

### Oznaczanie wartościowości katjonów.

Oznaczanie wartościowości katjonów daje się łatwo wykonać jedynie wtedy, gdy badana substancja stanowi ich roztwór. Jednoczesna obecność pierwiastka, występującego w postaci związków o różnej wartościowości, szczególnie w substancjach nierozpuszczalnych, np. metali rzadkich, bywa zagadnieniem bardzo trudnym do rozwiązania, a często na podstawie tylko metod analizy jakościowej wręcz niemożliwym.

Naogół katjony metali, występujących w różnej wartościowości, posiadają właściwości utleniające lub redukujące, np. podczas rozpuszczania można nieraz zaobserwować zjawiska utleniania kwasu solnego lub redukcji azotowego. (Por. opisane niżej reakcje przytoczonych katjonów).

Rtęć jednowartościową odróżniamy od dwuwartościowej na tej podstawie, że z ługiem tworzy osad czarny, gdy dwuwartościowa — żółtoczerwony. Kwas solny strąca  $Hg_2Cl_2$ . Z roztworów, zawierających cyjanek rtęciowy lub jony zespolone — ług nie strąca osadu.

Miedź jednowartościowa tworzy sole szarobiałe, nierozpuszczalne w wodzie. Po zagotowaniu z nadmiarem ługu, daje ona osad czarny, gdy dwuwartościowa tworzy żółtoczerwony osad tlenku miedziowego.

Arsen trójwartościowy można wykryć przyrządzając roztwór substancji przez gotowanie jej z sodą, przesącz zubożenić kwasem solnym. Część roztworu badać na działanie redukcyjne, gotując z odczynnikiem Fehlinga, lub w braku jego dodać parę kropel roztworu siarczanu miedziowego i trochę ługu do otrzymania roztworu niebieskiego; po zagotowaniu strąca się żółtoczerwony osad tlenku miedziowego. Pięciowartościowy arsen ruguje jod z zakwaszonego roztworu jodku potasowego.

Antymon — próbkę gotować z ługiem i odsączyć, gdyby związek antymonu nie przeszedł do roztworu, rozpuścić próbkę w stężonym  $HCl$  i, po rozcieńczeniu, dodać na gorąco tyle ługu, by osad rozpuścił się w nim. Część roztworu zakwasić  $HCl$ , dodać kroplę  $KJ$  i słabo podgrzewać, wydzielanie jodu świadczy o obecności pięciowartościowego antymonu. Trójwartościowy antymon wykrywa się zapomocą reakcji z kwasem fosforowomolibdenowym.

Cyna — dwuwartościową wykrywamy łatwo na podstawie jej silnie redukujących własności. Cyna czterowartościowa tworzy z chlorem cesowym charakterystyczny osad, który bada się pod mikroskopem.

Żelazo dwuwartościowe wykrywa się zapomocą żelazocyjanku potasowego; trójwartościowe — zapomocą żelazocyjanku lub rodanku potasowego.

Chrom w postaci chromianu daje roztwory wodne zabarwione na żółto; strącić  $CrO_4^{2-}$  można octanem ołowiowym i i. Trójwartościowy katjon tworzy roztwory (obojętne lub zakwaszone) fioletowe lub zielone, a po utlenieniu daje reakcje chromianów.

Mangan w postaci dwuwartościowej tworzy roztwory bezbarwne. Manganiny dają nietrwałe roztwory (obojętne lub alkaliczne), zabarwione na zielono; nadmanganiany — fioletowoczerwone.

### Badanie na katjony przy zastosowaniu siarczku sodowego (według R. Liebera)<sup>1)</sup>.

Badany roztwór utlenić wodą bromową (o ile próbka nie była traktowana uprzednio stężonym  $\text{HNO}_3$  lub  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) i nadmiar bromu usunąć przez gotowanie. Celem zubożenia roztworu dodać stałą sody.

$\text{NH}_4^+$  Niezależnie od tego czy osad powstał czy nie, zadać ciecz ługiem i roztwór zagotować. W obecności soli amonowych wydzieli się amonjak. Należy wówczas gotować ciecz do całkowitego odpędzenia amonjaku.

1) Następnie gorącą ciecz zadać równą objętością 20%-go siarczku sodowego ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) niezawierającego  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SO}_3^{2-}$  (świeżo przyrządzony roztwór, należy sprawdzić koniecznie).

Otrzymuje się dwie grupy katjonów dające:

I) Siarczki, węglany i wodorotlenki, nierozpuszczalne w siarczku sodowym, oraz II) rozpuszczalne w siarczku sodowym siarczki i wodorotlenki.

#### Badanie I. grupy. Schemat I.

Osad siarczków odwirować lub odsączyć, przemyć wodą, zawierającą nieco  $\text{Na}_2\text{S}$ . Unikać działania powietrza na osad siarczków ze względu na utlenianie  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$  i i.

2) Osad 1) potraktować na zimno rozcieńczonym kwasem solnym, nasyconym  $\text{H}_2\text{S}$ . (Do 100  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  3%-go dodać powoli pipetą pogrążoną do dna naczynia 10  $\text{cm}^3$  wspomnianego roztworu  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Osad zmieszać i pozostawić w zetknięciu z kwasem na 15 minut, sprawdzić czy ciecz zawiera nadmiar kwasu i w razie odczynu alkalicznego dodać jeszcze kwasu.

Do roztworu przejdą siarczki, węglany i wodorotlenki, rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach, w osadzie pozostaną siarczki nierozpuszczalne.

3) Osad 2) nierozpuszczony w  $\text{HCl}$ , zawierający siarczki  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  i niewielkie ilości  $\text{Hg}$  oraz nieco wodorotlenku chro-

<sup>1)</sup> Systematyczny bieg analizy z użyciem siarkowodoru jest dobry i prowadzi nierzadko do celu, ujemną jego stroną jest stosowanie trującego  $\text{H}_2\text{S}$ . Z licznych sposobów, mających na celu uniknięcie stosowania tego odczynnika, przytaczam powyższy sposób z tem zastrzeżeniem, że podane sposoby oddzielania i reakcje nie należą do najpewniejszych. Możliwe są straty wskutek niecałkowitego oddzielenia. Z powyższych więc względów w razie wątpliwych lub ujemnych wyników, można również stosować do oddzielania przytoczone w innym miejscu sposoby. Otrzymane zaś osady utożsamiać w razie najmniejszych wątpliwości zapomocą innych znanych reakcyj; dotyczy to przede wszystkim pierwiastków rzadkich.

owego, przemyć wodą i gotować z kwasem azotowym (1 cz.  $\text{HNO}_3$  o c. wł.  $1,4 + 2$  cz.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Siarczki przechodzą do roztworu 3) oprócz siarczku rtęciowego i części utlenionego siarczynu ołowianego (osad 3).

Osad 3) ługować octanem amonowym o bardzo słabo alkalicznym odczynie, celem rozpuszczenia  $\text{PbSO}_4$ . Po odsączeniu roztworu **Hg** stwierdzić obecność  $\text{Pb}^{++}$  zapomocą dwuchromianu i i. Pozostałość potraktować stężonym  $\text{HCl}$  z niewielką ilością  $\text{Br}_2$  (lub  $\text{HNO}_3$ ). Przesączyć i stwierdzić obecność  $\text{Hg}^{++}$  zapomocą chlorku cynawego lub innych reakcyj. Pozostaje nierozpuszczona siarka, w której może być obecny tylko  $\text{AgCl}$ , rozpuścić go w amonjaku.

**Ag** 4) Przesącz 3), zawierający azotany  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$  i  $\text{Ni}$ , zadać kroplami rozcieńczonego kwasu solnego, strąca się osad 5)  $\text{AgCl}$ . Odsączony na świetle barwi się na lilowo i fioletowo. Przesącz 5) zadać niedużym nadmiarem sody, osad odwirować, przemyć małą ilością wody i rozpuścić w niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu siarkowego. W osadzie 6) będzie krystaliczny  $\text{PbSO}_4$ . Roztwór 6) zobjętnić prawie całkowicie sodą i celem strącenia  $\text{Cu}$  i  $\text{Bi}$  dodać tiosiarczynu do odbarwienia lub do słabo żółtego zabarwienia. Następnie słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i zagotować.

**Pb** Powstanie osad 7)  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Osad 7) odsączyć, przemyć, rozpuścić w  $\text{HNO}_3$  i zadać nadmiarem amonjaku.

**Bi** Strąca się  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , który po odsączeniu należy rozpuścić w  $\text{HCl}$  i zbadać na  $\text{Bi}^{+++}$ , gdyż możliwa jest jednoczesna obecność  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Cu** Niebieskie zabarwienie przesączu 8) świadczy o obecności  $\text{Cu}^{++}$ . W razie bezbarwnego amonjakalnego przesączu stosować kroplowe reakcje.

5) Przesącz 7) zawierający  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  i  $\text{Co}^{++}$  zadać chlorkiem amonowym, wodą bromową i nadmiarem amonjaku, poczem ogrzać. Następnie ciecz oziębic, rozcieńczyć pięciokrotnie wodą i zadać 2 n-lugiem. Strąca się wodorotlenki niklu i kadmu, kobalt pozostanie w roztworze. Osad 9) odsączyć; przesącz 9) ogrzewać kilka minut, wytrąci się tlenek kobaltowy, który po oddzieleniu należy utożsamić zapomocą  $\alpha$ -nitrozob-naftolu i i.

**Cd** Osad 9) rozpuścić w kwasie octowym, część roztworu zadać wodą siarkowodorową (zamiast wody siarkowodorowej można stosować zakwaszony kwas octowym roztwór  $\text{Na}_2\text{S}$ ) strąci się żółty osad  $\text{CdS}$ .

**Ni** Drugą część badać na nikiel, zapomocą dwumetyloglioksymu.

6) Przesącz 2) zawiera rozpuszczone w rozcieńczonym kwasie solnym chlorki:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Li}$ , ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ) oraz  $\text{PO}_4^{---}$ .

Ciecz gotować do całkowitego odpędzenia  $\text{H}_2\text{S}$  (próba z papierkiem ołowianym).

### Schemat I.

Kwaśny roztwór zadać wodą bromową, odpędzić brom, zobojętnić sodą, gotować z ługiem.  $\text{NH}_3$  świadczy o  $\text{NH}_4^+$ . Dodać  $\text{Na}_2\text{S}$  (nie zawierającego  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SO}_3^{2-}$ ). Osad 1) odsączyć, przemycić wodą +  $\text{Na}_2\text{S}$ , przesącz 1) badać w/g Schematu II. **...(1)**

Grupa I Osad 1			
Ag, Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Ce, Th, Ti, Zr, U, Ca, Ba, Sr, Mg, Li, ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Traktować na zimno $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$ . Przesączyć — Przesącz 2). <b>...(2)</b>			
Osad 2			
Ag, Cu, Bi, Pb, Cd, Co, Ni, Hg(Cr) Traktować na gorąco $\text{HNO}_3$ (1:2). <b>...(3)</b>			
Osad 3			
Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Co, Ni Zadać kroplami $\text{HCl}$ . <b>...(4)</b>			
Osad 4			
Z $\text{HCl} + \text{Br}_2$ (albo $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ) gotować. Przesączyć, odparować nadmiar $\text{Br}_2$ . $\text{SnCl}_2$ , strąca <b>Hg</b>	Przesącz 4	Osad 5	Przesącz 5
	Strącać $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . <b>Pb</b>	AgCl <b>Ag</b>	Pb, Cu, Bi, Cd, Co, Ni Strącić sodą; osad odsączyć, rozpuścić w rozcieńczonym $\text{H}_2\text{SO}_4$ . <b>Przesącz 6</b>
Osad 6			
<b>PbSO<sub>4</sub></b> <b>Pb</b>	Zobojętnić prawie całkowicie sodą, zadać $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , słabo zakwasić $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zagotować. <b>Przesącz 7</b>		
	Osad 7	Przesącz 8	Przesącz 9
	Bi, Cu Rozpuścić w $\text{HNO}_3$ , strącić $\text{NH}_4\text{OH}$ .	Osad 8	Osad 9
Rozpuścić w $\text{HCl}$ , zadąć $\text{H}_2\text{O}$ . <b>Bi</b>		Niebieskie zabarwienie. <b>Cu</b>	Cd, Ni Zagotować, $\text{Co}(\text{OH})_2$ rozpuścić w $\text{HCl}$ ; ni- trozynaftol. <b>Co</b>
Rozpuścić w $\text{HCl}$ , zadąć $\text{H}_2\text{O}$ . <b>Bi</b>		1) $\text{H}_2\text{S}$ <b>Cd</b> 2) Dwumetyloglioksym. <b>Ni</b>	

Przesącz 2		...(6)
Fe, Mn, Cr, Ce, Th, U, Ti, Zr, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li, (Co, Ni, Cd), (PO <sub>4</sub> '').		...
<b>A) Przebieg analizy w nieobecności Ce, Th, Zr, Ti.</b> Zadać sodą i wodą bromową, ogrzewać (nie do wrzenia).		...(7)
Osad 10		Przesącz 10
Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li, (PO <sub>4</sub> ''), (Co, Ni, Cd). Część zbadać na PO <sub>4</sub> '', (AsO <sub>4</sub> '')?		...
<b>W obecności PO<sub>4</sub>'':</b> rozpuścić w HCl — roztwór 11. W paru kroplach wykryć Fe rodankiem. Roztwór 11) zadać FeCl <sub>3</sub> , prawie zobojętnić sodą, dodać CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, zagotować. Powstający osad 11 zawiera PO <sub>4</sub> '', odsączyć go, przesącz zbadac jak niżej w nieobecności PO <sub>4</sub> ''.		...(8)
<b>W nieobecności PO<sub>4</sub>'':</b> ... (9). Osad 10) rozpuścić w HCl, otrzymany roztwór 11 prawie zobojętnić sodą, dodać CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, zagotować.		...
Osad 12		Przesącz 12
Mn, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li. Zadać wodą bromową i amonjakiem, ogrzać.		...
Osad 13		Przesącz 13
Gotować z HNO <sub>3</sub> i PbO <sub>2</sub> . Mn		...(10)
Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li. Ogrzać z NH <sub>4</sub> OH + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .		...
Osad 14		Przesącz 14
Ba, Sr, Ca Zadać CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H i K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .		...(11)
Osad 15		Przesącz 15
BaCrO <sub>4</sub> Ba		...
Osad 16		Przesącz 16
SrCrO <sub>4</sub> Sr		...
Osad 17		Przesącz 17
ZnS Zn		...
Osad 18		Przesącz 18
Mg, (Ba) Zadać H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , przesączyć, NH <sub>4</sub> OH i Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . Mg		...
Osad 19		Przesącz 19
Li, (Ba) Zadać H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , przesączyć, badać na barwę płomienia. Li		...
Osad 20		Przesącz 20
Cr, U, (Mn) (W razie obecności MnO <sub>4</sub> ' strącić spirytusem MnO <sub>2</sub> i odsączyć). Przesącz zalkwasic CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H. Rozdzielić na 2 części: a) strącić Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cr b) strącić K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . U		...

## Dalszy ciąg Schematu I.

B) Przebieg analizy w obecności Ce, Th, Zr, Ti. ... (13)			
Przesącz 2			
Fe, Mn, Cr, Ce, Th, U, Ti, Zr, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li (Co, Ni, Cd). Zadać nadmiarem sproszkowanej sody, ługiem i wodą bromową, gotować.			
Osad 19			
Fe, Mn, (Cr, U) 19 a	Fe, Mn, Ce, Th, Zr, Ti, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li, (U, Cr) Osad podzielić na 3 części, które bada się na: Ce, Th, Zr, Ti 19 b		Przesącz 19 U, Cr. Badać jak przesącz 10.
	Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li 19 c		...
Rozpuścić w rozcieńczonym HCl, dodać $\text{Na}_2\text{CO}_3$ i $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ogrzać nie do wrzenia.	Stopić ostrożnie z nadmiarem nadsiarczanu potasowego. Ługować zimną wodą.		Rozpuścić w HCl; zadać $\text{Br}_2$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , zgotować; przesączyc, osad odrzucić.
Osad 20 Przesącz 20 Cr, U, (Mn) Badać jak przesącz 10.	Osad 21 Przesącz 21		Przesącz 24
	Gotować 30 minut z roztworem $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , sączyć. Osad 22 Th, Zr, Ti Rozpuścić w rozc. HCl, strącić $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ na gorąco.		Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li Badać jak przesącz 13.
Fe, Mn i reszta. Rozdzielić na 2 cz. 1) Stopić z $\text{Na}_2\text{CO}_3$ i $\text{KNO}_3$ . Mn 2) Rozpuścić w HCl, zadać KCNS. Fe	Osad 23 Przesącz 22		Przesącz 23
	Th $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ Strącić $\text{NH}_4\text{OH}$ , osad przesaczyć, traktować $\text{HNO}_3$ i $\text{H}_2\text{O}_2$ ; strącać $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .		Osad 24 Przesącz 23 Zr $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ NaOH i $\text{H}_2\text{O}_2$ gotować. Ti

#### A. Przebieg analizy w nieobecności Ce, Th, Zr, Ti.

7) Roztwór zadać nadmiarem sproszkowanej sody, następnie wodą bromową i ogrzewać lecz nie do wrzenia. Osad 10) może zawierać Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li i  $\text{PO}_4'''$ . (Gdy użyto HCl bardziej stężonego niż 30%-go lub nienasyconego  $\text{H}_2\text{S}$ , to możliwa obecność Co, Ni, Cd). W przesączu 10) mogą być  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{MnO}_4'$  i  $\text{UO}_2''$ . Żółte zabarwienie cieczy świadczy o obecności  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{UO}_2''$  lub o nadmiarze bromu. Gdyby powstał  $\text{MnO}_4'$ , nadający cieczy odcień czerwony, wtedy należy dodać kilka kropel spirytusu — wytrąci się brunatny dwutlenek manganowy. Po jego odsączeniu ciecz słabo zakwasić kwasem octowym i część jej badać na  $\text{CrO}_4''$ , strącając go octanem ołowiatym, w drugiej części wykrywać uran żelazocyjankiem potasowym. Gdy roztwór jest prawie bezbarwny, można stężyć go i badać zapomocą bardziej czułych reakcji.

8) Osad 10) zbadać najpierw na obecność fosforanów. W tym celu niewielką część osadu rozpuścić w rozcieńczonym kwasie azotowym, dodać nieco  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , roztworu molibdenianu amonowego i słabo ogrzać — powstaje żółty, krystaliczny osad (por. fosforany). O ile badana substancja zawiera arsen (co stwierdzone winno być uprzednio lub zapomocą próby wstępnej), to zachodzi niebezpieczeństwo, że osad strącony utworzył przypadkowo obecny  $\text{AsO}_4'''$  a nie  $\text{PO}_4'''$ . Wtedy należy osad molibdenianowy odsączyć, przemyć i rozpuścić na gorąco w siarczku sodowym. Roztwór słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym celem strącenia siarczków As i Mo, przesączyć i, po odpędzeniu  $\text{H}_2\text{S}$ , badać ponownie na kwas fosforowy.

#### Postępowanie w obecności fosforanów.

Fe Resztę osadu 10) rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym — 11) i w kilku kroplach roztworu stwierdzić obecność żelaza zapomocą żelazocyjanku lub rodanku.

Do reszty roztworu 11) dodać, niezależnie od obecności żelaza, tyle czystego chlorku żelazowego aby w paru kroplach cieczy powstawał od amonjaku brunatny osad  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ciecz zubożyć prawie całkowicie sodą (odczyn jednak powinien pozostać kwaśny), dodać octanu sodowego, rozcieńczyć wodą i zagotować, osad 11) odsączyć na gorąco. Przesącz w razie potrzeby stężyć i badać jak niżej na Mn i i. w nieobecności  $\text{PO}_4'''$ .

#### Postępowanie w nieobecności fosforanów.

Fe 9) Celem strącenia żelaza zubożyć kwaśny roztwór 11) prawie całkowicie sodą, dodać octanu sodowego i zagotować.

Strącony osad 12) zasadowego octanu żelazowego odsączyć i po rozpuszczeniu zbadać na żelazo.

Mn Do przesączu 12) dodać wody bromowej do wyraźnego zabarwienia, następnie amonjaku i roztwór ogrzać. Strąca się — 13) uwodniony dwutlenek manganowy.



Wraz z osadem  $MnO_2$  mogą strącić się węglany Ba, Sr, Ca ( $CO_3$ '' pochodzić może z powietrza i z laboratoryjnego amonjaku). Osad przechować i w razie niewykrycia we właściwym miejscu zbadać na obecność ziem alkalicznych.

**10)** Przesącz 13) ogrzać prawie do wrzenia i dodać amonjaku i roztworu węglanu amonowego aż przestanie się strącać osad 14), który składa się z węglanów Ba, Sr i Ca. Ogrzewać należy pewien czas aż osad opadnie na dno. Po przesączeniu otrzymuje się roztwór 14), zawierający Zn, Mg i Li.

**Ba** Osad 14) przemyć i rozpuścić w kwasie octowym. Bar strącić na gorąco nadmiarem dwuchromianu potasowego — 15). W przesączu 15), zawierającym nadmiar dwuchromianu (w razie potrzeby stężonym), można strącić Sr w postaci chromianu — 16), przez dodanie nadmiaru amonjaku. W przesączu 16) strąca się Ca szczawianem amonowym (por. w innym miejscu podany schemat wyodrębniania Ba, Sr i Ca).

**Zn** **11)** Przesącz 14), zawierający Zn, Mg i Li, zadać siarczkiem sodowym; strąca się biały  $ZnS$ , rozpuszczalny w rozcieńczonym  $HCl$  — 17). Gdyby osad był zabarwiony to może on zawierać siarczki Cd, Co i Ni. Wtedy należy osad 17) odsączyć, rozpuścić w rozcieńczonym kwasie azotowym, roztwór zadać niedużym nadmiarem ługu i wodą bromową, poczem słabo ogrzać. Cynk pozostaje w roztworze, gdzie go po odsączeniu osadu łatwo wykryć w postaci siarczku; Cd, Co i Ni pozostaną w osadzie jako wodorotlenki. O ile we właściwym miejscu nie stwierdzono ich obecności, to otrzymane wodorotlenki rozpuścić w  $HCl$  i zbadać, np. po zadaniu roztworu winianem sodowo-potasowym i nadmiarem ługu, ciecz zagotować, powstaje biały osad wodorotlenku kadmowego. W przesączu wykryć można Ni i Co, strącając w części cieczy kobalt siarczkiem sodowym, a nikiel w drugiej połowie — dwumetyloglioksymem.

**Mg** **12)** Po strąceniu  $ZnS$  pozostaje przesącz 17), zawierający Mg i Li. Strącić je można fosforanem sodowym i amonjakiem. Magnez tworzy krystaliczny osad. Jednocześnie strącają się nieraz pozostałe w roztworze ziemie alkaliczne, nie strącone całkowicie węglanem amonowym, usunąć je można dodając wpierw parę kropel siarczanu i szczawianu amonowego.

Lit strąci się również w postaci fosforanu. Celem rozdzielenia Mg i Li osad fosforanów odwirować i ogrzać z wodorotlenkiem barowym do całkowitego odpędzenia  $NH_3$ . W osadzie 18) pozostanie wodorotlenek magnezowy i fosforan barowy, w przesączu 18) wodorotlenek litowy. Osad 18) zadać na gorąco rozcieńczonym  $H_2SO_4$ ,  $BaSO_4$  pozostanie nierozpuszczony, do przesączu przejdzie magnez, gdzie można go wykryć zapomocą znanych reakcyj.



**Li** Z roztworu, zawierającego lit, usunąć bar kwasem siarkowym i badać na lit zapomocą spektroskopu i na barwienie płomienia.

**B. Przebieg analizy w obecności Ce, Th, Zr, Ti.**

**U, Cr** 13) Przesącz 2) siarczków, wodorotlenków i węglanów, rozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym, zadać nadmiarem sproszkowanej sody, następnie ługiem i wodą bromową, poczem gotować. Powstaje osad 19), który może zawierać: Fe, Mn, Ce, Th, Zr, Ti, Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li, U, Cr. W przesączu 19) mogą być: Cr i U, na które badać w/g schematu I A jak przesącz 10).

Osad 19) podzielić na 3 części. Pierwszą 19 a) badać na Cr, U, Fe, Mn, drugą 19 b) — na Ce, Th, Zr, Ti i trzecią 19 c) — na Ba, Sr, Ca, Zn, Mg, Li.

14) Część pierwszą osadu — 19 a) rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym zadać sodą i wodą bromową i ogrzać lecz nie do wrzenia; w ten sposób oddziela się resztki Cr i U (przesącz 20) od pozostałych katjonów osad 20).

Przesącz 20), zawierający  $\text{CrO}_4^{4-}$  i  $\text{UO}_2^{2+}$  ew. nieco  $\text{MnO}_4^-$  badać jak przesącz 10) (p. 7). Trochę osadu 20) stopić z niewielką ilością sody i saletry. Zielony stop świadczy o obecności Mn (por. mangan). Część Fe stopu rozpuścić w kwasie solnym i zadać rodankiem, czerwone zabarwienie świadczy o obecności  $\text{Fe}^{3+}$ .

Część drugą osadu — 19 b) wysuszyć, sproszkować, mieszać z wielokrotnym nadmiarem nadsiarczanu potasowego i ogrzewać do spokojnego stopienia (niezbyt mocno). Oziębiony stop ługować na zimno wodą, co trwa dłuższy czas. Cer pozostanie w nierozpuszczalnym osadzie 21), jako  $\text{K}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ . Koniecznie utożsamić!

**Ce** Przesącz 21) rozcieńczyć wodą, zadać siarczynem sodowym i gotować pół godziny, w ten sposób strąci się Th, Zr i Ti w postaci wodorotlenków. Osad ten 22) odsączyć, rozpuścić w rozcieńczonym HCl, **Th** zadać nadmiarem szczawianu amonowego i ogrzewać. Tor, jako szczawian, wytrąci się w postaci białego osadu, który należy utożsamić.

W przesączu 22) strącić amonjakiem, lekko ogrzewając roztwór, wodorotlenek cyrkonowy i tytanowy. Osad przesączyć (celem usunięcia szczawianu) i rozpuścić na sączku w rozcieńczonym kwasie azotowym (1:3). Do tego roztworu dodać nadtlenku wodoru. W obecności tytanu ciecz zabarwi się na żółto lub żółtoczerwono. Ogrzać ją do wrzenia i strącić cyrkon fosforanem sodowym, tytan zostanie w roztworze. Po odsączeniu przesącz 23) zalkalizować ługiem i gotować z wodą utlenioną — wytrąci się biały osad fosforanu tytanowego. Wytrącone osady utożsamić.

Część trzecią osadu — 19 c) zadać kwasem solnym, wodą bromową i amonjakiem, poczem ogrzać do wrzenia, osad odsączyć i wyrzucić. Przesącz 24) badać jak przesącz 13) na Ba, Sr, Ca, Zn, Mg i Li w/g p. 10.

**Badanie II. grupy. Schemat II.**

Przesącz 1) może zawierać Al, Be, Hg, As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V oraz niewielkie ilości  $\text{SiO}_2$ , Fe i Ni. Zielone zabarwienie roztworu może być spowodowane obecnością niewielkich ilości żelaza, brunatne zaś — niklu.

**15)** Ciecz zadać stałym chlorkiem amonowym oraz niewielką ilością amonjaku i ogrzewać na łaźni wodnej. W obecności Ni brać nieco więcej  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Gdyby roztwór po tej czynności nie stracił brunatnego zabarwienia, to wytrącić siarczek niklawy dodając nieco świeżo strąconego siarczku cynkowego (przyrządzonego z  $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$ ). Ogrzewanie z  $\text{NH}_4\text{Cl}$  powoduje strącenie osadu 25), który zawiera Al, Be, Hg, Pt oraz niewielkie ilości Ni, Fe i  $\text{SiO}_2$ .

W przesączu 25) znajdują się As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V, (Be).

Przemyty roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  osad 25) traktować na gorąco rozcieńczonym kwasem siarkowym. Do roztworu 26) przejdą Al, Be (Zn użyty do strącania NiS i Fe). W osadzie 26) pozostaną Hg, Pt, Ni, ( $\text{SiO}_2$ ). Osad 26) przemyć starannie (do usunięcia Cl') gorącą wodą i gotować z rozcieńczonym kwasem azotowym celem rozpuszczenia NiS. Roztwór 27) badać dwumetylogliksymem na Ni (o ile go nie wykryto uprzednio).

**Ni** Nierozpuszczony osad 27) zawierać może Hg i Pt, rozpuścić go w stężonym HCl, do którego dodano nieznaczłą ilość  $\text{HNO}_3$ . Kwaśny roztwór

**Hg** zadać nadmiarem chlorku cynowego; czarny osad świadczy o obec-

**Pt** ności Hg. Ciecz przesączyć; ciemnobrunatne zabarwienie przesączu wskazuje na obecność Pt (por. platyna).

**Al** Gdy przesącz 26) bada się tylko na glin, wówczas dodaje się nadmiaru amonjaku. Osad  $\text{Al}(\text{OH})_3$  należy zawsze rozpuścić i utożsamić zapomocą reakcyj z moryną lub alizaryną.

Gdy jest możliwa obecność berylu, roztwór należy prawie zobojętnić sodą, zadać nasyconym roztworem octanu amonowego, zawierającego co najmniej 3% taniny, i zagotować. Strąca się jasnobrunatny osad 28)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wraz z zaadsorbowaną taniną.

**Be** Przesącz 28) gotować z kwasem azotowym celem utlenienia taniny i strącić beryl zapomocą amonjaku jako  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

**16)** Przesącz 25), zawierający rozpuszczone siarczki As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V, (Be), słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym (papierek lakmusowy!). Osad 29) odsączyć, przesącz 29) można odrzucić, o ile nie chodzi o badanie na beryl i jeżeli ciecz badana z początku nie zawierała związków organicznych, co mogłoby spowodować obecność w przesączu tym glinu. Uwzględniając jednak możliwą obecność Be i Al, należy mleczny (od siarki) roztwór utlenić wodą bromową i badać jak przesącz 26).

**Sb** Osad 29) gotować z kwasem solnym (1:1) do odpędzenia  $\text{H}_2\text{S}$  (papierek ołowiawy!) i przesączyć. Część przesączu 30) badać na Sb kawałkiem metalicznej cyny na blaszce platynowej. Do drugiej —

## Schemat II.

Grupa II Przesącz 1		Al, Be, Hg, As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V, (SiO <sub>2</sub> , Fe, Ni). Ogrzać z NH <sub>4</sub> Cl. Przesącz 25	...(15)
Al, Be, Hg, Pt, (Ni, Fe, SiO <sub>2</sub> ) Rozpuścić w gorącym rozcieńczonym H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Osad 26	Przesącz 26	As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V, (Be) Słabo zakwaszyć HCl.	...(16)
Hg, Pt, Ni Gotować z rozcieńczonym HNO <sub>3</sub> .	Osad 27	Osad 29	Przesącz 29
Hg, Pt Rozpuścić w HCl i HNO <sub>3</sub> , traktować SnCl <sub>2</sub> .	Ni Zadać NH <sub>4</sub> OH i dwumetylogliksymem.	As, Sb, Sn, Au, Pt, W, Mo, V, (S) Gotować z HCl (1:1).	Przesącz 30
Osad 28 Przesącz 28	Al Gotować z HNO <sub>3</sub> , dodać NH <sub>4</sub> OH. Be	As, Au, Pt, W, Mo, V Próba z perłą na W, Mo, V. A) W nieobecności W, Mo, V Gotować z HNO <sub>3</sub> , odparować, ługować wodą. Osad 31 Przesącz 31	Przesącz 30
		Au, Pt Rozpuścić w HCl + HNO <sub>3</sub> , odparować, rozpuścić w H <sub>2</sub> O, zadać FeSO <sub>4</sub> . Osad 32 Przesącz 32	Sn, Sb Rozdzielić na 2 części: 1) Traktować Fe, przesączyć, z HgCl <sub>2</sub> . Sn
		Au Traktować SnCl <sub>2</sub> Pt	2) Traktować cyną na platynie. Sb
		B) W obecności W, Mo, V Gotować z HNO <sub>3</sub> , odparować, ogrzać z rozcieńczonym NH <sub>4</sub> OH. Osad 33 Przesącz 33	...
		Au, Pt Badać jak osad 31.	As, W, Mo, V Część badać na As, jak przesącz 31. Resztę przesączu 33 ogrzewać z HCl. Osad 34 Przesącz 34
		W	Rozdzielić na 2 części: 1) Traktować SnCl <sub>2</sub> , 2) Traktować H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . V Mo

**Sn** dodać żelaza w proszku, odsączyć osad i do roztworu dodać sublimatu; biały lub szary osad świadczy o obecności Sn.

Osad 30) przemyć starannie wodą i wysuszyć. Trochę osadu ogrzać w redukcyjnym płomieniu w perle boraksowej na druciku platynowym. (Rozżarzonym drucikiem dotknąć kawałka boraksu, ogrzać do stopienia i gorącą bezbarwną perełką nabrać odrobinę osadu, poczem prażyć w świecącym płomieniu). W obecności W, Mo lub V perła zabarwi się na zielono lub niebiesko, w nieobecności ich pozostanie bezbarwna.

#### 17) Postępowanie w nieobecności W, Mo, V.

Osad 30) gotować z kwasem azotowym i odparować na łaźni do suchości. Pozostałość ogrzać z wodą i przesączyć. Osad 31) może zawierać Au, Pt i S, przesącz 31) — arsen.

**As** Przesącz 31) zadać amonjakiem i mieszaniną magnezową, wytrąca się (nieraz po pewnym czasie) osad  $MgNH_4AsO_4$ , który odsączony, przemyty wodą i zadany kroplą azotanu srebrowego barwi się na czerwono-brunatno.

Osad 31), o ile jest zabarwiony na ciemno, może zawierać Au i Pt. Ogrzać go ze stężonym HCl z dodatkiem  $HNO_3$ , odparować na łaźni, pozostałość rozpuścić w wodzie i przesączyć.

**Au** Przesącz zadać na zimno siarczanem żelazawym. Złoto zostanie zredukowane i wytrąci się w postaci brunatnego osadu. Po odsączeniu złota badać przesącz 32) na platynę zapomocą chlorku cynawego. Powstający w obecności Pt czerwono-brunatny związek, przechodzi do eteru podczas wyklócania z nim; przy rozcieńczeniu wodą wytrąca się brunatny osad.

#### 18) Postępowanie w obecności W, Mo, V.

Osad 30) gotować z kwasem azotowym i odparować na łaźni do suchości. Pozostałość ogrzać z rozcieńczonym amonjakiem i przesączyć. Część nierozpuszczoną osad 33) badać na Au i Pt jak uprzednio 31).

Przesącz 33) zawiera As, W, Mo i V.

**As** Część roztworu 33) zbadać na As zapomocą mieszaniny magnezowej lub innej reakcji. Resztę przesączu 33) zadać nadmiarem rozcieńczonego

**W** kwasu solnego lub azotowego i ogrzać. W obecności wolframu powstanie żółtawy osad kwasu wolframowego, który należy odsączyć i przemyć wodą zakwaszoną kwasem solnym. Przesącz 34) rozdzielić na dwie części: jedną badać na Mo, drugą na V.

**Mo** Pierwszą część zadać chlorkiem cynawym i rodankiem potasowym, poczem wyklócić z eterem; w obecności molibdenu eter zabarwi się na ciemnoczerwono.

**V** Drugą część roztworu zadać kilkoma kroplami nadtlenku wodoru i skłócić. W obecności wanadu wystąpi czerwono-brunatne zabarwienie (wyraźniej gdy ciecz zawiera około 15 ÷ 20%  $H_2SO_4$ ).

**Badanie na potasowce** można wykonać sposobem N. Tananajewa opisanym przy potasowcach. W substancjach nierozpuszczalnych w kwa-

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  $\text{Ag}_2\text{O}$  nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

2) Amonjak strąca tlenek, rozpuszczalny w nadmiarze  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

3) Siarkowodór i rozpuszczalne siarczki strącają czarny  $\text{Ag}_2\text{S}$ , rozpuszczalny w kwasie azotowym.

4) Rozcieńczony kwas solny i chlorki strącają biały  $\text{AgCl}$ , który na świetle barwi się na liljowo. Jest on nierozpuszczalny w kwasach, rozpuszcza się natomiast łatwo w  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCN}$ .

5) Chromian potasowy strąca czerwony osad  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . 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%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  w normalnym (około 6%-ym) kwasie octowym. Powstaje czerwona plamka chromianu srebrowego.

Z katjonów grupy siarkowodorowej przeszkadza tej reakcji  $\text{Pb}^{++}$ , w którego obecności należy wykonać próbę następującą. Na bibułę dać kroplę obojętnego roztworu chromianu, następnie kroplę badanej cieczy — powstają chromiany:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{Hg}^{++}$ . Wtedy na środek plamki opuścić kroplę rozcieńczonego 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  $\text{PbCrO}_4$ .

N. i. 2  $\gamma$   $\text{Ag}^+$ ). G. s. 1:25000 <sup>2)</sup>).

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

<sup>1)</sup> N. i. — literami temi oznaczamy najmniejszą ilość substancji, którą można wykryć zapomocą przytoczonej reakcji i w podanych warunkach. Wyraża się ją w  $\gamma$  — gdzie  $\gamma$  oznacza milionową część grama.

<sup>2)</sup> 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.