

sach można wykrywać potasowce po stopieniu drobno sproszkowanej próbki ze stałym wodorotlenkiem barowym. Stapia się w niklowym lub żelaznym tyglu, ługuje stop wodą i traktuje roztwór w/g N. Tananajewa.

CHARAKTERYSTYCZNE REAKCJE KATJONÓW.

KATJONY I. i II. GRUPY.

Srebro Ag.

1) Ług potasowy lub sodowy strąca brunatny osad Ag_2O nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

2) Amonjak strąca tlenek, rozpuszczalny w nadmiarze NH_4OH .

3) Siarkowodór i rozpuszczalne siarczki strącają czarny Ag_2S , rozpuszczalny w kwasie azotowym.

4) Rozcieńczony kwas solny i chlorki strącają biały AgCl , który na świetle barwi się na liljowo. Jest on nierozpuszczalny w kwasach, rozpuszcza się natomiast łatwo w NH_4OH , NaOH , KCN .

5) Chromian potasowy strąca czerwony osad Ag_2CrO_4 . Do kropli badanej cieczy na szkiełku zegarkowym dodać kroplę węglanu amonowego. Gdyby powstał osad, spowodowany obecnością niektórych innych katjonów, należy odsączyć kroplę roztworu od osadu, zwilżyć nią bibułę i zadać kroplą odczynnika o składzie: 1% K_2CrO_4 w normalnym (około 6%-ym) kwasie octowym. Powstaje czerwona plamka chromianu srebrowego.

Z katjonów grupy siarkowodorowej przeszkadza tej reakcji Pb^{++} , w którego obecności należy wykonać próbę następującą. Na bibułę dać kroplę obojętnego roztworu chromianu, następnie kroplę badanej cieczy — powstają chromiany: Ag^+ , Pb^{++} , Cu^{++} i Hg^{++} . Wtedy na środek plamki opuścić kroplę rozcieńzonego amonjaku, który rozpuszcza chromiany srebra i miedzi. Roztwór ten przenika do zewnętrznej granicy plamki. Po dodaniu kropli 1 n-kwasu octowego, powstanie dookoła obwódka zabarwiona chromianem srebrowym, a w środku zostanie żółty PbCrO_4 .

N. i. 2 γ Ag^+). G. s. 1:25000 ²⁾).

6) Acetonowy roztwór p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny tworzy w bardzo rozcieńczonych kwaśnych roztworach

¹⁾ N. i. — literami temi oznaczamy najmniejszą ilość substancji, którą można wykryć zapomocą przytoczonej reakcji i w podanych warunkach. Wyraża się ją w γ — gdzie γ oznacza milionową część grama.

²⁾ G. s. jest to stężenie graniczne (1 część substancji w N częściach rozpuszczalnika), a mianowicie takie, przy którym reakcja wykonana ściśle w podanych warunkach daje jeszcze pewne wyniki.

Ag⁺ czerwono-fioletową sól srebrową. W kwaśnym roztworze odczynnik ten reaguje również z solami Hg, Au, Pt, Pd, i Cu₁, w których obecności należy zmodyfikować wykonanie reakcji.

W nieobecności wspomnianych kationów zadać na bibule lub płytce porcelanowej kroplę kwaśnego (HNO₃ lub H₂SO₄) badanego roztworu 1 ÷ 2 kroplami 0,03%-go roztworu odczynnika w acetonie. Powstaje wyraźna czerwono-fioletowa plama lub osad. W razie bardzo rozcieńczonych roztworów srebra dodać wkońcu kroplę 1 n-HNO₃, w celu usunięcia zabarwienia właściwego samemu odczynnikowi, wtedy jednak roztwór badany nie powinien być bardzo kwaśny.

N. i. 0,5 γ Ag. G. s. 1:100000.

Wykonanie reakcji **w obecności rtęci**. Strącić odczynnikiem kroplę badanego roztworu na bibule lub płytce i zadać osad kilkoma kroplami rozcieńzonego HCl lub NH₄Cl. Związek rtęci odbarwia się, gdyż powstaje mało zdysocjowany HgCl₂. Związek srebrowy pozostaje bez zmiany.

Sposób ten umożliwia wykrycie Ag, gdy oprócz rtęci jest obecna miedź.

Rtęć można uprzednio usunąć przez odparowanie i wyprężenie badanej próbki na pokrywce tygielka przed wykonaniem próby, a pozostałość rozpuścić następnie w HNO₃.

Wykonanie reakcji w przypadku **mieszaniny chlorków srebrowego, rtęciowego i ołowianego**. Osad chlorków traktować 5%-ym cyjankiem potasowym i odsączyć. Do kropli przesączu na płytce dodać kroplę 0,03%-go acetonowego roztworu odczynnika oraz 2 krople 2 n-HNO₃. W razie słabego zabarwienia należy porównać ze ślepą próbą (bez AgCl).

N. i. 0,63 γ Ag. G. s. 1:80000 w obecności 100-krotnej ilości PbCl₂ i Hg₂Cl₂.

7) Chlorek cynawy redukuje roztwory amonjakalne, zawierające srebro, na metal. Sole niektórych innych metali ciężkich dają również tę reakcję, jednak dodany do roztworu amonjak albo strąca je jak np. jony Hg⁺⁺ i Bi⁺⁺⁺, albo tworzy jony zespolone z Cu⁺⁺, Cd⁺⁺, Zn⁺⁺ i Ni⁺⁺, nie reagujące z SnCl₂.

Wpływ jednak tych związków na wykrycie srebra jest bardzo duży, gdyż powstające osady adsorbują znaczne ilości rozpuszczonego Ag(NH₃)₂⁺.

Obecność dużej ilości soli amonowych, powstających np. przy alkalizowaniu bardzo kwaśnego roztworu, może spowodować powstanie rozpuszczalnych związków aminortęciowych, reagujących również z SnCl₂. Należy więc **w obecności rtęci** odparować kilka kropli roztworu, pozostałość wyprążyć i rozpuścić w HNO₃.

Do wykonania reakcji bierze się kilka kropli badanej cieczy, dodaje nadmiar NH₄OH i odsąca osad. Kroplę przesączu dodać na bibule do kropli SnCl₂ (rozcieńczony roztwór SnCl₂ bez HCl) — powstaje ciemna plama zredukowanego Ag.

N. i. 0,1 γ Ag. G. s. 1:500000.

Stwierdzenie posrebrzenia. 1) Posrebrzenie można stwierdzić odczynnikiem, zawierającym dwuchromian potasowy, — powstaje plama czerwonego AgCrO_4 . Powierzchnię metalu lepiej jest zmyć alkoholem, a następnie wprowadzić kroplę roztworu: 1 cz. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w 1 cz. HNO_3 o c. wł. 1,2.

2) Bez uszkodzenia przedmiotu można stwierdzić posrebrzenie (ew. obecność Ag w stopie) w następujący sposób: po niepolewanej porcelanowej płytce przeprowadzić kreskę badanym przedmiotem. Kreskę zadać kroplą rozcieńczonego kwasu azotowego i ogrzewać do rozpuszczenia metalu i odpędzenia kwasu. Następnie płytkę pogrążyć do acetonowego roztworu p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny, zadanego kilkoma kroplami HNO_3 (c. wł. 1,2). W miejscu utworzonej poprzednio kreski powstaje szeroki pas czerwono-fioletowej barwy, który pogrążony do czystego acetonu pozostaje bez zmiany w ciągu dwóch godzin.

Badając w powyższy sposób stop, zawierający **rtęć**, należy usunąć tę ostatnią z kreski przez wypranie płytki porcelanowej.

Można wykonać tę reakcję prościej: po odpędzeniu kwasu, dotknąć do śladu na płytce bibułą z sączka ilościowego zwilżoną rozcieńczonym kwasem azotowym. Na bibułę dać kroplę nasyconego acetonowego roztworu odczynnika, powstaje czerwono-fioletowa plamka.

Ołów Pb.

1) Ług i amonjak strącają biały osad wodorotlenku $\text{Pb}(\text{OH})_2$, rozpuszczalny w kwasach i ługach, mało rozpuszczalny w amonjaku.

2) Siarkowódór i siarczki strącają czarny PbS (H_2S strąca z roztworów niezbyt silnie zakwaszonych); osad rozpuszcza się w HNO_3 .

3) Kwas solny i chlorki strącają z dostatecznie stężonych roztworów krystaliczny PbCl_2 , dość łatwo rozpuszczalny w gorącej wodzie (po ostygnięciu krystalizuje w postaci cienkich igieł).

4) Kwas siarkowy i siarczany strącają ciężki, krystaliczny, biały osad PbSO_4 , rozpuszczalny dość znacznie w mocnych dostatecznie stężonych kwasach (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), łatwo rozpuszczalny w octanie amonowym, winianie amonowym i ługu (odróżnianie od BaSO_4).

5) Chromian lub dwuchromian potasu strącają żółty PbCrO_4 , trudniej rozpuszczalny w wodzie niż PbSO_4 , rozpuszczalny w ługu i dość znacznie rozpuszczalny w kwasie azotowym.

6) Dwufenyloitiokarbazon (Dithizon) w roztworach: obojętnych, amonjakalnych, w obecności ługu oraz cyjanku daje zespolony związek zabarwiony na kolor ceglastoczerwony.

W małej probówce skłócić mocno kroplę badanej cieczy i kroplę roztworu 1 ÷ 2 mg odczynnika w 100 cm³ czterochlorku węgla. Zielony odczynnik zabarwia się na czerwono.

Odczynnik ten reaguje również z większością innych ciężkich metali. Dodatek cyjanku potasowego i soli Seignette'a wiąże powyższe metale w postaci bardzo mało zdysocjowanych połączeń zespolonych i ołów daje się wykryć w ich obecności.

N. i. 0,04 γ Pb (w roztworach obojętnych). G. s. 1:250000.

7) Reakcja z benzydyną. Bibułę zwilżyć amonjakalnym roztworem wody utlenionej i dać na to miejsce kroplę badanej cieczy. Następnie pozostawić na kilka minut na powietrzu, lub lepiej potrzymać bibułę nad parą wodną. Nadmiar wody utlenionej ulegnie rozkładowi i otrzymamy na bibule osad nadtlenku ołowiu. Gdy osad ten zwilżyć kroplą 1%-go roztworu benzydyny w 10%-ym kwasie octowym, wystąpi wówczas niebieskie zabarwienie takie, jakie dają różne substancje utleniające.

Bismut w tych warunkach zabarwia również benzydynę. Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , As^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++++} nie wpływają ujemnie na wykrycie ołowiu.

N. i. 1,5 γ Pb. G. s. 1:33000.

W obecności bizmutu (w ilości nie większej niż 11-krotna ołowiu) zamiast benzydyny można zastosować roztwór czterometyldwumaminodwufenylometanu. Przebieg reakcji i czułość ta sama co z benzydyną.

Wykrywanie ołowiu w ocynowaniu. Powierzchnię badanych przedmiotów oczyścić spirytusem i eterem od tłuszczu, następnie dać na nią kroplę 2n-kwasu azotowego i słabo ogrzać do odparowania kwasu. Na pozostałą szarą plamkę dać kroplę 5%-go roztworu jodku potasowego. W obecności powyżej 1% ołowiu powstają żółte lub czerwonożółte igielki jodku ołowiawego.

Rtęć Hg.

Większe ilości rtęci łatwo wykryć ogrzewając suchą próbkę, zawierającą jej związki, w probówce — powstaje nalot.

1) Ług z roztworów jednowartościowej rtęci strąca czarny Hg_2O ($\text{HgO} + \text{Hg}$), z roztworów Hg^{++} — żółty HgO .

2) Amonjak z roztworów zawierających Hg_2^{++} strąca czarny $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{R}$ (gdzie R jest to np. NO_3 lub i.); z roztworów Hg^{++} — biały HgNH_2R .

3) Siarkowodor i rozpuszczalne siarczki strącają z roztworów, zawierających Hg_2^{++} , czarny osad siarczku i rtęci metalicznej; z roztworów Hg^{++} — czarny HgS , rozpuszczalny w mieszaninie kwasów azotowego i solnego, lub solnego i bromu. Pod wpływem gotowania z kwasem azotowym czarny siarczek przechodzi w biały $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$.

4) Chlorek cynawy z roztworów, zawierających Hg_2^{++} , strąca czarny osad rtęci; z roztworów Hg^{++} — początkowo biały Hg_2Cl_2 , przechodzący od nadmiaru SnCl_2 w czarny osad rtęci.

Reakcję powyższą można wykonać sposobem, znacznie zwiększającym jej czułość; korzysta się z tego, że SnCl_2 nie redukuje soli srebrowych w kwaśnych roztworach, natomiast w obecności nawet śladów Hg^{2+} zachodzi częściowo redukcja na srebro metaliczne. Bibułę zwilżyć kroplą SnCl_2 , a następnie kroplą azotanu srebrowego, powstaje biała plamka AgCl , na nią dać kroplę badanej cieczy, a w razie potrzeby jeszcze kroplę azotanu srebrowego — powstaje czarna plamka o zabarwieniu znacznie ciemniejszym niż to jakoby spowodowała ta sama ilość rtęci.

5) Miedź metaliczna ruguje rtęć z roztworów jej soli. Blaszke miedzianą około $0,5 \times 3$ cm wrzucić do badanego roztworu zakwaszonego kwasem solnym, w razie bardzo dużego rozcieńczenia i małych ilości rtęci należy pozostawić ją na dłuższy czas. Blaszke następnie zmyć ostrożnie wodą, rozcieńczonym ługiem, wodą, alkoholem i wysuszyć na bibule. O ile bezpośrednio nie widać nalotu na blaszce, to wrzucić ją do wąskiej probówki, dać odrobinę krystalicznego jodu i ogrzewać powoli nad małym płomyczkiem. Ogrzewać należy stopniowo od dna do końca blaszki obracając powoli probówkę. Jodek rtęciowy sublimuje w postaci pierścienia żółtego lub, po słabym potarciu blaszką albo drucikiem — czerwonego. Gdyby jodu dodano tak dużo, że przykryłyby nalot Hg_2J_2 , to można go odpędzić, ogrzewając bardzo ostrożnie, lub pozostawić probówkę aż się jod ulotni. Reakcja powyższa nadaje się do wykrywania rtęci w obecności substancji organicznych.

Przy wprawie można wykryć N. i. 1γ Hg.

6) Dwufenylokarbazyd w słabo kwaśnym roztworze daje fioletowoniebieski osad.

Czułość reakcji znacznie się zmniejsza ze wzrostem stężenia kwasu.

Wobec $0,2 \text{ n-HNO}_3$, w razie nieobecności chromianów i molibdenu, reakcja ta jest właściwa tylko dla rtęci. W roztworach niezakwaszonych i w obecności kwasu octowego dają ją i jony innych metali ciężkich, np. Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} i i.

Obecność Cl^- powoduje powstawanie mało zdysocjowanego HgCl_2 i zmniejsza znacznie czułość reakcji.

Kroplę roztworu dać na bibułę zwilżoną świeżo przyrządzonym 1% -ym spirytusowym roztworem odczynnika. Powstaje fioletowa lub niebieska plamka.

N. i. $0,1 \gamma$ Hg w niezakwaszonych roztworach. G. s. $1:500000$.

N. i. 1γ Hg w obecności $0,2 \text{ n-HNO}_3$. G. s. $1:50000$.

Tal Tl.

Tal występuje w postaci katjonów jedno- i trójwartościowych.

Ze względu na trudną rozpuszczalność TlCl , można jednowarto-

ściowe katjony talawe zaliczyć do I. grupy katjonów, strącanych przez HCl (aczkolwiek siarkowodor nie strąca z kwaśnych roztworów siarcz-
ków talu).

Związki trójwartościowego talu są mniej trwałe, niż jednowartościowego, powstają one pod działaniem silnych środków utleniających; sole chlorowców Tl^{III} rozkładają się, dając odpowiednie sole jednowartościowego talu.

Związki talu barwią mocno na zielono płomień palnika bunsenowskiego; w spektroskopie dają charakterystyczne widmo, co pozwala na łatwe wykrycie talu.

1) Z roztworów soli jednowartościowego talu ług nie strąca osadu.

2) Siarkowodor w obecności nadmiaru octanu lub amonjaku strąca czarnobrunatny siarczek.

3) Kwas solny i chlorki strącają osad $TlCl$ nieco rozpuszczalny w gorącej wodzie. Gdy więc ługuje się osad chlorków I. grupy wrzącą wodą, to $TlCl$ przejdzie częściowo do roztworu razem z $PbCl_2$; z roztworu tego można wyodrębnić Pb^{II} , strącając go kwasem siarkowym.

4) Jodek potasowy z kwaśnych roztworów strąca żółtawy TlI .

Hg_2^{II} , Ag^+ i Pb^{II} tworzą również nierozpuszczalne jodki. W **obecności rtęci** należy strącać nadmiarem odczynnika, powstaje wtedy rozpuszczalny $K_2(HgI_4)$.

W **obecności srebra i ołowiu** strącać TlI po dodaniu tiosiarczuanu sodowego w celu otrzymania związków zespolonych Ag^+ i Pb^{II} , które nie reagują z KJ . Wykonanie reakcji: na szkiełku zegarkowym umieszczonym na czarnym papierze, dodać do kropli słabo zakwaszonej próbki kroplę 10%-go jodku potasowego, gdy osad powstanie dodać kroplę 2%-go tiosiarczuanu. Żółtawy osad świadczy o obecności talu.

5) Z roztworu soli trójwartościowego talu ług strąca brunatny osad wodorotlenku.

6) Tl^{III} można wykryć zapomocą benzydyny, jednowartościowe katjony należy uprzednio utlenić wodą królewską. Koniecznym warunkiem jest nieobecność Mn , Co , Cr , Ce i Ag , jak również usunięcie wszelkich substancyj utleniających, które mogą również zabarwić benzydynę.

Bierze się na bibułę kroplę amonjaku, na nią kroplę badanej cieczy, a następnie kroplę roztworu benzydyny (przesączony 1%-wy roztwór w 10%-ym kwasie octowym). Powstaje niebieska plamka.

N. i. 0,3 γ Tl . G. s. 1:66000.

Bizmut Bi.

1) Ług strąca biały osad $Bi(OH)_3$.

2) Amonjak tworzy biały osad soli zasadowej.

3) Siarkowodór i siarczki rozpuszczalne strącają ciemno-brunatny Bi_2S_3 , rozpuszczalny w HNO_3 .

4) Chlorki w roztworach, zawierających kwas azotowy w niedużym stężeniu, dają biały osad BiOCl . Nadmiar kwasu azotowego należy częściowo bardzo ostrożnie zubożyć amonjakiem lub octanem sodowym. Po dodaniu niewielkiej ilości kwasu osad rozpuszcza się, a po rozcieńczeniu wodą ponownie się wytrąca.

Podobną reakcję daje antymon, różnica pomiędzy temi osadami polega na nierozpuszczalności BiOCl w kwasie winowym.

5) Alkaliczny roztwór chlorku cynawego (świeżo przyrządzony) redukuje Bi^{+++} na metal — powstaje czarny osad.

Reakcję można wykonać, biorąc kroplę cieczy i kroplę odczynnika — powstaje ciemny ew. czarny osad.

Redukcja zapomocą alkalicznego roztworu chlorku cynawego w obecności soli ołowiaowych. Powyższy roztwór redukuje sole ołowiu bardzo powoli, ślady bizmutu działają katalitycznie i niezwykle przyspieszają przebieg reakcji. Pozwala to stwierdzić obecność Bi^{+++} w nieobecności Ag^+ , Cu^{++} i Hg^{++} , wpływ jednak tych ostatnich katjonów daje się wyeliminować.

Kroplę klarownego roztworu, zakwaszonego kwasem solnym, a więc nie zawierającego srebra, zadać na płytce kroplą nasyconego PbCl_2 , dwiema kroplami odczynnika i mieszać. Wobec znacznych ilości Bi^{+++} powstaje natychmiast osad metalicznego ołowiu, mała ilość Bi powoduje po 1 ÷ 3 minutach wyraźne zbrunatnienie i stopniowo całkowitą redukcję ołowiu. Ołów zostanie powoli zredukowany również i w nieobecności bizmutu, należy więc wykonać ślepą próbę, biorąc po kropli HCl i PbCl_2 oraz dwie krople odczynnika.

Odczynniki: a) 25% NaOH b) 5 g SnCl_2 w 5 cm^3 stężonego HCl rozcieńczyć wodą do 100 cm^3 . Alkaliczny roztwór (Na_2SnO_2) przyrządza się przed wykonaniem reakcji, mieszając równe objętości a) i b). Roztwór PbCl_2 — nasycony wodny.

N. i. 0,01 γ Bi . G. s. 1:5000000.

Wykrywanie bizmutu w obecności miedzi.

Sole miedzi ulegają również redukcji w powyższych warunkach. Dodanie cyjanku potasowego powoduje powstanie $\text{K}_4[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ o znikomym stężeniu jonów miedziawych.

Do kropli cieczy na płytce dać po jednej kropli: PbCl_2 , 2 n- NaOH i 5%-go KCN , następnie dodać dwie krople Na_2SnO_2 i mieszać.

0,1 γ Bi wobec 10000-krotnej ilości (1 mg) Cu można wyraźnie zauważyć, należy tylko wykonać równoległe ślepą próbę z 1%-ym roztworem Cu^{++} .

Wykrywanie bizmutu w obecności rtęci.

Parę kropeł roztworu należy odparować w malutkim tygielku porcelanowym, słabo wyprażyć, rozpuścić w kropli 1 n- HCl i badać jak wyżej.

Można wykryć 0,05 γ Bi w obecności 0,5 mg Hg .

Miedź Cu.

1) Ług strąca niebieski osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$, który po ogrzaniu przechodzi w czarny tlenek miedziowy.

2) Amonjak — daje niebieskozielony osad zasadowej soli, rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika, powstaje intensywnie szafirowy roztwór $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$.

3) Cyjanek potasowy strąca osad rozpuszczalny w nadmiarze cyjanku $\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}$.

4) Siarkowodór i rozpuszczalne siarczki dają czarny osad CuS , rozpuszczalny w HNO_3 ; w obecności nadmiaru cyjanku potasowego siarczek nie strąca się.

5) Żelazocyjanek potasowy strąca czerwono-brunatny osad $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (małe ilości miedzi dają czerwone zabarwienie) w obecności kwasu octowego, mocne kwasy należy zubożyć octanem sodowym.

6) Rodanek amonowortęciowy $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ daje z Zn^{++} biały osad, a z Cu^{++} — zielony. Gdy roztwór zawiera jednocześnie Zn^{++} i Cu^{++} , powstaje wówczas nie mieszanina, ale ciemnofioletowy osad związku zespolonego Zn, Cu i Hg. Podobnie do Zn^{++} zachowuje się Cd^{++} . Roztwór badany na miedź nie powinien zawierać Fe^{+++} , Co^{++} i Ni^{++} , gdyż dają one analogiczne reakcje.

a) Na bibułę dać kroplę zakwaszonego badanego roztworu, kroplę 10%-go octanu cynkowego i kroplę rodanku amonowortęciowego. Powstaje zabarwienie od jasnoróżowego do ciemnofioletowego.

N. i. 0,3 γ Cu. G. s. 1:163000.

b) Do kropli badanej (zakwaszonej) cieczy na płytce dodać po kropli octanu cynkowego i rodanku amonowortęciowego. Zabarwienie fioletowe osadu daje się lepiej zauważyć po opadnięciu jego na dno.

N. i. 0,1 γ Cu. G. s. 1:500000.

Rodanek amonowortęciowy przyrządza się rozpuszczając 8 g HgCl_2 i 9 g $(\text{NH}_4)_2\text{CNS}$ w 100 cm³ wody.

7) Do słabo zakwaszonej kropli badanej cieczy dodać kroplę roztworu benzoinooksymu i poddać działaniu par wrzącego roztworu amonjaku — zielone zabarwienie świadczy o obecności miedzi. Gdy roztwór zawiera większe ilości jonów, które strąca amonjak, to przed dodaniem odczynnika dodać kroplę roztworu winianu sodowopotasowego. Reakcję można wykonać na bibule, napojonej nasyconym roztworem benzoinooksymu.

N. i. 0,1 γ Cu. G. s. 1:500000.

Odczynniki: 1) 5%-wy spirytusowy roztwór benzoinooksymu.

2) 10%-wy roztwór winianu sodowopotasowego. 3) Amonjak.

Gdy ciecz badana jest mocno kwaśna, to dać na bibułę w pierw kroplę amonjaku, następnie kroplę badanej cieczy i włożyć bibułę do ogrzanej suszarki.

N. i. $0,5\gamma$ Cu w obecności 1000-krotnej ilości HCl.

Można również zwilżyć sączek ilościowy roztworem (1) odczynnika, wysuszyć, pociąć na kawałki 1×10 mm. Koniec bibuły pogrążyć do ogrzanej cieczy, po kilku minutach wystąpi zielone pasemko, które staje się wyraźniejsze pod działaniem pary amonjaku.

N. i. $0,1\gamma \div 0,05\gamma$ Cu.

8) Znikome ilości miedzi można wykryć zapomocą reakcji z kwasem rubeanowodorowym, który w amonjakalnych lub słabo kwaśnych roztworach tworzy czarny osad z jonami miedziowymi.

Kroplę obojętnego badanego roztworu na bibule potrzymać w naczyńku nad amonjakiem i zadać kroplą odczynnika, powstaje czarna plamka.

Wobec tego, że woda destylowana zawiera nieraz znikome ślady miedzi, które dają tę reakcję, należy porównać otrzymane wyniki ze ślepą próbą z wodą.

N. i. $0,006\gamma$ Cu. G. s. 1:2500000.

Odczynnik: 1%-wy spirytusowy roztwór kwasu rubeanowodorowego.

W obecności kobaltu daje się kroplę obojętnej cieczy badanej na papierek napojony odczynnikiem — powstaje pośrodku ciemna plamka związku miedziowego, a dookoła brunatnożółta obwódka — kobaltowego.

N. i. $0,05\gamma$ Cu w obecności 20000-krotnej ilości Co.

W obecności niklu należy próbkę zakwasić kwasem octowym i dać kroplę jej na bibulę napojoną odczynnikiem. Dookoła ciemnej plamki związku miedzi powstaje fioletowa lub niebieska obwódka — niklu. Po odparowaniu kwasu octowego związek niklawy tworzy zabarwioną plamkę pośrodku.

N. i. $0,05\gamma$ Cu. G. s. 1:1000000 w obecności 20000-krotnej ilości niklu.

Reakcje powyższe można wykonywać tylko wtedy, gdy stężenie soli kobaltowych i niklawych nie jest większe niż 2%.

Kadm Cd.

1) Ług strąca biały $\text{Cd}(\text{OH})_2$, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

2) Amonjak strąca również $\text{Cd}(\text{OH})_2$, rozpuszczalny w nadmiarze amonjaku.

3) Siarkowódór i rozpuszczalne siarczki strącają żółty CdS z roztworów słabo zakwaszonych kwasem solnym. Niezbyt nawet stężone kwasy jak np. 1 n-HCl łatwo rozpuszczają siarczek kadmowy, gdy ciecz ogrzejemy.

4) Cyjanek potasowy strąca biały osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Powstaje zespolony związek $\text{Cd}(\text{CN})_4\text{K}_2$; z tego roz-

tworu siarkowodór strąca CdS , co umożliwia wykrycie Cd^{++} w obecności Cu^{++} , Ni^{++} i Co^{++} .

5) Dwunitrodwufenylokarbazyd zostaje zaadsorbowany przez strącane wodorotlenki wielu metali i barwi je.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ otrzymuje zabarwienie brunatne, po dłuższym staniu zielononiebieskie. Dodatek formaliny przyspiesza tę zmianę barwy. Wykrycie Cd^{++} wobec Cu^{++} jest możliwe, gdy dobierze się warunki, w których powstaje tylko $\text{Cd}(\text{OH})_2$, a mianowicie, działając aldehydem mrówkowym na zespolone cyjanki tych metali. Zespolone cyjanki i miedzi i kadmu dysocjują na jony CN' oraz Cu^{++} lub Cd^{++} , jednak związek kadmowy dysocjuje w daleko większym stopniu, posiada on również zdolność łatwego reagowania z aldehydem mrówkowym. Cd^{++} na skutek tej reakcji tworzy $\text{Cd}(\text{OH})_2$, bardzo łatwo barwiący się w tych warunkach z karbazydem, natomiast zespolony cyjanek miedziowopotasowy na zimno nie reaguje z formaliną.

Wykonanie reakcji w nieobecności miedzi: na płytce zadać kroplę badanej cieczy kroplą 10%-go ługu i kroplą 10%-go KCN . Następnie dodać kroplę 0,1%-go spirytusowego roztworu dwunitrodwufenylokarbazydu oraz dwie krople 40%-ej formaliny i mieszać. W obecności Cd^{++} powstaje niebieskozielony osad lub zabarwienie. W razie małej ilości Cd^{++} należy wykonać równoległą ślepą próbę, gdyż formalina powoduje zmianę czerwonej barwy odczynnika na fioletową.

N. i. 0,8 γ Cd . G. s. 1:62000.

W obecności miedzi należy dać na płytkę kroplę badanego roztworu, który nie powinien jednak zawierać więcej niż 4% Cu^{++} , następnie odczynników o przytoczonym wyżej składzie: kroplę NaOH i 3 krople KCN , mieszać, a gdy osad związku miedziowego rozpuści się całkowicie, dodać dwie krople odczynnika i trzy krople formaliny. Wykonanie równoległej ślepej próby jest niezbędne.

Gdy roztwór zawiera katjony metali ciężkich, które dają osady z amonjakiem, należy je wpierw strącić amonjakiem, odsączyć, lub odwirować i klarowny roztwór badać jak wyżej. Duża ilość soli amonowych obniża czułość reakcji.

Odczynnik można przyrządzić, ogrzewając 30 ÷ 60 minut 2 g mocznika z 10 g paranitrofenylohydrazyny w temperaturze 160 ÷ 180°, aż przestanie wywiązywać się NH_3 . Po ostygnięciu masę sproszkować i stosować bez dalszego oczyszczania.

Arsen As.

1) Ług i amonjak w roztworach, zawierających jony trój- i pięciowartościowego arsenu, nie tworzą osadu.

2) Siarkowodór z roztworów nawet mocno kwaśnych trójwartościowego arsenu strąca od razu żółty As_2S_3 .

Ze słabo zakwaszonych roztworów pięciowartościowego arsenu na zimno początkowo nie strąca się osad, a następnie stopniowo strąca się mieszanina trój- i pięciosiarczkw. Wobec dużego stężenia HCl, lepiej na gorąco, strąca się prędko As_2S_5 . Dodanie nieznacznej ilości jodku potasowego do roztworu pięciowartościowego arsenu przyspiesza bardzo strącanie siarczku, nawet na zimno.

Siarczki rozpuszczają się w kwasie azotowym, a także solnym, zmieszanym z bromem, albo chloranem, następnie w siarczku i wielosiarczku amonowych i potasowców, w ługu, amonjaku oraz w węglanie amonowym.

Siarczki alkaliczne nie strącają siarczkw arsenu, po zakwaszeniu tak otrzymanych siarkosoli wytrącają się odpowiednie siarczki.

3) Mieszanina magnezowa (roztwór chlorku magnezowego, chlorku amonowego i amonjaku) strąca krystaliczny osad ortoarsenianu magnezowoamonowego. Osad ten rozpuszczony w kwasie solnym ruguje jod z jodku potasowego. Małe ilości As można wykryć zapomocą tej reakcji, badając osad pod mikroskopem. Kroplę cieczy, w razie gdy arsen może być w postaci trójwartościowej, zadać kroplą wody królewskiej i odparować prawie do suchości. Do pozostałości dodać kroplę amonjaku i odrobinę octanu magnezowego.

N. i. $0,04 \gamma$ As.

4) Arseniany tworzą z azotanem srebrowym czerwono-brunatny osad, nierozpuszczalny w kwasie octowym. Wszelkie związki arsenu jak np. siarczki, siarkosole i i. należy utlenić na arsen pięciowartościowy.

Kroplę lub odrobinę badanej substancji ogrzewać w mikrotygielku z paru kroplami amonjaku i 10%-go nadtlenu wodoru, siarczki winny dać roztwór bezbarwny. Następnie ciecz zakwasić kwasem octowym i zadać kroplą 1%-go azotanu srebrowego. Powstaje brunatnoczerwony osad lub zabarwienie.

N. i. $6 \gamma \text{As}_2\text{O}_3$. G. s. 1:8000.

Duże ilości chromu, żelazo- i żelazicyjanków przeszkadzają reakcji, tworząc również zabarwione osady.

5) a) Arsen trójwartościowy po gotowaniu w ciągu kilku minut z płynem Fehlinga redukuje związek miedziowy — powstaje czerwony Cu_2O .

Płyn Fehlinga jest to mieszanina równych objętości roztworów: 1) 34,6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 500 cm^3 wody i 2) 173 g soli Seignettea $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w 400 cm^3 wody oraz 100 cm^3 roztworu najczystszo NaOH (516 g w 1 l wody).

b) Jod utlenia w obecności NaHCO_3 kwas arsenawy na arsenowy.

Do kropli cieczy na płytce dodać kroplę rozcieńczonego H_2SO_4 ,

następnie zalkalizować niewielką ilością kwaśnego węglanu sodowego. Potem dodać kroplę roztworu skrobi, zabarwionego na niebiesko zapotrzebowaniem bardzo nieznacznej ilości rozcieńczonego roztworu jodu. Niebieskie zabarwienie znika po zmieszaniu cieczy, co świadczy o obecności arseninów, w razie nieobecności innych substancji redukujących.

N. i. 5 γ As. G. s. 1:10000.

c) Arsen pięciowartościowy posiada właściwości utleniające i ruguje jod z zakwaszonego roztworu jodku potasowego. W razie małych ilości wyrugowanego jodu należy ciecz wyklócić z paru cm^3 chloroformu, występuje zabarwienie różowe dolnej warstwy.

d) Z molibdenianem amonowym reakcja zachodzi analogicznie do PO_4''' (por. niżej).

Reakcje powyższe nie służą do wykrycia, a tylko do stwierdzenia wartościowości badanych związków arsenu, naturalnie w nieobecności innych redukujących i utleniających substancji.

Niżej opisane reakcje służą do wykrywania arsenu, niezależnie od wartościowości, w jakiej występuje.

6) Reakcja Gutzeita. Polega ona na zredukowaniu arsenu cynkiem w kwaśnym roztworze na arsenowodor, który działa następnie na papierek, napojony azotanem srebrnym. Powstaje żółta plama $\text{AsAg}_3 \cdot \text{AgNO}_3$, rozkładającego się łatwo po zwilżeniu wodą; plamka staje się ciemną lub czarną wskutek wydzielania się srebra.

Antymonowodor, siarkowodor i fosforowodor dają reakcje analogiczne.

Do paru kawałeczków granulowanego cynku w czystej probówce lub małej kolbce wlać trochę badanej cieczy i zakwaśnić rozcieńczonym kwasem siarkowym lub lepiej solnym. Wytwarza się wodor z domieszką arsenowodoru, w razie gwałtownego wywiązywania się gazu, należy naczynie oziębować. W obecności siarczanów, lub użycia kwasu siarkowego, powstaje nieraz siarkowodor, dlatego należy zatknąć szyjkę kolbki suchą watą, nasyoną octanem ołowianym lub chlorkiem miedziowym. Ten ostatni zatrzymuje również PH_3 i SbH_3 . W nieobecności tych zanieczyszczeń można zatknąć niedużą ilością czystej waty.

Probówkę lub kolbkę przykryć bibułą (z czystego sączka ilościowego!), napojoną azotanem srebrnym (66%), brzegi jej zagiąć, a z wierzchu nakryć czystą bibułą i przymocować gumką do szyjki.

W obecności arsenu na bibule powstaje plamka żółta lub w razie nieco większych ilości czarna.

Gdy wydzielanie się wodoru jest zbyt powolne, należy stosować cynk miedziowany. Cynk pogrążyć na chwilę do 0,5%-go roztworu siarczanu miedziowego i następnie przemywać wodą.

Należy koniecznie wykonać jednocześnie ślepą próbę, celem sprawdzenia czystości odczynników i stwierdzenia, czy w tych warunkach nie powstaje takie same zabarwienie bibuły, co zdarza się często

przy nieprawidłowym wykonaniu próby, np. stosowaniu nie dość czystej bibuły i i. (Bibuły z odczynnikami i cynku nie dotykać rękami).

Zamiast AgNO_3 można zwilżyć bibułę roztworem sublimatu (albo HgBr_2) powstaje jasnożółta plama $\text{As}(\text{HgCl})_3$. W razie bardzo małych ilości arsenu żółte zabarwienie bibuły jest znacznie mniej widoczne od ciemniejszego, powodowanego przez związek srebra, co czyni reakcję mniej czułą. Można pogrążyć niewyraźną plamkę w roztworze jodku potasowego, powstaje wówczas zabarwienie brunatne. Po pewnym czasie wydzielający się jod barwi bibułę również na brunatno, dlatego należy do roztworu KJ dodać nieco tiosiarczanu.

W biegu analizy jakościowej, gdy rozporządzamy niewielką ilością badanego roztworu, jednak o stężeniu arsenu wystarczającym do wykrycia jego, można wykonać próbę w małej krótkiej probówce zamkniętej czystym korkiem, posiadającym otwór rozszerzający się w postaci lejka (por. rys. 4). Na korek położyć bibułę zwilżoną odczynnikami. Do probówki bierze się kroplę badanego roztworu, kilka małych wiórków cynku, trochę rozcieńczonego kwasu siarkowego i zamyka korkiem. Otwór w korku zatknąć watą przepojoną octanem ołowiaowym (jak wyżej) i przykryć bibułą z sączka ilościowego zwilżoną azotanem srebrowym (2:1). W obecności As powstaje żółta lub ciemna plama.

N. i. 1γ As. G. s. 1:50000.

Wykonanie ślepej próby z odczynnikami jest niezbędne.

Powyższą reakcję można wykonać sposobem *Mayençon* i *Bergereta*. Do 1 cm^3 obojętnego, badanego roztworu dodać 1 cm^3 kwasu solnego (22%-go), zawierającego 1% chlorku cynawego oraz około 100 mg czystego glinu w kawałkach. Gaz przepuścić przez rurkę z suchą watą nasyconą octanem ołowiaowym, a następnie nad pasemkiem papieru rysunkowego nasyconego roztworem sublimatu. W obecności As powstaje zabarwienie żółte, w obecności Sb — szare; po zwilżeniu papieru roztworem KJ barwa staje się wyraźna i można rozpoznać obecność 1 cz. As wobec 5000 cz. Sb. Rtęć wpływa ujemnie na wyniki, miedź również przeszkadza tej reakcji, choć mniej niż rtęć.

Duże ilości antymonu uniemożliwiają wykonanie reakcji w/g *Gutzeita*. W razie małych ilości Sb, powstającą plamkę można odróżnić od arsenowej po tem, że związek arsenu z sublimatem nie rozpuszcza się w 80%-ym spirytusie, natomiast antymonu — rozpuszcza się.

Reakcję *Gutzeita* można stosować do wykrywania arsenu w substancjach organicznych (arsen może występować nawet w postaci związków organicznych), po uprzednim rozkładzie tych ostatnich. Sposób ten jest prostszy od *Marsha* i pozwala łatwo na wykrywanie ilości mniejszych od 1 mg As w 1 kg badanego produktu, np. spożywczego i i.

Z dobrze wymieszanej substancji pobrać próbkę w ilości około $3\div 5\text{ g}$ i zadać ją w niewielkiej parownicze porcelanowej około 0,3 g tlenku magnezowego (w razie badania cieczy odparować próbkę po

uprzedniem słabem zalkalizowaniu ługiem). Następnie dodać mieszaniny 1 obj. stężonego kwasu siarkowego i 9 obj. kwasu azotowego o c. wł. 1,50 w ilości $5 \div 8 \text{ cm}^3$. Wymieszać pręcikiem szklanym i ogrzewać na siatce palnikiem, aż pary kwasu siarkowego i produktów rozkładu substancji organicznej przestaną się prawie całkowicie wydzielać. Pod koniec można ostrożnie ogrzewać bezpośrednio płomieniem, lecz nie do czerwoności. Zwęgloną pozostałość rozgnieść grubym, spłaszczonym na końcu pręcikiem, zadać $5 \div 7 \text{ cm}^3$ kwasu solnego o c. wł. 1,19 i po pewnym czasie rozetrzeć tym samym pręcikiem. Pozostałość zmyć $10 \div 15 \text{ cm}^3$ wody do małej kolbki pojemności $20 \div 25 \text{ cm}^3$. Następnie dodać około 1 g miedziowanego cynku i badać sposobem Gutzeita. Ślepą próbę najlepiej wykonać z podobnym produktem niezawierającym arsenu. Przebieg reakcji jest powolniejszy niż w nieobecności węgla i może trwać kilka godzin.

7) Próba Bettendorfa. Nieco badanej próbki (jedną, lub parę kropel) zadać w małym tygielku niewielkim nadmiarem ($1 \div 2$ kroplami) amoniaku, paru kroplami 10%-ej wody utlenionej i kroplą stężonego chlorku magnezowego. Ciecz odparować, pozostałość wyprażyć, rozpuścić w paru kroplach roztworu chlorku cynawego w stężonym kwasie solnym i ogrzać. W obecności arsenu występuje brunatne zabarwienie lub osad.

Roztwór chlorku cynawego przyrządza się przez rozpuszczenie 1 cz. SnCl_2 w 2 cz. HCl o c. wł. 1,19.

N. i. $1 \gamma \text{ As. G. s. } 1:50000$.

Obecność związków zabarwionych uniemożliwia wykrycie małych ilości As.

8) Podfosforyn sodowy NaH_2PO_2 redukuje związki arsenu w mocno zakwaszonych roztworach na arsen metaliczny, który wytrąca się w postaci koloidalnej i barwi roztwór na brunatno.

9) Reakcja Reinscha, aczkolwiek jest mniej czuła niż Gutzeita, bywa jednak dogodną, np. w obecności substancji organicznych. Pasemko cienkiej, czystej blachy miedzianej około $0,5 \times 2 \text{ cm}$ pogrążyć do badanego roztworu, dodać 0,2 objętości stężonego kwasu solnego i ogrzewać w ciągu godziny. Powstaje ciemnoszary nalot As_2Cu_3 . W razie dużego stężenia arsenu nalot może powstać prędko i nawet odpaść od blaszki. Gdy roztwór jest bardzo rozcieńczony i zawiera mniej niż 1 mg As w litrze, należy go przed dodaniem kwasu stężyć.

Wobec tego, że reakcja do $10 \div 20 \gamma \text{ As}$ nie jest zupełnie wyraźna, a także i dlatego, że antymon daje podobną reakcję, należy w przypadkach wątpliwych stwierdzić obecność arsenu na miedzi.

W tym celu blaszkę przemyć ostrożnie wodą (gdyby było w cieczy dużo substancji organicznych, przemywać spirytusem i eterem) i, celem rozpuszczenia Cu_3As_2 , wrzucić do małej probówki, zadać $2 \div 3$ kro-

plami nad tlenku wodoru, a następnie kroplą amoniaku i ogrzać do rozkładu nadtlenku. Jeżeli zachodzi obawa obecności antymonu, to otrzymany roztwór odparować w małym tygielku, lub na pokrywie tygla, następnie potraktować 2 ÷ 3 kroplami odczynnika Bettendorfa (por. p. 7) i ogrzać. W obecności 10 γ As (w początkowym roztworze) występuje pociemnienie cieczy.

Gdy zaś chodzi o stwierdzenie mniejszych ilości As, lepiej roztwór w $H_2O_2 + NH_4OH$ po zagotowaniu zakwasić kwasem solnym i badać według Gutzeita. 1 γ As w badanej próbce substancji łatwo wykryć w ten sposób.

O ile nalot jest dostatecznie wyraźny, to celem utożsamienia należy ogrzać wysuszoną na powietrzu blaszkę w wąskiej probówce. Probówkę obracać dookoła osi i ogrzewać koniec z blaszką nad małym płomykiem. Powstaje biały krystaliczny nalot As_2O_3 , pod mikroskopem charakterystyczne kryształy.

10) Do wykrywania bardzo małych ilości arsenu w dużym rozcieńczeniu oraz w substancjach organicznych służy sposób Marsha, stosowany przeważnie w analizach sądowomedycznych. Do celów zwykłej analizy jakościowej jest to sposób zbyt uciążliwy, gdyż wymaga dużej ostrożności, aby uniknąć błędów, spowodowanych obecnością śladów As, spotykanych nawet w najczystszych odczynnikach i naczyniach.

Oznaczanie polega na tym, że wodór w chwili powstawania redukuje związki arsenu na AsH_3 . Do redukcji stosuje się cynk i kwas siarkowy. Wodór, zawierający AsH_3 , przepuszcza się przez rozżarzoną rurkę szklaną, następuje rozkład AsH_3 i metaliczny As osiada na zimnych ściankach rurki.

Przed przystąpieniem do analizy należy zbadać wszystkie odczynniki, stosowane do zniszczenia substancji organicznych, poza tym cynk i kwas, aby mieć pewność, że w tych ilościach, jakie zostaną zastosowane do oznaczenia, nie da się wykryć arsenu. Obecność w badanej próbce substancji organicznych, siarczków, chlorków, azotanów oraz substancji utleniających jest niedopuszczalna i dlatego winny one być usunięte.

Z różnych sposobów niszczenia substancji organicznych należy wybrać ten, przy którego użyciu zachodzi najmniejsza obawa wprowadzenia śladów arsenu wraz z odczynnikami. Sposób Lockemanna, odpowiadający najlepiej temu warunkowi, polega na spalaniu związków organicznych podczas stapiania z saletrą; sposób ten nadaje się również do wykrywania Sb, P i i.

Stosowane odczynniki:

1) Mieszanina 9 cz. dymiącego HNO_3 i 1 cz. H_2SO_4 .

2) Saletra sodowa i potasowa, z których ew. należy usunąć arsen sposobem opisanym niżej.

3) Roztwór najczystszej alunu żelazowoamonowego. Rozpuścić

w kolbie mierniczej na 250 cm³ 56 g ałunu. O ile sól zawiera arsen, to należy ją wielokrotnie przekrystalizować.

4) Roztwór najczystszej amonjaku winien być ściśle 2,5%-wy, 62,5 cm³ 10%-go NH₄OH rozcieńczyć do 250 cm³ wodą. Gdyby w amonjaku były ślady As, należy je usunąć, skłócając dłuższy czas roztwór z wodorotlenkiem żelazowym. Ten ostatni winien być świeżo strącony z 25 cm³ ałunu i przemyty wodą. Osad pozostawić w cieczy, a stężenie amonjaku sprawdzić mianowaniem.

5) Do reakcji używa się chemicznie czystego cynku (niezawierającego śladów As), który z czystym H₂SO₄ reaguje bardzo powoli, należy więc aktywować go zapomocą miedzi. Odpowiednią ilość cynku wrzucić na minutę do 0,5%-go roztworu chemicznie czystego siarczanu miedziowego, skłócić i następnie przemyć starannie na lejku wodą destylowaną.

6) Kwas siarkowy, niezawierający arsenu, 20%- i 40%-wy.

7) Wodór, niezbędny do usunięcia powietrza z przyrządu, otrzymuje się w aparacie Kippa z czystego miedziowanego cynku i najczystszej kwasu solnego. Celem usunięcia z wodoru śladów AsH₃ przepuszcza się go przez płótkę ze stężonym roztworem KMnO₄.

Wszystkie odczynniki winny być uprzednio zbadane sposobem opisanym niżej na obecność arsenu.

Cynk miedziowany i kwas siarkowy rozcieńczony do 20% badać bezpośrednio. Kwas azotowy zadać 0,1 cz. H₂SO₄ i odparować w parownicze porcelanowej na łaźni, pozostałość, nie dającą już reakcji na NO₃' z dwufenyloaminą, badać jak niżej, na As.

Azotany, ałun i amonjak sprawdzić na czystość, strącając, jak niżej, osad wodorotlenku żelazowego i badając go na As.

Oczyszczanie azotanów w następujący sposób: rozpuścić np. 500 g NaNO₃ w 650 cm³ wody i 500 g KNO₃ w 3 l, do każdego roztworu dodać po 25 cm³ roztworu ałunu żelazowego, oziębić prawie do 0° w lodzie i, skłócając, dodać po 25 cm³ amonjaku. Po krótkim odstaniu odsączyć przez fałdowany sączelek. Przesącze zadać ponownie po 10 cm³ ałunu i amonjaku, poczem odsączone osady zbadać na obecność As. Osady przemyć zimną wodą do zaniku reakcji na NO₃', rozpuścić w 25 cm³ gorącego 20%-go H₂SO₄ i badać sposobem Marsha. W razie obecności arsenu oczyszczanie należy powtórzyć.

Roztwory azotanów stężyć, nasycone roztwory NaNO₃ i KNO₃ oraz wykrysztalizowane azotany po odsączeniu i wysuszeniu służyć do dalszych badań.

Roztwory, po oznaczeniu zawartości NaNO₃ i KNO₃ z ciężarów właściwych, jak również i suche sole miesza się w ilościach równoważnych.

Spalanie substancyj organicznych. Postępowanie zależy od charakteru badanego materiału i polega na traktowaniu mie-

szaniną kwasów $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, a następnie na spaleniu związków organicznych przez stapianie z mieszaniną KNO_3 i NaNO_3 .

a) Ciecze, niezawierające bardzo dużych ilości substancji organicznych, zmieszać najpierw z roztworem $\text{K}(\text{Na})\text{NO}_3$, dodając $10 \div 15\%$ roztworu w stosunku do ilości substancji badanej ($2,5 \div 3,5\%$ stałej saletry).

Do cieczy o dużej zawartości białka i t. p., jak np. krew, dodaje się odpowiednio więcej $3 \div 4$ -krotną ilość roztworu saletry (lub $0,5 \div 1$ cz. stałej mieszaniny $\text{K}(\text{Na})\text{NO}_3$).

Ciecz odparować w niezbyt dużej porcelanowej parownicze na łaźni wodnej (z porcelanowymi pierścieniami), mieszając co pewien czas przecikiem szklanym. Odparowywać należy nie do całkowitej suchości, a w razie wysuszenia zwilżyć, gdyż w czasie następnego dodawania kwasów zachodzi gwałtowna reakcja i masa może się zapalić. Mieszaninę kwasów (1) dodawać należy powoli, ostrożnie, kroplami tak, aby zwilżyć nią całą masę. Kwasów dodaje się w ilości $10 \div 20\%$ w stosunku do ilości próbki.

Substancje stałe rozdrobnić (przy zachowaniu wszelkich ostrożności celem uniknięcia zanieczyszczenia materiału) i zadać w parownicze porcelanowej powoli, ostrożnie mieszaniną kwasów w ilości około 0,5 cz. na 1 cz. próbki. Do otrzymanej masy dodać roztworu $\text{K}(\text{Na})\text{NO}_3$ w ilości, odpowiadającej $1,25 \div 1,5$ cz. saletry na 1 cz. badanej próbki. Mieszaninę odparować na łaźni, jak wyżej.

b) Stapianie z saletrą można wykonać bądź w platynowej parownicze lub tygłu (unikając nadmiernego ogrzania stopu!), bądź w tygłu porcelanowym. $5 \div 10$ g $\text{K}(\text{Na})\text{NO}_3$ ogrzewać nad możliwie małym płomykiem zaledwie do stopienia. Następnie dodawać pozostałości po odparowaniu z kwasami, biorąc ją potrochu platynowym szpadelkiem. Po każdorazowym dodaniu poczekać, aż nastąpi prawie całkowite spalenie materiału. W razie, gdy masa jest zupełnie wysuszona, lub zbyt dużo jej dodano do saletry, może nastąpić niepożądane gwałtowne zapalenie się materiału.

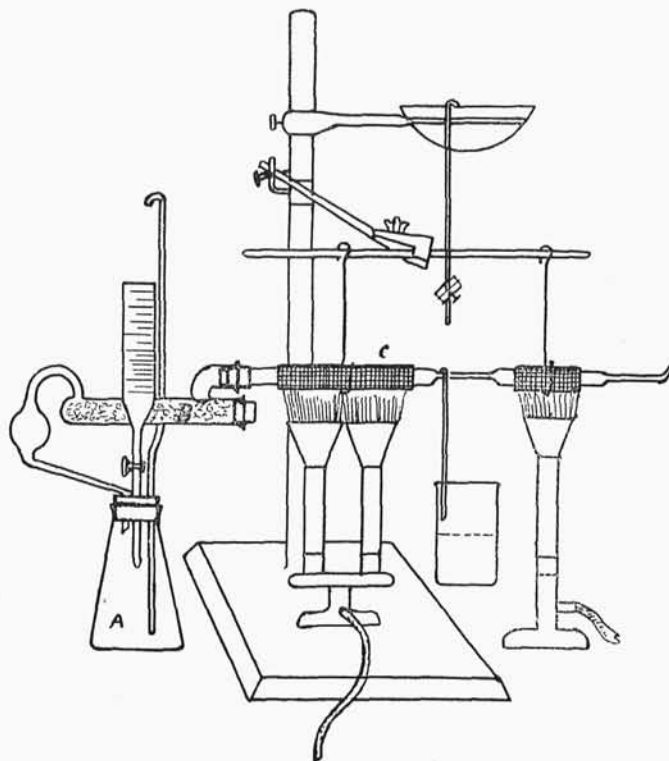
Po spaleniu całej próbki w platynowym naczyniu można je wstawić na chwilę do zimnej wody, wtedy stop odstaje łatwiej od ścianek. Z porcelanowego zaś tygla stop należy wylać, np. do parowniczeki platynowej, gdyż w przeciwnym razie podczas stygnięcia tygiel może pęknąć.

Stop rozpuścić w niewielkiej ilości wody i dodawać czystego 20% -go kwasu siarkowego dopóki się wywiązują CO_2 i tlenki azotu, i dopóki ciecz nie otrzyma słabo kwaśnego odczynu. Roztwór ogrzać, celem usunięcia CO_2 , ciecz oziębć i zobojętnić amonjakiem w obecności kropli oranżu metylowego.

Wyodrębnianie arsenu. Otrzymany wyżej obojętny roztwór oziębć w lodzie prawie do 0° i zadać $5 \div 25$ cm³ roztworu alunu (3), a następnie, mieszając przecikiem, ściśle taką samą ilością amonjaku (4).

Wodorotlenek żelazowy zatrzymuje obecne w roztworze niewielkie ilości arsenu. Gdy badana ciecz zawiera dużo fosforanów, wytrąca się jasny osad fosforanu żelazowego, który nie posiada zdolności adsorbowania arsenu. Wtedy bierze się ilość ałunu większą (do 25 cm³), a poza tem arsen strąca się po raz drugi w przesączu po pierwszym osadzie.

Osad wodorotlenku żelazowego po półgodzinnem odstaniu odsączyć i przemyć zimną wodą do zaniku reakcji na NO₃'. Przesącz stę-



Rys. 6.

żyć na łaźni wodnej i ponownie zadać ałunem i amonjakiem. Chcąc pochłonać z roztworu całą zawartość As, aby mieć przybliżone pojęcie o jego ilości, należy strącanie wodorotlenku żelazowego (szczególnie w obecności fosforanów) powtórzyć kilkakrotnie, aż otrzyma się osad Fe(OH)₃, wolny od As. Do strącania stosuje się coraz mniejszą ilość ałunu, np. 25, 15, 10 i 5 cm³. W nieobecności fosforanów wystarcza zwykle użycie 10 ÷ 20 cm³ ałunu, a strącając dla kontroli drugi raz — 5 cm³.

Poszczególne osady, rozpuszczone w 20%-ym gorącym H₂SO₄ służą następnie do wykonania oznaczenia.

Przyrząd do wykonania próby Marsh'a zmodyfikowany przez G. Lockemanna powinien być zmontowany w następujący sposób. Do wywiązywania wodoru służy słoik lub kolbka pojemności

100 ÷ 150 cm³, zamknięta korkiem gumowym z trzema otworami (rys. 6, A). Przez jeden otwór wchodzi wkraplacz pojemności około 30 cm³; przez drugi — rurka szklana, dochodząca prawie do dna naczynia i wystająca ponad korkiem o kilkanaście cm, koniec jej można zagiąć wdół i skierować do wkraplacza. Rurka ta służy do wypełnienia aparatu wodorem przed doświadczeniem, a poza tem do zabezpieczenia przyrządu w razie przypadkowego wzrostu ciśnienia wewnątrz naczynia, wyrzucona wtedy ciecz trafi zpowrotem do wkraplacza. Trzeci otwór w korku służy do odprowadzania wodoru. Pomiedzy rurką (C), w której odbywa się rozkład AsH_3 , a naczyniem ustawić przyrządek do osuszania gazu (B). Ten ostatni składa się z rurki szklanej, zagiętej ukośnie do góry ponad korkiem i posiadającej rozszerzenie kuliste; urządzenie takie pozwala na zatrzymywanie porwanych kropelek cieczy bez wypełniania rurki watą. Wystający koniec rurki jest zagięty wdół i wtopiony do szerszej probówki, ustawionej poziomo i wypełnionej chlorkiem wapniowym. Probówkę tę wkońcu zamyka się korkiem gumowym, a do odprowadzenia gazu służy wtopiona zagięta rurka. Poziome wstawienie rurki z chlorkiem wapnia oraz górne doprowadzenie i odprowadzenie z niej gazu umożliwia przepływ gazu nawet po rozplynieciu się chlorku wapniowego.

Do suszenia wodoru, zawierającego AsH_3 , nadają się jedynie duże kryształy (około 1 cm³) chlorku wapniowego ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); ostre granie drobnych kryształów (a także wata) oraz stopiony CaCl_2 i inne substancje o odczynie alkalicznym powodują częściowy rozkład AsH_3 .

Następnie wodór przechodzi do rurki (C), w której pod wpływem silnego ogrzania AsH_3 ulega rozkładowi. Rurka ta o średnicy 4 ÷ 5 mm i długości 30 cm winna być wykonana z trudno topliwego szkła. Koniec rurki jest wyciągnięty i zagięty; w dwóch miejscach rurka jest na długości około 4 cm zwężona do średnicy około 1 mm. O ile szkło rurki jest niedostatecznie trudno topliwe, to część rurki przed pierwszym zwężeniem można zabezpieczyć od zginania się w płomieniu zapomocą obwiniecia albo wyżarzonym miękkim drutem żelaznym albo siatką.

Zwężone miejsce rurki, w którym osiada zwierciadło As, owija się skręconą nitką bawełnianą, na którą powoli sączy się woda z naczynia ułożonego powyżej. Woda ochładza rurkę i spływa po nitkach do zlewki wstawionej poniżej zwężonego miejsca rurki.

Wykonanie oznaczenia. Po zestawieniu przyrządu dać do kolbki (A) około 6 ÷ 10 g miedziowanego cynku, zamknąć korkiem tak, aby rurka zabezpieczająca dochodziła prawie do samego dna. Przez wkraplacz wlać 10 cm³ wody, która przykryje otwór tej rurki, wystający zaś koniec jej połączyć czystą rurką gumową z płóczką aparatu Kippa. Doprowadzić wodór i sprawdzić w zwykły sposób szczelność przyrządu. Przez przyrząd przepuścić wodór z umiarkowaną szybko-

ścią w ciągu 30 minut, aby usunąć zeń powietrze. Po ukończeniu tej czynności rurkę gumową, doprowadzającą do kolbki wodór, odłączyć.

Następnie przez wkraplacz wlać 10 cm³ 40 %-go H₂SO₄ i pozostawić przyrząd na 10 ÷ 15 minut, celem całkowitego usunięcia resztek powietrza. Po upływie tego czasu podstawić pod rurkę, w której zachodzi rozkład, nieświecący płomień palnika tak, aby koniec wewnętrzznego stożka był nieco poniżej rurki szklanej. Zewnętrzna część płomienia powinna dochodzić blisko do pierwszego zwężenia rurki, lecz nie ogrzewać go, aby otrzymać wyraźne zwierciadło w zwężeniu rurki i nie stopić cienkiego w tym miejscu szkła.

Po uregulowaniu ogrzewania zabezpieczyć płomień kominkiem od przewiewu powietrza. Pierwsze zwężenie rurki owinąć parokrotnie mokrą nitką i do parowniczkii górnej nalać wody, która przez cały czas doświadczenia winna sączyć się. W razie przypadkowego wyschnięcia zwilżyć nitkę zapomocą pipetki o wąskim otworze. Nitkę zwilżać od dołu do góry, tak ostrożnie, aby kropla wody nie trafiła na ogrzane szkło.

Po zapaleniu palnika ogrzewać początkowo w ciągu 30 minut. Narazie nie chodzi o sprawdzenie czystości odczynników, a tylko o to, czy nie skropi się woda w oziębianem miejscu rurki. Woda może powstawać na skutek spalania wodoru w razie niecałkowitego usunięcia powietrza z przyrządu. Gdyby zebrała się kropelka, należy odpędzić ją przez bardzo ostrożne podgrzanie rurki.

Gdy w oziębionej rurce nie skropi się woda, można przystąpić do zbadania czystości kwasu siarkowego i cynku. Ogrzewać rurkę należy conajmniej w ciągu godziny, dodając stopniowo 20 %-go kwasu siarkowego przez wkraplacz.

O ile nie powstanie ciemne zwierciadło As, można zacząć dalsze próby. Żółty nalot świadczyłby o tem, że reakcja kwasu z cynkiem zachodzi zbyt gwałtownie i powstaje H₂S, rozkładający się z wydzielaniem siarki. Należy wtedy naczynie oziębic, wstawiając do wody z lodem, a wydzieloną siarkę ostrożnie usunąć zapomocą podgrzania.

Ślepa próba ma na celu stwierdzenie nieobecności arsenu w kolbce, oraz w użytym kwasie i cynku.

Poza tem przed wykonaniem opisanego wyżej spalania substancji organicznych należy, jak wspomniano, koniecznie sprawdzić czystość innych odczynników, postępując tak samo jak z badaną próbką.

Po stwierdzeniu, że nalot arsenu w rurce nie powstaje, przystępuje się do właściwego badania. Otrzymany uprzednio roztwór przemętego wodorotlenku żelazowego w kwasie siarkowym wlać do wkraplacza (uważać należy, aby do otworu w kranie, a stamtąd do aparatu nie dostało się powietrze).

Nie należy zużyć całej ilości badanej cieczy, pozostawiając resztę do sprawdzenia wyników.

W obecności arsenu powstaje ciemnobrunatne zwierciadło, wielkość nalotu zależy od zawartości arsenu, sposobu oziębiania rurki i t. O obecności arsenu może świadczyć daleko intensywniejsze wywiązywanie się wodoru. Gdy ilość arsenu jest stosunkowo duża, wówczas AsH_3 nie zdąży rozłożyć się i uchodzący wodór posiada charakterystyczny zapach czosnku. Wtedy można stwierdzić obecność arsenu po zapaleniu strumienia wodoru. Wprowadzić porcelanową pokrywkę tygla do płomienia, stawiając ją ukośnie tuż obok otworu rurki — powstaje ciemna plamka arsenu, z którą można wykonać niżej opisane reakcje na arsen. Czas ogrzewania zależy od ilości arsenu w próbce, gdy jest go bardzo mało, należy ogrzewanie prowadzić około dwóch godzin, a w razie wyników wątpliwych powtórzyć doświadczenie z większą ilością materiału.

Gdybyśmy zmuszeni byli przeprowadzać próbę na As, używając odczynników, w których stwierdzono uprzednio obecność znikomych śladów As, można wówczas przez porównanie ze sobą otrzymanych zwierciadeł z badanej substancji i odczynników wnioskować o obecności lub nieobecności arsenu w badanej próbce.

Wobec tego, że związki antymonu dają w opisanych warunkach podobną reakcję, należy stwierdzić, że otrzymany nalot jest arsenem.

Antymonowodór rozkłada się łatwiej niż arsenowodór i dlatego zwierciadło antymonu powstaje przed i za miejscem ogrzania rurki. Nalot antymonu jest ciemny, prawie czarny i matowy. Nalot arsenu w rurce, czy też otrzymany na porcelanowej pokrywie tygla, rozpuszcza się łatwo w świeżo sporządzonym roztworze podchlorynu sodowego, natomiast antymon rozpuszcza się bardzo powoli. Po zwilżeniu nalotu siarczkami amonowymi i odparowaniu pozostanie w przypadku obecności antymonu pomarańczowy Sb_2S_3 , zaś w obecności arsenu — żółty As_2S_3 .

Po rozcięciu rurki i ostrożnym ogrzaniu jej końca ze zwierciadłem (w ukośnej pozycji), arsen spala się i sublimuje w postaci bardzo błyszczących kryształów (oktaedrów) As_2O_3 , widocznych dobrze pod mikroskopem. W czasie spalania powstaje charakterystyczny zapach czosnku.

N. i. 0,3 γ As.

Antymon Sb.

1) Ług i amonjak strącają z roztworów soli trójwartościowego antymonu biały osad SbO_2H , rozpuszczalny w nadmiarze ługu.

Z roztworów soli pięciowartościowego antymonu strącają biały osad SbO_3H również rozpuszczalny w nadmiarze ługu.

2) Siarkowodór strąca z zakwaszonych roztworów trójwartościowego antymonu pomarańczowy Sb_2S_3 , rozpuszczalny w ługu, w siarczkach amonowych i potasowców oraz w gorących umiarkowanie

stężonych kwasach. W węglanie amonowym i w amonjaku trójsiarczek prawie się nie rozpuszcza.

Z roztworów soli pięciowartościowego antymonu siarkowodor strąca pięciosiarczek o właściwościach podobnych do trójsiarczku. Z roztworów alkalicznych osady siarczków nie strącają się, gdy jednak po przepuszczeniu siarkowodoru roztwór się zakwasi siarczki odpowiednio wytrącają się od razu. Obydwa siarczki rozpuszczone w kwasie solnym dają roztwór SbCl_3 .

3) Cynk, żelazo, cyna i niektóre inne metale rugują antymon w postaci metalu. Do 1 ÷ 2 kropeł roztworu, który nie powinien zawierać HNO_3 , na platynowej pokrywie tygla dodać kroplę stężonego HCl i następnie kawałek cynku. Gdy zaś jest możliwa obecność cyny (którą cynk ruguje w analogiczny sposób), to daje się kawałek cyny metalicznej. Zależnie od oczekiwanej ilości antymonu pozostawić na 5 ÷ 30 minut. W obecności antymonu powstaje na platynie ciemna plamka.

Obecność tlenków antymonu w kwasie metacynowym można również wykryć w podobny sposób. Próbkę badaną zwilżyć na blaszce platynowej rozcieńczonym HCl , lekko ogrzewać w ciągu kilku minut, a następnie dodać kawałek cynku. Ciemna plamka antymonu różni się od takiejże plamki cyny nierozpuszczalnością w niezbyt stężonym HCl , jednak po dłuższym staniu na powietrzu i antymon rozpuszcza się powoli.

N. i. 20 γ Sb. G. s. 1:2500.

Kropla cieczy, zawierającej antymon, daje na cynfolji brunatno-czarną plamkę, nierozpuszczalną w roztworze nadtlenku sodowego; As, Bi i inne kationy metali ciężkich dają podobną reakcję, lecz mniej wyraźną.

4) Kwas fosforowomolibdenowy ulega na gorąco redukcji pod wpływem Sb^{+++} , powstaje t. zw. błękit molibdenowy. Reakcja ta jest właściwą Sb^{+++} w nieobecności Sn^{++} . W systematycznym toku analizy spotykamy zwykle Sb^{+++} obok Sn^{+++} , siarczki Sb i Sn (otrzymane podczas strącania z roztworu sulfosoli w wielosiarczku amonowym) rozpuszcza się w HCl (1:1), mamy wówczas w roztworze SnCl_4 i SbCl_3 .

Kroplą badanej cieczy zwilżyć bibułę nasyconą 5%-ym roztworem kwasu fosforowomolibdenowego, a następnie ogrzać w parze wodnej plamkę. Po paru minutach w obecności Sb^{+++} powstaje niebieskie zabarwienie.

N. i. 0,2 γ Sb. G. s. 1:250000.

Kwas fosforowomolibdenowy przyrządzić strącając fosforanem zakwaszony roztwór molibdenianu amonowego. Osad rozpuścić przez gotowanie w wodzie królewskiej. Roztwór odparować do suchości i pozostałość dwukrotnie przekrystalizować z wody.