

śladów Ni w badanej soli kobaltowej stwierdzić można przez porównanie zabarwień obu próbek.

W obecności miedzi (lecz w nieobecności żelaza), gdy plamka od amonjaku na bibule jest mocno zabarwiona na niebiesko, może zakryć różowe zabarwienie. Aby uniknąć tego do kropli badanego roztworu na bibule dać kroplę roztworu siarczku sodowego. Czarną plamkę siarczków zwilżyć kroplą kwasu solnego, w którym siarczek nikławy powoli, jednak w ilości dostatecznej do wykrycia, rozpuszcza się i przenika do zewnętrznego obwodu kropli. Następnie ogrzać ostrożnie, aby odpędzić siarkowodor, wprowadzić do środka plamki kroplę dwumetylogliksymu i poddać bibulę działaniu par amonjaku. Dookoła czarnej plamki powstaje różowa obwódka.

Rozpoznanie poniklowania i wykrycie niklu w stopach.

1) Zwilżyć powierzchnię badanego przedmiotu kroplą kwasu azotowego, po upływie $1 \div 2$ minut zebrać kwaśny jeszcze roztwór na pasemko bibuły i trzymać w celu zubożenia kwasu nad amonjakiem. Potem dać kroplę rozcieńczonego kwasu octowego i kroplę nasyconego spirytusowego roztworu dwumetylogliksymu. Powstaje czerwone zabarwienie. (A. Bianchi i E. di Nola).

2) Drugi sposób próby na poniklowanie polega na tem, że po odłuszczeniu powierzchni danego przedmiotu eterem, zwilża się ją roztworem 0,5 g dwumetylogliksymu w 5 cm³ spirytusu i 5 cm³ amonjaku. Nikiel daje czerwoną plamkę, którą można łatwiej zauważyć, po usunięciu cieczy bibułą. Reakcja ta jest czulszą i pewniejszą, gdy badane miejsce przedmiotu poddamy wprawdzie utleniającemu działaniu płomienia np. dmuchawki ręcznej. (V. Fortini).

Żelazo Fe.

1) Katjon dwuwartościowy Fe⁺⁺.

1) Ług strąca białe osad wodorotlenku żelazawego, ciemniejący prędko na powietrzu wskutek utlenienia.

2) Amonjak strąca wodorotlenek niecałkowicie, w obecności zaś soli amonowych strącenie Fe(OH)₂ nie następuje zupełnie, ciecz jednak mętnieje i skutkiem utleniania Fe⁺⁺ zapomocą tlenu rozpuszczonego w cieczy stopniowo powstaje osad wodorotlenku żelazowego. Gdy roztwór zawiera bardzo małe ilości Fe⁺⁺, utlenienie to następuje bardzo szybko i prawie natychmiast otrzymuje się osad wodorotlenku żelazowego, ma to miejsce np. przy badaniu wody.

3) Siarkowodor z roztworów obojętnych strąca częściowo czarny siarczek żelazawy, w obecności octanu i w roztworach alkalicznych (np. pod działaniem siarczku amonowego) strącanie zachodzi ilościowo. Osad rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonych kwasach i utlenia się na powietrzu.

4) Cyjanek potasowy strąca brunatny cyjanek żelazawy, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, tworząc zespolony żelazocyjanek.

5) Żelazicyjanek potasowy (czerwona sól) strąca z kwaśnych roztworów niebieski osad (błękit Turnbulla), ulegający rozkładowi pod działaniem ługu.

W celu wykrycia Fe^{2+} tą metodą należy dodać odczynnika do zakwaszonego badanego roztworu, albo dać kroplę badanej cieczy na bibułę, nasyconą żelazicyjankiem potasowym i następnie wysuszoną, powstaje niebieski osad lub zabarwienie.

II) Katjon trójwartościowy Fe^{3+} .

1) Ług lub amonjak strącają brunatny wodorotlenek żelazowy, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, lecz łatwo rozpuszczalny w kwasach.

2) Siarkowodor redukuje jon trójwartościowy, poczem może strącić się osad siarczku żelazawego (warunki tej reakcji opisane przy Fe^{2+}).

Siarczek amonowy strąca czarny siarczek żelazowy, który łatwo rozpuszcza się w kwasach, tworząc katjony żelaza dwuwartościowego.

3) Rodanki w kwaśnych roztworach dają ciemnoczerwone zabarwienie. Jest to reakcja bardzo czuła, przeszkadza jej jednak obecność szeregu substancyj, jak np. fluorków, fosforanów, arsenianów, szczawianów, winianów i innych, które tworzą z Fe^{3+} trwałe zespolone związki, albo też substancyj, które reagują z rodankiem jak: sole rtęciowe, miedziowe, bizmutowe, lub azotyny. Poza tem przeszkadza wykryciu małych ilości żelaza duże stężenie mocno zabarwionych katjonów niklu, kobaltu, chromu i i.

W celu wykonania reakcji należy opuścić kroplę zakwaszonego, badanego roztworu na bibułę, lub płytkę porcelanową i dodać kroplę 1%-go rodanku potasowego (albo wykonać reakcję w probówce, biorąc nieco więcej cieczy).

N. i. 0,25 γ Fe . G. s. 1:200000.

4) Żelazocyjanek potasowy (żółta sól) tworzy w kwaśnych roztworach niebieski osad błękitu pruskiego.

Kroplę badanej cieczy na bibule, lub płytce porcelanowej zadać kroplą 1%-go roztworu żelazocyjanku potasowego — powstaje niebieski osad lub zielononiebieskie zabarwienie.

N. i. 0,1 γ Fe na bibule, lub 0,05 γ na płytce.

G. s. 1:500000 na bibule, lub 1:1000000 na płytce.

5) Katjony trójwartościowego żelaza, jak również jony miedzi i bizmutu nie reagują z żelazicyjankiem, natomiast zarówno Cu^{2+} , Bi^{3+} jak i Fe^{3+} tworzą osady z żelazocyjankiem. Fe^{3+} można wykryć w obecności Cu^{2+} i Bi^{3+} zapomocą żelazicyjanku po zredukowaniu żelaza na dwuwartościowe. W tym celu można wziąć na płytkę porcelanową kroplę badanego roztworu, dodać do niej w celu zredukowania Fe^{3+} kroplę 1%-go jodku potasowego, usunąć jod zapo-

mocą kropli 1%-go tiosiarczanu sodowego, a następnie dodać kroplę 1%-go żelazicyjanku potasowego — powstaje niebieski osad lub zabarwienie.

N. i. 0,7 γ Fe. G. s. 1:71000.

Chrom Cr.

1) Ług, amonjak i siarczek amonowy, lub sodowy strącają z roztworów soli chromowych szarzielony osad wodorotlenku. Osad ten rozpuszcza się w kwasach i w dostatecznie stężonym ługu. Otrzymane w nadmiarze ługu roztwory chrominów, po rozcieńczeniu wodą i gotowaniu, ulegają rozkładowi z wydzielaniem wodorotlenku.

2) Siarkowódór nie strąca siarczku.

3) Chrom daje się najłatwiej wykryć po utlenieniu katjonu Cr^{+++} na anjon chromianowy CrO_4^{--} . Utlenianie zachodzi najłatwiej w środowisku alkalicznym, np. wodą utlenioną, lub lepiej nadtlenkiem sodowym.

Obecność chromianu można stwierdzić zapomocą reakcji z benzydyną — powstaje wówczas niebieskie zabarwienie.

Same odczynniki jak nadtlenek sodowy i woda utleniona nie dają tej reakcji, natomiast występuje ona intensywnie pod działaniem utlenionych przez nadtlenki katjonów Cr^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Pb^{++} i Ag^+ , słabiej w obecności Fe^{+++} , Ni^{++} i Bi^{+++} , nie występuje wcale w obecności Hg^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} , Cd^{++} . Przytoczone katjony, które reagują z benzydyną, tworzą również osady i z nadtlenkiem sodowym za wyjątkiem chromianu pozostającego w roztworze. Z tego korzysta się przy wykrywaniu chromu.

W tym celu kroplę roztworu, który może zawierać wymienione katjony, w małej parownicze lub na szkiełku zegarkowym, zadać niewielkim nadmiarem nadtlenku sodowego, zmieszać przecikiem i ogrzać. Następnie zapomocą włoskowatej rurki przenieść ciecz wraz z osadem na bibułę w taki sposób, aby osad pozostał w miejscu dotknięcia rurką. Ciecz zwilży bibułę dookoła osadu. Gdy następnie obok mokrej obwódki umieści się kroplę benzydyny (0,5%-wy roztwór w 10%-ym kwasie octowym), powstanie pierścień niebieski, oddzielony bezbarwnym pasemkiem od środkowej zabarwionej plamki. Osad pośrodku plamki może zabarwić benzydynę nawet w nieobecności chromianu, dlatego zawiesina osadu nie powinna być gęsta (w razie potrzeby rozcieńczyć kroplą wody), aby obwódka, zwilżona przesączoną cieczą dookoła osadu, była dość szeroka (1 ÷ 2 mm). (N. Tanaajew).

N. i. 0,25 γ Cr. G. s. 1:200000 (w nieobecności wspomnianych katjonów).

Można postępować również w następujący sposób: pasemko bibuły szerokości 1 cm złożyć poczwórnie na płycie szklanej i na tak utworzony sącdek dać kroplę cieczy z osadem. Ciecz przesącza się przez bi-

bułę, zwykle czwarta już warstewka bibuły nie zawiera śladów osadu i tę bierze się do badania zapomocą benzydyny na obecność chromianu.

4) Chrom można wykryć w postaci żółtego osadu chromianu ołowiawego lub srebrowego, strącając CrO_4^{2-} w roztworze zakwaszonym kwasem octowym. Reakcję tę można wykonać również na bibule w następujący sposób: na kroplę badanej cieczy dać kroplę dość stężonego ługu i trzymać bibulę nad parami bromu. Otrzymany w ten sposób chromian należy zakwaszyć kwasem octowym i zadać kroplą octanu ołowiawego lub azotanu srebrowego. Osad żółty, albo żółto-czerwony świadczy o obecności chromu.

N. i. 6γ Cr. G. s. 1:8300.

5) Wykrycie chromu zapomocą dwufenylokarbazydu. Do kropli badanego, kwaśnego roztworu na płytce porcelanowej dodać kroplę nasyconej wody bromowej, a następnie parę ($2\div 3$) kropeł 2n-KOH do alkalicznego odczynu. Po zmieszaniu cieczy, dodać odrobinę krystalicznego fenolu, celem usunięcia nadmiaru bromu (raczej podbrominu), kroplę dwufenylokarbazydu (1%-wy spirytusowy roztwór) i następnie kroplami 2n-kwasu siarkowego do zaniku czerwonego zabarwienia, jaki posiada alkaliczny roztwór odczynnika. W obecności chromianu pozostaje niebieskofioletowe zabarwienie cieczy. (P. Cazenueve, K. Heller i P. Krumholz).

N. i. $0,25\gamma$ Cr. G. s. 1:200000.

Obecność kobaltu, manganu, niklu i miedzi przeszkadza reakcji, gdyż powstają w tych warunkach ciemne lub zabarwione osady. Należy wtedy poczekać aż osad wodorotlenków opadnie i oddzielić klarowną ciecz, zawierającą Cr; w ten sposób można jeszcze wykryć 1γ Cr w rozcieńczeniu 1:50000, w obecności 320-krotnej ilości wspomnianych katjonów.

Zapomocą reakcji z dwufenylokarbazydem wykryć można nawet mniejsze ilości chromu, wówczas jednak postępować należy nieco inaczej, aniżeli podaje wyżej umieszczony opis, a mianowicie: kroplę badanej cieczy odparować w porcelanowym mikrotygielku i stopić pozostałość z niewielką ilością mieszaniny sody i nadtlenu sodowego (1:1). Po ostygnięciu zadać stop, zawierający chromian, $1\div 2$ kroplami kwasu siarkowego (1:1) i dodać $1\div 2$ krople spirytusowego roztworu dwufenylokarbazydu. Występuje fioletowe zabarwienie. Zapomocą tej reakcji można wykryć nawet $0,02\gamma$ Cr w rozcieńczeniu 1:2500000.

Stapiać można i w uszku drucika platynowego, jednak przy odparowaniu roztworu w tych warunkach, zachodzą pewne straty i najnniejsza ilość, którą możemy wykryć, wynosi tylko $0,5\gamma$ Cr. (R. Nováček).

Sole rtęciowe i molibdeniany dają również podobne zabarwienie z dwufenylokarbazydem. Celem wykonania reakcji w ich obecności należy albo zmniejszyć stężenie ich jonów, albo co lepiej odpędzić sole rtęciowe. Katjony rtęciowe można wiązać w postaci zespolonych (HgCl_4^{2-}), dodając kwasu solnego lub chlorków. Po zakwaszeniu kwasem

solnym alkalicznego roztworu, daje się wykryć 0,25% Cr wobec 10000-krotnej ilości rtęci.

Molibdeniany przeprowadzamy w związek zespolony $H_2[MoO_3(C_2O_4)]$ dodając kwasu szczawiowego. Do kropli badanego roztworu, który nie powinien zawierać więcej niż 0,02 g MoO_3 w 1 cm^3 , dodać kroplę nasyconego roztworu kwasu szczawiowego, a następnie kroplę 3%-go roztworu dwufenylokarbazydu i kilka kropel 2n-kwasu siarkowego.

N. i. 0,5% CrO_3 . G. s. 1:100000 w obecności 2000-krotnej ilości MoO_3 .

6) Dobrą, lecz mniej czułą, jest reakcja z nadtlenkiem wodoru. Do wody utlenionej w probówce dodać trochę eteru i kroplami zakwaszonego roztworu chromianu, przy skłócaniu warstwa eterowa barwi się na niebiesko. Gdyby roztwór chromianu zawierał resztę nadtlenku, który był użyty wpierw do utlenienia Cr^{III} , to należy uprzednio usunąć go zapomocą gotowania i, po oziębieniu, roztwór zakwasić. Zabarwienie, spowodowane powstającymi kwasami nadchromowymi, jest nietrwałe i wykrycie bardzo małych ilości chromu wymaga pewnej wprawy.

Wykrywanie rodzaju mineralnego garbowania skóry.

Do badania bierze się każdorazowo bardzo mało skóry (około 1 mg), wycinając brzytwką ze strony wewnętrznej, aby nie dostała się do próbki apretura, która może zawierać również chrom.

a) Wykrywanie **chromu**. Próbkę skóry spalić w małym tygielku porcelanowym; do popiołu dodać odrobinę nadtlenku sodowego i ogrzewać do całkowitego stopienia. Po ostygnięciu dodać do stopu kroplę wody, zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i dodać parę kropel spirytusowego roztworu dwufenylokarbazydu. W obecności chromu powstaje mocne fioletowe zabarwienie.

b) Wykrywanie **żelaza**. Próbkę skóry spalić jak wyżej, popiół zadać kroplą kwasu azotowego, kwas odpędzić, pozostałość ponownie wyprażyć i następnie przez pewien czas stapiać ostrożnie z kwaśnym siarczanem potasowym. Stop rozpuścić w 1 ÷ 2 kroplach rozcieńzonego kwasu solnego i badać na żelazo zapomocą kropli rodanku w zwykły sposób.

Wykonać ślepą próbę z odczynnikami.

c) Wykrywanie **glinu**. Popiół otrzymany jak wyżej (w niezniszczonym tygielku) stopić z krysztalkiem kwaśnego siarczanu potasowego, ogrzewając przez pewien czas niezbyt mocno. Stop rozpuścić w kropli gorącej wody, zadać dwiema kroplami ciepłego 2n-hugu i odwirować w odpowiedniej probówce. Klarowny roztwór zakwasić 2n-kwasem octowym i dodać kroplę nasyconego roztworu moryny w alkoholu metylowym. W obecności glinu powstaje zielona fluorescencja, bardziej widoczna w świetle lampy kwarcowej.

Można również kroplę roztworu stopu badać zapomocą reakcji z alizaryną na bibule, napojonej żelazocyjankiem potasowym (por. Glin).

Wykonać ślepą próbę. (K. Klanfer).

Mangan Mn.

Mangan występuje w postaci dwu-, trój-, cztero-, sześć- i siedmiowartościowej. Najtrwalsze są związki, w których występuje mangan w postaci katjonu dwuwartościowego, poza tem spotykamy często w analizie MnO_2 i MnO_4' . Jon MnO_4' łatwo rozpoznać, gdyż posiada intensywne i charakterystyczne czerwono-fioletowe zabarwienie, które znika po dodaniu substancyj redukujących, jak sole żelazawe, siarczyny, azotyny i i., poczem w roztworze można stwierdzić obecność Mn^{++} . Braunschtyń MnO_2 ulega redukcji podczas rozpuszczania w kwasie solnym.

1) Ług strąca z roztworów, zawierających Mn^{++} , biały osad wodorotlenku, brunatniejący prędko na powietrzu wskutek utleniania. Środki utleniające, jak woda bromowa lub chlorowa, woda utleniona i i. utleniają go łatwo na $MnO(OH)_2$.

2) Amonjak strąca niecałkowicie wodorotlenek manganawy, a w obecności nadmiaru soli amonowych nie strąca go wcale. Roztwór soli amonowych rozpuszcza świeżo strącony osad. Otrzymany klarowny roztwór mętnieje na powietrzu wskutek zachodzącego utleniania, na bibule utlenianie zachodzi prędzej.

3) Siarczek amonowy strąca różowy siarczek manganawy, który przechodzi stopniowo w trwalszą zielonkawą odmianę. MnS rozpuszcza się łatwo w kwasach, nawet w kwasie octowym.

4) Roztwór soli manganawej gotowany z kwasem azotowym i dwutlenkiem ołowiu daje charakterystyczne dla MnO_4' czerwono-fioletowe zabarwienie. Chlorki i kwas solny przeszkadzają reakcji. Należy wykonać zawsze ślepą próbę, gdyż PbO_2 nieraz zawiera Mn.

5) Stapianie próbki z sodą i saletrą (3:2) daje w obecności Mn zielony stop. Po rozpuszczeniu go w niewielkiej ilości wody otrzymuje się zielony roztwór (Na_2MnO_4), który, po zakwaszeniu kwasem octowym, daje przemijające zabarwienie nadmanganianu oraz osad uwodnionego dwutlenku.

6) Uwodniony dwutlenek manganu, jak i szereg innych substancyj, utlenia benzydynamę, przyczem powstaje produkt o niebieskiem zabarwieniu.

Kroplę roztworu, zawierającego Mn^{++} , zadać na bibule kroplą 0,05 n-ługu, a następnie kroplą roztworu benzydynamy. Niebieskie zabarwienie występuje w miejscach, gdzie był dwutlenek manganowy, znika ono po wyschnięciu i występuje po ponownem zwilżeniu odczynnikiem.

Odczynnik ten przyrządza się przez rozpuszczenie 0,05 g benzydynamy lub chlorowodoru jej w 10 cm^3 kwasu octowego, rozcieńczenie wodą do 100 cm^3 i przesączenie. (F. Feigl).

N. i. 0,15 γ Mn. G. s. 1:330000.

Chromiany, żelazicyjanki, sole kobaltowe, talowe, srebrne, cerowe dają analogiczne zabarwienie, duże ilości osadów wodorotlenków innych metali zmniejszają czułość reakcji.

Dla uniknięcia szkodliwego wpływu nadmiernej ilości osadu wodorotlenku żelazowego, który sam nie reaguje z benzydyną, należy dodać do kropli badanej cieczy na bibule kroplę roztworu soli Seignettea, a następnie wykonać reakcję jak wyżej podano.

N. i. 1γ Mn. G. s. 1:50000 w obecności 1000-krotnej ilości żelaza.

W obecności kobaltu należy dodać cyjanku potasowego, utworzy on z kobaltem bardzo trwałą jon zespolony $\text{Co}(\text{CN})_6'''$, z manganem zaś — jon zespolony mniej trwały, który można rozłożyć przez dodanie kilku kropel stężonego kwasu solnego. Powyższe reakcje można wykonać w małej próbce, poczem wykrywać Mn'' jak wyżej. Zespolony związek kobaltu powoli i stopniowo daje z benzydyną zabarwienie czerwono-fioletowe.

N. i. $0,5\gamma$ Mn. G. s. 1:100000 w obecności 1200-krotnej ilości kobaltu.

Gdy jest obecny w badanej próbce cer, należy go strącić, ogrzewając próbkę z małym nadmiarem fluorku wapniowego, osad odsączyć, a w przesączu wykrywać mangan sposobem podanym wyżej.

N. i. 5γ Mn. G. s. 1:10000 w obecności 1000-krotnej ilości ceru.

Podobnie jak kobalt, możemy z badanej próbki zapomocą cyjanku potasowego usunąć i miedź, która również wpływa ujemnie na wykrywanie manganu.

N. i. $1,6\gamma$ Mn. G. s. 1:30000 w obecności 500-krotnej ilości miedzi.

Jony srebrne i talawe należy strącić w pierw chlorkiem sodowym, mangan zaś wykrywa się w przesączu jak podano wyżej. Sole talowe uprzednio redukuje się zapomocą dwutlenku siarki. (S. Pickholz).

Wykonanie powyższej reakcji z benzydyną w/g N. Tananajewa: trochę nadtlenu sodowego rozpuścić w niewielkiej ilości wody i kroplę tego roztworu opuścić na bibulę. Na środek tej plamki dać kroplę badanego roztworu, a na nią jeszcze kroplę roztworu nadtlenu. Ciemnobronzowa plamka będzie otoczona bezbarwnym pierścieniem. Gdy następnie zwilży się bibulę obok plamki roztworem benzydyny, to powstanie niebieska obwódka, świadcząca o obecności rozpuszczalnych związków manganu o wyższej wartościowości. Chrom w tych warunkach daje taką samą reakcję.

Inny sposób wykonania tej reakcji polega na tem, że kroplę roztworu, zawierającego Mn'' , na bibule poddajemy działaniu amonjaku. Plamka bezbarwna prędko brunatnieje, a następnie zwilżona roztworem benzydyny barwi się na niebiesko. Kobalt w znacznym stężeniu daje od amonjaku niebieskie zabarwienie, które przeszkadza rozpoznaniu reakcji z benzydyną; celem uniknięcia tego, do badanego roztworu należy dodać chlorku amonowego, który tworzy z kobaltem związek zespolony. Gdyby zaś roztwór zawierał również i srebro, które reaguje tak samo jak i mangan, to należy je w pierw usunąć dodając chlorku

amonowego, większe jednak ilości chlorku amonowego obniżają czułość reakcji na mangan.

7) Dwuwartościowy mangan utlenia się łatwo pod działaniem amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego. Przy tej reakcji, oprócz powstającego brunatnego osadu uwodnionego dwutlenku manganowego, jednocześnie wydziela się metaliczne srebro w postaci drobnego czarnego osadu, co zwiększa czułość reakcji. Obecność katjonów, należących do III. grupy nie przeszkadza reakcji.

Celem wykonania reakcji należy zadać na bibule kroplę badanego roztworu kroplą odczynnika. W obecności manganu występuje czarna plamka, ogrzewanie zwiększa czułość reakcji. Wobec tego jednak, że nawet czysta bibuła działa nieco redukująco na odczynnik należy, w razie małej ilości manganu, wykonać ślełą próbę.

Przyrządzanie odczynnika: nasycony roztwór AgNO_3 zadać stężonym amonjakiem do chwili rozpuszczenia powstającego osadu, a następnie dodać jeszcze taką samą ilość amonjaku.

N. i. $0,7\gamma$ Mn w kroplicie o objętości $0,025 \text{ cm}^3$. G. s. 1:35700.

Cynk Zn.

1) Ług strąca biały wodorotlenek, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika i w kwasach.

2) Amonjak strąca niecałkowicie wodorotlenek, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika oraz w roztworze soli amonowych.

3) Siarkowodór strąca z roztworów obojętnych niecałkowicie biały siarczek, w obecności octanów strącenie zachodzi całkowicie. Siarczek cynkowy rozpuszcza się w mocnych, rozcieńczonych kwasach i dość znacznie w kwasie octowym. Siarczek amonowy lub sodowy strącają również ZnS , należy jednak, wykonywując tę reakcję, unikać dużego nadmiaru amonjaku.

4) Żelazocyjanki potasowców utleniają dwuetyloanilinę i inne aromatyczne aminy, następuje przytem zmiana barwy oraz powstają żelazocyjanki. Te ostatnie strącają w obecności rozcieńczonych mineralnych kwasów biały żelazocyjanek cynkowy, który jednocześnie adsorbuje zabarwione produkty utlenienia wspomnianych substancyj. Roztwór nie powinien zawierać katjonów, któreby dawały barwne osady z żelazocyjankiem jak: Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Cu^{++} , zwykle obecne ślady żelaza nie przeszkadzają wykryciu cynku.

W celu wykonania reakcji do małej porcelanowej dać 15 kropli roztworu żelazocyjanku potasowego i 10 kropli roztworu zawierającego: a) $0,025 \text{ g}$ czystej dwuetyloaniliny w 20 cm^3 kwasu siarkowego, (1:1), lub b) $0,05 \text{ g}$ dwuetyloaniliny w 20 cm^3 50%-go kwasu fosforowego. Mieszanina z roztworem w kwasie siarkowym pozostaje żółta i klarowna w ciągu czasu, potrzebnego do wykonania reakcji

(5 minut). Dodanie kropli roztworu, zawierającego cynk, powoduje zmianę koloru z czysto żółtego w czerwonawobrunatny i jednocześnie wytrącanie osadu lub zmętnienie.

Odczynnik z kwasem fosforowym ciemnożółty lub czerwonawo-żółty pozostaje klarowny w ciągu 5 minut. Dodanie kropli roztworu, zawierającego cynk, powoduje zmętnienie lub osad o zabarwieniu czerwonożółtym do ciemno brunatnoczerwonego.

Obecność 1,0 mg Zn w kropli roztworu daje dość znaczne osady: brunatnawoczerwony z odczynnikiem, zawierającym kwas siarkowy i ciemno brunatnoczerwony z zawierającym kwas fosforowy. 0,1 mg Zn nawet w obecności niewielkich ilości Al^{+++} , Cr^{+++} i Na^+ daje jasne brunatnawoczerwone zmętnienie i osad z pierwszym odczynnikiem oraz mocne brunatnawoczerwone zmętnienie z drugim. 0,001 mg Zn daje zmętnienie słabo czerwone z pierwszym i wyraźne zmętnienie z drugim odczynnikiem, a 0,0001 mg Zn tylko z drugim odczynnikiem daje wyraźne zmętnienie. (E. E g r i w e).

5) Bardzo czuła jest reakcja z dwufenyloitiokarbazonem (Dithizon), który z szeregiem soli innych metali ciężkich tworzy podobne barwne związki, rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. W małej probówce dodać do kropli badanego roztworu kroplę roztworu $1 \div 2$ mg dwufenyloitiokarbazonu w 100 cm^3 czterochlorku węgla. W obecności Zn^{++} zielone zabarwienie odczynnika przechodzi w purpurowe.

N. i. 0,025 γ w roztworze obojętnym $ZnSO_4$; 0,9 γ w obecności 2% ługu lub 10% kwasu octowego; 0,05 γ Zn w obecności 10% kwasu octowego i 5% octanu amonowego.

Przy wykonaniu reakcji na bibule daje się otrzymać ceglastoczerwoną plamkę w obecności 0,4 γ i mniej Zn, stosując roztwór 10 mg odczynnika w 100 cm^3 CCl_4 .

Przytoczona reakcja nadaje się szczególnie do wykrywania Zn (od 0,2 γ) w obecności do 1600-krotnej ilości **niklu**; można też wykryć jeszcze 0,05 γ Zn w obecności 2200-krotnej ilości **glinu**, o ile badana kropla zawiera 1 mg octanu amonowego. (H. Fischer).

6) Kroplę roztworu zawierającego Zn^{++} na czarnej bibule, lub nad czarnym papierem zadać roztworem zespolonego związku rodanków rtęciowego i potasowego $Hg(CNS)_2 \cdot 2KCNS$ — powstaje biały osad $ZnHg(CNS)_4$.

Odczynnik przyrządzić przez rozpuszczenie do nasycenia stałego rodanku rtęciowego lub azotanu rtęciowego w 20%-ym roztworze rodanku potasowego.

N. i. 4,5 γ Zn.

Stwierdzenie ocynkowania. Na badany przedmiot dać kroplę 2n- H_2SO_4 , pozostawić na minutę, poczem zebrać kroplę roztworu na bibulę, nasyconą siarczanem miedziowym. Na plamkę dać kroplę roztworu rodanku amonowortęciowego, powstaje w obecności cynku

fioletowe zabarwienie (por. miedź). Gdyby żelazo dało czerwoną plamkę rodanku, należy zwilżyć ją kroplą fluorku lub szczawianu amonowego, który usunie zabarwienie czerwone poczem wystąpi fioletowe.

Odczynnik przyrządza się jak podano przy oznaczaniu miedzi; bibułę nasycić 0,1%-ym CuSO_4 i wysuszyć.

Glin Al.

1) Ług strąca biały osad wodorotlenku, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika i w kwasach. Z roztworów w ługu można wytrącić ponownie wodorotlenek przez dodanie bądź soli amonowej, bądź kwaśnego węglanu, lub przepuszczanie dwutlenku węgla.

2) Amonjak, siarczki i węglany potasowców strącają wodorotlenek glinowy.

3) Siarkowodór nie strąca siarczku.

4) Moryna w roztworach obojętnych, lub zakwaszonych kwasem octowym daje intensywnie zieloną fluorescencję.

W celu wykrycia glinu w obecności innych katjonów, reagujących również z moryną, należy strącić je ługiem, odsączyć i kroplę przesącza zakwasić (lepiej na czarnej porcelanowej płytce) 2n-kwasem octowym, a następnie zadać kroplą nasyconego roztworu moryny w alkoholu metylowym. W obecności glinu występuje zielona fluorescencja. Gdy zawartość glinu jest mała, należy wówczas koniecznie wykonać ślełą próbę z odczynnikami.

N. i. 0,2% Al. G. s. 1:250000.

Mniejsze ilości Al^{+++} można wykryć jak niżej: na bibułę, zwilżoną świeżo przyrządzonym roztworem moryny i następnie wysuszoną, dać kroplę badanego roztworu obojętnego lub słabo zakwaszonego kwasem solnym i wysuszyć. Następnie zwilżyć plamkę 2n-HCl. W świetle lampy kwarcowej występuje jasnozielona fluorescencja plamki.

5) Szereg barwników tworzy zabarwione laki glinowe. Najczęściej stosuje się kwas alizarynosulfonowy (alizaryna S), który w roztworze amonjakalnym daje z glinem czerwony osad.

Do kropli alkalicznego roztworu glinu (ew. po odsączeniu strąconego ługiem osadu) dodać kroplę roztworu odczynnika (0,1%-wy wodny roztwór soli sodowej kwasu alizarynosulfonowego), ciecz zakwasić kwasem octowym do zaniku fioletowego zabarwienia, a następnie dodać jeszcze kroplę rozcieńczonego kwasu octowego. Powstaje czerwony osad lub zabarwienie, które zczasem staje się bardziej intensywne.

Przy wykrywaniu małych ilości glinu należy wykonać ślełą próbę, ze względu na to, że ług bywa zwykle zanieczyszczony śladami glinu. Roztwór 1n-ługu, stosowany do reakcji, należy przechowywać w naczyniu ze szkła jenajskiego — podczas ślepej próby powinien on dać najwyżej różowe zabarwienie.

Katjony, które tworzą osady z ługiem, strącić wpierw i przesącz badać na glin. Cynk nie wpływa na przebieg reakcji. Wapniowce w znacznym stężeniu dają analogiczne czerwone zabarwienie. Chromiany przeszkadzają, gdyż posiadają własne zabarwienie, jednak 2γ glinu można wykryć wobec 120-krotnej ilości chromu, wykonywując równolegle próbę z czystym 1%-ym roztworem chromianu. (F. W. Attack).

6) Wykrywanie glinu zapomocą reakcji z alizaryną. Powstawanie czerwonej laki z wodorotlenku glinowego i alizaryny pozwala wykryć glin w nieobecności innych katjonów, tworzących również z alizaryną zabarwione produkty. Do wykonania reakcji służy bibuła, przepojona nasyconym alkoholowym roztworem alizaryny, przechowywana po wysuszeniu w dobrze zamkniętym słoiku. Na taką bibułę dać kroplę badanego roztworu i trzymać nad parowniczką z amonjakiem, aż plamka przybierze fioletowe zabarwienie.

W razie dużego stężenia glinu plamka barwi się od razu na czerwono. Gdy zabarwienie nie wystąpi zupełnie wyraźnie, należy bibułę wysuszyć przez słabe ogrzewanie. Fioletowy związek amonjaku i alizaryny rozkłada się i czerwona barwa plamki występuje wyraźnie.

N. i. 0,15γ Al. G. s. 1:333000.

W obecności innych katjonów grupy siarkowodorowej i siarczku amonowego, które również tworzą laki alizarynowe postępujemy inaczej, a mianowicie: należy wziąć na suchą bibułę, napojoną uprzednio żelazocyjankiem potasowym, kropelkę obojętnego lub słabo kwaśnego badanego roztworu. Katjony żelaza, chromu, manganu i i. utworzą plamkę osadu nierozpuszczalnego w wodzie, natomiast roztwór, zawierający glin, wskutek włoskowatości rozejdzie się dalej po bibule dookoła osadu. Aby więcej glinu przeszło nazewnątrz należy opuścić na środek plamki małą kropelkę wody. Następnie zwilżyć bibułę spirytusowym roztworem alizaryny, potrzymać ją nad parowniczką lub w naczynku z amonjakiem do całkowitego zobojętnienia kwasu i wysuszyć. Dookoła plamki z osadu żelazocyjanków występuje obwódka zabarwiona na czerwono. Zwilżanie roztworem alizaryny, działanie parami amonjaku i suszenie należy powtórzyć; w razie wątpliwych wyników, wykonać również trzeba ślepa próbę.

Czerwone zabarwienie można uczynić wyraźniejszym, gdy, po skończonej reakcji, położyć się bibułę na parę minut do gorącej wody, która częściowo zmyje osad żelazocyjanków.

Gdy roztwór badany zawiera dużo żelaza, to na bibule może zabraknąć żelazocyjanku do całkowitego strącenia obecnych katjonów; wtedy bierze się tak małą kropelkę cieczy, aby średnica otrzymanej plamki wynosiła najwyżej 5 mm. Ślepa próba jest wskazana, gdy w roztworze mamy mało glinu, a dużo żelaza i chromu. Kroplę roztworu, który zawiera sole żelazowe i chromowe, lecz nie zawiera glinu, dać na ten sam kawałeczek bibuły i reakcję przeprowadzić jednocześnie.

z badaną cieczą. Różnica występuje wyraźniej, gdy płamkę z laką pogrąży się do gorącej wody, a następnie wysuszy.

Osad związku **uranu** podczas tej reakcji rozplywa się i utrudnia wykrycie małych ilości glinu. Można wtedy po wykonaniu próby bądź pogrążyć bibułę do roztworu węglanu amonowego, który rozpuszcza osad żelazocyjanku uranylowego, bądź postępować w następujący sposób: kroplę roztworu dać na bibułę przepojoną alizaryną, uran pozostaje na miejscu, a glin w znacznej mierze przesunie się dalej do brzegów płamki. Gdy następnie podziela się parą amonjaku, to dookoła niebieskiej płamki laki uranowej powstanie czerwona obwódka glinowa.

N. i. 0,1 γ Al w obecności 200-krotnej ilości uranu.

Mały nadmiar **kobaltu** i **niklu** nie przeszkadza wykryciu glinu, np. 0,1 γ Al można rozpoznać w obecności 0,014 mg Co⁺⁺ lub Ni⁺⁺, w razie zaś większych ilości dać kroplę badanej cieczy na bibułę alizarynową, trzymać ją nad amonjakiem, wysuszyć i pogrążyć do gorącego 0,01 n-kwasu solnego. Zabarwienie płamki znika, po ponownem zaś działaniu amonjakiem wystąpi wyraźniej barwa spowodowana obecnością glinu. W ten sposób można wykryć 0,9 γ Al wobec 0,12 mg kobaltu.

Duże stężenie katjonów **miedziowych**, dających czerwony osad z żelazocyjankiem, utrudnia wykrycie glinu. Można wtedy na bibułę z żelazocyjankiem dać kroplę cieczy badanej, a następnie kroplę roztworu siarczku sodowego. Na środek zaś powstałej czarnej płamki dać kroplę kwasu solnego; nie działa on na siarczek miedzi, lecz rozpuści glin, który przejdzie do zewnętrznej warstwy płamki, gdzie wykryć go można sposobem podanym wyżej.

Ilości glinu, które dają się wykryć przytoczonymi sposobami, zależą od stężenia zawartych jednocześnie w roztworze wspomnianych katjonów. (F. Feigli i R. Stern).

Glina — odróżnienie jej od sproszkowanych materiałów o podobnym składzie jakościowym. Charakterystyczną właściwością kaolinów i glin jest ich plastyczność, czyli zdolność przybierania przez masę z gliny, zmieszanej z odpowiednią ilością wody, dowolnych kształtów i zachowania ich po wysuszeniu i wyprażeniu. Należy uformować pręcik, wysuszyć go i, stopniowo ogrzewając, mocno wyprażyć, otrzymuje się porowaty, lub nawet nieco stopiony twardy kawałek.

Glina zmieszana z nadmiarem wody tworzy zawiesinę, opadającą bardzo powoli na dno naczynia. Zawiesina ta przechodzi początkowo w postaci mętnej cieczy przez zwykłą bibułę do sączenia.

Glina posiada zdolność adsorbowania barwników z rozcieńczonych roztworów.

Minerały sztucznie zmielone można odróżnić pod mikroskopem, gdyż cząstki ich bywają różnych wymiarów i posiadają ostre i nierówne brzegi, natomiast glina, piasek i t. p. mają cząstki lub ziarenka bardziej jednorodne i z brzegami zwykle zaokrąglonymi.

Kryolit, odróżnienie naturalnego od sztucznego. 1) Duże kawałki sztucznego kryolitu są stopione i bezkształtne, naturalny jest przezroczysty o krystalicznej budowie. Badanie sproszkowanego produktu pod mikroskopem, w kropli gliceryny na ciemnym podłożu, pozwala odróżnić kryolit sztuczny od naturalnego, gdyż ziarenka sztucznego kryolitu są nieprzezroczyste, matowo białe, naturalnego — szklisto przezroczyste.

2) Na zwilżonym papierku lakmusowym proszek sztucznego kryolitu wykazuje odczyn bądź alkaliczny, bądź kwaśny.

3) Po zagotowaniu sztucznego kryolitu z wodą destylowaną przechodzi do roztworu nieco soli, co daje się zauważyć po odparowaniu cieczy.

Stwierdzanie obecności wolnego kwasu lub zasadowych związków w roztworach soli glinowych.

Roztwory soli glinowych posiadają wskutek hydrolizy odczyn kwaśny. Przez dodanie czystego szczawianu sodowego tworzy się zespolony anjon glinu z jonem szczawianowym.

W przypadku obojętnej soli glinowej odczyn roztworu pozostaje obojętny; wolny kwas pozostaje niezmieniony i można go wykryć za pomocą oranżu metylowego, natomiast w obecności soli zasadowych glinu wywiązuje się ług, którego obecność wykrywa się za pomocą fenolofaleiny. Reakcję można wykonać, dodając do paru kropel badanego roztworu trochę kryształków szczawianu sodowego. (F. Feigl i G. Krausz).

(W podobny sposób można wykryć obecność wolnego kwasu w solach miedziowych i kobaltowych. Kroplę roztworu ogrzewa się z odrobiną szczawianu sodowego i po ostygnięciu bada za pomocą papierka lakmusowego).

Beryl Be.

Pod względem własności analitycznych beryl jest podobny do glinu.

1) Ług strąca $\text{Be}(\text{OH})_2$, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Roztwór ten nie jest trwały, gdyż po dłuższym staniu lub ogrzaniu wydziela się wodorotlenek. Wodorotlenek berylowy rozpuszcza się w 10%-ym roztworze kwaśnego węglanu sodowego, co odróżnia go od wodorotlenku glinowego i żelazowego. Wodorotlenek berylowy czasem traci stopniowo swą zdolność do rozpuszczania się i do reakcji, np. nie pochłania dwutlenku węgla.

2) 1, 2, 5, 8-Czterohydroksyantrachinon (chinalizaryna) daje ze słabo alkalicznym roztworem soli berylu niebieskie zabarwienie.

W celu wykonania tej reakcji należy wpierw usunąć z badanej próbki sole amonowe; sole glinu, ołowiu, cyny i antymonu nie przeszkadzają reakcji. Zabarwione roztwory soli miedziowych lub niklawych, a także kobaltowych należy odbarwić przez dodanie cyjanku potasowego.

Do kropli badanego roztworu na płytce porcelanowej dodać kroplę świeżo przyrządzonego roztworu odczynnika w ługu (0,05 g chinalizaryny rozpuścić w 100 cm³ 0,1 n-NaOH).

W razie małej zawartości berylu można dodać kroplę nasyconego spirytusowego roztworu barwnika, a następnie kroplę rozcieńczonego amonjaku lub ługu. Niezbędną rzeczą jest wykonanie ślepej próby, gdyż odczynnik w roztworze alkalicznym posiada barwę fioletową.

N. i. 0,14 γ Be. G. s. 1:353000.

W obecności magnezu postępowanie należy nieco zmienić, bowiem jony magnezowe dają również niebieski osad lub zabarwienie z wymienionym odczynnikiem, zabarwienie to jednak znika pod działaniem p o d b r o m i n u. Pozwala to odróżnić magnez od berylu, z którym zabarwienie jest trwałe.

Kroplę badanego roztworu, zawierającego Mg⁺⁺ i Be⁺⁺ na płytce porcelanowej zadać 2 kroplami 0,05%-go roztworu barwnika w ługu, a następnie dodać 1 cm³ wody bromowej. Zabarwienie jaśnieje, gdyż spowodowane obecnością magnezu znika, a pozostaje tylko zabarwienie od berylu. Ślepa próba z roztworem soli magnezowej jest wskazana.

Uran U.

Uran występuje przeważnie w postaci cztero- i sześciowartościowej. W analizie spotykamy najczęściej sole uranylu UO₂⁺⁺.

1) Ług i amonjak strącają trudno rozpuszczalne uraniany, np. o składzie Na₂U₂O₇·6H₂O.

2) Węglany potasowców i amonowy strącają ze stężonych roztworów osady, rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

3) Siarczek amonowy strąca siarczek uranylowy, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i węglanie amonowym.

4) Żelazocyjanek potasowy strąca, w roztworze obojętnym lub zakwaszonym kwasem octowym, czerwono-brunatny osad.

Na bibułę dać kroplę badanego roztworu o odczynie słabo kwaśnym i kroplę żelazocyjanku potasowego — powstaje czerwono-brunatna plamka.

N. i. 0,92 γ U. G. s. 1:54000.

W obecności soli żelazowych należy dać kroplę stężonego amonjaku na bibułę, nim zostanie ona wessana wprowadzić kroplę badanego roztworu i zmieszać pręcikiem szklanym. Następnie wysuszyć i zwilżyć całą plamkę kroplą roztworu węglanu amonowego. Po ponownym wysuszeniu, umieścić obok plamki kroplę rozcieńczonego kwasu solnego, a następnie roztworu żelazocyjanku potasowego. Brzeg pierwotnej plamki zwilżony kwasem barwi się na brunatno.

W obecności jonów żelazowych i miedziowych można wykryć uran

po uprzednim zredukowaniu wymienionych katjonów zapomocą jodku potasowego lub tiosiarczynu.

Na płytce porcelanowej do badanego roztworu dodać nieco tiosiarczynu poczem badać, jak wyżej, na obecność uranu, lub też na biułę dać kroplę stężonego jodku potasowego, następnie kroplę badanego roztworu i znowu jodku potasowego, jod usunąć kroplą tiosiarczynu i wkońcu dać kroplę żelazocyjanku.

W celu **wykrycia uranu w minerałach** należy stopić odrobinę sproszkowanej próbki z sodą w uszku drucika platynowego. Stop, po zakwaszeniu kwasem solnym, odparować do suchości na pokrywie platynowego tygielka, pozostałość zwilżyć kroplą kwasu solnego, rozcieńczyć paru kroplami wody i badać jak wyżej.

Wobec tego, że minerały zawierają często **tytan**, należy go wpierv usunąć. W tym celu kroplę roztworu zadać na szkiełku zegarkowym kroplą amonjaku i słabo ogrzać. Następnie zakwasić kwasem octowym, wodorotlenek uranylowy rozpuszcza się wtedy, tytanowy zaś pozostaje w osadzie. Po oddzieleniu osadu, np. zapomocą odwirowania badać roztwór na uran.

Można też zadać kroplę badanej cieczy kroplą amonjaku i kroplą siarczku sodowego, następnie dodać trochę węglanu amonowego. Siarczek uranylu rozpuści się w węglanie, $Ti(OH)_4$ oraz inne siarczki pozostaną w osadzie. Po oddzieleniu osadu przesącz zakwasić, odparować do objętości jednej kropli i badać na uran jak wyżej. (N. T a n a n a j e w i G. P a t s c h e n k o).

5) Sole uranu barwią papierek kurkumowy na brunatno. Zabarwienie to od kropli rozcieńczonej sody staje się fioletowoczarne, po zwilżeniu kwasem solnym powraca żółte zabarwienie kurkumy (odróżnienie od kwasu borowego).

Wanad V.

Wanad występuje w postaci jonów o różnej wartościowości. W analizie spotykamy go zwykle (po stopieniu próbki z utleniającymi odczynnikami) w postaci soli pięciowartościowych kwasów wanadowych, w których wanad występuje w postaci anjonów, w kwaśnych roztworach spotyka się różne katjony wanadu jak VO_2^+ , V^{++++} i i.

1) Siarkowodor nie strąca osadu z kwaśnych roztworów, lecz redukuje pięciowartościowy wanad. Siarczek amonowy strąca osad tylko z roztworów stężonych, w zwykłych warunkach powstaje roztwór, z którego po zakwaszeniu opada pięciosiarczek wanadu.

2) Stały chlorek amonowy dodany do obojętnego lub alkalicznego roztworu, ogrzanego do $30 \div 40^\circ$, wytrąci nierozpuszczalny w roztworze chlorku amonowego, krystaliczny metawanadynian amonowy, który po wyprażeniu przechodzi w V_2O_5 .

3) Środki redukujące dają w kwaśnych roztworach związki, w których wanad posiada niższą wartościowość; zabarwione bywają one na niebiesko, zielono lub fioletowo.

4) Nadtlenek wodoru daje brunatnoczerwone, a w dużym rozcieńczeniu brunatnoróżowe zabarwienie. Nadmiar odczynnika może wpłynąć na częściowe odbarwienie roztworu.

Szereg związków, które posiadają wyraźne zabarwienie, lub reagują z nadtlenkiem wodoru przeszkadza tej próbie.

Celem wykonania reakcji należy zmieszać w tygielku kroplę badanego roztworu z kroplą 20%-go kwasu siarkowego i po kilku minutach zadać jedną lub, w razie potrzeby, dwiema kroplami 1%-ej wody utlenionej. (G. Werther).

N. i. 2γ V. G. s. 1:20000.

5) Pięcioletni wanad w roztworze zakwaszonym kwasem azotowym utlenia chlorowodorek aniliny na «czerni anilinową», działając jednocześnie również jako katalizator.

Chromiany, chlorany, podchloryny, nadmanganian reagują w podobny sposób, należy więc je wprawdzie zredukować przez gotowanie ze stężonym kwasem solnym.

W celu wykrycia wanadu w stali, stopach lub minerałach należy rozpuścić próbkę w mieszaninie 3 cz. stężonego kwasu solnego i 1 cz. azotowego, odparować kilkakrotnie z kwasem azotowym do usunięcia kwasu solnego. Bibułę zwilżyć kroplą roztworu chlorowodoru aniliny w stężonym kwasie solnym, a następnie dać kroplę badanego roztworu zakwaszonego kwasem azotowym. W obecności wanadu powstaje czarna lub niebieskozielona plamka.

N. i. 3γ V. G. s. 1:16600.

6) Próbkę stali rozpuścić w kwasie i strącić żelazo na gorąco zapomocą sody i nadtlenu sodowego. Osad odsączyć, a przesącz zakwasić kwasem siarkowym. Parę cm³ cieczy zadać kilkoma cm³ roztworu 0,1 g strychniny w 25 cm³ stężonego kwasu siarkowego. W obecności wanadu powstaje odrazu zabarwienie fioletowe, które powoli przechodzi w pomarańczowe. Ti, Mo, W i Al nie przeszkadzają tej reakcji. (Gregory).

Ziemie rzadkie.

Do ziem rzadkich zaliczamy pierwiastki należące do: 1) grupy ceru, do której wchodzi: cer, lantan, prazeodym, neodym i samar; 2) grupy itru: itr, skand, z podgrupą terbu: terb, europ, gadolin, podgrupą erbu: erb, dysproz, holm, tul i podgrupą iterbu: iterb i luteo.

Blisko nich stoją: tytan, cyrkon i tor, poza tem niob i tantal.

Bliskie pokrewieństwo poszczególnych ziem rzadkich powoduje, że wyodrębnianie ich zapomocą zwykłych, analitycznych reakcyj strącania trudno rozpuszczalnych związków bywa często niemożliwe. Inne reakcje

jakościowe są również podobne i dlatego łatwo można wykrywać całe grupy, natomiast niektóre poszczególne pierwiastki można wykryć tylko na drodze badań widmowych.

Grupy ceru i itru, w postaci związków trójwartościowych (R_2O_3).

Ług i amonjak strącają (na gorąco) wodorotlenki nawet w obecności soli amonowych. Wodorotlenki te rozpuszczają się w kwasach, w nadmiarze ługu są nierozpuszczalne. Wobec powyższego można oddzielić ziemie grupy ceru od wapniowców zapomocą strącania na gorąco amonjakiem, a od glinu i berylu — zapomocą strącania ługiem.

Zachowanie się roztworów metali ziem rzadkich podczas traktowania ich amonjakiem, ługiem sodowym lub potasowym w obecności kwasu winowego, pozwala na odróżnienie ziem grupy ceru od grupy itru.

Ziemie grupy ceru nie dają wogóle osadu w tych warunkach.

Ziemie grupy itru traktowane amonjakiem tworzą już na zimno białe, kłaczkowate osady podwójnych soli z winianem amonowym. Osady po zagotowaniu zwiększają się i stają krystaliczne. Wodorotlenek potasowy na zimno nie strąca osadów, a dopiero po zagotowaniu wytrącają się osady podwójnych soli z winianem potasowym. Wodorotlenek sodowy nie strąca osadów.

Tor i cyrkon nie tworzą podobnych związków.

Tlenki ziem grupy ceru, otrzymane, np. przez wyprażenie strąconych szczawianów, są w obecności ceru brunatnoczerwone. Cer występuje wtedy w postaci CeO_2 . Gdy tlenki tej grupy zawierają powyżej 50% CeO_2 , to nie rozpuszczają się w kwasach.

Tlenki ziem podgrupy terbu są żółte, podgrupy erbu — różowe.

Nadtlenek wodoru strąca z alkalicznych roztworów uwodnione nadtlenki. W obojętnych i niezbyt stężonych kwaśnych roztworach osady nie powstają. Z roztworów soli toru i cyrkonu, H_2O_2 strąca osady nawet w obecności kwasów.

Siarkowódór nie strąca osadów.

Siarczek amonowy strąca wodorotlenki.

Kwas fluorowodorowy i fluorki strącają osady z obojętnych i kwaśnych roztworów, co pozwala oddzielić ziemie rzadkie od innych katjonów. Fluorki skandu i toru trudno rozpuszczają się nawet w stężonym kwasie solnym. Fluorek cyrkonu rozpuszcza się łatwo w HF i w roztworze fluorków alkalicznych.

Jodan potasowy strąca jodany ziem grupy ceru i itru, które trudno rozpuszczają się w wodzie, łatwo natomiast w kwasie azotowym. Pozwala to na odróżnianie ich od jodanów cyrkonu i toru, które w obecności nadmiaru odczynnika nie rozpuszczają się nawet w dość stężonym kwasie azotowym.

Siarczany potasowców strącają trudno naogół rozpuszczalne

osady. W stężonych roztworach siarczanów potasowców powstają bardzo trudno rozpuszczalne podwójne sole ziem grupy ceru, oraz łatwo rozpuszczalne — grupy itru. Podgrupa terbu zajmuje w tych warunkach stanowisko pośrednie, tworząc jednocześnie siarczany i podwójne sole. Osady, gotowane dłużej z ługiem, przechodzą w wodorotlenki, a z kwasem szczawiowym w szczawiany, ponadto rozpuszczają się one w stężonym octanie amonowym.

Kwas szczawiowy strąca szczawiany trudno rozpuszczalne w wodzie i w kwasach. Za wyjątkiem cyrkonu, kwas szczawiowy strąca wszystkie ziemie rzadkie. W celu rozpuszczenia można wyprażyć szczawiany, aby otrzymać tlenki, lecz w obecności dużej zawartości ceru są one prawie zupełnie nierozpuszczalne w kwasach. Poza tem można niekiedy rozpuścić szczawiany, gotując je z dymiącym kwasem azotowym, albo z ługiem potasowym, który tworzy wodorotlenki.

Cer Ce.

Cer występuje w postaci bezbarwnych, trwałych w roztworach kwaśnych i obojętnych, jonów trójwartościowego ceru oraz w postaci związków czterowartościowych. Te ostatnie związki są zabarwione na żółto i czerwono, są trwałe w roztworach alkalicznych; wodne roztwory są kwaśne na skutek hydrolizy, po zagotowaniu wytrącają się z nich sole zasadowe.

1) Sole cerawe redukują Ag^+ , Cu^{++} , Hg^{++} i i., co odróżnia je od innych ziem rzadkich.

Na szkiełku zegarkowem zadać kroplę zubożnionego badanego roztworu kroplą amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego i słabo ogrzać. Powstaje czarny osad lub brunatne zabarwienie.

Odczynnik: około 0,4 n- AgNO_3 zadać taką ilością rozcieńczonego amonjaku, która zaledwie wystarcza do rozpuszczenia powstającego osadu.

N. i. 1 γ Ce. G. s. 1:50000.

2) Do paru kropel badanego roztworu dodawać kroplami bardzo rozcieńczonego amonjaku, aż po skłóceniu pozostanie nieco osadu. Następnie dodać parę kropel 3%-ej wody utlenionej i słabo ogrzać. Powstaje żółty osad lub zabarwienie, inne ziemie dają niebieskawo-biały osad. Obecność żelaza i innych jonów, dających zabarwione osady z NH_4OH i H_2O_2 , czyni reakcję niepewną.

N. i. 0,35 γ Ce. G. s. 1:143000.

Reakcję tę w obecności małych ilości ceru można wykonać w następujący sposób: trochę badanego roztworu dodać do bardzo stężonego roztworu węglanu potasowego i ogrzać do rozpuszczenia węglanów ziem rzadkich; rozcieńczając stopniowo wodą, wytrącić większą część rozpuszczonych węglanów i następnie dodać wody utlenionej, wtedy klarowna ciecz nad osadem zabarwi się na żółto.

3) Do cieczy alkalicznej, zawierającej sodę, albo ług, albo tlenek magnezu, cynku lub rtęci i osad $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dodać nadmanganianu potasowego — powstaje brunatny osad $\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{MnO}_2$.

4) Ogrzać do wrzenia próbkę ze stężonym kwasem azotowym i dwutlenkiem ołowiu. Ciecz zabarwi się na żółto.

Lantan La.

1) Do roztworu soli lantanu dodać octanu sodowego i trochę roztworu jodu. Następnie dodać tyle amonjaku, aby ciecz była jeszcze zabarwiona od jodu na żółtobrunatno. Po ogrzaniu strąci się ciemnoniebieski osad lub, w razie małych ilości lantanu, wystąpi niebieskie zabarwienie cieczy.

Wykonać to można i w ten sposób, że zimny, rozcieńczony roztwór zakwaszony kwasem octowym, zadać amonjakiem, osad odsączyć, przemyć wodą i posypać odrobiną stałego jodu. Cały osad zabarwi się na niebiesko, zabarwienie znika po dodaniu kwasu lub ługu.

Reakcja ta ma małe praktyczne znaczenie, gdyż wykonaniu jej przeszkadza obecność innych ziem.

2) Kwas szczawowy strąca krystaliczny osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (odróżnienie od Zr i Ce).

Decydujące wyniki daje analiza widmowa.

Prazeodym i neodym (didym) Pr, Nd.

Stale substancje i roztwory, zawierające sole didymu, dają w spektroskopie (wystarcza kieszonkowy) charakterystyczne widmo absorpcyjne, które pozwala na bardzo łatwe wykrycie tych pierwiastków (porównać ze znanym związkiem didymu).

Tytan, cyrkon i tor.

Do tych pierwiastków zbliżony jest i cer w postaci czterowartościowej. Typową właściwością ich jest zdolność tworzenia koloidalnych roztworów i osadów, oraz skłonność do hydrolizy nawet w roztworach kwaśnych. Pomimo, że pierwiastki te posiadają właściwe im barwne reakcje, to jednak dla zupełnie pewnego stwierdzenia obecności poszczególnych członków tej grupy, stosuje się czasami wyodrębnianie zapomocą metod analizy ilościowej.

Tytan Ti.

Tytan występuje przeważnie w postaci czterowartościowej. Dwutlenek tytanowy i inne jego związki, spotykane w przyrodzie, rozpuszczają się po długotrwałem stapieniu z kwaśnym siarczanem potaso-

wym, albo z sodą, można też ogrzewać długo ze stężonym kwasem siarkowym, albo z mieszaniną kwasów fluorowodorowego i siarkowego. Zarówno tak otrzymane roztwory jak i inne, w których tytan występuje w postaci soli, są nietrwałe, po rozcieńczeniu wodą i zagotowaniu strąca się kwas tytanowy.

1) Ług i amonjak z roztworów, zawierających tytan w postaci czterowartościowej, strącają wodorotlenki $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o różnych właściwościach, łatwiej i trudniej rozpuszczalne w kwasach. Z roztworów soli tytanowych strącają brunatnoczarny $\text{Ti}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o wyjątkowo silnej zdolności redukcyjnej.

2) Cynk lub cyna w kwaśnym roztworze redukują czterowartościowy tytan na kation trójwartościowy, którego sole są zabarwione fioletowo lub niebiesko. Reakcja mało czuła, Mo, V, Wo i Nb dają podobne zabarwienia.

3) Nadtlenek wodoru w kwaśnych roztworach daje żółte zabarwienie. Reakcji tej przeszkadzają fluorki, duże ilości octanów, azotanów, chlorków, bromków i jonów zabarwionych. Sole chromu, wanadu, molibdenu i ceru z nadtlenkiem wodoru dają również barwne reakcje.

Kropla cieczy badanej, zakwaszonej kwasem solnym lub siarkowym na płytce porcelanowej, daje z kroplą 3%-ej wody utlenionej żółte zabarwienie.

N. i. $2\gamma \text{Ti}$. G. s. 1:25000.

Hydrogel wodorotlenku tytanowego (podobnie jak i kwasów niobowego i tantalowego) rozpuszcza się w mieszaninie dwutlenku wodoru i rozcieńczonego kwasu siarkowego.

4) Sól sodowa kwasu chromotropowego (1,8-dwunaftolo-3,6-dwusulfonowego) daje w roztworach kwaśnych (nie zawierających większych ilości kwasu azotowego), lub ze strąconym wodorotlenkiem tytanowym brunatnoczerwone zabarwienie. Reakcję tę można wykonać z kroplą 5%-go roztworu kwasu chromotropowego i kroplą badanej cieczy na bibule lub płytce porcelanowej. Powstaje czerwobrunatna plamka lub roztwór.

N. i. $5\gamma \text{TiO}_2$. G. s. 1:10000.

Sole żelazowe, uranylowe, rtęciowe i srebrze reagują również z tym odczynnikiem. W obecności ich parę kropel roztworu na szkiełku zegarkowym zadać chlorkiem cynawym, unikając nadmiaru odczynnika. Otrzymany osad, po ostrożnym ogrzaniu, zbiera się w kłaczki. Kroplę klarownej cieczy przenieść na bibulę, zabrany przytem przypadkowo osad pozostaje pośrodku plamki. Po zwilżeniu jej roztworem kwasu chromotropowego powstaje czerwona obwódka, świadcząca o obecności tytanu.

Badając na **tytan mineralny**, należy stopić na pokrywce platynowego tygla parę miligramów subtelnie sproszkowanej próbki z 3÷4-

krotną ilością kwaśnego siarczanu potasowego. Ogrzewać w ciągu pewnego czasu niezbyt silnie. Stop rozgnieść z niewielką ilością wody i kroplę cieczy przenieść na szkiełko zegarkowe. Następnie dodać kroplę kwaśnego roztworu chlorku cynawego i parę kropel roztworu kwasu chromotropowego. Roztwór i zawiesina barwią się czerwono.

5) Roztwór soli tytanowej w stężonym kwasie siarkowym barwi się od kropli roztworu tymolu na czerwono.

Tymol rozpuścić w kwasie octowym lodowatym i dodać rozcieńczonego spirytusu tyle, aby otrzymać 1%-wy roztwór.

Z badanej cieczy należy uprzednio usunąć wolfram (por. p. 7).

6) Zapomocą gotowania z tiosiarczanem można strącić i oddzielić tytan wraz z cyrkonem, torem, skandem i cerem czterowartościowym od ziem trójtwartościowych.

7) Wykrywanie tytanu **w obecności innych katjonów** daje się uskutecznić po strąceniu siarkowodorem z kwaśnego roztworu nierozpuszczalnych siarczków. W przesączu strącić amonjakiem wodorotlenki i jeżeli osad nie zawiera V lub W, to można tytan wykryć bezpośrednio po rozpuszczeniu osadu w rozcieńczonym H_2SO_4 zapomocą reakcji z tymolem lub H_2O_2 . W obecności V lub W osad wyprażyć, stopić z sodą, wylugować wodą gorącą i pozostałość dobrze przemyć. Tytan pozostanie w osadzie, gdzie go łatwo wykryć, V i W przejdą do roztworu.

Cyrkon Zr.

Trwałe są tylko związki czterowartościowego cyrkonu. Minerale, zawierające cyrkon, rozpuszcza się po stopieniu z $KHSO_4$ lub z 3 cz. wodorotlenku sodowego i 1 cz. nadtlenu sodowego. Wyprażony ZrO_2 — w stężonym kwasie siarkowym, stopy zaś w mieszaninie kwasów azotowego i solnego, lub lepiej w kwasie fluorowodorowym.

1) Ług, amonjak i siarczek amonowy strącają wodorotlenek, rozpuszczalny w kwasach i nieznacznie tylko rozpuszczalny w nadmiarze ługu. Koloidalny hydrogel wodorotlenku cyrkonu, podobnie jak i toru, tworzy koloidalne pseudoroztwory w wodzie po uprzednim wytrawieniu kwasem. Trawienie to polega na tem, że odparowuje się osad z rozcieńczonym kwasem solnym (tlenek toru ze stężonym) na łaźni, a po ostygnięciu traktuje się pozostałość wodą.

2) Węglany potasowców i amonowy strącają zasadowy węglan cyrkonowy, rozpuszczalny w nadmiarze stężonego odczynnika, a szczególnie łatwo w węglanie amonowym. Po ogrzaniu tego roztworu strąca się wodorotlenek.

3) Zasadowy chlorek cyrkonowy $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ można otrzymać w następujący sposób: strącić amonjakiem wodorotlenek, rozpuścić go, po oddzieleniu od cieczy, w kwasie solnym i roztwór odparować na łaźni. Pozostałość rozpuścić w nieznacznej ilości wody i po