

BADANIA NA KATJONY.

Systematyczny bieg analizy na katjony oparty jest na podziale ich na grupy analityczne. Katjony, należące do jednej grupy, posiadają pewną wspólną właściwość, która pozwala na mniej lub więcej dokładne oddzielanie tej grupy od reszty katjonów.

Systematyka, którą można nazwać «klasyczną», obejmuje pierwiastki spotykane najczęściej. Pomija ona «pierwiastki rzadkie», aczkolwiek niektóre z nich mają obecnie dość szerokie zastosowanie, gdyż w razie uwzględniania ich obecności, bieg analizy byłby bardzo skomplikowany. Przeważnie bywa rzeczą możliwą wykrycie zosobna każdego z rzadkich pierwiastków, mających zastosowanie w technice, zapomocą przytoczonych w dalszych rozdziałach reakcyj; gdy zaś badana substancja zawiera szereg pokrewnych pierwiastków rzadkich, to utożsamienie każdego z nich często przekracza ramy zwykłej analizy jakościowej i należy wtedy zwrócić się do specjalnej literatury.

Przytoczone niżej odczynniki w podanej kolejności służą do oddzielania od siebie poszczególnych grup katjonów:

I) Kwas solny tworzy nierozpuszczalne osady: AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 . Poza tem podczas zakwaszania roztworu alkalicznego mogą wytrącić się osady SiO_2 i i. (por. Wstępne badania cieczy) oraz takie związki rzadkich pierwiastków, jak: kwasy tantalowy i molibdenowy, które rozpuszczają się w nadmiarze kwasu solnego i pozostające w osadzie: chlorek talawy, kwasy niobowy i wolframowy (ten ostatni z metawolframianów wytrąca się po gotowaniu z kwasem solnym).

II) Siarkowódór w roztworach kwaśnych strąca siarczki: Ag_2S , PbS , HgS , Bi_2S_3 , CuS , CdS . Z rzadkich pierwiastków siarczki: Pd , Rh , Os , Pt , Ru . Siarczki platynowców strącają się zwykle niecałkowicie, gdyż wymagają do strącenia dłuższego przepuszczania na gorąco siarkowodoru. Następnie może strącić się złoto, molibden, german, selen, tellur, a w obecności As^{+++} i Sb^{+++} — tal.

Siarczki Ag , Pb , Hg , Bi , Cu , Cd , (Pd , Rh , Os , Ru , Ti) nie rozpuszczają się w siarczku amonowym. Oprócz nich siarkowódór strąca siarczki rozpuszczalne w siarczku amonowym i w siarczku alkalicznych: Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 , SnS , SnS_2 , (MoS , Au_2S_3 , Au_2S_2 , Ir_2S_3 , TeS_2 , $\text{Se} + \text{S}$ oraz PtS_2 , który w obecności siarczków As , Sn , Sb i Au przechodzi również do roztworu w siarczku amonowym). W pewnych warunkach spotkać można WS_3 i V_2S_5 — których siarkowódór z roztworów zakwaszonych nie strąca, natomiast po zadaniu wolframianu lub wanadzanu siarczkiem amonowym otrzymuje się roztwory siarkosoli, z których kwasy wytrącają trudno rozpuszczalne siarczki.

III) Siarczki amonowe z roztworów obojętnych lub amonjalnych strąca siarczki: NiS , CoS , FeS , ZnS , MnS , $(\text{UO}_2)_2\text{S}$, Ti_2S oraz wodorotlenki: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Er}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, TaHO_3 , NbHO_3 . W obecności kwasu fosforowego mogą strącić się jednocześnie fosforany barowy, strontowy, wapniowy i magnezowy.

IV) Węglan amonowy strąca węglany: BaCO_3 , SrCO_3 i CaCO_3 .

V) Fosforan amonowy strąca: MgNH_4PO_4 .

VI) Żaden z powyższych odczynników nie strąca osadu z roztworów: K^+ , Na^+ , Li^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ .

Przystępując do badania roztworu i, mając na względzie uniknięcie niepotrzebnego rozcieńczania i zanieczyszczania go zbyt dużymi ilościami odczynnikami, nie należy nigdy dodawać od razu przytoczonych wyżej grupowych odczynników do całej ilości cieczy. Trochę jej należy odlać do próbki, dodać odczynnik i tylko wtedy, gdyby powstał osad, świadczący o obecności danej grupy kationów, zlać ciecz z powrotem i całą ilość roztworu traktować tym odczynnikiem. W razie, gdyby osad nie powstał, to tę samą część roztworu badać w próbce na obecność następnej grupy kationów.

Systematyczny bieg analizy polega nie tylko na oddzielaniu od siebie całych grup kationów, lecz również i na wyodrębnianiu poszczególnych kationów. W analizie ma to bardzo ważne znaczenie, gdyż przy pewnej wprawie pozwala zorientować się «na oko», jaka jest w przybliżeniu procentowa zawartość każdego ze składników. Postępowanie takie związane ze strącaniem, sąceniem, przemywaniem i rozpuszczaniem osadów jest uciążliwe i z tego względu, jak wspomniano, dąży się do zastąpienia przez taki dobór reakcji, który pozwalałby na wykrycie wszystkich składników bez konieczności wyodrębniania ich. Takie jednak sposoby można stosować z zupełnym powodzeniem tylko wtedy, gdy badana substancja zawiera niedużo różnych składników i gdy można łatwo zorientować się w przybliżonym składzie ilościowym. Bardzo skutecznym sposobem przyspieszenia wykonania analizy jest użycie możliwie małych ilości próbki i odczynników oraz stosowanie wirówki. Kto przyzwyczaił się do pracy z dużymi ilościami materiału, ten zaoszczędzi sobie dużo czasu, jeżeli przed przystąpieniem do odpowiedzialnej analizy przerobi wpierw dla wprawy parę analiz mieszanin o znanym składzie, biorąc bardzo małe próbki. Do analizy systematycznej na kationy wystarcza w zupełności ilość roztworu, odpowiadająca około 0,1 g substancji nawet wtedy, gdy mieszanina jest dość złożona; tylko wyjątkowo, gdy oczekujemy bardzo dużej liczby składników, albo, gdy chodzi przede wszystkim o wykrycie nieznaczących domieszek, można brać 0,5 do 1 g; należy pamiętać o tym, że stosując czułe reakcje, wykrywa się często mniej niż tysięczną część miligrama. Wykrywanie znikomych śladów wymaga jednak nieraz zastosowania

większych ilości substancji i zwykle innych metod badania. Można np. roztwór badany steżać celem wykrystalizowania składników, występujących w dużych ilościach, a ług pokrystaliczny badać na domieszki. Poza tem lepiej jest dobrać odpowiednie reakcje, które umożliwiają bezpośrednio wykrycie poszukiwanego składnika, gdyż podczas strącania przeważającej ilości głównego, małe ilości domieszek bywają pochłonięte przez osad. W innych przypadkach można główny składnik związać w postaci zespolonego jonu, o ile poszukiwany pozostanie bez zmiany.

Oprócz reakcyj przytoczonych w niżej zestawionym schemacie, szczególnie w razie wyniku niezbyt pewnego, należy stosować do wykrywania oddzielonych katjonów bardziej czułe reakcje kroplowe, podane przy opisie właściwości analitycznych poszczególnych katjonów.

Katjony I. grupy. Do I. grupy należą katjony: Pb^{++} , Ag^+ , Hg_2^{++} . Odczynnikiem stosowanym do strącania tej grupy jest 2n-kwas solny. Klarowny roztwór winien być przyrządzony do badania według uprzednio podanych wskazówek, a więc nie powinien zawierać dużego nadmiaru kwasu azotowego, substancyj silnie utleniających, organicznych i takich, których obecność przeszkadza wykonaniu systematycznej analizy na katjony, jak borany, fluorki, krzemiany i i. Badanie na obecność katjonów tej grupy jest oczywiście zbyteczne, gdy roztwór zawiera chlorki, np. gdy do rozpuszczania była stosowana woda królewska, wtedy srebro byłoby wprawdzie strącone, a jon Hg_2^{++} utleniony na Hg^{++} . Chlorek ołowiu jest stosunkowo dość znacznie rozpuszczalny i nigdy nie straci się całej ilości ołowiu w postaci chlorku, małe zaś ilości mogą się zupełnie nie strącić.

1) Do strącania używa się 2n-kwasu solnego, dodając go na zimno kroplami, przytem skłóca się mocno ciecz, aż osad zbije się w kłaczki i będzie łatwo opadał na dno naczynia. Po opadnięciu osadu (ew. po oziębieniu cieczy dla pełniejszego strącenia chlorku ołowiu) należy sprawdzić, przez dodanie kilku kropel odczynnika, czy nastąpiło całkowite strącenie. Osad odwirować lub odsączyć ciecz przez małą siatkę i przemyć niewielką ilością rozcieńczonego kwasu solnego. Pierwszy przesącz, otrzymany z przemywania osadu, dodać do odsączonego roztworu, następne, jako zbyt rozcieńczone, można odrzucić.

2) Osad 1) chlorków traktować, celem rozpuszczenia $PbCl_2$, niewielką ilością gorącej wody: gdy osad odwirowano, gotować go z wodą, albo, gdy jest on zebrany na siatkę, nalać nań wrzącej wody, a następnie przesącz zebrany do probówki zagotować i ponownie wlać na siatkę, powtarzając to kilka razy. Osad przemyć jeszcze parę razy wrzącą wodą do całkowitego rozpuszczenia $PbCl_2$. Do wykrywania Pb^{++} brać tylko pierwszy przesącz.

Schemat I.

Do badania na katjony użyć roztworu około 0,1 g substancji przygotowanego w/g wskazówek uprzednio podanych. Substancje nierozpuszczone w kwasach stapiać, jak podano wyżej, i badać osobno. Oprócz przytoczonych niżej reakcji wykonać w przypadkach wątpliwych, lub wyników ujemnych reakcje kroplowe. Nieobecność poszczególnych grup katjonów czyni zbędne wyodrębnianie ich w/g schematu.

Część próbki zbadać na NH_4^+ , ogrzewając z ługiem — wyrugowany NH_3 wykryć papierkiem lakmusowym (50).

Grupa I.

O ile roztwór nie zawiera Cl^- i od paru kropel HCl powstaje osad, strącanie wykonać dodając potrochu 2n-HCl i silnie skłócając... (1). Sprawdzić na całkowite strącenie. Osad 1) odwirować lub odsączyć, przemyć zimną wodą + HCl. Przesącz 1) zawiera katjony następnych grup.

Osad 1		
PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ , AgCl. Możliwa obecność: SiO ₂ , W, Tl, Bi, Sb		...(6)
Ługować wrzącą wodą (kilkakrotnie tym samym przesączem)		...(2)
Osad 2		Przesącz 2
Hg ₂ Cl ₂ , AgCl przemyć gorącą wodą Ługować amonjakiem.		PbCl ₂ ...(5) Po ostygnięciu białe, jedwabiste igły. W nieobecności ich (ew. stężyć) z K ₂ CrO ₄ — żółty osad. Pb⁺⁺
Osad 3	Przesącz 3	
HgNH ₂ Cl + Hg Czarny osad. ...(3) Hg₂⁺⁺	Ag(NH ₃) ₂ Cl ...(4) Klarowny roztwór. HNO ₃ strąca AgCl, który po odsączeniu ciemnieje na świetle. Ag⁺	

Osad 2) potraktować na sączku rozcieńczonym amonjakiem — AgCl przejdzie do roztworu, na sączku pozostanie czarny osad składający się z białego HgNH₂Cl i czarnej rozdrobnionej metalicznej rtęci. Osad ługować kilkakrotnie tym samym przesączem, co pozwala na otrzymanie bardziej stężonego roztworu srebra.

Hg 3) Poczernienie osadu 2) na sączku jest już dostatecznym dowodem obecności jednowartościowej rtęci.

Ag 4) Przesącz 3) amonjakalny, który początkowo bywa nieraz mętny, po kilkakrotnym przesączeniu przez ten sam sączek staje się klarowny oraz bardziej stężony. Po zakwaszeniu wytrąca się serowaty osad AgCl, lub powstaje zmętnienie, znikające po zalkalizowaniu cieczy amonjakiem i występujące ponownie po zakwaszeniu.

Wykrycie bardzo małych ilości AgCl wobec dużych Hg_2Cl_2 udaje się łatwiej, gdy utleni się ten ostatni związek wodą bromową na HgCl_2 i HgBr_2 , które podczas przemywania gorącą wodą przejdą do roztworu, gdzie po odpędzeniu bromu można utożsamić Hg^{++} zapomocą SnCl_2 . Pozostały na sączku AgBr można wylugować gorącym amonjakiem.

Inny sposób wykrywania małych ilości srebra w obecności dużego nadmiaru rtęci polega na tem, że osad 2) po przemyciu zmywa się z sączka, dodaje tyle wodorotlenku potasowego, aby otrzymać roztwór około 2 n-, następnie wody utlenionej i ogrzewa. Zachodzi redukcja na metale, które sączy się przez ten sam sączek i, w razie potrzeby, ciecz zlewa się przez niego parokrotnie do otrzymania klarownego przesączu. Osad przemyc, wilgotny sączek spalić ostrożnie w tygielku pod wyciągiem (Hg). Pozostałość rozpuścić w paru kroplach kwasu azotowego, rozcieńczyć kilkoma kroplami wody, odsączyć, np. przez mikrosączek i badać albo zapomocą kwasu solnego, albo zapomocą innych czułych reakcji na srebro.

Pb 5) Z przesączu 2) po ostygnięciu wykryszają bardzo charakterystyczne igielki chlorku ołowiawego. Z chromianem lub dwuchromianem tworzy się żółty krystaliczny osad.

6) Przy prawidłowym przyrządzeniu roztworu do badania na katjony osad nie powinien zawierać innych składników. Możliwa jednak bywa obecność BiOCl , SbOCl , (SbO_2Cl) , które mogą strącić się w razie niedostatecznego stężenia kwasu; dodając nadmiar kwasu solnego, łatwo je rozpuścić.

Gdyby z wolframianów nie został strącony kwas wolframowy przed dodaniem kwasu solnego, to może on znaleźć się wśród chlorków i po traktowaniu amonjakiem przejdzie do przesączu 3), a po zakwaszeniu wytrąci się ponownie. W takim przypadku można wykryć srebro w amonjakalnym roztworze zapomocą strącania KJ osadu AgJ , wolframian nie strąci się, wykryć go można zapomocą np. reakcji z Zn i HCl .

II. Grupę katjonów strąca się z kwaśnego roztworu siarkowodorem. (Schemat II).

Rozpuszczalność siarczków w kwasach jest różna, od najtrudniej rozpuszczalnych siarczków Hg i As do stosunkowo łatwo rozpuszczalnych w dostatecznie stężonych kwasach jak PbS i CdS . Gdy zaś stężenie kwasu jest zmałe, to strącić się może i ZnS . Dlatego jest rzeczą konieczną utrzymanie w pewnych granicach stężenia kwasu, nie powinno ono przekraczać $0,3 \div 0,5$ n- (około 1,5% HCl). Gdy stężenie kwasu w roztworze jest duże i nawet w przybliżeniu nieznane, można ciecz odparować na łaźni wodnej prawie do suchości, rozpuścić pozostałość w 2 n- HCl , nasycić siarkowodorem, następnie rozcieńczyć wodą ośmiokrotnie i przepuścić ponownie siarkowodor, albo też rozcieńczać wodą siarkowodorową, jak niżej. Jednak, postępując tak, należy się liczyć z możliwością straty lotnych AsCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 i HgCl_2 i dlatego

Schemat II.

Grupa II.

Część przesączu 1) (Schemat I) zadać wodą siarkowodorową, gdy strąci się osad siarczków, potraktować cały roztwór (ogrzany do wrzenia) wodą siarkowodorową. Można również ciecz nasycić na gorąco siarkowodorem, rozcieńczyć wodą i ponownie przepuścić H_2S . Sprawdzić zapomocą wody siarkowodorowej czy całkowicie strącone zostały siarczki ...(7).

Otrzymany osad 4) siarczków należy odwirować lub odsączyć, przemyć wodą + 1% NH_4NO_3 i nieco H_2S . Przesącz 4) zawiera katjony następnych grup.

Osad 4	
Siarczki: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, As. (Możliwa obecność: Mo, W, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Se, Te — nie uwzględniona w schemacie).	
Część osadu potraktować w probówce KOH lub żółtym (NH ₄) ₂ S _n , ogrzewając i mieszając, następnie odwirować, roztwór zakwasić kwasem octowym i stwierdzić, czy nastąpiło wytrącenie kłaczkowatego osadu siarczków Sn, As, Sb (wyklócenie z benzenem ułatwia rozpoznanie).	
Gdy próba wykaże obecność siarczków podgrupy cyny, traktować cały osad 4) 2n-KOH lub (NH ₄) ₂ S _n . W osadzie pozostaną siarczki podgrupy miedzi, w roztworze podgrupa cyny. Osad 5) oddzielić, przemyć gorącym 1%-ym NH ₄ NO ₃ (+nieco (NH ₄) ₂ S).	
Osad 5	Przesącz 5
HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS (Możliwa obecność Sn, Fe, Zn i wyjątkowo innych). Ogrzewać z 2n-HNO ₃	As, Sb, Sn w postaci soli i siarkosoli ... (18) (Możliwa obecność Hg, Cu, Pt, Au). Gdy rozpuszczano w KOH dodać NH ₄ Cl (po próbie w części cieczy), odsączyć czarny (osad 10) HgS, badać na Hg ²⁺ (11) Otrzymany przesącz po oddzieleniu HgS (lub 5 w razie stosowania (NH ₄) ₂ S _n) zakwasić CH ₃ COOH, skłócić, ogrzać, przesączyć — przesącz odrzucić.
Osad 6	Przesącz 6
HgS (albo biały 2HgS + Hg(NO ₃) ₂) (Możliwa obecność Pb, Sn, Cd, Au, Bi, Ba, Sr i i.) ... (10) Część rozpuścić w HCl + KClO ₃ (albo HCl + Br ₂ , albo HCl + HNO ₃)	Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ ... (12) Stężyć, strącać KOH (albo stosować strącanie H ₂ SO ₄)
	Osad 11
	Siarczki As, Sb, i Sn ¹⁾ ... (19) Ogrzać z HCl (1:1), przepuścić krótko, na gorąco H ₂ S.

Osad 7	Przesącz 7	Osad 8	Przesącz 8	Osad 12	Przesącz 10
Możliwa obecność PbSO_4 , Sn, Ba, Sr. Badać w razie niewykrycia tych katjonów we właściwym miejscu.	Odpędzić Cl_2 , Br_2 , ... (11) SnCl_2 lub in. reakcje. Hg⁺⁺ Część roztworu odparować, prażyć, badać na Cd^{++} , w razie niewykrycia jego we właściwym miejscu.	Bi, Cu, Cd w postaci tlenków i wodorotlenków ... (14) Przemyć, rozpuścić w 2n- HNO_3 , strącić nadmiarem NH_4OH , przesączyć (!), przemyć.	K_2PbO_2 ... (13) Z $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ i K_2CrO_4 żółty osad Pb⁺⁺	Siarczki As (możliwa obecność HgS), ... (22) rozpuścić w NH_4OH na gorąco, przesączyć, odparować, zadać stężonym HNO_3 , odparować prawie do suchości, rozpuścić w H_2O , dodać mieszaniny magnezowej, przemyć; z AgNO_3 — czerwono-brunatny osad. As⁺⁺⁺⁺	Stężyć (w razie potrzeby). Rozdzielić na dwie części. ... (20) Na blaszce platynowej z cyną — czarna plamka. Sb⁺⁺⁺ Zredukować żelazem, przesączyć, z HgCl_2 biały lub szary osad, lub i. reakcje. Sn⁺⁺
		Osad 9 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (możliwa obecność $\text{Fe}(\text{OH})_3$) ... (15) Rozpuścić w małej ilości HNO_3 , zubożyć, + HCl — białe BiOCl . SnCl_2 + KOH czarny Bi. Bi⁺⁺	Przesącz 9 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{++}$... (16, 17) Niebieskie zabarwienie — Cu. Rozdzielić na dwie części. CH_3COOH i $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ różowe, lub czerwono-brunatne zabarwienie, osad. Cu⁺⁺ W obecności Cu zadać KCN do odbarwienia; H_2S daje żółty osad; (gdy mało osadu, przesączyć go lub stosować i. reakcje). Cd⁺⁺		

¹⁾ Gdy zawartość As jest znaczna, można traktować osad 11), węglanem amonowym; w roztworze będzie As, w osadzie siarczki Sb i Sn.

można stosować ten sposób tylko wtedy, gdy obecność tych związków jest wykluczona.

Drugim warunkiem prawidłowego strącania jest usunięcie, o ile to jest możliwe, nadmiaru środków utleniających, np. Mn i Cr o wyższych wartościowościach, Cl_2 , J_2 i Br_2 — zapomocą ogrzewania ze stężonym kwasem solnym, nadmiaru arsenianów lub Fe^{+++} — zapomocą gotowania z SO_2 i następnie odpędzenia SO_2 (w strumieniu CO_2), nadmiaru HNO_3 — zapomocą odparowania.

Związki organiczne przeważnie nie przeszkadzają strącaniu siarcz-
ków siarkowodorem, natomiast wpływają ujemnie na strącanie III. grupy.

Przed strącaniem roztworu bierze się jego część i przez dodanie wody siarkowodorowej stwierdza obecność katjonów II. grupy; w razie nieobecności jej, bada tę część próbki na obecność katjonów III. grupy. Przy tej próbie związki utleniające mogą wytrącić siarkę, roztwór wtedy opalizuje, w obecności zaś większych ilości powyższych związków wytrąci się żółty osad siarki. Celem odróżnienia siarki od ewentualnego osadu siarcz-
ków, należy wyklócić roztwór z benzenem, siarka rozpuści się, a siarczki, w postaci kłaczkowatego osadu, zbiorą się między dwiema warstwami cieczy.

7) Przesącz 1), otrzymany po odsączeniu chlorków, lub zakwaszony roztwór substancji, nie zawierającej katjonów grupy I., strąca się siarkowodorem, albo zapomocą a) nasyconej wody siarkowodorowej, albo b) nasycając roztwór siarkowodorem gazowym.

Pierwszy sposób (a) jest prostszy i lepszy, unika się bowiem zatrucia atmosfery laboratoryjnej bardzo szkodliwym dla zdrowia siarkowodorem, podczas gdy w sposobie drugim (b) duży zwykle nadmiar tego gazu, nie przyjmując udziału w reakcji, uchodzi w powietrze.

Strącanie wodą siarkowodorową ma tę dobrą stronę, że, w przypadku nadmiernego stężenia kwasu następuje stopniowe jego rozcieńczenie; sposób ten nadaje się szczególnie wtedy, gdy wzięto do badania niewiele materiału, a roztwór nie zawiera zbyt wielkiej ilości środków utleniających, w tym bowiem przypadku trzeba byłoby użyć bardzo dużej ilości odczynnika i zbyt mocno rozcieńczyć badany roztwór.

Nasycanie gazowym siarkowodorem przy nieuważnej robocie może dać nieprawidłowe wyniki, np. gdy mocno zakwaszony roztwór będzie następnie niedostatecznie rozcieńczony wodą, wtedy kadm, a także i ołów mogą się nie strącić. Arseniany natomiast strącają się łatwiej z roztworów mocno zakwaszonych kwasem solnym.

a) Strącanie zapomocą wody siarkowodorowej. Woda winna być całkowicie nasycona siarkowodorem. W laboratorjach, w których analizy jakościowe są często wykonywane, należy tak połączyć flaszki zawierające ten odczynnik, z przyrządem, w którym wywiązuje

się siarkowodor, aby cały czas woda była w zetknięciu i pod pewnem ciśnieniem siarkowodoru.

Badany roztwór w dużej probówce, lub małej erlenmeyerce ogrzać prawie do wrzenia i dodawać małemi porcjami po parę cm^3 wody siarkowodorowej. Po dodaniu każdej porcji zawartość kolby mocno skłócić, przyczem lepiej jest zatknąć kolbkę czystym korkiem. Ilość wody siarkowodorowej, którą należy dodać, zależy od ilości związków, które z nią przereagują oraz, do pewnego stopnia, od stężenia kwasu, który jednocześnie zostaje rozcieńczany. W każdym razie dodaje się odczynnik tak długo, dopóki można zauważyć, że strąca on jeszcze osad. Po dobrem skłóceniu i, w razie potrzeby, po ponownem podgrzaniu cieczy otrzymuje się osad o tyle zbity w kłaczki, że łatwo opada na dno i nie utrudnia zaobserwowania, czy dalsze dodanie (po ścięciu naczynia) niewielkiej ilości wody siarkowodorowej będzie jeszcze wytrącać z roztworu osad siarczków. Poza tem, wskazówką co do dostatecznej ilości dodanego odczynnika służy bardzo wyraźny zapach siarkowodoru, który występuje po skłóceniu zawartości kolby, oraz zabarwienie papierka, nasyczonego octanem ołowiu, od kropli klarownej cieczy.

Ujemną stroną strącania zapomocą wody siarkowodorowej jest to, że arsen pięciowartościowy strąca się powoli i niecałkowicie przy jednoczesnej redukcji na trójwartościowy. Ze względu na czułość reakcji na arsen nie zachodzi obawa zupełnego jego stracenia, jednak, o ile nie zwróci się na to uwagi, można otrzymać mylne wyniki co do przybliżonej jego zawartości w próbce. As_2S_3 może strącić się dopiero z roztworu 4) w razie stężenia jego, lub też może znaleźć się wraz z siarką, która wydzieli się po zakwaszeniu (zawierającego $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ przesączu 11) od osadu III. grupy, tam należy go szukać w razie niewykrucia w odpowiednim miejscu (roztwór początkowy schematu IV.).

b) Strącanie zapomocą gazowego siarkowodoru należy wykonywać tak, aby jak najmniej tego gazu uchodziło w powietrze. Badany roztwór w kolbie Erlenmeyera ogrzać prawie do wrzenia, następnie zamknąć kolbę czystym korkiem z dwoma otworami, przez które przeprowadzone są dwie rurki szklane: jedna prosta i dość krótka, druga wygięta ponad korkiem i dochodząca prawie do dna kolby. Rurkę krótką zamyka się rurką gumową i ściskaczem, rurkę wygiętą łączy się zapomocą kilkunasto centymetrowej rurki gumowej z przyrządem Kippa¹⁾.

Po zamknięciu kolby przepuścić należy początkowo silny strumień siarkowodoru przy otwartym ściskaczu, celem wypędzenia powietrza. Następnie ściskacz zamknąć, gaz będzie dopływał w miarę pochłaniania go przez roztwór. Siarkowodor zawiera jednak zwykle domieszkę wodoru, który wypełniać będzie stopniowo kolbę, skutkiem czego zmniej-

¹⁾ Siarkowodor z przyrządu przechodzić powinien w celu oczyszczenia przez płótkę z wodą, a następnie przez rurkę z watą.

szałoby się stężenie siarkowodoru nad powierzchnią cieczy, a więc i szybkość reakcji; by tego uniknąć należy otwierać co pewien czas na chwilę ściskacz i usuwać w ten sposób, gromadzący się w kolbie wodór. Jednocześnie należy często skłócać zawartość kolby. Następnie, w celu rozcieńczenia kwasu, dolać do roztworu z osadem wody w ilości mniej więcej takiej, jaka jest ilość roztworu lub 2-, 3-krotną zależnie od stężenia kwasu i, skłócając zawartość kolby, przepuścić ponownie siarkowodór w ciągu paru minut. Po ukończeniu tej czynności należy sprawdzić, czy osad został strącony całkowicie; dodaje się w tym celu, po odstaniu, do ostudzonego roztworu wody siarkowodorowej.

Gdy badana próbka zawiera dużo arsenianów (badanie wstępne), lepiej jest strącać siarkowodorez roztwór mocno zakwaszony kwasem solnym, a następnie bardzo go rozcieńczyć (kwas solny o c. wł. 1,19 jest około 13 n-).

Gdy badany roztwór zawiera bardzo mało katjonów II. grupy, wtedy ciecz, zadaną siarkowodorez w/g sposobu a) lub b) należy pozostawić na noc w zamkniętej kolbie. W razie znacznego osadu sączyć można po upływie kilku lub kilkunastu minut.

Po odsączeniu osadu 4), roztwór 4) zadać niezwłocznie (por. niżej) siarczkiem amonowym, gdyż opadanie osadu III. grupy i odsączenie go ze względu na własności koloidalne trwa dość długo.

O ile tylko objętość cieczy i ilość osadu 4) nie jest zbyt wielka, najprędzej i najdogodniej oddzielać i przemywać osad, stosując ręczną wirówkę. Gdy zaś osadu siarczków jest dużo, wtedy można odsączyć go przez odpowiedni, niewielki gładki sączek. Osad przemyć kilka razy gorącym 1%-ym roztworem czystego azotanu amonowego ew. z dodatkiem wody siarkowodorowej. Pierwszy przesącz, po przemyciu, połączyć z przesączonym badanym roztworem, następnie odrzucić. Po odsączeniu cieczy wyjąć sączek z lejka i w celu usunięcia nadmiaru wody, położyć go na czystą w kilkoro złożoną bibułę, zlekka naciskając palcem. Osad można zebrać z sączka do parowniczk, przyciskając go tak do wewnętrznej powierzchni jej, aby osad przykleił się do niej. Następnie sączek położyć na szkiełku zegarkowem i zmyć resztki osadu cienkim strumieniem wody z tryskawki, unikając jednak jej nadmiaru. Można też zebrać osad w postaci zlepionego kawałka. Sączek z osadem nieco podsuszonym (jak wyżej zapomocą naciskania bibułą) rozłożyć na bibule. Osad zajmuje czwartą część krążka. Zgiąć sączek w połowie, pośrodku tej części, którą zajmuje osad i dwie połówki osadu zlepić naciskając zlekka palcem na złożony sączek. Koloidalny lepki osad (niezbyt mokry) sklei się i zajmie ósmą część sączka. Teraz składamy sączek tak, aby rozdzielić osad na dwie połówki i zlepić je ponownie, postępując w ten sposób tak długo, aż cały osad zlepi się w gomółkę, która odstanie od sączka i będzie można wrzucić ją do zlewki lub parowniczk.

Gdy osadu jest tak mało, że trudno byłoby oddzielić go od sączka, można rozpuścić go bezpośrednio na sączku; w takim przypadku należy jednak bez względu na ilość cieczy odwirować osad w tej samej probówce, kilkakrotnie odlewając klarowną ciecz.

8) Siarczki II. grupy dzielimy na podgrupy rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w ługu potasowym, albo w wielosiarczku amonowym. Niektóre z nich jak CuS rozpuszczają się nieznacznie w wielosiarczku amonowym, a HgS — w ługu potasowym. Po zakwaszeniu alkalicznego roztworu, najlepiej kwasem octowym, wytrąca się ponownie osad siarczków. Aby uniknąć zbyt dużego nieraz traktowania rozpuszczalnikami całego osadu można, jak podano niżej, tylko część jego (o ile nie jest go zbyt mało) zadać ługiem, celem stwierdzenia obecności podgrupy cyny. Alkaliczny wyciąg tej części próbki wlać do rozcieńczonego kwasu octowego, gdyby wytrąciła się tylko drobna siarka, a nie kłaczkowaty osad siarczków, świadczyłoby to o nieobecności tej podgrupy i główną masę osadu należałoby wówczas rozpuszczać bezpośrednio w kwasie azotowym. Wyklócenie z benzenem, który rozpuszcza siarkę, ułatwi odróżnienie od niej kłaczkowatych siarczków.

Gdy zapomocą powyższej próby stwierdzi się obecność siarczków podgrupy cyny, to do osadu 4), niezwłocznie po przemyciu jego, należy dodać 2n- ługu potasowego, lub wielosiarczku amonowego i ogrzać (nie doprowadzając do wrzenia) w ciągu kilku minut, mieszając osad pręcikiem. Ilość odczynnika winna być odpowiednia do wielkości osadu, zwykle wystarcza $10 \div 20 \text{ cm}^3$ ługu, w razie nieznacznej ilości osadu nawet mniej. Po ogrzaniu ciecz (roztwór 5) odwirować, lub zlać ostrożnie przez mały sączek, starając się pozostawić osad 5) w parownicze. Następnie zadać osad ponownie kilkoma cm^3 ługu lub wielosiarczku, ogrzać i odwirować, lub odsączyć. Osad 5) przemyć gorącym 1%-ym roztworem azotanu amonowego ew. z dodatkiem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, odrzucając, jak zwykle, dalsze przesącze.

Mała ilość osadu (o ile nie stosowano wirowania) nie daje się oddzielić bez dużych strat od sączka, można go wyługować na sączku. Przesącz zebrać do probówki, ogrzać i zadać nim ponownie osad na sączku. Powtarzać tę czynność kilka razy, a następnie ługować ponownie świeżym odczynnikiem.

Praca z ługiem jest przyjemniejsza niż z wielosiarczkiem, gdyż po zakwaszeniu roztworu, nie wydziela się tak dużo siarki, jak wtedy gdy stosujemy wielosiarczek amonowy.

Wielosiarczek amonowy ¹⁾ rozpuszcza może nieco łatwiej siarczki

¹⁾ Przyrządza się wprawdzie siarczek amonowy: odmierzoną objętość 10%-ego amonjaku (c. wł. 0,96) nasycić siarkowodorem, następnie dodać NH_4OH w ilości $\frac{2}{3}$ objętości roztworu. Odczynnik tego nie przygotowuje się większej ilości, gdyż po pewnym czasie staje się on żółty, a do dalszego strącania kationów III. grupy

podgrupy cyny. Musimy się liczyć z tem, że ług rozpuści nieco HgS , a wielosiarczek amonowy nieco CuS , poza tem siarczek cynawy trudniej rozpuszcza się w powyższych odczynnikach i może się znaleźć częściowo w podgrupie miedzi razem z siarczkiem rtęciowym.

9) Przemyty osad 5) siarczków podgrupy miedzi, o ile nie był odwirowany, zebrać z sączka do parowniczk, sposobem uprzednio opisanym; gdy zaś odsączonego osadu jest bardzo mało, można oberwać część sączka, na której niema osadu, a resztę sączka z osadem potraktować kwasem azotowym jak niżej.

Celem rozpuszczenia osadu 5) zadać go kilkoma cm^3 , lub nieco większą ilością 2n- (około 12,5%-ego) kwasu azotowego i ogrzewać słabo, aby uniknąć stopienia siarki.

Pozostałość (osad 6) może zawierać czarny HgS , lub biały $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, dość dużo siarki oraz domieszki siarczanu ołowianego, ew. SnS , lub SnO_2 i niewielkie ilości innych siarczków głównie CdS , którego część pozostanie nierozpuszczona w razie obecności HgS ; wyjątkowo trafić mogą tam Ba i Sr w postaci siarczanów.

10) Część osadu 6), zawierającego siarczek rtęciowy i wymienione domieszki, nawet gdyby był koloru białozółtego a nie czarnego ($2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) należy potraktować 1–2 cm^3 kwasu solnego, do którego dodano bądź trochę bromu, bądź odrobinę chloranu potasowego, bądź też kwasu azotowego. (Roztwór 7). Postępowanie z resztą osadu 6) podano w (11).

Hg 11) Roztwór 7) ogrzewać do odpędzenia, przeszkadzających wykryciu rtęci, związków utleniających: bromu, chloru lub tlenków azotu. Należy unikać zbytniego odparowania ze względu na lotność z parą wodną chlorku rtęciowego.

W roztworze tym wykrywa się Hg^{++} zapomocą reakcji z SnCl_2 , strącania rtęci na blaszce miedzianej, sublimowania z jodem (o ile osad rtęci będzie niewidoczny) i i.

Druga część osadu 6) służy do wykrycia Pb, Sn i Cd, ew. Ba i Sr, co należy wykonać tylko wtedy, gdy nie znaleziono tych katjonów we właściwym miejscu, lub gdy chcemy możliwie dokładnie zorjentować się w ilościowym składzie próbki.

a) Ołów może się znaleźć w osadzie 6) wraz z HgS w postaci PbSO_4 , część jego może nawet pozostać w osadzie 7), który właściwie nie powinien zawierać nic więcej oprócz siarki.

Dla wykrycia Pb^{++} pozostawioną część osadu 6) oraz osad 7) ogrzewa się z octanem amonowym, lub winianem amonowym i amonjakiem, w których PbSO_4 rozpuszcza się. Po przesączeniu wyciągu i po zakwa-

potrzebny jest siarczek bezbarwny. Wielosiarczek amonowy otrzymuje się, rozpuszczając około 2% siarki w bezbarwnym siarczku amonowym.

Roztwór wielosiarczku winien być żółty, lecz bardzo ciemnożółtego nie należy używać.

szeniu kwasem octowym strącić ołów dwuchromianem potasowym, w razie, gdyby ołowiu było bardzo mało, strącić go wodą siarkowodorową.

b) Cyna może występować w postaci SnO_2 w obydwu osadach 6) i 7), lub też w postaci SnS w osadzie 6). Celem wykrycia jej, pozostałość po wyługowaniu ołowiu spalić pod wyciągiem (HgI) w małym tygielku porcelanowym; gdy okaże się, że jest pewna pozostałość, zmieszać ją z odrobiną sody i cyjanku potasowego i ogrzewać do stopienia. Zredukowaną cynę w postaci drobnego, szarego proszku odsączyć, przeemyć, rozpuścić w kilku kroplach kwasu solnego, roztwór w razie potrzeby odsączyć i badać na SnCl_2 .

Jednocześnie można stwierdzić (por. niżej) obecność Ba^{++} i Sr^{++} , które pod postacią węglanów odsączone być mogły wraz z cyną i rozpuszczone w kwasie solnym.

c) Siarczek kadmowy, który w obecności HgS może się zupełnie nie rozpuścić w kwasie azotowym, przejdzie wraz z rtęcią do przesączu 7). Po stwierdzeniu obecności Hg^{++} w jednej części roztworu, drugą część odparować do suchości na łaźni powietrznej i ogrzać do całkowitego odpędzenia rtęci. Pozostałość rozpuścić w kilku kroplach rozcieńczonego kwasu solnego, strącić amonjakiem ślady bizmutu i badać siarkowodorem na kadm.

12) W przesączu 6) mamy azotany Pb , Bi , Cu i Cd . Dalsze postępowanie polega na oddzieleniu Pb^{++} od Cu^{++} , Bi^{+++} i Cd^{++} . Uskutecznić to można dwoma sposobami: a) przytoczonym w schemacie strącaniem ługiem — wtedy ołów pozostaje w roztworze i b) strącaniem ołowiu jako siarczanu zapomocą kwasu siarkowego. Drugi sposób postępowania (b) jest wskazany wówczas, gdy zawartość ołowiu jest niewielka i w grupie pierwszej nie stwierdzono jego obecności, a zawartość kationów Cu^{++} , Bi^{+++} i Cd^{++} jest dość duża, wobec czego zachodzić może obawa zaabsorbowania ołowiu przez osad tych metali.

a) Przesącz 6) zagotować i stężyć do objętości kilku cm^3 . Następnie dodawać powoli 2n-KOH. Po stwierdzeniu, że odczyn roztworu jest alkaliczny dodać jeszcze około 3 cm^3 tego ługu, poczem ogrzewać nad małym płomykiem. W osadzie 8) będą strącone tlenki i wodorotlenki Bi , Cu i Cd , w przesączu 8) pozostanie ołów w postaci ołowinu PbO_2 .

b) Drugi sposób postępowania: przesącz 6) zadać kilkoma kroplami stężonego kwasu siarkowego i odparować, celem odpędzenia kwasu azotowego. Parowniczkę z cieczą postawić na trójkącie położonym na siatce azbestowej. Na utworzonej w ten sposób łaźni powietrznej, ogrzewać parowniczkę do odpędzenia cieczy, aż pokaże się obfita biała para kwasu siarkowego (pod wyciągiem!). Po ostygnięciu nieco rozcieńczyć pozostałość wodą i pozostawić na pewien czas. Na dnie parowniczkii zbiera się ciężki, krystaliczny, biały osad PbSO_4 . W roztworze pozostają Cu^{++} , Cd^{++} i Bi^{+++} .

Pb 13) a) Alkaliczny przesącz 8), zawierający ołów, zakwasić kwasem octowym i dodać dwuchromianu lub chromianu potasowego, w obecności ołowiu strąci się żółty PbCrO_4 .

b) W sposobie drugim otrzymany ciężki, biały osad siarczanu ołowiaowego jest dostatecznie charakterystyczny dla stwierdzenia obecności Pb^{++} , dla całkowitej pewności można go rozpuścić w octanie, lub winianie amonowym i z roztworu wytrącić ponownie w postaci siarczanu ołowiaowego albo chromianu, albo siarczku.

14) a) Odsączony i przemyty osad 8) tlenków i wodorotlenków Bi, Cu i Cd przemyć wodą gorącą i rozpuścić na sączku w małej ilości gorącego, rozcieńczonego kwasu azotowego.

b) Przesącz po siarcanie ołowiaowym podobnie jak i roztwór a) może zawierać Bi^{+++} , Cu^{++} i Cd^{++} .

Ogrzany kwaśny roztwór a) lub b), który, oprócz tych trzech kationów, zawiera często ślady żelaza, zadać niewielkim nadmiarem 2n-amonjaku. W obecności miedzi dodawać go tyle, aż intensywność zabarwienia roztworu przestanie się zwiększać. Ciecz ogrzewać jeszcze, by otrzymać osad w postaci łatwej do odsączenia.

Nawet gdyby osad był niewidoczny należy ciecz przesączyć przez mały sączek, szczególnie gdy jest ona zabarwiona.

Osad 9) składa się z $\text{Bi}(\text{OH})_3$ zanieczyszczonego $\text{Fe}(\text{OH})_3$, w przesączu 9) mogą być obecne związki aminowe miedzi (o mocno błękitnem zabarwieniu) i kadmu ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ i $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{++}$).

Bi 15) Osad 9) biały, lub brunatnawy rozpuścić na sączku w bardzo małej ilości rozcieńczonego kwasu azotowego. Przesącz zubożyć rozcieńczonym amonjakiem, dodając go kroplami, aż powstanie słabe zmętnienie. Nie odsączając, rozpuścić ten nieznaczny osad, dodając jedną lub więcej kropeł rozcieńczonego kwasu azotowego. Następnie rozcieńczyć nadmiarem wody, gdyby nie powstało zmętnienie, dodać kilka kropeł roztworu chlorku potasowego, a w razie potrzeby jeszcze kilka kropeł octanu sodowego. Białe zmętnienie świadczy o obecności Bi^{+++} , należy tylko sprawdzić zapomocą papierka lakmusowego, czy odczyn roztworu jest rzeczywiście słabo kwaśny.

Gdy osad 9) jest bardzo nieznaczny, można, bezpośrednio po przemyciu, zwilżyć sączek świeżo przyrządzonym roztworem cyninu. (Kilka kropeł chlorku cynawego zadać taką ilością ługu, aby zaledwie wystarczyła do rozpuszczenia powstającego osadu). O ile na sączku był wodorotlenek bizmutu, to po zwilżeniu tym odczynnikami powstanie czarna plama.

Osad wodorotlenku bizmutu bardzo często zawiera nieco wodorotlenku żelazowego, większe ilości jego zabarwiają osad na brunatno, małe ilości można wykryć, po rozpuszczeniu w kwasie, zapomocą rodanku.

Cu 16) Wyraźne błękitne lub niebieskawe zabarwienie przesączu 9) świadczy o obecności miedzi. W przypadkach wątpliwych można część przesączu 9) słabo zakwasić kwasem azotowym, dodać trochę octanu sodowego i parę kropel żelazocyjanku potasowego — różowe, lub czerwono-brunatne zabarwienie świadczy o obecności Cu^{++} .

Cd 17) W nieobecności miedzi w przesączu 9) można bezpośrednio strącać kadm siarkowodorem — żółty osad siarczku świadczy wówczas o obecności Cd^{++} .

W obecności miedzi można dodać cyjanku potasowego do odbarwienia roztworu i strącić CdS siarkowodorem; Cu w obecności nadmiaru KCN nie strąca się.

Można również amonijakalny roztwór zakwasić kwasem solnym lub siarkowym i zagotować z czystym pyłkiem lub wiórkami żelaza. Miedź zostaje wyrugowana, Cd^{++} pozostaje w roztworze i, po zlaniu klarownej cieczy, można go strącić siarkowodorem.

O ile osad siarczku kadmowego jest koloru ciemnego, oraz w przypadkach wzbudzających najmniejszą choćby wątpliwość, czy osad otrzymany jest rzeczywiście poszukiwanym związkiem kadmu, należy przerobić z nim reakcje na kadm, celem sprawdzenia jego tożsamości.

Nieznaczny osad żółtego siarczku bywa prawie niewidoczny, należy wtedy ciecz z osadem przesączyć przez malutki sączonek (zabarwienie łatwiej zauważyć), przemyć sączonek wodą i potraktować go paru cm^3 wrzącego, około 2n-kwasu siarkowego. Przesącz, jak zwykle, zebrać do próbówki, zagotować i znowu przelać przez sączonek. Obecność Cd^{++} w roztworze można wykryć, strącając go ponownie wodą siarkowodorową lub, po znacznym rozcieńczeniu, siarkowodorem, albo zbadać zapomocą reakcyj kroplowych.

18) Podgrupa cyny.

a) O ile przesącz 5) został otrzymany przez traktowanie siarczków II. grupy zapomocą ługu potasowego, to może zawierać oprócz As , Sn i Sb również i rtęć. Obecność jej należy stwierdzić w części roztworu zadając go chlorkiem amonowym — powstaje wówczas czarny osad HgS .

Gdy osad HgS powstał, należy do przesączu 5) dodać niewielką ilość roztworu chlorku amonowego, skłócić i odsączyć osad 10), który obok siarczku rtęciowego może zawierać nieco siarczku cynawego (szczególnie, gdy dodano dużo NH_4Cl). Osad ten badać jak pod 11). Przesącz zaś po oddzieleniu HgS , lub przesącz 5), gdy rtęci nie było, zakwasić kwasem octowym, strącać się siarczki As , Sn i Sb . Osad 11) tych siarczków odwirować lub odsączyć i, po dobrym skłóceniu, przemyć parę razy wodą.

b) Gdy do rozpuszczenia siarczków podgrupy cyny był zastosowany wielosiarczek amonowy, przesącz 5) zakwasić należy kwasem octowym (nalewać z próbówki pod wyciągiem) i mocno skłócić.

Podczas sączenia drobna siarka, pochodząca z rozkładu wielosiarczku, przechodzi zwykle przez sączek, na co nie zwraca się uwagi, gdyż kłaczkowe siarczki pozostają na sączku. (Małe ilości siarczku lepiej odwirować).

Siarczki (osad 11) mogą zawierać nieco CuS , który jest trochę rozpuszczalny w wielosiarczku amonowym¹⁾.

19) Badanie osadu 11) na As, Sn i Sb oparte jest na oddzieleniu As od Sn i Sb. Osad 11) siarczku oddzielić od sączka, zadać mieszaniną równych objętości dymiącego kwasu solnego i wody i ogrzewać w ciągu kilku minut do słabego wrzenia. Siarczki cyny i antymonu rozpuszczają się, gdyby jednak osad był koloru pomarańczowego, to celem przyspieszenia rozpuszczenia resztek siarczku antymonu dodaje się 1 ÷ 2 krople roztworu chloranu potasowego. W tych warunkach rozpuści się nieco siarczku arsenowego (ew. i HgS), aby je ponownie strącić należy przepuścić w ciągu 1 ÷ 2 minut strumień siarkowodoru. Otrzymamy roztwór 10), zawierający kationy cyny i antymonu, oraz osad 12) — siarczku arsenu (ew. i HgS).

Prostszy sposób oddzielania As od Sb i Sn polega na rozpuszczeniu siarczku arsenowego na zimno w roztworze węglanu amonowego (1 cz. nasyconego roztworu i 1 cz. wody), siarczki antymonu i cyny pozostają nierozpuszczone. W roztworze wykrywa się As w zwykły sposób, osad nierozpuszczonych siarczku Sb i Sn może zawierać nieco nierozpuszczonego siarczku arsenowego. Osad ten rozpuszcza się jak wyżej w kwasie solnym i bada w zwykły sposób. Gdy jednak otrzyma się plamkę antymonu na blaszce platynowej, należy zwilżyć ją paru kroplami wielosiarczku amonowego, antymon prędko rozpuści się i po odparowaniu na łaźni pozostawi czerwony osad; arsen da w tych warunkach plamkę żółtą (miedź, przypadkowo obecna, nie rozpuści się).

¹⁾ Gdyby było uzasadnione przypuszczenie, że badany roztwór może zawierać złoto lub platynę, to badanie siarczku Au, Pt, Sn, Sb i As należy wykonać w następujący sposób:

Wysuszone siarczki podgrupy cyny zmieszać starannie w łódeczce porcelanowej z 6-krotną ilością wysuszonej mieszaniny 4 cz. NH_4Cl i 1 cz. NH_4NO_3 , łódeczkę wstawić do rury szklanej, której koniec łączy się zapomocą korka i zagiętej rurki szklanej z kolbką zawierającą rozcieńczony HCl . Przez rurę przepuszcza się strumień powietrza i ogrzewa początkowo słabo, następnie coraz mocniej do odpędzenia chlorków i soli amonowych. Siarczki cyny, antymonu i arsenu ogrzewane w strumieniu powietrza z mieszaniną chlorku amonowego i azotanu amonowego przechodzą w chlorki i ulatniają się, siarczki złota i platyny rozkładają się i pozostają w postaci metalu. Pozostałość w łódeczce rozpuścić w wodzie królewskiej, odpędzić nadmiar kwasu, strącić złoto zapomocą kwasu szczawiowego, a w przesączu wykrywać platynę, strącając ją np. zapomocą NH_4Cl (ciecz odparować do suchości). Pozostałe w rurze chlorki i sole amonowe zmyć do kolbki i strącić Sn, Sb i As siarkowodorem.

Powyższego sposobu rozdzielania nie można stosować wtedy, gdy badana substancja zawiera bardzo małe ilości As wobec wielokrotnie większych Sb.

Sb 20) Przesącz 10) podzielić na części. Jedną część zbadać na antymon. Do kropli roztworu na blaszce platynowej pogrążyć kawałek cyny. Powstaje na platynie czarna plamka antymonu. Po zmyciu blaszki wodą, zadać plamkę paru kroplami roztworu wapna bielącego — plamka antymonu nie znika.

Miedź w tych warunkach może dać plamkę czerwonawą, którą można rozpuścić w kropli rozcieńczonego kwasu azotowego i zbadać na Cu^{++} .

Sn 21) W drugiej części przesączu 10) wykrywa się cynę. W tym celu zredukować SnCl_4 na SnCl_2 , dodając do roztworu trochę proszku żelaza. Roztwór powinien być dostatecznie kwaśny, zawierać winien około 10% HCl . Mieszaninę ogrzewać w ciągu paru minut lub, gdy reakcja zachodzi zbyt gwałtownie, oziębzać. Po odsączeniu żelaza i zagotowaniu cieczy, celem odpędzenia węglowodorów, zbadać roztwór zapomocą sublimatu.

Cynę rugować można zapomocą niedużej ilości magnezu.

As 22) Nierozpuszczony w kwasie solnym osad 12) może zawierać oprócz siarczków arsenu trochę HgS . Traktować go rozcieńczonym, gorącym amonjakiem, który rozpuszcza siarczki arsenu. Siarczek rtęciowy pozostaje nierozpuszczony i, o ile nie wykryto rtęci w odpowiednim miejscu, to należy zbadać osad na rtęć.

Przesącz amonjakalny, zawierający arsen, odparować do suchości na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuścić w paru kroplach stężonego kwasu azotowego i odparować ponownie prawie do suchości, poczem rozcieńczyć ją nieznaczną ilością wody. Następnie dodać mały nadmiar amonjaku i trochę mieszaniny magnezowej (11 g chlorku magnezowego i 14 g chlorku amonowego rozpuścić w 50 cm^3 amonjaku o c. wł. 0,96 i rozcieńczyć wodą do 200 cm^3).

Ciecz skłócić i pocierać ostrożnie pręcikiem szklanym o ścianki naczynia celem przyspieszenia krystalizacji $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. Gdy osadu jest mało, a szczególnie nie jest wyraźnie krystaliczny, odsączyć go przez malutki sączek, dobrze przemyć wodą i zwilżyć kroplą azotanu srebrowego. Arsenian amonowomagnezowy tworzy czerwono-brunatny osad Ag_2AsO_4 .

W razie nieodpowiedniego składu mieszaniny magnezowej w osadzie może pozostać wodorotlenek magnezowy, który spowodowałby stopniowe powstawanie Ag_2O o brunatnem zabarwieniu.

Powyższy sposób pozwala jednak wykryć arsen tylko wówczas, gdy jest jego dość znaczna ilość, do wykrycia bardzo małych ilości arsenu należy stosować znacznie czulsze reakcje Gutzeita i i.

Schemat III A.

Grupa III.

Nieco przesączu 4) (Schemat II) zbadać na fosforany po wygotowaniu H_2S (por. fosforany). Część przesączu, po zubożeniu amoniakiem, zbadać na obecność katjonów III. grupy — bezbarwnym $(NH_4)_2S$. Gdy osad powstanie, całą ilość przesączu 4), niezwłocznie po odsączeniu siarczków II. grupy, ogrzać, zubożyć NH_4OH (o ile było mało kwasu dodać NH_4Cl) i na gorąco strącać $(NH_4)_2S$ (unikać nadmiarów), pozostawić do opadnięcia osadu, odsączyć osad 13) lub odwirować przemyć gorącą wodą $+ (NH_4)_2S$ i NH_4Cl ...**(23)** i niezwłocznie (!) przystąpić do badania.

W przesączu 11) pozostaną katjony następnych grup.

Osad 13	
Siarczki i wodorotlenki: Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Co, Ni. (Możliwa obecność: V, U, Zr, Ti, Th, Nb, Ta, Be, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y, Se, Tb, Er, Yb — nie uwzględniona w schemacie).	
Osad zadać na zimno 2n-HCl, wymieszać pręcikiem, niezwłocznie odsączyć. ... (24)	
Osad 14	Przesącz 12
CoS, NiS (możliwa obecność Cr). Perła boraksowa barwi się od Co na niebiesko. Przemyć, rozpuścić w $HCl + HNO_3$ albo $CH_3CO_2H + H_2O_2$... (25) Przesączyć, w razie potrzeby odparować prawie do suchości. Badać część roztworu:	Al ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ ... (28) (Możliwa obecność Ni ⁺⁺ i Co ⁺⁺) Stężyć, zalkalizować KOH, dodać kilka kropel H_2O_2 , ogrzewać do usunięcia H_2O_2 , przesączyć, przemyć.

		Osad 16		Przesącz 14		
...(26) Zobojętnić so- dą, zakwasić CH ₃ CO ₂ H, do- dać KNO ₂ —żół- ty osad; albo α-nitrozo- β-naftolu — brunatne za- barwienie. Co ⁺⁺	...(27) a) Zadać NH ₄ OH i dwu- metyloglioksy- mem — czer- wony osad. b) gdy dużo Co zobojętnić, za- kwasić CH ₃ CO ₂ H, do- dać KCl, KNO ₂ , odsączyć osad. Przesącz 13 Dodać NH ₄ OH i dwumetylo- gliksymu. Ni ⁺⁺	Fe(OH) ₃ , MnO(OH) ₂ (możliwa obecność Zn ¹⁾ , rzadziej Ni i Co) ... (29) Rozpuścić w HNO ₃ o c. wł. 1,12, zagotować. Badać część roztworu:		AlO ₃ ''', ZnO ₂ '', CrO ₄ '' ... (31) Część zakwasić HCl, dodać trochę NH ₄ Cl i NH ₄ OH ²⁾ , odsączyć. Osad 17 Przesącz 15 Część zakwasić CH ₃ CO ₂ H, dodać octa- nu ołowiawego, lub i. reakcje. Cr ⁺⁺⁺		
		Z KCNS—czer- wone zabar- wienie, z K ₄ Fe(CN) ₆ — niebieski osad. Fe ⁺⁺⁺	...(30) Gotować z PbO ₂ — za- barwienie MnO ₄ ' ⁴ ; reakcje kroplowe. Mn ⁺⁺	Al(OH) ₃ (moż- liwa obecność SiO ₂) ... (32) Utożsamić re- akcją z moryną i z alizaryną. W razie b. ma- łego osadu oddzielić SiO ₂ przez odparo- wanie z HCl. Al ⁺⁺⁺	CrO ₄ '', Zn(NH ₃) ₄ '' ... (33) Zakwasić CH ₃ CO ₂ H i strącić BaCl ₂ . Odsą- czyć. Osad BaCrO ₄ od- rzucić. Przesącz 15a Zadać wodą siarkowo- dorową — biały osad, rozpuszczalny w HCl lub i. reakcje. Zn ⁺⁺	

¹⁾ Gdy Zn nie wykryje się dalej, to część roztworu zadać $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, osad odsączyć, wygotować H_2O_2 , strącić H_2S — biały osad ZnS .

²⁾ Gdy dużo Al i mało Zn, zakwasić $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ew. strącić CrO_4'' zapomocą BaCl_2 , przesącz z wodą siarkowodorową daje ZnS rozpuszczalny w HCl .

23) Do strącania **III. grupy katjonów** stosuje się bezbarwny świeżo przyrządzony siarczek amonowy, otrzymany przez nasycenie siarkowodorem określonej ilości 2n-NH₄OH i zmieszanie tego roztworu z równą objętością użytego amonjaku.

Przesącz, po odsączeniu siarczków II. grupy, celem zapobiegnięcia strącenia Mg(OH)₂, zadać niezwłocznie 4 ÷ 5 cm³ 2n-chlorku amonowego (na 80 ÷ 100 cm³ przesączu).

Roztwór ten zagotować do wrzenia, usunąć palnik i dodawać małymi porcjami 2n-amonjaku do odczynu alkalicznego, lub do zmętnienia. Nadmiaru amonjaku należy bezwzględnie unikać.

Następnie do gorącego roztworu dodać tyle tylko siarczku amonowego, ile potrzeba do całkowitego strącenia. W każdym razie należy sprawdzić, czy dodano dostateczną ilość siarczku amonowego, odsączając mikrosączkiem trochę cieczy i dodając do niej nieco tego odczynnika, przytem osad nie powinien już powstawać.

Gdy badamy roztwór początkowy, który nie zawiera I. i II. grup katjonów oraz większej ilości kwasu, to należy dodać nieco więcej chlorku amonowego, a następnie, jak uprzednio, słabo zalkalizować amonjakiem, ogrzać prawie do wrzenia i strącić siarczkami amonowymi.

Siarczki strącone w roztworze alkalicznym dają się przeważnie bardzo trudno odsączyć i przemyć, wobec czego odwirowanie osadu niezwykle ułatwia pracę. Przy prawidłowym strącaniu osadu otrzymuje się odrazu bezbarwny, klarowny przesącz.

Najtrudniej sączy się osad siarczków cynku i manganu, celem przyspieszenia tej czynności można dodać przed strąceniem ich nieco soli żelazawej (byłe nie siarczanu!), kłaczkowaty osad siarczku żelazawego ułatwia sączenie. Naturalnie przedtem należy stwierdzić, czy jest obecne żelazo w badanej próbce.

Trudne sączenie osadu 13) zależy często od dodania zbyt dużego nadmiaru amonjaku, lub też od użycia żółtego siarczku amonowego zamiast bezbarwnego. Wtedy w obecności niklu otrzymuje się roztwór klarowny, lecz zabarwiony na brunatno koloidalnym siarczkami niklowymi.

Czasami wystarcza dla skoagulowania dodanie do roztworu octanu amonowego, gdyby to nie pomogło, wtedy zabarwiony przesącz należy słabo zakwasić kwasem octowym, roztwór ogrzać aż do skoagulowania NiS, ciecz odsączyć, poczem przesącz zadać ponownie siarczkami amonowymi.

Osad 13) sączy się i przemywa wodą, do której dodano siarczku amonowego i około 0,1 obj. chlorku amonowego (2n-).

Przesącz 11) zawiera katjony następnych grup.

24) Osad 13), o ile roztwór do badania był przygotowany prawidłowo, może zawierać Al(OH)₃, Cr(OH)₃, FeS, ZnS, MnS, CoS, NiS i domieszkę krzemionki, obecnej zwykle w amonjaku i i. odczynnikach.

Poza tem, gdy badana substancja zawiera fosforany, mogą jednocześnie stracić się fosforany Ca, Ba, Sr i Mg. Fluorki, borany i związki organiczne winny być uprzednio usunięte. Tyczy się to również opisywanego zwykle w podręcznikach, a prawie niespotykanego w praktyce kwasu szczawiowego.

Osad 13) zbiera się do parowniczkii sposobem uprzednio opisanym i zadaje na zimno kilkoma cm^3 , lub w razie bardzo dużej ilości osadu, większą ilością 2n-kwasu solnego. Po dobrem wymieszaniu przeciekem osadu z kwasem, ciecz przesączyć niezwłocznie. Gdy osad 13) jest nieznaczny, można go rozpuścić na sączku, zlewając przesącz parokrotnie zpowrotem na sączek i, w razie potrzeby, mieszając nierozpuszczone kawałeczki osadu zapomocą cienkiego przecika szklanego.

W ten sposób oddzieli się CoS i NiS, które zostaną w osadzie 14), od reszty kationów, które przeszły do roztworu 12).

25) Osad 14), zawierający CoS i NiS, można zależnie od jego ilości zebrać z sączka i zmyć do parowniczkii, lub traktować bezpośrednio na sączku niewielką ilością mieszaniny stężonych kwasów solnego i azotowego (3:1), albo kwasu octowego i nadtlenku wodoru. Można też, w razie bardzo małej ilości osadu, spalić sączek i pozostałość rozpuścić w paru kropłach wody królewskiej. W razie użycia wody do zmywania z sączka odparowuje się ją po dodaniu kwasu.

Otrzymany roztwór odparować prawie do suchości, a pozostałość rozpuścić w niewielkiej ilości wody.

Co 26) Część otrzymanego roztworu badać na kobalt, w tym celu zobojętnić ją roztworem sody do wystąpienia nieznacznego osadu, który rozpuścić w paru kropłach rozcieńczonego kwasu octowego, a następnie dodać stężonego roztworu azotynu potasowego. W obecności kobaltu powstaje po pewnym czasie żółty osad $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Należy zwrócić uwagę na to, aby ciecz po dodaniu azotynu posiadała odczyn kwaśny, w przeciwnym razie dodać jeszcze nieco kwasu octowego.

Bardzo małe ilości Co^{++} wykrywa się zapomocą α -nitrozo- β -naftolu.

Ni 27) Jeżeli badana substancja zawiera tak dużo Co^{++} , że roztwór jest słabo różowy, albo daje spory osad $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, to część tego roztworu zakwasić kwasem octowym i dodać stałego KCl nieco więcej niż trzeba do nasycenia. Ciecz zlać z nad soli i zadać azotynem potasowym, poczem skłócać często w ciągu 10÷15 minut. W otrzymanym, po odsączeniu osadu, przesączu 13), albo o ile Co^{++} było niedużo, w pierwotnym roztworze osadu 14) wykrywa się nikiel zapomocą reakcji z odczynnikami Czugajewa — dwumetyloglioksymem.

(Przypadkowa obecność Fe^{++} może dać podobne czerwone zabarwienie).

W osadzie 14) oprócz CoS i NiS może pozostać nieco wodorotlenku chromowego, który można wykryć po utlenieniu wodą utlenioną w alkalicznym roztworze na CrO_4^{--} .

28) Przesącz 12), zawierający Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} może, jak wspomniano uprzednio, w obecności fosforanów zawierać również Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} i Mg^{++} , co wymagałoby zmiany biegu analizy. Wobec tego należy wprzód upewnić się, czy fosforany są nieobecne.

Arseniany dają reakcje analogiczne do fosforanów, lecz przy prawidłowym postępowaniu zostaną uprzednio całkowicie usunięte.

Celem wykrycia PO_4^{+++} należy wygotować niewielką część roztworu 12), do odpędzenia siarkowodoru, zakwasić kwasem azotowym i dodać, po ostygnięciu do $40 \div 50^\circ$, roztworu molibdenianu amonowego. Skłócanie i ogrzanie do 40° przyspiesza strącanie żółtego osadu (por. fosforany).

W nieobecności fosforanów stęża się przesącz 12) do objętości $5 \div 10\text{ cm}^3$ i, po ostygnięciu, zobojętnia 2n-ługiem potasowym do wystąpienia alkalicznego odczynu. Zobojętnienie można zwykle zauważyć po zmętnieniu cieczy. Następnie dodać jeszcze kilka cm^3 ługu i kilka kropel 3%-ej wody utlenionej, aż zabarwienie osadu przestanie się zmieniać. Wodę utlenioną można zastąpić nadtlenkiem sodowym, który dodaje się niewielkimi porcjami (utlenianie wodą bromową nie jest wskazane). Ciecz następnie ogrzewać w ciągu kilku minut do całkowitego usunięcia nadmiaru wody utlenionej.

Otrzymujemy osad 16), który może zawierać $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, w razie dużej zawartości Mn może w nim zostać sporo Zn, a także nieznaczna ilość $Co(OH)_3$ lub $Ni(OH)_2$, na co należy zwrócić uwagę w razie niewykrycia Zn^{++} , Ni^{++} i Co^{++} we właściwym miejscu.

Osad 16) odsącza się i przemywa starannie gorącą wodą, przesącz 14) może zawierać AlO_3^{+++} , ZnO_2^{++} i CrO_4^{--} .

29) Osad 16) rozpuścić na gorąco w kwasie azotowym o c. wł. 1,12, po ostudzeniu badać część roztworu na obecność Fe^{+++} zapomocą ro-danku — powstaje czerwone, lub różowe zabarwienie, albo zapomocą żelazocyjanku potasowego — powstaje niebieski osad lub zielonkawoniebieskie zabarwienie. Bardzo słaba reakcja na żelazo występuje zwykle nawet i wtedy, gdy badana próbka nie zawiera wcale żelaza. Wynika to z tego, że żelazo jest niemal stałym zanieczyszczeniem odczynników, pochodzi często z kurzu i t. p.

Badanie jakościowe na obecność śladów żelaza wymaga zachowania specjalnych ostrożności i jednoczesnego wykonania ślepych prób z odczynnikami.

Mn 30) Drugą część roztworu rozpuścić w czystym kwasie azotowym o c. wł. 1,12, zadać niewielką ilością PbO_2 i ogrzewać w ciągu paru minut do wrzenia. Występuje charakterystyczne fioletowe zabarwienie MnO_4' . Gdy zabarwienie jest bardzo słabe, należy wykonać ślepą próbę z odczynnikami.

Poza tem można albo stopić trochę osadu na pokrywce porcelana-

nowego tygla z sodą i saletrą, powstaje stop ciemno zielonego koloru (MnO_4^{2-}), albo wykonać reakcje kroplowe.

Gdyby zachodziła potrzeba badania na obecność Co^{2+} i Ni^{2+} (w razie dużej zawartości Mn i nie wykrycia ich we właściwym miejscu), to wykrywa się je w roztworze zapomocą reakcji z nitrozonaftolem i dwumetyloglioksymem.

Cr 31) Roztwór 14) badać na obecność Cr, Al i Zn. Część jego zakwasić kwasem octowym i zadać niewielką ilością octanu ołowianego. Żółty osad PbCrO_4 świadczy o obecności Cr. W razie ujemnego wyniku wykonać reakcje kroplowe.

Al 32) Część roztworu 14) zakwasić 2 n-HCl, dodać parę cm^3 2 n-chloroku amonowego, a następnie tylko tyle amonjaku, aby ciecz otrzymała wyraźny odczyn alkaliczny (na papierek lakmusowy) — strąca się osad 17) — $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bardzo mała ilość $\text{Al}(\text{OH})_3$ może rozpuścić się w dużym nadmiarze amonjaku.

Gdy otrzyma się niewiele osadu 17) należy go odsączyć, przemyć, rozpuścić w gorącym HCl i zbadać zapomocą reakcji z moryną lub alizaryną. Sprawdzenie tożsamości osadu $\text{Al}(\text{OH})_3$, o ile nie jest on obfity, jest rzeczą konieczną ze względu na to, że w tym miejscu strącają się zwykle niewielkie ilości krzemionki. Bywa ona stałym zanieczyszczeniem niektórych odczynników, jak np. amonjaku, oraz trafia do badanej substancji w razie pracy w naczyniach nieodpornych na działanie alkalicznych cieczy.

Wyodrębnienie $\text{Al}(\text{OH})_3$ wymaga wtedy przeprowadzenia krzemionki w stan nierozpuszczalny. W tym celu należy osad strącony amonjakiem rozpuścić na sączku w dość stężonym HCl, odparować do suchości w porcelanowej parownicze na łaźni wodnej i suszyć na niej przez pewien czas. Pozostałość zadać paru kroplami stężonego HCl i po kilku minutach — 1 ÷ 2 cm^3 wody. Po przesączeniu roztworu badać go na obecność Al^{+++} .

Zn 33) Cynk znajduje się obecnie w przesączu 15), otrzymanym po odsączeniu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Jednak w obecności dużych ilości glinu, lub niedostatecznego nadmiaru amonjaku, roztwór może nie zawierać cynku. Poza tem wykrycie Zn w postaci siarczku uzależnione jest od obecności CrO_4^{2-} .

a) W nieobecności chromianu przesącz, po oddzieleniu $\text{Al}(\text{OH})_3$, zakwasić kwasem octowym, gotować celem odpędzenia reszty H_2O_2 i zadać wodą siarkowodorową; biały, lub szarawy od śladów domieszek osad świadczy o obecności Zn^{2+} . Należy zawsze stwierdzić rozpuszczalność osadu w HCl.

Gdy roztwór 14) zawiera dużo Al^{+++} a mało Zn^{2+} , należy zakwasić go kwasem octowym, zagotować i do klarownej cieczy dodać wody siarkowodorowej — powstaje osad ZnS, rozpuszczalny ~~w~~ HCl.

b) W obecności CrO_4^{2-} należy część roztworu 1

kwasem octowym i strącić CrO_4^{2-} chlorkiem barowym. Przesącz 15 a) od BaCrO_4 stężyc i zadać wodą siarkowodorową. Można również chromian zredukować, dodając do zakwaszonego roztworu kroplami kwasu siarkawego, a następnie po całkowitem wypędzeniu SO_2 , strącić ZnS .

Gdy strącony osad siarczku jest o tyle zabarwiony, że nie można mieć pewności, czy stanowi on ZnS , wtedy należy odsączyć go, rozpuścić w HCl i przesącz odparować do suchości. Pozostałość rozpuścić w 5 cm^3 wody i zadać 2–3 kroplami 0,2 n- HCl oraz 1 cm^3 2 n- NH_4Cl . Przepuszczając następnie przez ten roztwór H_2S otrzymujemy biały osad ZnS , rozpuszczalny w nadmiarze kwasu solnego.

Gdy Zn^{2+} nie został wykryty w roztworze 14), należy szukać go również w osadzie 16), o ile ten ostatni zawiera dużo Mn . W tym celu część osadu 16) rozpuścić w niewielkiej ilości HCl , gotować do odparowania chloru, zadać nadmiarem stężonego amoniaku i kilkoma kroplami wody utlenionej. Po odsączeniu osadu, zakwasić przesącz kwasem octowym i rozłożyć nadmiar wody utlenionej przez gotowanie, poczem strącić ZnS siarkowodorem.

Bardzo małe ilości cynku wykrywać można zapomocą reakcji kroplowych.

Wykrywanie katjonów III. i następnych grup w obecności fosforanów.

Gdy w części przesączu 12) stwierdzono obecność fosforanów, należy je usunąć, gdyż w razie dużej ich ilości mogą strącić się jednocześnie katjony IV. grupy i Mg^{2+} . Nieznaczna ilość PO_4^{3-} w obecności dużej ilości żelaza i glinu nie wpływa na wyniki analizy.

Usunąć PO_4^{3-} można dwoma sposobami: a) strącając go w słabo kwaśnym roztworze w postaci fosforanu żelazowego. Ponieważ zwykle w tym celu dodaje się soli żelazowej, to uprzednio należy wykrywać żelazo w niewielkiej części roztworu 12) (Schemat III A). Po odpędzeniu siarkowodoru, utlenieniu Fe^{2+} wodą utlenioną i usunięciu nadmiaru tej ostatniej zapomocą gotowania, wykryć Fe^{3+} rodnikiem. Można również niezwłocznie po odpędzeniu siarkowodoru wykryć Fe^{2+} zapomocą żelazicyjanku potasowego, o ile nie zachodzi obawa że w razie małej zawartości żelaza mogło się ono całkowicie utlenić.

Gdy żelazo było obecne, wtedy w pozostałej części roztworu 12) należy go najpierw utlenić, co daje się skutecznie przez dodanie kilkunastu kropel stężonego kwasu azotowego i gotowanie roztworu w ciągu kilku minut. (Dodawanie HNO_3 oczywiście jest zbytne w razie nieobecności Fe^{2+}). Następnie zubożyć nadmiar kwasów, dodając kroplami 2 n-amoniaku do chwili, aż powstanie nieznaczny osad, nierozpuszczający się po dobrym wymieszaniu, poczem rozpuścić osad dodając zaledwie wystarczającą ilość 2 n- HCl . Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości $100 \div 150 \text{ cm}^3$ i zadać, nawet gdy Fe^{3+} jest obecne, taką ilość roztworu chlorku żelazowego, aby ciecz przybrała słabe ołte zabarwienie. Po ogrzaniu do wrzenia, lub nawet

wcześniej, strąca się kłaczkowaty osad fosforanu żelazowego. Gdyby przytem ciecz odbarwiła się, wtedy dodać jeszcze trochę FeCl_3 . Następnie do gorącej cieczy należy dodać $10 \div 15 \text{ cm}^3$ 2n-octanu sodowego i gotować w ciągu 5 minut. Otrzymuje się osad, który przy prawidłowem postępowaniu i dostatecznej ilości Fe^{+++} winien być czerwono-brunatnego koloru. Gorącą ciecz sączyć niezwłocznie przez fałdowany sączek — przesącz winien być bezbarwny i klarowny. Przesącz ten nie zawiera już fosforanów. Może on zawierać katjony III. grupy: Mn^{++} , Zn^{++} (ew. Al^{+++} , Cr^{+++} , Co^{++} , Ni^{++}), oraz Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} . Celem oddzielenia katjonów III. grupy strąca się je ponownie siarczkiem amonowym i z osadem postępuje w/g tegoż samego schematu III A. Przesącz po odsączeniu osadu, strąconego siarczkiem amonowym, ze względu na dodanie octanu sodowego zbiera się i bada osobno, nie łącząc go z wpierv otrzymanym przesączem po siarczku amonowym, w którym następnie wykrywa się sól.

Z fosforanem żelazowym mogą strącić się fosforany glinowy i chromowy. Celem wykrycia ich, część osadu wytrąconego przez dodanie FeCl_3 i gotowanie z octanem, ogrzewać z KOH i H_2O_2 . Do roztworu przejdzie Cr w postaci CrO_4^{--} i Al jako AlO_3^{--} . W części alkalicznego roztworu wykrywa się, jak uprzednio podano, CrO_4^{--} .

Do drugiej części dodać nadmiar NH_4Cl — strąca się $\text{Al}(\text{OH})_3$; ślepa próba z ługiem i sprawdzenie tożsamości osadu jest niezbędne.

b) Drugi sposób polega na pochłanianiu PO_4^{--} zapomocą kwasu metacynowego. Roztwór 12) (Schemat III A), celem usunięcia Cl^- , zadać kwasem azotowym i odparować do suchości, pozostałość zadać ponownie kilkoma cm^3 HNO_3 , odparować do suchości i powtórzyć tę czynność po raz trzeci. Następnie dodać jeszcze 10 cm^3 stężonego HNO_3 i stopniowo, potrochu 1 g staniolu, lub granulowanej cyny, poczem gotować tak długo, aż pozostanie niewielka ilość cieczy. Pozostałość zmyć 100 cm^3 wody do wąskiej zlewki i pozostawić na noc do opadnięcia osadu. (W razie, gdy roztwór zawierał dużo fosforanów, należy sprawdzić na całkowite strącenie kwasu fosforowego). Po zdekantowaniu możliwie klarownej cieczy, nasycić ją siarkowodorem do usunięcia zanieczyszczeń zawartych w staniolu — Cu , Pb oraz resztek Sn i przesączyć, lepiej jednak ciecz mocno stężyć, aby usunąć nadmiar kwasu azotowego, następnie, celem otrzymania łatwo sączącego się osadu, dodać $1 \div 3$ krople roztworu octanu ołowiawego i strącić wodą siarkowodorową.

Powstający pod działaniem kwasu azotowego na cynę kwas metacynowy zatrzymuje kwas fosforowy. Powyższy osad oraz siarczki strącone siarkowodorem odrzuca się. W przesączu występują katjony III. i IV. grupy ew. i Mg ; bada się go w/g schematu III A.

Podział III. grupy katjonów na dwie podgrupy. Przytoczony uprzednio schemat III A postępowania można zastąpić następującym podziałem (Schemat III B) na dwie podgrupy: a) podgrupę, do której wchodzi

katjony strącane amonjakiem, jak Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , (Mn) oraz b) podgrupę drugą, składającą się z katjonów, które strąca się siarczkiem amonowym Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} i Mn^{++} .

Celowość takiego podziału wynika z tego, że Co^{++} , Ni^{++} i Zn^{++} spotyka się w analizie znacznie rzadziej niż katjony, które tworzą osady z amonjakiem, często więc da się uniknąć konieczności strącania siarczkiem amonowym, poza tem osad wodorotlenków łatwiej się sączy, niż osad siarczków. Naturalnie i przy takim postępowaniu trzeba się liczyć z tem, że osady wpierw strącone zatrzymują zawsze niewielkie ilości katjonów z roztworu, np. dużo $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ zatrzymać może całkowicie nieznaczne ilości Ni^{++} , Zn^{++} i i.

Poza tem Mn^{++} może całkowicie, lub częściowo strącić się wraz z katjonami podgrupy a), zależnie od ilości Fe^{+++} oraz od tego, czy w czasie strącania osadu i powolnego sączenia zdąży utlenić się na powietrzu. Jednak Mn^{++} , wobec stosowania czułych reakcyj, można łatwo wykryć w pierwszej lub drugiej podgrupie.

W razie obecności fosforanów usuwa się kwas fosforowy zapomocą cyny jak wyżej.

34) Przesącz 4), po strąceniu II. grupy, powinien posiadać wyraźny zapach siarkowodoru, w przeciwnym razie dodać jeszcze wody siarkowodorowej i dopiero wtedy sączyć. Przesącz ten gotować celem stężenia i odpędzenia siarkowodoru, wtedy strąca się nieco siarki i często reszta siarczków arsenu. Po odpędzeniu H_2S i odsączeniu osadu, zadać roztwór niewielką ilością stężonego kwasu azotowego, celem utlenienia Fe^{++} . Przed strącaniem amonjakiem należy koniecznie sprawdzić czy utlenienie Fe^{++} było całkowite.

Gdyby roztwór badanej substancji nie był uprzednio zakwaszony i zawierał niewiele kwasów, to przed strąceniem amonjakiem należy dodać nieco chlorku amonowego, dla zapobiegnięcia strącenia $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Następnie roztwór ogrzać prawie do wrzenia i zadać nadmiarem amonjaku, poczem jeszcze skłócić i ogrzewać przez pewien czas (nie gotując cieczy). (Osad nie powinien mieć zielonoczarneho zabarwienia, które świadczyłoby o niecałkowitem utlenieniu żelaza).

Gdyby osad składał się prawie wyłącznie z $\text{Cr}(\text{OH})_3$, to częściowo rozpuściłby się on w amonjaku i nieco chromu przeszłoby do następnej podgrupy, strącanej siarczkiem amonowym.

O ile osad wodorotlenku strącony amonjakiem, jest dość obfity, to, jak wspomniano, może zatrzymać sporo katjonów podgrupy b). Celem usunięcia ich stosuje się dwukrotne strącanie. Raz przemyty osad rozpuścić w niewielkiej ilości gorącego HCl . Stosować można sposób uprzednio opisany — parokrotnego rozpuszczania gorącym przesączem. Następnie przemyć sączek i kwaśny roztwór strącić na gorąco po raz drugi amonjakiem. Obecnie osad jest znacznie czystszy, przesącze amonjakałne łączy się.

Schemat III B.

Grupa III.

Przesącz 4) po odsączeniu siarczków II. grupy, sprawdzić na całkowite strącenie wodą siarkowodorową, gotować do odpędzenia H_2S , utlenić Fe^{2+} kwasem azotowym. Gdyby roztwór zawierał mało NH_4^+ dodać nieco NH_4Cl , ogrzać, strącić nadmiarem NH_4OH , przesączyć. ...**(34)**

Osad 18 (Podgrupa a).				Przesącz 16 (Podgrupa b) i katjony następnych grup).			
$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ Rozpuścić w HCl , strącić ponownie amonjakiem na gorąco, przesączyć, przemyć. Osad 18				Połączyć oba amonjakalne przesącze od osadów 18). ... (38) Strącać na gorąco $(NH_4)_2S$ (początkowo w części próbki), odsączyć, przemyć gorącą wodą $+(NH_4)_2S$ i NH_4Cl . Osad 20			
Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , częściowo Mn^{2+} ... (35) Rozpuścić w HCl , strącić $NaOH$, utlenić H_2O_2 . Osad 19				Przesącz 18 ZnS , NiS , CoS , MnS (częściowo) ... (39) Ługować 2n- HCl na zimno. (Szczegóły por. Schemat III A). Osad 21			
Przesącz 17 $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$... (36) Rozpuścić część w: rozcieńczonym HCl , dodać $KCNS$. Fe^{3+}				Przesącz 19 Mn^{2+} , Zn^{2+} , strącić $NaOH$, utlenić H_2O_2 . Osad 22			
AlO_3^{3-} , CrO_4^{2-} ... (37) Rozdzielić na 2 części i zakwasić: HCl strącić NH_4OH . Al^{3+}				Przesącz 20 $MnO(OH)_2$ rozpuścić w HNO_3 $+ PbO_2$ lub i. reakcje. Mn^{2+}			
CH_3CO_2H strącić $Pb(CH_3CO_2)_2$. Cr^{3+}				K_2CO_3 , zakwasić CH_3CO_2H , strącać KNO_2 lub α -nitrozobeta-naftolem. Co^{2+}			
HNO_3 (1,12) z PbO_2 lub i. reakcje. Mn^{2+}				NH_4OH , dodać dwumetyloglioksy-mu. Ni^{2+}			
ZnO_2^{2-} odpędzić H_2O_2 , przepuścić H_2S . Zn^{2+}				Katjony następnych grup. Schemat IV.			

Nieraz amonjak strąca tak nieznaczłą ilość osadu, że go nie widać w cieczy, jednak i wtedy należy ciecz przesączyć, gdyż znikomy osad prawie zawsze powstanie.

Niewielką część osadu bada się na obecność fosforanów, jak uprzednio, i odpowiednio zmienia postępowanie w razie dodatniego wyniku reakcji.

35) Powtórnie strącony amonjakiem osad 18) rozpuścić w HCl i zadać ługiem, a następnie niewielką ilością wody utlenionej, poczem, skłócając, gotować do całkowitego usunięcia H_2O_2 .

Powstaje osad 19), który może składać się z $Fe(OH)_3$ i $MnO(OH)_2$, w przesączu 17) będą glinian i chromian.

Mn **36)** Część osadu 19), celem wykrycia Mn^{++} , albo stapiać z sodą i saletrą, albo rozpuścić w HNO_3 i gotować z PbO_2 , albo stosować reakcje kroplowe.

Fe Drugą niewielką część osadu 19) rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym i dodać KCNS — czerwone zabarwienie $FeCNS$.

Al **37)** Roztwór 17) podzielić na dwie części. Jedną część badać na Al^{+++} ; w tym celu po zakwaszeniu kwasem solnym należy strącić amonjakiem — $Al(OH)_3$, osad odsączyć, przemyć i sprawdzić na tożsamość zapomocą reakcyj z moryną lub alizaryną, ew. usunąć SiO_2 . O ile osadu $Al(OH)_3$ jest niewiele, należy, jak zwykle, wykonać ślepą próbę.

Cr Drugą część roztworu, która w obecności dostatecznej ilości CrO_4^{--} jest zabarwiona na żółto, badać, po zakwaszeniu kwasem octowym, dodając octanu ołowiowego.

38) Do części przesączu 16) dodać kilka kropeł bezbarwnego siarczku amonowego, celem stwierdzenia, czy są obecne kationy podgrupy siarczku amonowego (b).

Gdy osad 20) powstanie, całą ilość roztworu ogrzać prawie do wrzenia i zadać bardzo małą ilością bezbarwnego siarczku amonowego, sprawdzając, jak zwykle, na całkowite strącenie osadu. Gdyby odsączony przesącz 18) był zabarwiony od NiS , należy postępować z nim jak podano poprzednio.

Katjony następnych grup będą w przesączu 18).

Ni **39)** Osad 20) siarczków rozpuścić na zimno w 2n-HCl. nierozpuszczony osad NiS i CoS badać jak podano w poprzednim schemacie.

Co Roztwór w HCl — przesącz 19) może zawierać oprócz Zn^{++} i Mn^{++} trochę Ni^{++} i Co^{++} . Zalkalizować go ługiem i dodać trochę wody utlenionej.

Strącony osad 22) zawiera $MnO(OH)_2$ i ew. domieszkę Ni i Co .

Mn Badać osad na Mn^{++} sposobem przytoczonym wyżej.

Zn Przesącz 20) może zawierać Zn^{++} — po całkowitem usunięciu H_2O_2 zapomocą gotowania, dodać wody siarkowodorowej, w obecności Zn^{++} strąca się biały ZnS , rozpuszczalny w rozcieńczonym HCl.

Schemat IV.

Grupa IV.

Przesącz 11) albo 18) schematów III A i B stężyc, zakwasic HCl, gotować, przesączyc ...**(40)**. Zadać NH_4OH , strącać $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ogrzewać 20 minut (nie gotować), sprawdzić na dostateczną ilość $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, osad 23) przesączyc.

Osad 23		Przesącz 21
BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 ... (41) Rozpuścić w $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, część badać na Ba^{++} , dodając $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, w razie obecności strącać $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		Katjony następnej grupy (możliwa obecność Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++}). Sprawdzić w części na Ba^{++} i Sr^{++} kroplą H_2SO_4 , na Ca^{++} — szczawianem. W razie dodatniego wyniku odparować do suchości, odpędzić większą część soli amonowych, rozpuścić w wodzie, zakwaszonej HCl , strącić NH_4OH i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Przesącz zawiera katjony następnej grupy. Osad badać jak osad 23 (o ile nie wykryto Ba^{++} , Sr^{++} lub Ca^{++}).
Osad 24	Przesącz 22	
Żółty BaCrO_4 , (albo część strącić roztworem SrSO_4 , zmętnienie). Ba⁺⁺	Sr^{++} , Ca^{++} ... (42) Żółty przesącz zadać NH_4OH , strącić $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Osad 25) SrCO_3 i CaCO_3 odsączyć, przemyć, rozpuścić w małej ilości $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Roztwór 23 Sr^{++} , Ca^{++} rozdzielić na 2 części: ... (43)	
	Część zadać roztworem CaSO_4 , zagotować. Barwienie płomienia. Sr⁺⁺	Część zadać 2n- H_2SO_4 gotować 20 minut, odsączyć, do przesączu dodać NH_4OH i $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, lub szczawianu amonowego. Ca⁺⁺

40) IV grupa katjonów. Przesącz, po odsączeniu osadu III. grupy katjonów, stężyc do niewielkiej objętości, następnie zakwasic HCl i gotować, celem otrzymania siarki w postaci gruboziarnistej.

(Gdy alkaliczny przesącz był długo przechowywany, na ściankach zlewki mogą wytrącić się węglany Ba, Sr i Ca, które po zakwaszeniu cieczy przejdą do roztworu).

Czasami powstaje trochę SO_4^{--} na skutek utlenienia siarczoków i w osadzie wraz z siarką mogą wtedy strącić się niewielkie ilości BaSO_4 i SrSO_4 , na co, o ile nie wykryje się we właściwym miejscu Ba^{++} i Sr^{++} , należy zwrócić uwagę.

Stężony i zakwaszony roztwór katjonów IV. i następnych grup ogrzać, po przesączeniu, do wrzenia i zadać niewielkim nadmiarem amonjaku (około 1 cm³ na 10 cm³ cieczy). Następnie do gorącej cieczy dodawać stopniowo, małymi porcjami roztworu węglanu amonowego tak długo, aż osad przestanie się strącać. Ciecz z osadem po-

stawić nad malutkim płomykiem co najmniej na 20 minut, często skłócając, gotować cieczy nie należy. Osad węglanów strąca się w postaci gruboziarnistej. Gdyby powstał osad kłaczkowaty, który po ogrzewaniu nie zmieni swego wyglądu na ziarnisty, to należy sprawdzić go na obecność niestrąconych katjonów III. grupy. W tym celu podejrzewany o to osad odsączyć, rozpuścić w HCl, gotować do całkowitego odpędzenia CO_2 , dodać amonjaku z paru kroplami siarczku amonowego. O ileby od amonjaku i siarczku amonowego powstał osad, należy go odsączyć, a przesącz użyć do badania na katjony IV. grupy.

O ile roztwór badany zawiera zbyt dużo soli amonowych, wtedy osad węglanów może się nie strącić. Należy wówczas odlać nieco cieczy i jedną małą jej część badać na obecność Ba^{++} i Sr^{++} , dodając kroplę rozcieńczonego kwasu siarkowego. Do drugiej małej ilości cieczy dodać parę kropel szczawianu amonowego i amonjaku (jeżeli roztwór był kwaśny).

Gdyby w której z tych prób stwierdzono powstanie zmętnienia, to całą ilość cieczy należałoby odparować do suchości i odpędzić (pod wyciągiem) sole amonowe.

Sole amonowe odpędzają się, ogrzewając ciecz prawie do wrzenia w parownicze na siatce, albo na łaźni powietrznej, którą można przyrządzić najprościej, kładąc trójkąt na siatkę azbestową. Aby uniknąć nadmiernych strat na skutek wypryskiwania cieczy z osadem, należy ogrzewanie prowadzić ostrożnie szczególnie od chwili, gdy w cieczy wydzielać się zaczynają kryształy soli; podczas odpędzania resztek wody należy zawartość parownicy bardzo szybko mieszać pręcikiem szklanym, lub lepiej, wilgotną pozostałość wysuszyć w suszarce, albo też parowniczkę przykryć lejkiem o średnicy nieco mniejszej niż jej średnica (nalot soli z lejka strącić do parownicy).

Po odpędzeniu większej ilości soli amonowych, pozostałość rozpuścić w kilku kroplach kwasu solnego i niewielkiej ilości wody. Roztwór przesączyć i zadać jak wyżej węglanem amonowym z amonjakiem.

Ba 41) Osad 23) węglanów Ba, Sr i Ca odsączyć od reszty katjonów pozostałych w roztworze 21), przemyć i rozpuścić na sączku w paru cm^3 rozcieńczonego gorącego kwasu octowego. Kilka kropel tego roztworu badać na Ba^{++} zapomocą roztworu dwuchromianu potasowego — powstaje żółty osad BaCrO_4 . Gdyby osad nie powstał, dodać parę kropel octanu sodowego.

Gdy zmętnienie powstanie, wtedy do całej ilości roztworu dodać $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i mocno skłócić. Po pewnym czasie odsączyć ciecz od osadu 24) BaCrO_4 .

42) Przesącz 22), który winien posiadać kolor czerwonożółty od nadmiaru $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, zadać amonjakiem i strącić na gorąco węglanem amonowym — CaCO_3 i SrCO_3 .

Po odsączeniu i przemyciu osadu 25) — CaCO_3 i SrCO_3 , rozpuścić go na sączku w bardzo małej ilości gorącego kwasu octowego.

Sr 43) Niewielką ilość roztworu 23), nie zawierającego Ba^{++} , zadać równą objętością wodnego roztworu gipsu i ogrzewać w ciągu paru minut do wrzenia. W obecności Sr^{++} strąca się drobnoziarnisty osad SrSO_4 .

Wobec tego, że reakcja ta nie jest czułą, należy, w razie małej ilości Sr^{++} , brać do badania stężony roztwór.

Mleczny osad, który strąca się na zimno, odrazu po dodaniu wody gipsowej, świadczyłby o obecności Ba^{++} , niecałkowicie strąconego zapomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Poza tem należy koniecznie wykonać próbę barwienia płomienia.

Ca W nieobecności Sr^{++} wykrywać Ca^{++} w drugiej części roztworu 23) zapomocą reakcji ze szczawianem amonowym. W obecności Sr^{++} drugą część roztworu 23) zadać małym nadmiarem 2n-kwasu siarkowego i ogrzewać do wrzenia w ciągu niemniej jak 15 ÷ 20 minut, często skłócając. Po odsączeniu SrSO_4 i zalkalizowaniu amonjakiem, wykrywać Ca^{++} albo zapomocą żelazocyjanku potasowego w obecności soli amonowych, albo szczawianu amonowego.

V grupa katjonów. Do tej grupy katjonów zalicza się katjony Mg^{++} , K^+ , Na^+ , (Li^+) i NH_4^+ , które nie tworzą osadów z przytoczonymi uprzednio odczynnikami grupowymi.

44) Przesącz 21), po strąceniu węglanów Ba , Sr i Ca , rozdzielić na dwie części: jedną badać na obecność Mg^{++} , drugą na K^+ i Na^+ .

Pierwszą część należy zbadać najpierw na całkowite usunięcie Ba^{++} , Sr^{++} i Ca^{++} .

Trochę roztworu zadać paru kroplami 2n- H_2SO_4 , trochę zaś szczawianem amonowym. Gdyby który z tych odczynników dał osad, część roztworu przeznaczoną do wykrycia Mg^{++} strącać na gorąco tym odczynnikiem, ogrzewając ciecz tak długo, aż opadnie gruboziarnisty osad.

Mg Roztwór przeznaczony do wykrywania Mg^{++} , ew. po usunięciu resztek Ba^{++} , Sr^{++} i Ca^{++} , zadać na zimno niedużą ilością roztworu fosforanu sodowego i nadmiarem 25%-go amonjaku. Strąca się krystaliczny osad MgNH_4PO_4 , w razie niewielkiej ilości Mg^{++} należy mieszać i ostrożnie pocierać ścianki probówki pręcikiem szklanym. Powstający kłaczkowaty nieraz osad staje się po pewnym czasie krystaliczny.

W przypadkach wątpliwych oraz, gdy możemy oczekiwać obecności Li^+ należy osad zbadać pod mikroskopem: fosforan amonowomagnezowy posiada charakterystyczną formę kryształów (dla porównania należy strącić trochę magnezu). Poza tem należy wykonać barwne reakcje na magnez.

45) Obecność soli amonowych uniemożliwia wykrycie K^+ i Na^+ , dlatego część roztworu, przeznaczoną do badania na K^+ i Na^+ należy odparować w parownicze do suchości, osad ogrzać na łaźni powietrznej

(siatka azbestowa i na niej trójkąt) do całkowitego odpędzenia soli amonowych. Dla uniknięcia większych strat wskutek rozpryskiwania uwzględnić ostrożności wymienione w p. 40). Na całkowite odpędzenie soli amonowych należy zwrócić uwagę. Zbyt silne ogrzanie chlorków potasowców może spowodować nawet całkowitą stratę małych ilości tych soli.

Gdyby pozostałość, po dodaniu kropli wody, posiadała odczyn kwaśny (kwaśne siarczany), należy wyprażyć ją mocniej do przemiany kwaśnych siarczanów na obojętne. Siarczany są mniej lotne od chlorków. Ponieważ mocne prażenie w parownicze porcelanowej często powoduje jej pęknięcie, lepiej jest pozostałość rozpuścić w kilku kropkach wody i zmyć do małego tygielka. Ciecz w tygielku odparować ostrożnie i pozostałość prażyć tak długo aż powstaną siarczany obojętne.

Li 46) Wodny roztwór pozostałości może zawierać K^+ , Na^+ , (Li^+) . Obecność Li^+ stwierdza się zapomocą barwienia płomienia palnika. Gdyby wobec obecności sodu trudno było zauważyć czerwoną barwę, wykryć można lit, badając widmo kieszonkowym spektroskopem.

K 47) Obecność K^+ wykrywamy w części roztworu, nie zawierającego śladów soli amonowych, zapomocą reakcji z azotynem sodowo-kobaltowym.

Mniejsze ilości można wykryć, badając na barwienie płomienia. Płomień rozpatruje się zapomocą pryzmatu indygowego lub szkła niebieskiego o stopniowanej mocy zabarwienia.

Na Mg^{++} nie przeszkadza wykryciu K^+ zapomocą reakcji z $Na_3Co(NO_2)_6$. 48) Następną część roztworu, pozbawionego soli amonowych, badać na obecność Na^+ zapomocą octanu uranylocynkowego. Mg^{++} nie przeszkadza również i tej reakcji.

49) Chcąc do wykrycia K^+ i Na^+ zastosować inne reakcje, należy usunąć Mg^{++} zapomocą odparowania roztworu z nadmiarem kwasu szczawowego, jak to opisano w rozdziale o potasie. Sposób ten pozwala od razu oddzielić potasowce od wszystkich katjonów. Postępowanie takie daje większą pewność, że potasowców nie wprowadziło się w postaci zanieczyszczeń, pochodzących z odczynników lub szkła i bywa wskazane szczególnie wtedy, gdy badana substancja zawiera poza potasowcami dużo innych katjonów (por. potas).

NH_4^+ 50) Jon NH_4^+ należy wykrywać w substancji wyjściowej zapomocą rugowania amonjaku ługiem. W przypadkach, gdy chodzi o wykrycie znikomych jego ilości, stosuje się odczynnik Nesslera, dodając go bezpośrednio do wodnego roztworu substancji lub lepiej do destylatu, po uprzednim bardzo słabym zalkalizowaniu cieczy.

Cyjanki, ogrzewane z ługiem, ulegają rozkładowi i tworzą amonjak, należy więc usunąć je wpierw, strącając nadmiarem siarczanu cynkowego. Po odsączeniu osadu stężyć przesącz (zachowując odczyn kwaśny!) badać z ługiem.