNO}_3 + \text{KJ})$ + И.р. + KAgJ_2 + As_2O_3 + H_2O + AgNO_3 . Черное пятно (стр. 66, а). Рис. 40 и 41.

2) И.р. + бензидин + KCN . Синее пятно или кольцо. (стр. 67, б). Рис. 42 и 43

Al

А. В отсутствие Sn^{II} , Sn^{IV} и Sb .

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + И.р. + ализарин. Розовое кольцо (стр. 69, а). Рис. 2.

В. В присутствии Sn^{II} , Sn^{IV} и Sb .

На часовом стекле: И.р. + NaOH (в избытке) + Na_2O_2 (нагревают, декантируют); декантат + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (в избытке, фильтруют); на бумаге + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + капля фильтрата + NH_3 + ализарин (стр. 94).

Cr

На часовом стекле: И.р. + Na_2O_3 . На бумаге: жидкость с осадком + бензидин. Синее кольцо (стр. 78, д). Рис. 4.

Fe⁺

1) И.р. + диметил-глиоксим + NH_3 ; красное окрашивание, на воздухе постепенно, + Br_2 — быстро исчезающее (стр. 72, г). Рис. 11.

2) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{ON})_6$ + И.р. Синее окрашивание (турбуллевая синь) (стр. 71, е).

Fe⁺⁺

1) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{ON})_6$ + И.р. Синее пятно (Берлинская лазурь) (стр. 71, б). Рис. 7.

2) И.р. + KONS . Красное, темно-красное окрашивание (стр. 71, а).

3) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{ON})_6$ + И.р. + KJ + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{ON})_6$. Синее кольцо. (стр. 71, д). Рис. 9 и 10.

Co

1) SnCl_2 + И.р. + KONS + анилин. Лазуревое кольцо (стр. 74, б). Рис. 13.

2) И.р. + KONS + NH_3 + нагревание. Зеленовато-синее кольцо (в проходящем свете) (стр. 73, а). Рис. 15.

Ni

1) Na_2HPO_4 + И.р. + диметил-глиоксим. Розовое кольцо (стр. 72, а). Рис. 17

2) И.р. + Na_2S + HCl + диметил-глиоксим + NH_3 (стр. 73, е). Рис. 18.

Zn

На часовом стекле: И.р. + NH_3 (нагревают, фильтруют); фильтрат выпаривают, прокалывают + HCl + Na_2O_2 (нагревают, фильтруют); фильтрат + $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS}$ (осадок белого цвета (стр. 90).

Mn

1) И.р. + (AgNO_3 + NH_3) $\rightarrow$ Черное пятно (стр. 75, б). Рис. 20 и 21.

2) И.р. + NH_3 + бензидин. Синее пятно (стр. 77, е). Рис. 23 и 24.

Ba

На часовом стекле: И. р. + NH_3 (нагревают и фильтруют).

Фильтрат + $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{BaCrO}_4$. Если осадок коричневого цвета, прибавляют избыток аммиака, пока не появится желтовато-белый осадок BaCrO_4 (стр. 43).

Sr

На часовом стекле: И. р. + $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ (нагревают и фильтруют). Фильтрат + Am_2SO_4 (в равном объеме). Нагревают до кипения $\rightarrow \text{SrSO}_4$ (стр. 43).

Ca

Осадок SrSO_4 (см. выше) отфильтровывают. Фильтрат + $\text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ (стр. 43).

Mg

На часовом стекле: И. р. + NH_3 + реактив ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Am}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3$) фильтруют. Фильтрат + $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{MgAmPO}_4$ (стр. 44).

K и Na

На платиновой крышке или фарфоровой глянтинке: И. р. (05, — 1 куб. см) + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (крист.). Выпаривают и прокалывают + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (крист.). Выпаривают и прокалывают + Am_2CO_3 . Выпаривают досуха + H_2O , нагревают и фильтруют. Фильтрат выпаривают и прокалывают. Обрабатывают горячей водой. Посинение лакм. бумаги укажет на щелочи. В меньшей части фильтрата, подкисливши уксусной кислотой, открывают калий посредством $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ (стр. 26), в большей части фильтрата, подкисливши уксусной кислотой, открывают натрий посредством цинк-уранил-ацетата (стр. 27).

Для открытия натрия посредством $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ щелочной раствор нужно нейтрализовать (стр. 27).

NH_4

На часовом стекле: И. р. + NaOH . Сверху закрывают другим часовым стеклом, в середине которого приклеена мокрая красная лакмусовая бумага. Посинение бумаги указывает на присутствие NH_4 -иона.

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 проведения в раствор. В огромном большинстве случаев металлы и их сплавы для перевода в раствор подвергаются обработке крепкой азотной кислотой. Нерастворимые соли и силикаты предварительно разлагаются сплавлением их с 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, 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 от-

нести 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), величиной с булавочную головку на фарфоровой пластинке¹ 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 группу², то последуют его дробным ходом анализа. Открытие цинка и кадмия относят на конец, стараясь оставить для них возможно большее количество фильтрата.

Остаток, могущий содержать метасурьмяную и метаоловянную кислоты, смочив предварительно каплей азотной кислоты, промывают³ большим количеством горячей воды, перемешивают и ожидают, пока оседет осадок. Жидкость декантируют, а осадок растворяют в соляной кислоте. При помешивании и легком нагревании весь остаток должен раствориться. 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 SnCl_4 в SnCl_2 . В этом случае нет необходимости прибегать к восстановлению металлическим магнием. Такой прием можно применить при анализе баббита, который является представителем первого типа сплавов.

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. Сернокислый 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, при чем осаждаются свинец, железо (и висмут) в виде гидроксидов, а медь

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, 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 проводить раньше, чем приступили к анализу фильтрата. Пока вторая группа будет последована, остаток успеет хорошо осесть, что весьма облегчает декантирование.

и цинк переходят в фильтрат. К аммиачному фильтрату прибавляют по капле растворов KCN и Na_2S . В случае присутствия цинка появляется белый осадок ZnS .

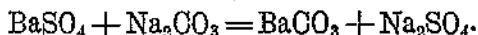
Анализ металлов и сплавов второго типа. Кусочек металла или сплава, величиной с булавочную головку, на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке смачивают тремя каплями воды и тремя каплями азотной кислоты и растворяют при слабом нагревании. Во время растворения можно наблюдать, что раствор получается 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 кислоты¹ и десятью каплями воды, перемешивают и осторожно нагревают. Раствор фильтруют, а фильтрат переносят на часовое стекло. Фильтрат, который может содержать всю вторую группу², последуют 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 магнем и смачивают его каплей насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ или каплей раствора сулемы и анилина. 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 гидроокиси, а в фильтрате, после прибавления KCN, открывают цинк действием Na_2S .

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 произвести пространственное разделение катиона от того аниона, в соединении с которым катион дает нерастворимую соль. Если в качестве последней нам дан сернокислый барий, то нон бария мы легко можем открыть, если отделим его от 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 Na_2SO_4 переходит в раствор а BaCO_3 остается нерастворимым. После фильтрования³ и промывания мы в конце концов получим BaCO_3 совершенно свободным от сернокислой соли. Обработкой азотной, соляной или даже уксусной кислотой мы переводим BaCO_3 в раствор⁴:



¹ 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.

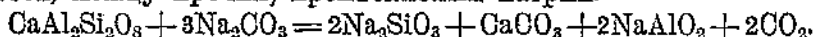
² Кроме ртути, которая в сплавах не присутствует.

³ Если отфильтровать жидкость, содержащую Na_2SO_4 , фильтрат перенести на платиновую крышку, выпарить досуха, сухой остаток смочить несколькими каплями соляной кислоты и разбавить водой, то весь остаток перейдет в раствор.

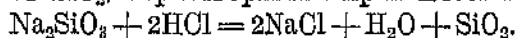
⁴ Лучше всего растворение вести в HNO_3 , так как HNO_3 ни с какими катионами не дает нерастворимых в воде соединений.

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 K_2CrO_4 в присутствии уксусной кислоты укажет на то, что искомый катион был Ва-ион.

Если дан силикат, например, $CaAl_2Si_2O_8$, то после сплавления с содой получается, между прочим, кремнекислый натрий:



Кремнекислый натрий после подкисления соляной кислотой и выпаривания досуха дает SiO_2 , нерастворимый практически в воде и кислотах.



Поэтому, если полученный сухой остаток смочить кислотой, а затем, разбавив водой, нагреть, то уже не весь остаток перейдет в раствор, а останутся нерастворенными крупинки 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 Na_2CO_3 и K_2CO_3 и все помещают в небольшой платиновый тигель¹, емкостью около одного сантиметра (см. рис. 6). 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 проходит 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.

Оставшийся нерастворенным порошок два раза промывают горячей водой, содержащей Na_2CO_3 , и один раз чистой водой. Промытый остаток растворяют в HNO_3 , выпаривают досуха (для удаления избытка азотной кислоты), смачивают сухой остаток одной-двумя каплями HNO_3 и разбавляют десятью каплями воды. Полученный раствор подвергают систематическому анализу.

Открытие щелочных металлов². Сплавление с $KNaCO_3$ не дает возможности открыть щелочные металлы. Для этого необходимо применить другие способы.

1. Тонко измельченный силикат на крышке платинового тигля обрабатывают избытком плавиковой кислоты. Последняя берется парафинированной пипеткой, снабженной резиновым колпачком.

¹ Вместо тигля можно пользоваться древесным углем, делая в нем соответствующее углубление.

² N. A. Tananaeff, Zeit. f. anorg. u. allg. Ch. 180 (1929) 80.

При осторожном встряхивании нагревают крышку над маленьким пламенем, пока не улетучится избыток плавиковой кислоты и не получится сухой остаток.

Последний смачивают 2—3 каплями соляной кислоты, заливают приблизительно одним кб. см воды, прибавляют кристаллической щавелевой кислоты, истолченной в порошок, снова нагревают, выпаривают досуха и прокалывают до красного каления. Вторично смачивают водой, прибавляют щавелевой кислоты, снова выпаривают и прокалывают. Прокаленный остаток смачивают насыщенным раствором углекислого аммония и выпаривают досуха, избегая прокалывания. Высушенный остаток кипятят с небольшим количеством воды и фильтруют. Фильтрат помещают на платиновую крышку, выпаривают и прокалывают до темнокрасного каления (для превращения углекислого магния в окись магния). Прокаленный остаток смачивают небольшим количеством воды и осторожно нагревают. Карбонаты щелочей при этом переходят в раствор, а окись магния обыкновенно в виде небольшого пятнышка плотно пристает ко дну. Берут капилляром совершенно прозрачную жидкость и помещают на лакмусовую бумагу. Посинение укажет на присутствие щелочного металла. При наличии последнего в профильтрованном щелочном растворе открывают ионы калия или натрия.

При следах щелочные металлы открываются лакмусовой бумагой не вдруг: от первой капли влажное пятно остается красным; от накладывания на то же место следующих небольших по величине капель центральное пятно остается почти неизменным, но на периферии появляется слабо-синее кольцо. Таким образом, можно открыть в каолине около 0,2% щелочного металла.

Если силикат (или стекло) содержит сернокислую соль, то нужно перед обработкой щавелевой кислотой прибавить к сухому остатку немного хлористого бария (не отфильтровывая образовавшегося осадка сернокислого бария).

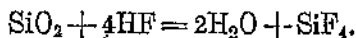
Вышеописанный способ применим для силикатов типа стекла, не содержащих много алюминия. Если же силикат содержит больше 15—20% алюминия и мало (меньше 5%) щелочей (например, глины, особенно каолин), то способ несколько изменяется. К сухому остатку, после удаления плавиковой кислоты, прежде обработки щавелевой кислотой, прибавляют каплю — две соляной кислоты, а затем аммиака в избытке (для осаждения алюминия). После нагревания фильтруют. Фильтрат выпаривают, остаток прокалывают до удаления аммиачных солей. Теперь уже прибавляют щавелевой кислоты и поступают, как выше описано.

Полный анализ силиката по описанному способу отнимает 45—70 минут времени.

Вместо плавиковой кислоты можно применять NH_4F . С этой целью вещество, подлежащее анализу, смешивается на платиновой крышке с 3—5-кратным количеством NH_4F 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 нецелесообразна, так как в последнем случае происходит сильное вспучивание.

При описанном выше способе плавиковая кислота разлагает 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 SiF_4 и весь избыток плавиковой кислоты. При дальнейшем прокалывании 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 угле-

кислые соли, нерастворимые в воде, но растворимые в соляной кислоте.

В случае сильного прокаливания может образоваться CaO , растворимая в воде с щелочной реакцией. Действием углекислого аммония CaO переводится в CaCO_3 , нерастворимый в воде.

Так как некоторые окиси, в частности 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.

Открытие катионов, не входящих в обычную систематику качественного анализа

Катионы, не входящие в обычную систематику качественного анализа, до сих пор, среди широкой публики принято считать „редкими“, хотя являются довольно распространенными и даже обычными в некоторых специальных отделах контроля производства (титан в каолинах; вольфрам, ванадий, молибден в специальных сталях и т. д.). Далеко не редки платина, золото, палладий, цезий, рубидий и др. Очевидно, качественное открытие не входящих в обычную систематику катионов представляет проблему дня. Но введение упомянутых катионов в обычную систематику необычайно усложняет обычный систематический ход анализа, делая последний во многих случаях неприемлемым для обычных практических целей.

Отсюда единственный выход — детальное открытие катионов, не входящих в обычную систематику, т. е. открытие, не прибегая к систематическому ходу анализа.

Но детальные реакции лучше и легче всего выполняются капельным методом.

Ниже будет описан капельный метод открытия не входящих в обычную систематику катионов, реакции на которые удалось разработать в последние годы.

Титан и уран¹

Открытие титана и урана предполагает присутствие всех элементов, входящих в обычную систематику качественного анализа.

Титан. Весьма чувствительная реакция на титан — перекись водорода, дающая с титаном желтое окрашивание, неприменима в капельном методе, так как в тонких слоях, особенно на бумаге, не дает заметного окрашивания.

Кроме того, ванадий дает с перекисью водорода интенсивное вишнево-красное окрашивание.

Из известных в литературе цветных реакций на титан, применимых в капельном методе, оказалась реакция хромотроповой кислотой² (1,8-диоксинафталина, 3,6-дисульфокислоты).

Водный раствор хромотроповой кислоты довольно не стоек, особенно при сравнительно высокой температуре (например, в летнее время). Отечением времени раствор постепенно темнеет и уже через несколько дней может оказаться неспособным открывать титан.

Поэтому целесообразно готовить раствор хромотроповой кислоты или *ad hoc* или в небольших количествах (1—2 куб. см).

а) Если на фильтровальную бумагу поместить каплю хромотроповой кислоты, а затем каплю раствора, содержащего титан, то появляется интенсивное буровато-красное окрашивание, которое от SnCl_2 делается несколько слабее.

Реакция весьма чувствительная, позволяющая открывать 0,001 мг

¹ N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko. — Zeit. f. anorg. und allg. Ch. 150 (1925), 163.

² Roy, D. Hall and E. F. Smith. — Proc. Am. Phil. Soc. 44 (1905), 99 хромотроповую кислоту можно получить от фирмы Th. Schuchardt's в Görlitz'e (Pr. Schlesien).

в капле раствора емкостью в 0,01 куб. см. При навыке можно обнаруживать 0,0005 мг.

Окрашивание дает не только находящийся в растворе титан, но и находящаяся в осадке гидроксид титана или титановая кислота. Если кусочки фильтра пропитаны следами гидроксид титана (невидимыми простым глазом), то при смачивании раствором хромотроповой кислотой они окрашиваются в интенсивно буровато-красный цвет.

С хромотроповой кислотой дают окрашивание также Fe^{+++} , Hg^{++} и Ag^{+} -ионы.

Но интенсивно зеленое окрашивание, которое дает Fe^{+++} -ион с хромотроповой кислотой, исчезает от SnCl_2 (вследствие перехода Fe^{+++} в Fe^{++} -ион).

Даже от одних водородных ионов кислоты окраска исчезает. Интересно отметить, что в присутствии титана зеленая окраска, даваемая Fe^{+++} -ионом, передвигается к периферии, в центре же четко вырисовывается буровато-красное пятно.

Поэтому, даже в присутствии значительно преобладающего количества Fe^{+++} -иона титан легко открывается без особых вспомогательных приемов.

Раствор Hg^{++} -иона дает с хромотроповой кислотой желтое окрашивание, раствор Ag^{+} -иона — черное окрашивание. Но их присутствие, как и присутствие Fe^{+++} -иона, не препятствует открытию титана, особенно после обработки раствором SnCl_2 (так как 2HgCl_2 переходит в HgCl_2 , а Ag^{+} -ион — в AgCl , отчасти может перейти в металлическое серебро).

С солями уранила хромотроповая кислота дает бурое окрашивание, легко исчезающее от SnCl_2 и от водородных ионов.

Таким образом, применяя раствор SnCl_2 , мы можем легко открыть титан даже в присутствии катионов, дающих с хромотроповой кислотой окрашивание.

Для этого можно поступить так.

На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора SnCl_2 , затем каплю испытуемого на титан раствора, а сверху помещают еще капельку раствора SnCl_2 . После этого влажное пятно смачивают сверху раствором хромотроповой кислоты. В случае присутствия титана окрашивается или все пятно, или на периферии появляется красное кольцо.

Можно поступить иначе. Большую каплю испытуемого раствора на часовом стекле обрабатывают небольшим избытком SnCl_2 . При легком нагревании образовавшийся осадок свертывается в компактные комочки. Берут каплю прозрачного раствора и помещают на фильтровальную бумагу, предварительно смоченную раствором хромотроповой кислоты. В случае присутствия титана появляется красное пятно. Можно брать с часового стекла раствор вместе с осадком и помещать на фильтровальную бумагу, чтобы осадок задержался в центре, а раствор смочил бы фильтровальную бумагу вокруг осадка в виде водянистой зоны. При смачивании зоны раствором хромотроповой кислоты появляется красное кольцо.

Если с уверенностью хотят открыть следы титана, несколько капель (или даже около куб. см) на часовом стекле обрабатывают небольшим избытком SnCl_2 . Отфильтровывают прозрачную жидкость от свернувшегося при нагревании осадка, выпаривают на часовом стекле прозрачный фильтрат до объема одной капли и испытывают на титан.

Для открытия титана в минерале кусочки последнего величиной с булавочную головку растирают в ступке в тонкий порошок, смешивают с 3—4 частями KHSO_4 и в тигельке емкостью около одного куб. см (или на крышке платинового тигля) сплавляют при помощи напильной трубки. Сплав переносят на часовое стекло, смачивают небольшим количеством воды и хорошо перемешивают. Большая часть сплава не растворяется в воде. Не фильтруя, жидкость переносят на фильтровальную бумагу, смоченную раствором хромотроповой кислоты. В случае присутствия титана появляется розовое или буро-красное (в зависимости от количества находящегося в растворе титана) окрашивание.

Можно ко всей массе на часовом стекле прибавить каплю раствора SnCl_2 , а затем несколько капель раствора хромотроповой кислоты. Окрашиваются в красный цвет и жидкость, и крупинки, нерастворившиеся в воде.

Последний способ открывает титан, даже и тогда, когда на бумаге хромотроповая кислота не дает окрашивания с испытуемым раствором.

Вся операция открытия титана, включая сплавление, отнимает 10—15 минут.

Полезно поупражняться на открытии титана в веществах, где он заведомо есть: в каолинах (или в глинах), в рутиле или титанистом железняке.

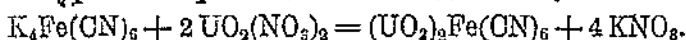
б) Едкие щелочи, аммиак, а также растворимые углекислые щелочи¹ на холоду осаждают гидроксид титана (ортотитановую) $\text{Ti}(\text{OH})_4$, которая довольно хорошо растворима в разбавленных кислотах. Если осаждение вести при нагревании, то осаждается метатитановая кислота, трудно растворимая в разбавленных кислотах, особенно в уксусной.

Этим можно пользоваться для отделения от титана элементов, гидроксиды которых, осажденные при нагревании, хорошо растворимы в уксусной кислоте.

в) Желтая соль дает с титаном желтое, постепенно бурящее пятно. Это нужно иметь в виду при открытии катионов, дающих с желтой солью характерное окрашивание (Fe^{+++} , Cu^{++} , UO_2^{++} -ионы).

У

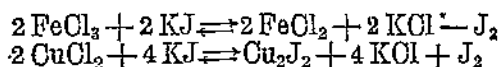
а) Желтая соль является лучшей реакцией на уран². Между желтой солью и солью уранила происходит взаимодействие, согласно уравнению:



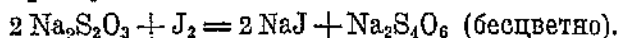
Получающийся осадок, железистосинеродистый уранил, имеет на бумаге бурое окрашивание. Реакция обладает большой чувствительностью. Опыты показали, что при помощи желтой соли можно открыть уран в одной капле (0,03 куб. см) 0,001 N раствора, т. е., перечисляя на металлический уран, можно открыть еще 0,004 мг U (применяя метод последовательного наложения капель).

Но Fe^{+++} - и Cu^{++} -ионы, как известно, также дают с желтой солью интенсивные окраски и тем самым могут препятствовать открытию титана.

Однако их действие можно парализовать, восстанавливая их в закисные соединения, например, действием КJ, при чем выделяется бурого цвета иод согласно уравнениям:



Но бурую окраску иода можно обесцветить действием гипосульфита,



Таким образом, открытие урана в присутствии других элементов (исключая титан) можно произвести следующим образом.

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю крепкого раствора КJ. Когда весь раствор впитается в бумагу и образует влажное пятно, на последнее помещают каплю испытуемого раствора при чем образуется черное от выделившегося иода пятно. На последнее помещают еще небольшую капельку раствора КJ, чтобы закончить восстановление Fe^{+++} - и Cu^{++} -ионов. Теперь обесцвечивают иод каплей раствора гипосульфита.

¹ Углекислые соли, нерастворимые в воде (BaCO_3 , CaCO_3 и др.), также осаждают четырехокись титана.

² Pincus в 1859 году (J. pract. Ch. 76, 104) предложил желтую соль для капельного определения конца титрования фосфатов. В 1921 г. F. Feigl и R. Stern использовали эту реакцию для капельного открытия урана.

На образовавшееся бесцветное пятно помещают каплю раствора желтой соли.

В случае присутствия урана появляется бурое пятно или кольцо той или другой интенсивности, в зависимости от концентрации раствора соли урана.

Для открытия урана в минерале кусочек последнего, величиной с булавочную головку, растирают в ступке и смешивают с четвертным количеством KNaCO_3 (или KHSO_4) и сплавляют в платиновом тигельке (или на крышке платинового тигля) при помощи паяльной трубки. Сплав разлагают соляной кислотой, выпаривают на фарфоровой пластинке или на платиновой крышке досуха, смачивают сухой остаток каплей соляной кислоты и разбавляют несколькими каплями воды. После этого проводят реакцию на уран, как выше указано. Если Fe^{+++} - и Cu^{++} -ионы отсутствуют, то обработка раствором KJ является излишней.

Все только что описанные операции, необходимые для открытия урана в минерале, отнимают 10—15 минут.

Полезно проверить описанный способ открытия урана сначала на более доступном минерале, содержащем уран в большом количестве, на анализе урановой смоляной руды. Затем можно перейти к более редким минералам, например, бреггерит (очень много) или самарскит (мало), или торинит (мало).

б) Из других реакций, к которым придется прибегнуть при совместном открытии титана и урана, нужно указать действие аммиака. Последний при действии на соли уранила, дает желтый осадок урановокислого аммония.



Осадок легко растворим не только в разбавленных минеральных кислотах, но и в уксусной (отличие от титана).

Ti и U.

Открытие титана и урана при их совместном присутствии осложняется тем обстоятельством, что реактив на титан (хромотроповая кислота) дает буро-красное окрашивание с уранилом, а реактив на уран (желтая соль) с титаном дает желтое, постепенно буреющее пятно.

Чтобы произвести открытие урана и титана при взаимном присутствии (и в присутствии остальных катионов) можно поступать так. Испытуемый раствор обрабатывают на часовом стекле небольшим избытком SnCl_2 . Если появляется осадок, слегка нагревают, чтобы осадок свернулся. Каплю прозрачного раствора помещают на бумагу и обрабатывают хромотроповой кислотой. Появление красного или буровато-красного окрашивания укажет на присутствие титана.

Для открытия урана на фильтровальную бумагу помещают каплю крепкого раствора аммиака, затем каплю испытуемого раствора, а сверху еще капельку аммиачного раствора. Нагревают над пламенем горелки до исчезновения аммиачного запаха. Теперь в центр пятна, где находится осадок (содержащий, между прочим, нерастворимую в уксусной кислоте гидроксид титана и растворимый урановокислый аммоний), нажимают капилляром, содержащим уксусную кислоту.

Прошитывая осадок и направляясь на периферию (вокруг осадка), уксусная кислота растворяет уран, а титан задерживается в центре. Если зону вокруг осадка смочить раствором желтой соли, то, в случае присутствия урана, появится бурое окрашивание.

Можно поступать иначе. Большую каплю испытуемого раствора на часовом стекле обрабатывают избытком аммиака, перемешивают и слегка нагревают, чтобы свернулся осадок. Последний содержит, между прочим, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и $\text{Am}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Не фильтруя, пересыщают уксусной кислотой, при чем уранат аммония переходит в раствор, тогда как $\text{Ti}(\text{OH})_4$ практически не растворим в $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Отфильтровывают жидкость, а осадок промывают уксусной кислотой для окончательного удаления урана. Фильтрат с промытой жидкостью выпаривают на часовом стекле до объема одной капли, которую помещают на бумагу и обрабатывают желтой солью. Чтобы приобрести навык в открытии титана и урана при их совместном присутствии, готовят раствор, содержащий все катионы, входящие в обычную систематику и делая его на четыре части. К одной части прибавляют раствор титана, к другой — раствор урана, к третьей прибавляют смесь того и другого, а четвертая часть не должна содержать ни титана, ни урана. Теперь исследуют все приготовленные растворы на титан и уран.

Молибден, вольфрам, ванадий¹

Более тонкое исследование представителей минерального царства приводит к заключению, что молибден, вольфрам и ванадий довольно распространены в минеральном царстве. Они нередки в силикатах, встречаются в некоторых частях каолина. Правда, и в силикатах, и каолинах (где они обычно считаются отсутствующими) названные элементы содержатся в ничтожных количествах. Но, как показывают некоторые данные, и эти ничтожные количества оказывают влияние на качество продукции.

В больших, сравнительно, количествах молибден, вольфрам и ванадий входят в состав так называемых специальных сталей, вследствие чего они пользуются усиленным вниманием металлургов. Очевидно, что не только количественное определение, но и качественное открытие их (например, при систематическом исследовании сырья) представляет немаловажную задачу.

Наиболее характерными реакциями, на которых можно построить их открытие, нужно признать восстановление различными восстановителями соединений молибдена, вольфрама и ванадия в низшие степени окисления, обладающие весьма интенсивной окраской. Благодаря этому, создается легкая возможность чувствительно открывать их присутствие в растворе.

Высшие кислородные соединения, с которыми, как наиболее устойчивыми, обычно приходится иметь дело при анализе, дают разнообразные степени раскисления, обладающие различными окрасками (зеленая, синяя, фиолетовая, бурая). Так как получить количественно низшие степени (для молибдена и вольфрама — трехвалентное соединение, для ванадия — двухвалентное соединение), при качественном исследовании не удастся, а получаются смеси различных степеней раскисления, то наблюдаемые окраски не обладают четкостью, а представляют смесь различных окрасок. Некоторые низшие степени окисления в соединениях с теми или другими электролитами углубляют окраску или принимают новую также интенсивную окраску (например, $\text{Mo}(\text{CNS})_3$ красного цвета).

Нужно иметь в виду, что наблюдаемые окраски низших степеней зависят также и от концентрации. Так, например, крепкие растворы молибденового аммония при обработке хлористым оловом дают на бумаге черное пятно; сильно разбавленные — дают зеленое пятно.

Ниже будут описаны сначала реакции открытия молибдена, вольфрама и ванадия, взятых в отдельности, а затем будет описан способ их открытия при их взаимном присутствии. Во всех случаях нужно предполагать присутствующие катионы, входящие в обычную систематику, включая уран и титан.

Mo

При действии хлористого олова на подкисленный соляной кислотой раствор молибдата² раствор окрашивается сначала в голубой, затем зеле-

¹ Н. А. Тананаев и Г. А. Панченко. Укр. Хим. Ж. 1930 г., 547 стр.; 1929 г., 121 стр. Ж. Р. Х. О. 1929 г., 815 стр.

² В качестве такового можно взять наиболее распространенный препарат молибденового кислого аммония, $\text{Am}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ный, и наконец, сине-черный цвет. Длительно и четко названные окраски не наблюдаются, а скорее наблюдается смешанная окраска, что наблюдается и при восстановлении соединений вольфрама и ванадия. Но если восстановление молибдата хлористым оловом вести в присутствии роданистого аммония (или калия), то раствор окрашивается в интенсивный малиновый цвет, обязанный своим происхождением образованию $\text{Mo}(\text{CNS})_4$.

Описанная реакция, характерная только для молибдена, обладает большой чувствительностью: в одной капле, емкостью в 0,02 куб. см можно открыть 0,001 мг Мо, считая на металлический.

Примечание. Вместо SnCl_2 можно применить $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или Na_2SO_3 в кислой среде. Другие восстановители оказались менее удобны.

Нужно иметь в виду, что малиновое пятно, даваемое соединением $\text{Mo}(\text{CNS})_4$, обесцвечивается при обработке крепкой соляной кислотой.

Как известно, Fe^{+++} -ион, с CNS -ионом дает интенсивно окрашенное в красный цвет пятно ($\text{Fe}(\text{CNS})_3$), но при условиях, при которых получается $\text{Mo}(\text{CNS})_4$, родановое железо не может получиться, так как от действия SnCl_2 Fe^{+++} -ион переходит в Fe^{++} -ион:



Двухвалентный же ион железа не дает окрашивания с CNS -ионом.

Для открытия молибдена поступают так. На фильтровальную бумагу помещают каплю кислого раствора SnCl_2 , затем каплю испытуемого раствора и, наконец, каплю раствора роданида. Появляется малинового цвета пятно, исчезающее от избытка крепкой соляной кислоты. Чтобы открыть молибден в стали, нужен небольшой кусочек последней растворить в HNO_3 или царской водке. Выпаривают, чтобы удалить избыток HNO_3 , почти досуха, прибавляют одну-две капли воды и испытывают на молибден посредством KONS и SnCl_2 .

Описанным способом легко открывается молибден как в ферромолибдене, так и в молибденовых сталях с различным содержанием молибдена.

Для открытия молибдена в минерале последний, превратившись в тонкий порошок, смешивают с 3—4-х-кратным количеством KNaCO_3 в платиновом или железном тигельке (или на платиновой крышке) и сплавляют при помощи паяльной трубки. Сплав выпаривают при кипячении водой и в полученном растворе открывают молибден, как выше описано.

W

В природе вольфрам не встречается в свободном виде, а исключительно в виде солей вольфрамовой кислоты.

Нужно иметь в виду, что вольфрамовая кислота в минеральных кислотах не растворима, а потому при действии кислот на растворы солей вольфрамовой кислоты последняя выделяется в осадок.

Это свойство вольфрамовой кислоты дает возможность при капельном анализе сосредоточить вольфрамовую кислоту на бумаге, в центре пятна, отбросивши остальные катионы на периферию, и открыть вольфрам в центре подходящими реакциями.

Самой чувствительной реакцией на вольфрам является реакция с SnCl_2 и HCl . На фильтровальной бумаге эту реакцию производят так: на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю соляной кислоты, а в центр образовавшегося влажного пятна помещают каплю испытуемого раствора¹. Соприкасаясь с кислотой, вольфрамат выделяет вольфрамовую кислоту, которая сосредоточивается в центре в виде желтоватого пятна. На последнее помещают каплю раствора SnCl_2 , а затем капельку раствора роданистого аммония, при чем желтоватое пятно окрашивается в интенсивно

¹ Для реакций лучше всего брать Na_2WO_4 .

синий цвет, который усиливается от прикосновения с каплей крепкой соляной кислоты.

При помощи описанной реакции можно открыть около 0,004 мг в капле емкостью в 0,01 куб. см.

Другие элементы, входящие в обычную систематику качественного анализа, открытие вольфрама не мешают, так как не дают с хлористым оловом и роданистым аммонием в кислом растворе сильно окрашенных соединений.

Как сказано выше, соединения молибдена при обработке растворами хлористого олова и роданистого аммония дают на бумаге яркое малинового цвета пятно. Но молибденовая кислота, подобно вольфрамовой, выделяющаяся из ее солей от действия минеральных кислот, растворами в избытке последней. Этим можно воспользоваться для открытия вольфрама в присутствии молибдена.

Открытие вольфрама в сплавах затруднено тем, что из кислого раствора вольфрам выпадает в виде вольфрамовой кислоты, а в щелочном растворе WO_4 -ион дает с очень многими катионами осадки, вследствие чего ускользает от наблюдения.

Если растворить сталь, содержащую вольфрам в царской водке, то вольфрам остается в осадке в виде H_2WO_4 и только небольшая часть его перейдет в раствор.

Для открытия вольфрама раствор нужно выпарить досуха и сухой остаток обработать соляной кислотой, при чем вольфрам остается в осадке. Чтобы его открыть, раствор нужно едкантировать, а осадок промыть кислотой и водой, растворить в едком натре и исследовать на вольфрам.

Этот способ открытия вольфрама, хотя и дает хорошие результаты, но слишком хлопотлив, так как отнимает много времени на промывание осадка. Быстрее можно открыть следующим образом.

Небольшой кусочек исследуемой на вольфрам стали растворяют в царской водке и выпаривают почти досуха. Влажный остаток выпаривают и прокалывают со щавелевой кислотой. После прокалывания со щавелевой кислотой железо уже не связывается с вольфрамовой кислотой и при последующей обработке сухого остатка небольшим количеством воды и перекиси натрия она переходит в раствор в виде вольфрамата и открывается, как указано выше, посредством хлористого олова, соляной кислоты и роданистого аммония.

При прокалывании со щавелевой кислотой вольфрамовая кислота, по-видимому, восстанавливается, так как не переходит в раствор при обработке едким натром, но растворяется от действия перекиси натрия.

Для открытия вольфрама в минералах удобнее всего небольшое количество последнего (приблизительно с булавочную головку), измельченного предварительно в порошок, сплавить, при помощи паяльной трубки, в платиновом тигельке или на платиновой крышке с пятикратным количеством $KNaCO_3$, образовавшийся вольфрамат выщелочить горячей водой и в полученном щелочном растворе открывать вольфрам, как указано выше, при помощи соляной кислоты, роданистого аммония и хлористого олова.

V

Самой чувствительной реакцией на ванадий в пробирочном методе качественного анализа является реакция с H_2O_2 в кислом растворе. При взбалтывании кислого раствора ванадия с несколькими каплями перекиси водорода появляется красное бурое окрашивание раствора (вследствие образования надванадиевой кислоты HVO_4). Для капельного метода эта реакция оказалась неподходящей ввиду малой чувствительности ее на фильтровальной бумаге, а также ввиду того, что некоторые другие элементы дают с перекисью водорода в тех же условиях желтую окраску (Ti, Mo), которая может помешать открытию ванадия.

Самой подходящей реакцией на ванадий, легко выполняемой на фильтровальной бумаге, оказалась реакция окисления анилина в кислом растворе ванадиевой кислоты. Последняя окисляет анилин, подобно хромовой кислоте, с образованием окрашенного в интенсивно синий цвет сложного соединения. Низшие окислы ванадия¹ этой реакции не дают, а потому должны быть предварительно окислены в пятивалентное соединение ванадия (ванадиевую кислоту, HVO_3), что удобнее всего сделать, прокипятив с концентрированной азотной кислотой. Последняя, даже взятая в избытке, не окисляет анилина с образованием окрашенного соединения.

Реакцию открытия на фильтровальной бумаге производят так. На полосу фильтровальной бумаги наносят каплю раствора анилина в концентрированной соляной кислоте (1 объем анилина и 1 объем кислоты), а затем каплю испытуемого раствора, предварительно окисленного крепкой азотной кислотой. В случае присутствия ванадия появляется, постепенно усиливаясь в своей интенсивности, зеленое пятно или кольцо.

При помощи описанной реакции можно открыть около 0,003 мг, считая на металлический ванадий, в капле емкостью 0,01 куб. см.

Что касается анионов, входящих в обычную систематику качественного анализа, то ни один из них открытию ванадия не мешает. Мешают только анионы, обладающие сильной окислительной способностью, а именно: CrO_4^{2-} , ClO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- -ионы. Поэтому, перечисленные анионы перед открытием ванадия раскисляются, хотя бы, например, кипячением с концентрированной соляной кислотой. Азотная кислота, как сказано выше, описанной реакции на ванадий не мешает.

Для открытия ванадия в сплавах, в частности в сталях, нужно небольшой кусочек (около булавочной головки) растворить на часовом стекле или фарфоровой пластинке в царской водке, выпарить раствор с избытком азотной кислоты (чтобы удалить соляную кислоту), и открывают ванадий, как указано выше. Хром, присутствующий часто в сплавах с ванадием, в CrO_4^{2-} -ион при этом не переходит, а потому открытию ванадия не мешает.

Чтобы открыть ванадий в минерале, небольшое количество последнего либо растворяют в царской водке (минералы с малым содержанием SiO_2), либо сплавляют посредством паяльной трубки в платиновом тигельке или на платиновой крышке с 5-кратным количеством KNO_3 и $KNaCO_3$ (для приготовления смеси берут на 10 частей $KNaCO_3$ одну часть KNO_3) и образовавшийся ванадит выплавляют горячей водой. Если в минерале присутствует хром, то он при описанной операции переходит в раствор в виде хромата. Последний раскисляют посредством гипосульфита и соляной кислоты, а ванадий затем вновь окисляют выпариванием с азотной кислотой и открывают, как указано выше.

Mo, W и V

На основании вышеизложенного можно наметить такой способ открытия молибдена, вольфрама и ванадия при их совместном присутствии и в присутствии других элементов, входящих в обычную систематику качественного анализа.

Раствор предполагается данным или полученным вследствие обработки стали или минерала по вышеописанным способам.

1. Для открытия молибдена на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю крепкой соляной кислоты, затем каплю испытуемого раствора и еще капельку соляной кислоты. Вольфрам осаждается в центре пятна в виде H_2WO_4 , а молибден (и ванадий) остается в растворе и переходит на периферию влажного пятна, где его и открывают при помощи роданистого

¹ Ванадий с кислородом дает пять окислов: V_2O , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 . Наиболее устойчивыми, а потому чаще всего встречающимися в анализе являются V_2O_4 в виде диванадила и V_2O_5 в виде солей ванадиевой кислоты.

калия (или аммония) и хлористого олова. Появление малинового кольца укажет на присутствие молибдена. Таким образом удастся открыть 0,0015 мг в капле емкостью 0,02 куб. см.

2. Для открытия вольфрама в центр пятна, полученного при вышеописанной операции, помещают последовательно по капле растворы $KCNs$ и $SnCl_2$, а затем каплю крепкой соляной кислоты. Находящийся в центре вольфрам синее, а расположенное по периферии малиновое кольцо (молибден) постепенно обесцвечивается от крепкой соляной кислоты.

Таким образом можно открыть 0,009 мг вольфрама, рассчитывая на металлический, в капле емкостью 0,01 куб. см.

Как видно из вышеописанного, молибден и вольфрам можно открыть в одной капле.

3. Для открытия ванадия на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора анилина в крепкой соляной кислоте, а затем каплю испытуемого раствора, предварительно окисленного азотной кислотой.

Если присутствует ванадий, появляется сине-зеленое пятно.

Таким образом можно открыть 0,005 мг, считая на металлический ванадий, в капле емкостью 0,01 куб. см.

Для открытия молибдена, вольфрама и ванадия в природных соединениях требуется, считая операцию сплавления, от 15 до 30 минут.

Золото, платина и палладий¹

Ионы золота, платины и палладия характеризуются, главным образом, реакциями окисления. Легко отдавая заряды под влиянием восстановителей, они или переходят в металлическое состояние, давая на бумаге пятно черного цвета², или переходят в низшие степени окисления, характеризующиеся характерной интенсивной окраской. Так, например, четырехвалентная платина, реагируя с хлористым оловом, переходит в соединение двухвалентной платины, окрашенное в интенсивно оранжевый цвет. Кроме того, в зависимости от условий среды, например, от степени подкисления, один из перечисленных ионов может раскисляться до металла, в то время как другой этой способности не проявляет. Так, например, в сильно кислом растворе Au -ион восстанавливается Fe^{2+} -ионом до металла, отличаясь этим от Pd -иона; но и последний переходит в металлическое состояние, если на него подействовать раствором Fe^{2+} -иона в слабо кислом растворе, тем более в отсутствие свободной кислоты. Если еще принять во внимание, что выделяющийся в осадок (в виде металла или соли) ион можно зафиксировать в центре пятна, а оставшийся в растворе перевести на периферию, то этим, в сущности, исчерпываются все принципы, на которых можно разработать открытие Au -, Pt - и Pd -ионов как при их взаимном присутствии, так и в присутствии остальных выше описанных катионов, входящих и не входящих в обычную систематику качественного анализа.

Au

Из всех известных реактивов на золото наиболее подходящим для открытия Au -иона на бумаге оказался уксуснокислый раствор бензидина и соль закиси железа (в виде соли Мора). Бензидин дает с кислым раствором золота интенсивно синее, в крепких и кислых растворах почти черное окрашивание. Так как ни один из катионов не дает синего окрашивания с бензидином в кислом растворе, то эта реакция дает возможность открывать золото в присутствии всех других катионов. Ион серебра в кис-

¹ Н. А. Тананаев и К. А. Долгов — Ж. Р. Х. О., LXI (1929), 1377.

² Не только ионы золота, платины и палладия, но и ионы серебра и ртути, выделяясь в мелко раздробленном металлическом состоянии, дают пятно интенсивно черного цвета. Кажется, единственным исключением является серого цвета металлическое серебро, выделяющееся из соли серебра под действием закисной соли железа.

лом растворе не дает с бензидином посинения или дает (и то очень слабое) спустя продолжительное время. Бензидиновой реакцией можно открыть 0,00002 мг золота (считая на металлическое) в капле емкостью 0,001 куб. см. В этом случае золото открывается в виде точки, до 1 мм, синего цвета, если на бумагу, смоченную бензидином наложить каплю в 0,001 куб. см и содержащую 0,00002 мг золота. При навыке можно открыть даже 0,00001 мг.

Соль закиси железа открывает золото в виде серо-фиолетового пятна менее чувствительно. Так, раствором соли Мора можно открыть 0,0001 мг. Нужно заметить, что раствор соли Мора должен содержать свободную соляную кислоту, так как в отсутствие последней Fe^{2+} -ион дает побурение и с палладием, правда, не сразу и в относительно крепких растворах.

Соли серебра также дают серое, почти черное пятно вследствие выделения металлического серебра: $Fe^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ag$. Но самый способ перевода в раствор золота (при помощи царской водки) исключает присутствие Ag -иона в растворе.

Pd

Прекрасным реактивом на палладий оказалось хлористое олово. При действии последнего на влажное пятно, содержащее Pd -ион, появляется интенсивно бурое пятно (металлического палладия), сквозь которое просматривается желтоватый оттенок.

При действии $SnCl_2$ на очень разбавленный раствор Pd -иона вокруг желтовато бурого пятна спустя несколько минут появляется зеленая каемка. Но Au -ион также восстанавливается хлористым оловом до металлического золота, давая бурое пятно; H_2PtCl_6 восстанавливается до H_2PtCl_4 , образуя интенсивное желто-оранжевое пятно.

Чтобы удержать применение хлористого олова для открытия Pd -иона, можно воспользоваться способностью последнего давать с $HgCu_2$ нерастворимое соединение, $PdCu_2$, белого цвета. Так как золото и платина дают хорошо растворимые цианистые соединения, то, применяя $HgCu_2$, можно Pd -ион удержать в центре, а золото и платину удалить на периферию. Конечно, избыток $HgCu_2$ должен быть смыт от осадка $PdCu_2$, так как $HgCu_2$ легко восстанавливается хлористым оловом до металлической ртути, давая чернобурое пятно.

Технически эта операция выполняется следующим образом.

На бумагу помещают каплю насыщенного раствора $HgCu_2$, затем испытуемый раствор, а потом сверху еще раз прикасаются капилляром с раствором $HgCu_2$ для окончательного превращения Pd -иона в $PdCu_2$.

После этого в центре образовавшегося влажного пятна помещают капилляр с водой: вытекая из капилляра, вода вымывает избыток $HgCu_2$ из центра пятна.

Теперь смачивают все влажное пятно раствором $SnCl_2$. В центре появляется или темнооранжевое (более крепкий раствор) или розовато-желтое (более разбавленный раствор) пятно, образующееся вследствие восстановления Pd -иона. При отсутствии последнего центр пятна остается бесцветным.

Вокруг оранжевого пятна появляется чернобурое кольцо вследствие восстановления $HgCu_2$ до металлической ртути.

Так как открытие Pd -иона производится, главным образом, после перевода его в осадок $PdCu_2$, то чувствительность открытия Pd -иона определялась после предварительного превращения его в $PdCu_2$.

Капля раствора, обработанная на бумаге в последовательности $HgCu_2 \rightarrow$ испытуемый раствор $\rightarrow HgCu_2 \rightarrow H_2O$ дает, при смачивании в центре раствором $SnCl_2$, темнооранжевое пятно. Более разбавленные растворы дают розоватое или даже желтое пятно.

Таким образом, легко можно открыть 0,0001 мг Pd в капле 0,001 куб. см.

Предельная чувствительность открытия палладия — 0,00004 мг в капле 0,002 см³.

Мною показано¹, что Au- и Pd-ионы дают с Ti-ионом (или с CS-ионом) трудно растворимую комплексную соль темнокоричневого цвета состава: $CS_2AuPdCl_7$.

Если на бумагу поместить каплю раствора Ti-иона, затем каплю разбавленного раствора Au-иона и, наконец, испытуемый раствор, содержащий Pd-ион, то появляется темнокоричневое пятно. Таким образом можно открыть 0,0005 мг.

Pt

Хлористое олово оказалось прекрасным средством и для открытия платины, при чем H_2PtCl_6 восстанавливается до H_2PtCl_4 интенсивно-оранжевого цвета. При разбавлении водой раствора, содержащего H_2PtCl_6 , чувствительность открытия платины быстро падает. Чтобы повысить чувствительность, можно фиксировать на бумаге платину в виде Tl_2PtCl_6 , весьма трудно растворимого соединения. Благодаря этому содержащаяся в растворе платина не расплывается на бумаге, а сосредоточивается в одной точке, отчего интенсивность окрашивания увеличивается.

Правда, золото с палладием, а также один палладий дают окрашенные пятна с Ti-ионом. Но если золота и палладия относительно немного, то окрашенное пятно легко исчезает от действия аммиака, не мешая открытию платины. Если же золота и палладия много (о чем можно узнать по не исчезающему от NH_4OH пятну), то их предварительно восстанавливают при нагревании, на часовом стекле, посредством H_2PO_3 .

Фиксируя платину в виде Tl_2PtCl_6 , можно открыть 0,0001 мг. Для этого поступают так. Помещают на бумагу каплю раствора $TlNO_3$, затем каплю испытуемого раствора, сверху которого помещают еще раз каплю раствора $TlNO_3$. Теперь отмывают аммиаком избыток таллиевой соли и обрабатывают центральную часть пятна хлористым оловом, при чем появляется оранжевое пятнышко.

Au, Pd и Pt

При открытии золота, палладия и платины при их взаимном присутствии нужно иметь в виду следующее.

Посредством бензидиновой реакции золота, в количестве 0,0001 мг, открывается безоговорочно. За недостатком бензидина можно открывать и посредством Fe^{++} -иона, хотя чувствительность в этом случае ниже. Нужно только, чтобы соль Мора (или железный купорос) содержала свободную кислоту, иначе Pd-ион будет препятствовать открытию платины. Практически к соли Мора прибавляют столько соляной кислоты, чтобы даже крепкий раствор Pd-иона не давал с ней на бумаге бурого пятна, даже спустя долгое время.

При открытии платины посредством $SnCl_2$ нужно иметь в виду, что очень разбавленные растворы Pd-иона уже сами по себе, особенно когда он открывается в виде $PdCl_2$ или в смеси с другими катионами, дают желтое окрашивание, как и соли платины. А потому открытие последней нужно производить так, чтобы предварительно изолировать ее от остальных катионов, сосредоточив ее в центре в виде трудно растворимого осадка а остальные катионы, следовательно и Pd-ион, удалив на периферию пятна. Хлорплатинат таллия является наименее растворимым, а потому им можно воспользоваться для фиксации платины в центре. Действуя на центральную точку пятна хлористым оловом, получают оранжевое или желтое пятно, которое может указать только платину.

Если одновременно присутствуют золото и палладий, то при этом может

¹ Н. А. Тананаев. — Труды Менделеевского съезда, стр. 50 (1928). См. также N. A. Tananaeff. Zeit. f. anal. Ch. 88 (1932) 344.

появиться темнокоричневое пятно вследствие образования золотопалладиевой комплексной соли таллия. Если золота и палладия в растворе относительно немного, то темное пятно легко исчезает от капли аммиачного раствора, обнажая желтоватое пятнышко, принадлежащее Tl_2PtCl_6 .

Если же темное пятно не исчезает от аммиака, то это укажет на присутствие относительно большого количества золота и палладия. В этом случае необходимо предварительно удалить золото и палладий из раствора, для чего поступают следующим образом. Небольшое количество раствора на часовом стекле обрабатывают избытком раствора H_3PO_3 и нагревают до тех пор, пока выделившиеся из раствора золото и палладий не соберутся в виде хлопьев. Теперь берут капилляром прозрачный раствор и открывают платину, как выше указано.

Но даже после удаления золота и палладия Tl_2PtCl_6 нужно обработать аммиачным раствором, чтобы удалить избыток Tl -иона, иначе последний, при действии $SnCl_2$, дает обильный осадок $TlCl$, который затрудняет открытие платины. Описанным способом, когда платина присутствует вместе с золотом и палладием, можно открыть легко 0,0005 мг платины.

Палладий открывается в присутствии золота и платины посредством $HgCu_2$ и $SnCl_2$ в центре пятна, как слабо заметное розоватое пятно, если его количество в растворе равно 0,00006 мг (в капле 0,001 куб. см).

Можно открыть палладий также следующим образом. На бумагу помещают каплю раствора $TiNO_3$, затем каплю раствора хлорного золота и, наконец, испытуемый раствор. В случае присутствия палладия появляется темное окрашивание. Чувствительность — 0,0005 мг.

Очевидно, если в растворе одновременно находятся золото и палладий, то при нанесении капли такого раствора на бумагу, смоченную раствором $TiNO_3$, появляется темное окрашивание, указывающее на одновременное присутствие золота и палладия.

Особый интерес при этой реакции представляет тот случай, когда наряду с золотом и палладием присутствует также платина. Тогда, после обесцвечивания аммиаком темнокоричневого пятна, появляется желтоватое пятнышко, Tl_2PtCl_6 , которое делается оранжевым.

Таким образом, в одной капле, содержащей 0,0005 мг золота, палладия и платины, открываются все три элемента.

Можно иным способом открыть все три элемента в одной капле раствора. На фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора $HgCu_2$, затем испытуемый раствор и еще каплю раствора $HgCu_2$. Теперь в центр пятна, где зафиксирован $PdCu_2$, помещают капилляр с водой и держат до тех пор, пока из центра не стмоется избыток $HgCu_2$. Теперь капилляром, содержащим раствор $SnCl_2$, проводят через середину всего влажного пятна, при чем наблюдается следующая картина. В центре появляется розовато-желтое или оранжевое пятно, указывающее на присутствие палладия; далее, по обе стороны от центра, идут черные отрезки, свидетельствующие о восстановлении до металла $HgCu_2$ от действия $SnCl_2$; за бурными отрезками, по обе стороны, заметны желтые пятна, указывающие на присутствие платины. Если теперь через середину влажного пятна провести капилляром с раствором бензидина в направлении, перпендикулярном первому, то по обе стороны от центра появятся синие пятна, указывающие на присутствие золота.

Таким способом палладий открывается в количестве 0,00006 мг, платина в количестве 0,003 мг, а золото — в количестве — 0,0005 мг.

Если вести исследование золота, палладия и платины не только при их взаимном присутствии, но и в присутствии других катионов, входящих в обычную систематику качественного анализа, то картина остается та же, что и выше описана, но чувствительность открытия для каждого элемента заметно понижается. Так, золото открывается заметно посредством бензидиновой реакции в количестве 0,0005 мг; палладий открывается посредством $HgCu_2$ и $SnCl_2$ в количестве 0,001 мг, при чем повышенная кислот-

ность раствора сильно понижает чувствительность открытия палладия. При помощи Tl^- и Au^- ионов можно открыть еще 0,00035 мг палладия. Платина, зафиксированная предварительно в виде Tl_2PtCl_6 , открывается посредством $SnCl_2$ в количестве 0,001 мг.

Нужно заметить, что исследования производились в присутствии большого количества сильно окрашенных солей железа, хрома, никеля, кобальта и меди.

Таким образом, на основании вышеизложенного, открытие золота, палладия и платины в самом общем случае, т. е. при их взаимном присутствии и в присутствии других катионов, входящих в обычную систематику качественного анализа, можно произвести следующим образом.

1. Для открытия золота каплю испытуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и смачивают уксуснокислым раствором бензидина. Появляется синее или зеленое пятно, если в капле раствора находится 0,00035 мг золота¹.

2. Для открытия палладия поступают двояким образом.

а) Помещают на фильтровальную бумагу каплю насыщенного раствора $TiNO_3$, на нее — капельку раствора хлорного золота, затем в центр пятна помещают испытуемый раствор. Пятно темнеет, если капля раствора содержит 0,00035 мг палладия.

б) На бумагу помещают сначала каплю раствора $HgCu_2$, затем каплю испытуемого раствора и еще каплю раствора $HgCu_2$. Избыток последнего отмывают, посредством капилляра, водой. Теперь помещают в центр пятна $SnCl_2$. Оранжево- или розовато-желтое окрашивание появится в середине пятна, если в капле раствора находится около 0,001 мг палладия. Если раствор не сильно кислый, то удастся открыть около 0,0005 мг палладия.

3. Для открытия платины фильтровальную бумагу смачивают насыщенным раствором $TiNO_3$; на влажное пятно помещают каплю испытуемого раствора и еще каплю раствора $TiNO_3$. В центр пятна помещают капилляр с аммиачным раствором, чтобы отмыть избыток талливой соли и, наконец, смачивают центральную часть пятна раствором $SnCl_2$. Появляется оранжевое или желтое окрашивание, если в капле раствора находится около 0,001 мг платины. Если на ряду с платиной в растворе находится относительно много золота и палладия, дающих с Ti -ионом темнокоричневое окрашивание, которое не исчезает вполне от аммиака, то целесообразно золото и палладий выделить предварительно из раствора на часовом стекле посредством H_2PO_3 при нагревании, до появления хлопьев золота и палладия. Не отфильтровывая, раствор берут капилляром и открывают платину, как выше указано.

4. Чтобы открыть золото, палладий и платину в одной капле раствора, можно поступать двояким образом.

а) На фильтровальную бумагу помещают раствор $HgCu_2$, затем испытуемый раствор и опять каплю раствора $HgCu_2$; избыток последнего отмывают водой. Теперь через середину всего пятна проводят кончиком капилляра, содержащего раствор $SnCl_2$: в центре появляется розовато-желтое пятно (Pd), на периферии желтое (Pt). Теперь проводят через всю середину пятна в направлении, перпендикулярном первому, кончиком капилляра с раствором бензидина: на периферии, по обе стороны от центра, появляются синие пятна (Au). Этот вариант предполагает присутствие в растворе относительно больших количеств платины и золота: около 0,003 мг платины; золота — около 0,001 — 0,0005 мг в капле 0,001 куб. см.

б) На фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора $TiNO_3$ и каплю испытуемого раствора. Если появится темнокоричневое

¹ Очень крепкие растворы Fe^{+++} -иона (в виде $FeCl_3$) дают с бензидином, особенно при последовательном его наложении, голубоватое пятно. Это нужно иметь в виду при открытии следов золота в присутствии подавляющего количества железа.

окрашивание, то это укажет на одновременное присутствие золота и палладия. Смачивают пятно аммиаком, пока не исчезнет темное окрашивание. Теперь обнажается желтое пятнышко, принадлежащее Tl_2PtCl_6 . При смачивании пятнышка раствором хлористого олова интенсивность окраски увеличивается. Если темное окрашивание от аммиака не исчезает, то, значит, золота и палладия относительно много. Тогда лучше перейти к первому варианту, а платину открыть после удаления золота и палладия из раствора посредством H_2PO_2 .

Если Pd -ион в растворе в большом количестве, то он сам по себе может дать светлокоричневое пятно с $TiNO_3$, но это окрашивание отличается от того, какое дают золото и палладий при совместном присутствии.

Открытие золота, палладия и платины целесообразно начать посредством двух последних вариантов: они могут ориентировочно указать, какой из трех предполагаемых элементов находится в растворе и в каких относительных количествах.

Времени для открытия всех трех элементов, данных в виде раствора, затрачивается не более 10 минут.

Цезий, рубидий и таллий¹

Цезий и рубидий нельзя называть редкими элементами, так как довольно распространены в природе, правда, в весьма малых количествах, входящих в состав различных минералов.

За последнее время названные элементы начинают играть все более и более важную роль, а потому их открытие и, особенно, отделение их друг от друга, а также от солей калия имеет весьма важное значение.

Однако нужно отметить, что наиболее известные реакции, открывающие цезий, открывают также и рубидий, а также и калий.

Отличие заключается только в различной степени растворимости образующихся осадков.

Так, хлорплатиновая кислота (H_2PtCl_6) дает желтые кристаллические осадки цезия, рубидия и калия (Cs_2PtCl_6 , Rb_2PtCl_6 и K_2PtCl_6). Из них наименее растворимым является хлорплатинат цезия; наиболее растворимым — хлорплатинат калия.

Кобальтгексанитрит натрия ($Na_2Co(NO_2)_6$) или кобальтгексанитрит свинца и натрия дают одинаковые по цвету трудно растворимые осадки.

Кислый виннокислый натрий, которым еще и до сих пор иногда пользуются для открытия калия, мало отличает последний от цезия и рубидия.

Раствор $SnCl_4$ в концентрированной соляной кислоте дает значительно более трудно растворимый осадок с солями цезия, чем с солями рубидия; но использовать эту реакцию для отделения цезия от рубидия не удается.

Тонко измеленный порошок углекислого цезия при кипячении с большим количеством алкоголя переходит в раствор; углекислый рубидий практически нерастворим в алкоголе. При многократной повторной обработке смеси углекислых солей цезия и рубидия удается извлечь из смеси почти весь цезий. Но операция эта очень мешкотна и не всегда надежна.

Поэтому часто прибегают к фракционированной кристаллизации для отделения друг от друга цезия и рубидия (и калия).

По некоторым реакциям близок к солям цезия и рубидия таллий. Он дает еще более трудно растворимый хлорплатинат; с кобальтгексанитратом дает также трудно растворимый осадок.

С другой стороны, по некоторым реакциям таллий близко стоит к серебру. Так, таллий дает, подобно серебру, трудно растворимые галоидные соли.

Ниже будут приведены реакции, которые дают возможность отличить цезий, рубидий и таллий друг от друга.

¹ N. A. Tananaeff. Zeit. f. anal. Ch. 38 (1932) 343.

1. Каплю раствора соли цезия помещают на фильтровальную бумагу (или на часовое стекло), а на нее помещают каплю раствора эквимолекулярных количеств хлорного золота и хлористого палладия. Чем крепче раствор, тем лучше. Можно пользоваться однопроцентным раствором. Для этого растворяют 1,94 г металлич. золота и 1,06 г палладия в царской водке и выпаривают досуха. Прибавляют еще немного соляной кислоты и снова выпаривают досуха (чтобы удалить окончательно азотную кислоту). Теперь прибавляют столько соляной кислоты, сколько требуется для растворения и разбавляют водой до 100 куб. см.

Для открытия малых количеств желателен более крепкий, например, 10% раствор.

При действии такого раствора на соль цезия получается темное бурое или буро-коричневое пятно (на бумаге) или такого же цвета мелко-кристаллический осадок. Осадок чувствителен растворим в горячей воде; при охлаждении вновь выкристаллизовывается.

В едкой щелочи легко растворим (пятно на бумаге постепенно исчезает). Этим цезий отличается от таллия.

По моим исследованиям¹ состав осадка можно выразить формулой: $Cs_2AuPdCl_7$. Чувствительность реакции — 0,001 мг в капле 0,001 куб. см.

2. Если на бумагу поместить каплю раствора соли висмута, а потом каплю раствора подкислого калия (при чем образуется $KBiJ_4$), и на образовавшееся пятно желтого или оранжевого цвета поместить каплю раствора хлористого цезия, то образуется пятно ярко красного цвета. Состав осадка можно выразить формулой — $Cs_2Bi_2J_9$. Осадок заметно нерастворим в крепкой уксусной кислоте; разбавленная соляная кислота, сравнительно, мало растворяет осадок. От продолжительного действия водой постепенно разлагается.

Таллий также дает осадок от $KBiJ_4$ (коричневого цвета), но рубидий совершенно не дает осадка от $KBiJ_4$, чем можно воспользоваться для отделения цезия от рубидия².

Открытие цезия в виде $Cs_2Bi_2J_9$ представляет довольно чувствительную реакцию: можно открыть 0,0007 мг в капле 0,001 куб. см. Для открытия и отделения цезия от рубидия лучше всего пользоваться реактивом, приготовленным следующим образом.

К одному грамму окиси висмута прибавляют 5 г насыщенного раствора подкислого калия, забалтывают и нагревают до кипения. Теперь понемногу прибавляют не менее 25 куб. см крепкой уксусной кислоты. При нагревании все растворяется, при чем образуется раствор ярко оранжевого цвета. Такой раствор с солью цезия на часовом стекле дает ярко красный осадок, который легко отмывается от избытка цветного осадителя уксусной кислотой.

3. Если к раствору соли цезия (на часовом стекле) прибавить столько кристаллического подкислого калия, чтобы он весь не растворился, а затем прибавить раствора $SnCl_4$, то после перемешивания образуется черный осадок состава $CsSnJ_5$. Осадок нерастворим в насыщенном растворе подкислого калия и спирте. Весьма легко разлагается, обесцвечиваясь водой.

Описанная реакция позволяет открывать цезий в присутствии рубидия и таллия, которые аналогичных реакций не дают.

Rb

Для рубидия характерна только одна реакция — образование осадка $Rb_2AuPdCl_7$, аналогичного по составу осадку цезия.

¹ N. A. Tananaeff. Zeit. f. anal. Ch. 88 (1932) 344

² О количественном отделении цезия от рубидия и др. щелочных металлов см. N. A. Tananaeff und E. P. Hartmann. — Zeit. f. anal. Ch. 89 (1932) 256.

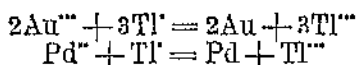
При действии на хлористый рубидий золото-палладиевого реактива на бумаге образуется темное пятно. Осадок $Rb_2AuPdCl_7$ значительно лучше растворим, особенно в горячей воде, чем $CsAuPdCl_7$; при охлаждении выпадают кристаллики, видимые даже простым глазом. При рассматривании под микроскопом (при слабых увеличениях) наблюдаются кристаллы правильной системы различных комбинаций. Эти кристаллы весьма характерны и позволяют отличить (под микроскопом) рубидий в присутствии цезия.

Описанная реакция позволяет открывать рубидий, в более или менее крепких растворах, только после предварительного удаления цезия.

Tl

Для таллия, подобно как и для рубидия, наиболее характерной реакцией будет образование осадка $TlAuPdCl_7$. Если на бумагу поместить каплю раствора азотнокислого таллия, а затем каплю золото-палладиевого реактива, то образуется коричневое пятно. Так, можно открыть до 0,0004 мг в капле 0,001 куб. см.

Осадок не растворяется в едком натре и не обесцвечивается. Наоборот, от действия едкой щелочи пятно делается интенсивно черным, что повышает чувствительность реакции. Почернение обусловливается окислением одновалентного таллия до трехвалентного, при чем ионы золота и палладия теряют заряды с выделением металлического золота и палладия.



Трехвалентный таллий выделяется в виде гидрооксида таллия, $Tl(OH)_3$ бурого цвета. Золото и палладий выделяются в виде тонко распределенного порошка интенсивно черного цвета.

Cs, Rb и Tl

На основании всего выше изложенного можно наметить такой способ открытия цезия, рубидия и таллия при их взаимном присутствии.

1. Для открытия цезия на фильтровальную бумагу помещают каплю насыщенного раствора иодистого калия, затем по капле раствора хлорного олова и испытуемого раствора. Сверху нажимают в центр пятна капилляром с раствором иодистого калия. По мере вытекания последнего пятно начинает чернеть вследствие образования $CsSnI_5$, нерастворимого в насыщенном растворе иодистого калия.

Еще лучше открывать цезий, удалив предварительно на часовом стекле таллий подиством калием.

К испытуемому раствору на часовом стекле прибавляют хлористого калия или иодистого калия. Перемешивают. Осаждается хлористый (или иодистый) таллий. Берут каплю прозрачного фильтрата, помещают на фильтровальную бумагу и обрабатывают раствором $KBiJ_4$. Если в растворе находится цезий, появится ярко красное пятно.

2. Для открытия рубидия необходимо предварительное отделение цезия и таллия. К испытуемому раствору на часовом стекле прибавляют в избытке $KBiJ_4$, при чем цезий и таллий осаждаются. После перемешивания и отстаивания осадка фильтруют. Фильтрат на платиновой крышке или фарфоровой пластинке выпаривают досуха. Прибавляют 2—3 капли крепкой азотной кислоты и снова выпаривают досуха, при чем выделяются фиолетовые пары иода. Прибавляют кристаллической щавелевой кислоты, нагревают и, под конец, прокалывают. Смачивают водой и фильтруют. Если фильтрат щелочной, то он может содержать углекислый рубидий. Прибавляют в небольшом избытке соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Теперь прибавляют к сухому остатку 2—3 капли золотопалладиевого реактива. При помешивании выделяется темносизый осадок.

3. Для открытия таллия на фильтровальную бумагу помещают каплю соляной кислоты, затем испытуемый раствор и снова каплю соляной кислоты. В центр пятна помещают кончик капилляра с золотопалладиевым реактивом. В случае присутствия таллия появляется темнокоричневое пятно, которое от едкой щелочи не исчезает, а, наоборот, чернеет. Это объясняется тем, что осевший в центре пятна хлористый таллий от действия золотопалладиевого реактива превратился в $Tl_2AuPdCl_7$, а последний от действия едкой щелочи — в гидроксид таллия и в металлическое золото и палладий.

CS, Rb и Tl в присутствии других катионов

Если предполагается присутствие цезия, рубидия и таллия в растворе, где находятся и все другие катионы, то открытие их целесообразнее производить следующим образом.

Для открытия таллия закисная ртуть должна быть окислена. На фильтровальную бумагу помещают каплю соляной кислоты, а затем каплю испытуемого раствора. В середине образуется осадок хлористого серебра и хлористого таллия (отчасти хлористого свинца).

Сверху на образовавшийся осадок нажимают кончиком капилляра с соляной кислотой. Последняя отмывает из центра на периферии все остальные катионы. Теперь в центр пятна, на осадок, помещают каплю золотопалладиевого реактива. Появление бурокоричневого окрашивания интенсивно чернеющего от щелочи укажет на присутствие таллия.

Для открытия цезия и рубидия сначала удаляют соляной кислотой таллий, если он обнаружен вышеописанной реакцией.

К фильтрату прибавляют избыток щавелевой кислоты, выпаривают, и прокалывают. Остаток обрабатывают, при кипячении, водой. Фильтруют. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой и выпаривают досуха. Таким образом получают хлористые соли цезия и рубидия (а также калия натрия и, отчасти, магния. Но последний не мешает открытию цезия и рубидия).

Цезий открывают посредством $KBiJ_4$ в виде ярко красного осадка. Если цезий есть, его отделяют, как выше указано, от рубидия, а последний открывают в фильтрате по способу, изложенному выше.

Примечание. Перевод таллия, при помощи оксалатного метода, в углекислый таллий (вместе с цезием и рубидием) нецелесообразен, так как при прокаливании с щавелевой кислотой таллий летит.

Сводная схематическая таблица дробного хода анализа катионов, не входящих в обычную систематику качественного анализа

Tl

- 1) Хромотроповая кислота + И. р. (стр. 106) Рис. 45.
- 2) И. р. + Хромотроповая кислота (обратный порядок) Рис. 46.

U

- 1) $KJ + И. р. + KJ + Na_2S_2O_3 + K_4Fe(CN)_6$ (стр. 108). Рис. 51.

Mo

И. р. + $(KONS + SnCl_2)$. Красномалиновое кольцо. (стр. 111). Рис. 59.

W

$HCl + И. р. + HCl + (KONS + SnCl_2) + HCl$. Синее пятно в центре. (стр. 111). Рис. 64.

V

И. р. + (анилин + $HCl_{conc.}$) — Синее окрашивание (стр. 113). Рис. 67.

W + Mo

HCl + И. р. + HCl + (SnCl₂ + KONS). Синее пятно в центре (W), красное кольцо на периферии (Mo). (стр. 113). Рис. 78.

Au

И. р. + бензидин. Синее или зеленое пятно (стр. 114). Рис. 75 и 76.

Pd

1) TiNO₃ + AuCl₃ + И. р. — Бурое пятно (стр. 115). Рис. 81.

2) Hg(CN)₂ + И. р. + Hg(CN)₂ + H₂O + SnCl₂. Оранжево-красное или розовато-желтое окрашивание (стр. 115). Рис. 82.

Pt

TiNO₃ + И. р. + TiNO₃ + NH₃ + SnCl₂. Оранжевое или желтое окрашивание (стр. 116). Рис. 69.

Au, Pd и Pt

Hg(CN)₂ + И. р. + Hg(CN)₂ + H₂O + SnCl₂ (сверху вниз, — желтая каемка на периферии, Pt, и коричневое пятно в центре, Pd) + бензидин (слева направо, синяя каемка, Au. Черная каемка — Hg) (стр. 117) Рис. 80.

Tl

HCl + И. р. + HCl + (Au + Pd) + NaOH. Черное пятно (стр. 121). Рис. 91.

Cs

И. р. + KBiJ₄ (Tl отсутствует). Ярко красное пятно (стр. 119). Рис. 89 и 90.

Rb

И. р. + (Au + Pd). Бурое пятно. После отделения Cs (стр. 120). Рис. 87.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	Стр.		Стр.
Азотная кислота	22	Частные реакции	73
Азотнокислый марганец	22	Открытие дробн. ходом анализа	88
Азотнокислое серебро	22	Открытие системат. ходом анализа	96
Азотнокислый аммоний	22	Красная соль	23
Ализарил	"	Магний-ион:	
Аммиак	"	Частные реакции	32
Анилин	"	Открытие	36
Аммоний-ион:		Магний металлический	23
Реакции	27	Марганец-ион:	
Открытие	36	Частные реакции	74
Алюминий-ион:		Открытие дробн. ходом анализа	88
Частные реакции	69	Открытие системат. ходом анализа	96
Дробный ход анализа	86	Медь-ион:	
Систематический ход	96	Частные реакции	66
Анализ металлов и сплавов 1-го типа	102	Открытие дробн. ходом анализа	86
Анализ металлов и сплавов 2-го типа	103	Открытие системат. ходом анализа	96
Анализ щелочных металлов	104	Молибденовокислый аммоний	23
Анализ, невед. в общ. систематику	122	Молибден	110
Баня водяная	20	Мышьяковистокислая соль	23
Барий-ион:		Мышьяк-ион:	
Частные реакции	28	Частные реакции	46
Открытие	42	Открытие дробн. ходом анализа	53
Бензидин	22	Открытие системат. ходом анализа	96
Ванадий	112	Мышьяковистый водород	48
Вольфрам	111	Натрий-ион:	
Висмут-ион:		Частные реакции	26
Частные реакции	64	Открытие	38
Открытие дробным ходом анализа	85	" в силикатах	104
Открытие системат. ходом анализа	96	Натрия перекись	23
Вторая группа	55	Никель-ион:	
Вторая подгруппа первой группы	45	Частные реакции	72
Выпаривание на водяной бане	20	Открытие дробн. ходом анализа	87
Гипосульфит	22	Открытие системат. ходом анализа	96
Декантация	20	Нитрозо-β нафтол	123
Дистиллированная вода	22	Обработка парами летучих веществ	20
Диметил-глиоксим	22	Олово-ион:	
Дробный ход анализа:		Частные реакции	50
Общая характеристика	21	Открытие дробн. ходом анализа	53
Второй подгр. первой группы	53	Открытие системат. ходом анализа	96
Второй группы	82	Оловянная фольга	23
Едкий натр	22	Операции на фильтровальной бумаге	16
Желтая соль	22	Осаждение, фильтрование и промыва-	
Золото	114	ние:	
Иодистый калий	22	А. На фильтровальной бумаге	16
Кадмий-ион:		В. На часовом стекле	18
Частные реакции	31	Открытие катионов, дробный ход:	
Открытие дробн. ходом анализа	90	Второй подгруппы первой группы	53
Открытие систем. ходом анализа	96	Второй группы	82
Калий-ион:		Открытие катионов, систематический	
Частные реакции	26	ход:	
Открытие	38	Открытие катионов обеих групп	96
Открытие в силикатах	104	" следов	98
Капилляры:		" щелочных металлов	39
для взятия проб	10	Палладий	115
" фильтрования	11	Палочка для перемешивания	12
Капиллярная воронка	19	Платина	116
Капиллярный флакон	12	Пиротурьмянокислый натрий	23
Кобальт-гексанитрит свинца и натрия	22	Промывалка	13
Кобальт-ион:		Промывание осадков	19

	Стр.		Стр.
Приведение растворимости сернистых металлов 2-й группы	91	Следы, открытие следов	8
Разделение ионов:		Сложная кислота	24
Стронция и кальция	38	Спирт	24
Бария и стронция	39	Стронций-ион:	
Реактив на закисное слово	23	Частные реакции	31
„ на свинец	24	Открытие	43
„ Несселера	24	Сулема	25
„ на марганец	24	Сульфосали:	
„ на медь	24	Мышьяка	46
„ на натрий	23	Олова	48
Реактивы, употребляемые в капельном методе	22	Сурьмы	49
Реакции катионов:		Сурьма-ион:	
Первой подгруппы первой группы	26	Частные реакции	48
Второй группы	45	Открытие дробным ходом анализа	53
Роданистый калий или аммоний	24	Открытие системат. ходом анализа	96
Ртуть-ион:		Сурьмянистый водород, открытие	50
Рубидий	120	Таллий	121
Частные реакции	55	Техника капельного метода	14
Открытие дробн. ходом анализа	83	Тигель	13
Открытие системат. ходом анализа	96	Титан и Уран	106, 109
Свинец-ион:		Турбулленца сине	4
Частные реакции	61	Углекислый аммоний	25
Открытие дробным ходом анализа	85	Уксусная кислота	25
Открытие системат. ходом анализа	96	Фарфоровая пластинка	11
Сводная схематическая таблица дробн. хода анализа катионов обеих групп	98	Фильтровальная бумага	25
Серебро-ион:		Фильтрование осадков	18
Частные реакции	59	Фильтрующий капилляр	11
Открытие дробным ходом анализа	82	Фольга оловянная	25
Открытие системат. ходом анализа	96	Фосфорнокислый натрий или аммоний	25
Серная кислота	24	Фтористый аммоний	105
Сернистые металлы, величина произведе-ния их растворимости	91	Хлористый аммоний	25
Сернистый аммоний	24	„ калий	25
„ натрий	24	Хлористое слово	25
Сернокислый аммоний	24	Хром-ион:	
„ калий	24	Частные реакции	78
Силикаты, анализ их	108	Открытие дробным ходом анализа	88
Систематический ход анализа:		Открытие системат. ходом анализа	96
Общая характеристика	21	Хромовокислый калий	25
Первой подгруппы первой группы	35	Цинк-ион:	
Второй подгруппы первой группы	54	Частные реакции	80
Второй группы	91	Открытие дробным ходом анализа	90
Обеих групп	96	Открытие системат. ходом анализа	96
		Часовые стекла	11
		Щавелевая кислота	25
		Щавелевокислый аммоний	25

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Atack F.W. — 69
 Bruner L. und Zawadzki I. — 91
 Васильева Е. В. — 44
 Wöhler — 75
 Галликер — 23
 Гармаш Е. П. — 43
 „ и Тананаев — 120
 Гершкович — 39
 De-Koninck — 56, 74, 81
 Kolthoff I. M. — 23
 Ларонов А. В. — 43
 Malitzky W. P. und Tubakajew W. A.
 Мор — 39
 Mosnier — 62
 Pincus — 108
 Rawson — 39
 Rose H. — 75
 Сергеевко П. С. — 23

Тананаев Н. А. (Tananaeff N. A.)
 34, 39, 51, 52, 59, 63, 66
 67, 69, 77, 82, 83, 84, 85,
 86, 87, 88, 89, 90, 92, 116
 119, 120
 „ и Тананаев Ив. — 62
 „ и Федулов Н. С. — 91
 „ и Панченко Г. А. 106, 110
 „ и Долгов К. А. 114.
 „ и Гармаш Е. П. 120
 „ и Острожнинская Г. И. 58
 Тананаев Ив. — 23, 32.
 Tubakajew W. A. см. Malitzky W. P.
 Федулов Н. С. — см. Тананаев Н. А.
 Feigl und Neuber F. — 6, 50, 52, 59, 64
 66, 67
 „ R. Stern 69, 72, 73,
 75, 77, 80, 81, 82, 108.
 Шалошников В. Г. 69

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Предисловие к третьему изданию	3
Предисловие ко второму изданию	4
Предисловие к первому изданию	5
Введение	7
Аппаратура капельного метода	10
1. Капилляры	10
2. Палочки для перемешивания	11
3. Часовые стекла	11
4. Фарфоровые пластинки	11
5. Фильтровальная бумага	11
6. Капиллярные флаконы	12
7. Промывалка, фарфоровые и платиновые чашечки	13
Техника капельного метода	
1. Операции на фильтровальной бумаге	14
2. Осаждение, фильтрование и промывание осадков	
А. На фильтровальной бумаге	16
В. На часовом стекле	18
3. Обработка парами летучих веществ	20
4. Вываривание и сушение на водяной бане	20
Методика капельного метода	21
Реактивы, употребляемые в капельном методе	22
Реакции катионов	25
Первая группа, первая подгруппа	26
Реакции на калий	26
" натрий	26
" аммоний	27
" барий	28
" стронций	31
" кальций	31
" магний	32
Открытие катионов первой группы первой подгруппы при их совместном при- сутствии	35
Открытие аммония	36
" бария	36, 42
" калия	36
" стронция и кальция	37, 38, 43
" магния и натрия	36, 38, 44
Частные случаи:	
Разделение понов стронция и кальция	38
" бария и стронция	39
Открытие щелочных металлов в присутствии всех остальных катионов	39
Первая группа, вторая подгруппа	45
Реакции солей трехвалентного мышьяка	46
" пятивалентного мышьяка	48
Реакции на сурьму	48
" олово	50
Открытие элементов второй подгруппы первой группы при их совместном присутствии	
А. Дробный ход анализа	53
В. Систематический	54
Вторая группа	55
Реакции на ртуть	55
" серебро	59
" свинец	61
" висмут	64
" медь	66
" алюминий	69
" железо	71
" никель	72
" кобальт	73
" марганец	75
" хром	78
" цинк	80
" кадмий	81
Открытие катионов второй группы при их совместном присутствии	
А. Дробный ход анализа:	
Открытие серебра	82
" ртути	83
" закисной ртути и серебра	84
" свинца	85
" висмута	85

Открытие меди	86
„ алюминия	86
„ железа	86
„ никеля	87
„ кобальта	88
„ марганца	88
„ хрома	89
„ цинка и кадмия	90
В. Систематический ход анализа катионов второй группы	91
Открытие катионов второй группы в присутствии всех остальных катионов	94
Сводная схематическая таблица дробного хода анализа катионов обеих групп	98
Анализ металлов, сплавов, нерастворимых в кислотах солей и силикатов	101
А. Анализ металлов и сплавов	101
В. Анализ нерастворимых солей и силикатов	103
Открытие катионов, не входящих в обычную систематику качественного анализа	106
Титан и уран (общая характеристика)	106
Уран	108
Титан и уран (открытие)	109
Молибден, вольфрам, ванадий	110
Молибден	110
Вольфрам	111
Ванадий	112
Молибден, вольфрам, ванадий (открытие)	113
Золото, платина, палладий (общая характеристика)	114
Золото	114
Палладий	115
Платина	116
Золото, платина, палладий (открытие)	116
Цезий, рубидий, таллий (общая характеристика)	119
Цезий	120
Рубидий	120
Таллий	121
Цезий, рубидий и таллий в присутствии других катионов	122
Сводная схематическая таблица дробного хода анализа катионов, не входящих в обычную систематику качественного анализа	122
Предметный указатель	124
Именной указатель	126

ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ЦВЕТНЫХ ТАБЛИЦ.

Рисунки даны как для катионов, находящихся в растворе в отсутствии других катионов, так и в присутствии всех других катионов.

В интересах краткости, первый случай обозначается словом „в отсутствии“, а другой случай — словом „в присутствии“.

Поэтому, „Al отсутств.“ и означает реакцию на алюминий в отсутствии других катионов; „Al присутств.“ — означает реакцию на алюминий в присутствии других катионов.

Не редко даются рисунки, характеризующие окраску пятна в отсутствии исследуемого элемента, но в присутствии всех остальных. Иногда (напр., для ртути) рисунки показывают несколько фаз реакции: начало, середину и конец.

Проф. Н. Тананаев.

ЭЛЕМЕНТЫ, ВХОДЯЩИЕ В ОБЫКНОВЕННУЮ СИСТЕМАТИКУ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА



1



2



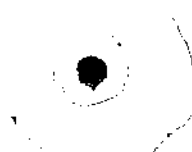
3



4



5



6



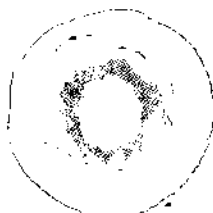
7



8



9



10



11



12

1. Al отс. — U. p. + NH_3 + ализарин + NH_3 . — 2. Al прис. — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + U. p. + NH_3 + ализарин + NH_3 . — 3. То же, что и 2, но в отсутствии Al. — 4. *Cr прис., см. бензидиновую реакцию на Cr (стр. 78). — 5. Cr прис. — U. p. + NaOH + AgNO_3 (см. стр. 78). — 6. Cr отс., бензидиновая реакция. — 7. Fe^{2+} отс., U. p. + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. — 8. Fe^{3+} прис., медь маскирует окрашивание от железа. — 9. Fe^{3+} прис., 1-я стадия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + U. p. + KJ, до побеления центр. части пятна. — 10. Fe^{3+} прис., 2-я стадия. + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (синее кольцо — турбулеза синь). — 11. Fe^{2+} отс., U. p. + диметилглиоксим + NH_3 . — 12. Co отс., U. p. + SnCl_2 + KCNS + анилин.



13



14



15



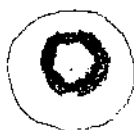
16



17



18



19



20



21



22



23



24

13. Со прис., $\text{SnCl}_2 + \text{U. p.} + \text{KCNS} + \text{анилин}$ (в центре черное пятно— $\text{Ag} + \text{Hg}$) — 14. Повторение 13, т. е. $\text{SnCl}_2 + \text{U. p.}$ в отсутствии $\text{Co} + \text{KCNS} + \text{анилин}$ (в центре — $\text{Ag} + \text{Hg}$; желтая окраска принадлежит $\text{Bi}(\text{CNS})_3$). — 15. Со прис., $\text{U. p.} + \text{KCNS} + \text{NH}_3 + \text{нагревание}$. — 16. Ni отс., диметилглиоксим + NH_3 . — 17. Ni прис., $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{U. p.} + \text{диметил-глиоксим}$. — 18. $\text{U. p.} + \text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} + \text{диметил-глиоксим} + \text{NH}_3$ (в прис. большого колич. Cu). — 19. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Cu}^{++}$ диметил-глиоксим (сходство с реакцией на Ni). — 20. Мп отс.: $\text{U. p.} + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$. — 21. Мп прис., $\text{U. p.} + (\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3)$. — 22. В отсутствии Мп, $\text{U. p.} + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ (желтый цвет от $\text{Fe}(\text{OH})_3$). — 23. Мп отс., $\text{U. p.} + \text{NH}_3 + \text{бензидин}$. — 24. Мп прис., $\text{U. p.} + \text{NH}_3 + \text{бензидин}$ (бензидином смочена правая часть центр. пятна и левая часть периферии; левая часть центр. пятна окрашена гл. образом гидроокисью железа).



25



26



27



28



29



30



31



32



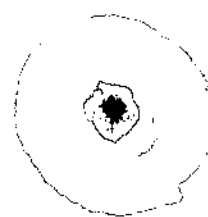
33



34



35



36

25. Hg^{++} отс., $\text{KJ} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. — 26. Hg^{++} прис., $\text{KJ} + \text{U. p.}$; начало реакции. — 27. То же что и 26, конец реакции. — 28. То же, что и 27, после смачивания раствором As_2O_3 . — 29. Ag прис., $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{U. p.} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Mn в растворе оч. мало). — 30. Ag прис., $\text{HCl} + \text{U. p.} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$. — 31. Hg^{++} отс., $\text{U. p.} + \text{Na}_2\text{S}$. — 32. Pb прис., $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{U. p.} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$. — 33. Pb прис., $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{U. p.} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$ (смочено по линии, проходящей через центр). — 34. То же, что 22 и 33, но в отсутствии Pb . — 35. Pb прис., $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{U. p.} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{реактив на свинец}$ ($\text{KSnJ}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$); Bi отсутствует. — 36. То же, что и 35, но в присутствии Bi .



37



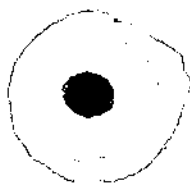
38



39



40



41



42



43

37. ВІ отс. і прис., (KJ + CsCl) + U. р. + (KJ + CsCl). — 38. ВІ прис., SnCl_2 + U. р. + KJ (в центре Ag + Hg). — 39. То же, что и 38, но в отсутствии ВІ. — 40. Си прис., KAgJ_2 (AgNO_3 + KJ) + U. р. + KAgJ_2 + As_2O_3 ; не закончена реакция. — 41. Окончание реакции 40: + AgNO_3 (в центре появляется черное пятно метал. серебра, что служит признаком прис. Си; коричневый ободок исчезает, окрашиваясь в цвет AgI ; периферическая желтая зона — KBiJ_2). — 42. Си отс., U. р. + бензидин + KCN. — 43. Си прис., U. р. + бензидин + KCN.

ЭЛЕМЕНТЫ, НЕ ВХОДЯЩИЕ В ОБЫКНОВЕННУЮ СИСТЕМАТИКУ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА



44



45



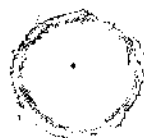
46



47



48



49



50



51



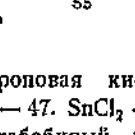
52



53

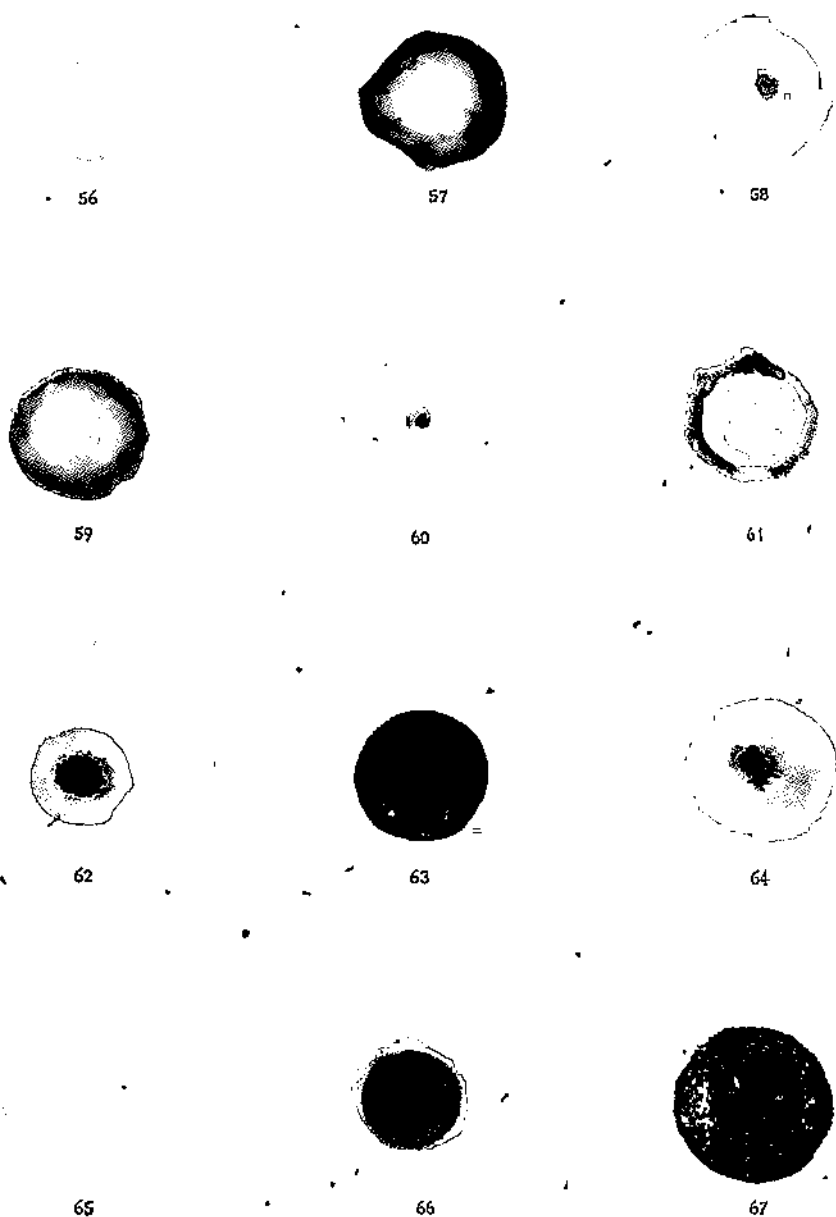


54



55

44. Ti отс., хромотроповая кис. + U. p. — 45. Ti прис., хромотроповая кис. + U. p. (в растворе много Fe⁺⁺⁺). — 46. Ti прис., U. p. + хромотроповая кис. — 47. SnCl₂ + U. p. + хромотр. кис. (Ti в растворе очень мало, окрашивает периферию в слабобурый, почти розоватый цвет; в центре — Hg + Ag). — 48. То же, что 42, но в отсутствии Ti. — 49. То же, что и 43, но в отсутствии Ti. — 50. U отс., U. p. + K₄Fe(CN)₆ — 51. U прис., KJ + U. p. + KJ + Na₂S₂O₃ + K₄Fe(CN)₆. — 52. U прис., K₄Fe(CN)₆ + U. p. + KJ + Na₂S₂O₃ (Си отсутствует или ее очень мало; Ti много). — 53. То же, что и 51, но в отсутствии U. — 54. То же, что и 52, но в отсутствии U (в центре окраска берлинской лазури). — Мо отс., (SnCl₂ + KCNS) + Мо (в центре крепкий раствор Мо дает почти черную окраску; красно-малиновая окраска — от более разбавленного раствора, переходящего из центра.



56. Мо прис., U. p. + (KCNS + SnCl₂), до появления в центре белого пятна (окраска периферической зоны принадлежит только Мо). — 57. То же, что 56, но без SnCl₂ (в этом случае окраска периф. зоны зависит не только от Mo(CNS)₄, но и от Fe(CNS)₃). — 58. Мо прис., SnCl₂ + U. p. + KCNS (окрашивание от Мо слабое). — 59. Мо прис., U. p. + (KCNS + SnCl₂); раствор той же концентрации, что и 58, но окраска значительно сильнее, в зависимости от различного порядка наложения реактивов. — 60. SnCl₂ + U. p. в отсутствии Mo + KCNS (желтый ореол от Bi (CNS)₃). — 61. U. p. в отсутствии Mo + KCNS + SnCl₂ (лазуревая окраска от Co (CNS)₂), черное кольцо от Ag и Hg. — 62. W отс., HCl + U. p. + (SnCl₂ + KCNS) + HCl. — 63. W отс., U. p. + SnCl₂ + KCNS + HCl. — 64. W прис. HCl + U. p. (кашицеобразная масса) + HCl + (KCNS + SnCl₂) + HCl. — 65. То же, что и 64, но в отсутствии W (пятно может быть окрашено или в желтоватый цвет, от Bi (CNS)₃, или в голубоватый цвет, от Co(CNS)₂). — 66. V отс., U. p. + (анилин + HCl). — 67. V прис., U. p. + (анилин + HCl конц.).



68



69



70



71



72



73



74



75



76



77

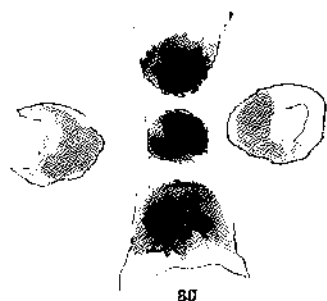


78



79

68. Pd прис., Hg (CN)₂ + U. p. + Hg(CN)₂ + H₂O + SnCl₂ (Pd — в центре). 69. Pt прис., TiNO₃ + U. p. + TiNO₃ + NH₃ + H₂O + SnCl₂ (Pt — в центре). 70. Pd отс., U. p. (0,001 г в 1 куб. см) + SnCl₂. — 71. То же, что и 70, но Pd = 0,0001 г в 1 куб. см. — 72. Pt отс., U. p. (0,001 г в 1 куб. см). — 73. То же, что и 72, но Pt = 0,0001 г. 74. Au отс., U. p. (0,001 г в 1 куб. см) + Fe⁺⁺ (соль Морэ). — 75. Au отс., U. p. (0,001 г в 1 куб. см) + бензидин. — 76. То же, что и 75, но Au = 0,0001 г в 1 куб. см. — 77. То же, что и 74, но Au = 0,0001 г в 1 куб. см. — Мо и W прис., HCl + U. p. + HCl + (SnCl₂ + KCNS). — 79. То же, что и 78, но в присутствии Мо и W (пятно м. б. окрашено или в желтоватый цвет от Bi (CNS)₂ или в голубой от Co(CNS).



80



81



82



83



84



85



86



87



88



89



90



91

80. Pd (в центре), Au (синяя кайма), Pt (желтая кайма), $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{U. p.} + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2$ (сверху вниз) + бензидин (слева направо). Черные пятна — Hg от SnCl_2 . — 81. Au, Pd прис. $\text{TiNO}_3 + \text{U. p.} + \text{TiNO}_3$ (Pt тоже может присутствовать, но она не открывается). — 82. Pt прис. $\text{TiNO}_3 + \text{U. p.} + \text{TiNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{SnCl}_2$ (Au и Pd также могут присутствовать, но их окраска, см. 81, исчезает от NH_3). — 83. Pt отс., $\text{TiNO}_3 + \text{U. p.} + \text{TiNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{SnCl}_2$. — 84. Cs отс., KJ + U. p. + $\text{SnCl}_4 + \text{KJ}$. — 85. Cs отс., U. p. + (Au + Pd). — 86. Ti отс., U. p. + (Au + Pd). — 87. Rb отс., U. p. + (Au + Pd). — 88. Ti (Cs и Rb) U. p. + (Au + Pd) + NaOH (окраска от Cs и Rb исчезает, соединение Ti чернеет). — 89. Cs отс., U. p. + KBIJ_4 . — 90. Cs прис., U. p. + KBIJ_4 (Ti отсутствует). — 91. Ti прис., HCl + U. p. + HCl + (Au + Pd) + NaOH (черное пятно в центре — признак присутствия Ti).