

piło zbyt prędko pod działaniem dwutlenku węgla z powietrza, jednak winno być niewielkie, gdyż w przeciwnym razie użyty odczynnik wymagałby znacznej ilości CO_2 do reakcji. Próbę można wykonać w przyrządzie rys. 3. Do odrobiny badanej substancji dodać 3 krople 2 n-kwasu siarkowego. Spód korka szklanego (lub koniec pręcika wstawionego do zwykłego korka) zwilżyć zaróżowionym od sody roztworem fenoloftaleiny i zamknąć naczynko. Odbarwienie występuje od razu lub po pewnym czasie.

Należy wykonać jednocześnie ślepą próbę, aby uniknąć błędów, który powodowany być może obecnością CO_2 w powietrzu.

Zabarwiony roztwór fenoloftaleiny przyrządza się biorąc 1 cm^3 0,1 n-roztworu sody, 2 cm^3 0,5%-go roztworu fenoloftaleiny i 10 cm^3 wody.

Siarczki, siarczyny, tiosiarczany, cyjanki, octany i azotany przeszkadzają reakcji, gdyż wyrugowane z nich lotne kwasy również odbarwiają fenoloftaleinę. Należy więc przed wykonaniem próby stwierdzić, czy są one obecne i odpowiednio zmienić wówczas postępowanie.

Gdy w próbce są **cyjanki**, należy dodać chlorku rtęciowego w celu otrzymania cyjanku rtęciowego, z którego kwas nie ruguje cyjanowodoru. Do kropli badanej cieczy, nie zawierającej więcej niż 5% KCN, dodać 4 krople nasyconego chlorku rtęciowego, a następnie zakwasić 2 kroplami 2 n-kwasu siarkowego i postępować jak wyżej.

W obecności siarczków, siarczynów i tiosiarczanych dodać można dla utlenienia ich nadtlenku wodoru. Badać tak można nawet nasycone roztwory siarczyny, roztwory zaś siarczku albo tiosiarczku o stężeniu nie większym niż 5%. Do kropli roztworu dodać 2 krople 10%-go nadtlenku wodoru, a następnie 2 krople kwasu siarkowego i postępować jak wyżej.

Kwaśne węglany w obecności węglanów można wykryć, korzystając z tego, że węglan wapniowy jest trudno rozpuszczalny w wodzie, natomiast kwaśny węglan wapniowy rozpuszcza się dość łatwo. Kilka kropli badanej cieczy zadać roztworem chlorku wapniowego i osad odwirować. W klarownej cieczy stwierdzić obecność kwaśnego węglanu wapniowego, strącając węglan kroplą amonjaku (nie zawierającego CO_2 — nie dającego osadu z CaCl_2), albo też gotując ciecz — następuje rozkład kwaśnego węglanu i wytrąca się CaCO_3 .

Kwas chlorowodorowy (solny) i chlorki (Cl').

1) Azotan srebrowy strąca biały serowaty osad trudno rozpuszczalny w kwasach, łatwo natomiast rozpuszczalny w amonjaku, cyjanku potasowym i tiosiarczanie. Chlorek srebrowy na świetle dziennym przybiera stopniowo barwę lila, a następnie ciemnieje.

2) Octan ołowiaowy strąca z dostatecznie stężonych roztworów krystaliczny osad łatwo rozpuszczalny w gorącej wodzie.

3) Gdy zachodzi obawa, że wykrycie Cl' , np. w obecności Br' , w postaci AgCl nie jest dostatecznie pewne, wtedy należy wykonać następującą próbę właściwą tylko dla Cl' : chlorki (oprócz AgCl i HgCl_2) po zmieszaniu i ogrzaniu z dwuchromianem i stężonym kwasem siarkowym wytwarzają chlorek chromyłu CrO_2Cl_2 , wrzący w temperaturze 116° .

Do oznaczenia może służyć przyrządek (rys. 5), składający się z małej probówki, przykrytej korkiem w kształcie lejka. W zwężonym końcu tego leyczka zawieszają się kroplę odczynnika. Do probówki wprowadzić odrobinę badanej suchej substancji, gdy zaś bada się roztwór należy wpierw parę kropel (w razie kwaśnego odczynu zobojętnić) odparować do suchości. Następnie dodać trochę sproszkowanego dwuchromianu potasowego i kroplę stężonego kwasu siarkowego. Probówkę przykryć opisanym leyczkiem, wąskim końcem do dołu. Do leyczka wprowadzić małą kroplę 1%-go alkoholowego roztworu dwufenylokarbazydu. Chlorek chromyłu ulega hydrolizie i kwas chromowy barwi odczynnik na fioletowo. Można w braku tego odczynnika dać kroplę wody, chlorek chromyłu ulega rozkładowi i w kropli można wykryć kwas chromowy innym sposobem.

N. i. 1,5 γ Cl . G. s. 1:33000.

Małe ilości bromków i jodków nie przeszkadzają reakcji; większe ilości bromu utleniają dwufenylokarbazyd, wtedy do roztworu tego odczynnika należy dodać fenolu, który przereaguje z bromem, lub wykrywać chrom w kropli wody innym sposobem. Duże ilości jodu zabarwiają roztwór dwufenylokarbazydu.

Obecność azotanów przeszkadza reakcji, gdyż może powstać chlorek nitrozyłu. Fluorki należy wpierw usunąć, gdyż dają analogiczną reakcję.

Wykrywanie chlorowców w obecności rodanków. Roztwór badany zadać azotanem srebrowym, strącony osad odsączyć i gotować go następnie z kwasem siarkowym (1:1). Rodanki ulegają wówczas rozkładowi, pozostaje osad siarczku srebrowego i soli chlorowców, który należy odsączyć i zadać rozcieńczonym kwasem siarkowym i cynkiem, odpędzić siarkowodór i odsączyć srebro. Przesącz badać na Cl' , Br' i J' .

Kwas bromowodorowy i bromki (Br').

1) Azotan srebrowy strąca żółtawy osad, nierozpuszczalny w kwasach. AgBr rozpuszcza się w amonjaku trudniej niż AgCl , natomiast łatwo w cyjanku potasowym i tiosiarczanie.

2) Octan ołowiaowy strąca osad bromku, który jest nieco trudniej rozpuszczalny w wodzie niż chlorek ołowiaowy.

3) Do badanej cieczy o odczynie obojętnym lub kwaśnym dodać w probówce trochę chloroformu lub siarczku węgla i kroplami wody chlorowej (świeżo przyrządzonej). Ciecz silnie skłóci. Brom

przechodzi wówczas do warstwy chloroformowej i zabarwia ją na brunatno, nadmiar chloru reaguje z wyrugowanym bromem i odbarwia chloroform (por. kwas jodowodorowy).

4) Brom zabarwia na fioletowo 0,1%-wy roztwór fuksyny, odbarwiony zapomocą kwaśnego siarczynu sodowego (por. wykrywanie aldehydów). W przyrządzie (rys. 5), dodać do odrobiny badanej substancji 2÷4 krople 25%-go roztworu kwasu chromowego. Do rurki lejka — kroplę fuksynowego odczynnika. Następnie ogrzewać ostrożnie (nie do wrzenia), po pewnym czasie występuje niebieskofioletowe zabarwienie odczynnika.

N. i. 3,2γ Br. G. s. 1:15000.

Reakcję tę można wykonać w ten sposób, że do stężonego roztworu badanej substancji w próbówce dodać nadmiar 25%-go kwasu chromowego i wstawić do szyjki pasemko bibuły nasyczonej odczynnikiem fuksynowym Schiffa. Pary bromu zabarwią go po 4÷10 minutach na niebieskofioletowo. Ogrzewać w tych warunkach nie można; bibuła winna być świeżo zwilżona. Dla porównania zabarwienia wykonać należy ślełą próbę.

Kwas jodowodorowy i jodki (J').

1) Azotan srebrowy strąca, nierozpuszczalny w kwasach i bardzo mało rozpuszczalny w amoniaku, żółtawy jodek AgJ. Tiosiarczan rozpuszcza go dość trudno, cyjanek potasowy — łatwo.

2) Octan ołowiaowy strąca żółty osad.

3) Woda chlorowa świeżo przyrządzona ruguje z jodków jod. Po skłóceniu roztworu badanej substancji, zadanego chloroformem lub siarczkiem węgla i (kroplami) wodą chlorową występuje fioletowe zabarwienie chloroformu lub siarczku węgla. Nadmiar chloru odbarwia ciecz. Gdy zaś są obecne bromki, to po odbarwieniu jodu, występuje brunatna barwa bromu. Chcąc wykryć tą drogą Br' obok dużej zawartości J', lepiej uniknąć konieczności dodawania nadmiernej ilości wody chlorowej. Dodaje się jej tyle, by powstało intensywne fioletowe zabarwienie chloroformu. Warstwę jego oddziela się od roztworu, do którego dodaje się ponownie chloroformu i w dalszym ciągu wody chlorowej do wystąpienia brunatnej barwy bromu. Substancje redukujące jak siarczyny, tiosiarczyny i i. przeszkadzają reakcji, gdyż reagują z chlorem pierwej aniżeli jodki.

Woda bromowa również ruguje jod.

4) Środki utleniające jak azotyny, sole żelazowe, chromiany i i. łatwo wydzielają jod z jego połączeń. Czuła jest reakcja z azotynami w kwaśnych roztworach. Badaną próbkę zakwaszyć kwasem siarkowym i dodać azotynu sodowego lub potasowego — występuje żółte lub brunatne zabarwienie. Dla zwiększenia czułości reakcji można dodać

kleiku skrobiowego, występuje wówczas niebieskie zabarwienie, lub też wyklócić roztwór z chloroformem, który zabarwi się na fioletowo.

Roztwór, z którego usunięto jod zapomocą powyższej reakcji, po wyklóceniu z chloroformem lub siarczkiem węgla, może służyć do wykrywania Br'. Należy dodać ponownie chloroformu i tak ostrożnie wody chlorowej, aby zauważyć obecność małych ilości Br'.

Reakcja wolnego jodu z kleikiem skrobiowym lub roztworem skrobi rozpuszczalnej jest bardzo czuła. Na czułość jej wpływają jednak ujemnie: wyższa temperatura (ciecz powinna być zimna), obecność szeregu soli jak alunu, siarczanu magnezowego i i., duże stężenie niektórych związków organicznych, jak białka, rezorcyny i i., a także cyjanki, które mogą przeszkodzić zupełnie powstawaniu niebieskiego zabarwienia. Cyjanki należy usunąć przez wygotowanie cyjanowodoru po zakwaszeniu próbek.

Reakcję z azotynem można wykonać również na płytce porcelanowej: do kropli zakwaszonej cieczy dodać kroplę roztworu (około 0,2%) rozpuszczalnej skrobi i kroplę 10%-go roztworu azotynu potasowego.

N. i. 2,5 γ J. G. s. 1:20000.

5) Bardzo małe ilości jodków można wykryć utleniając je na jodany, które w obecności kwasu i jodku wydzielają 6 atomów jodu.

Kroplę lub więcej zubożonego, badanego roztworu w malutkim tygielku ogrzać z kilkoma kroplami wody bromowej i dla usunięcia nadmiaru bromu dodać odrobinę fenolu. Po ostygnięciu zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym (zmętnienie od trójbromofenolu nie przeszkadza reakcji) i dodać po kropli 5%-go jodku potasowego oraz roztworu skrobi — występuje niebieskie zabarwienie.

N. i. 0,1 γ J. G. s. 1:500000.

Kwas cyjanowodorowy i cyjanki (CN').

Kwas cyjanowodorowy jest to lotny słaby kwas; do wykrywania jego często stosuje się zakwaszenie cieczy i wydestylowanie wywiązującego się cyjanowodoru. Charakterystyczny zapach gorzkich migdałów pozwala zwykle łatwo stwierdzić obecność nieco większych jego ilości (ostrożnie wąchać!).

1) Azotan srebrowy użyty w nadmiarze strąca biały osad cyjanku srebrowego, nierozpuszczalny w kwasach, rozpuszczalny w nadmiarze roztworu cyjanku, w amonjaku i w tiosiarczanie.

2) Do kilku cm³ badanego roztworu dodać około 20 mg siarczanu żelazawego i 10 kropli roztworu, zawierającego w 100 cm³ wody 8 g krystalicznej sody i 8 g kwaśnego węglanu sodowego. Po dobrem skłóceniu pozostawić na pół do półtorej godziny, poczem zakwasić 2n-kwasem siarkowym. W obecności cyjanków powstaje niebieski osad lub niebieskozielone zabarwienie błękitu pruskiego.

3) Zalkalizowany roztwór gotować w ciągu 5 minut z kilkoma kroplami wielosiarczku amonowego. Nadmiar siarczku strącić roztworem azotanu kadmowego. Po odsączeniu osadu, roztwór zakwasić 2n-kwasem azotowym i dodać trochę alunu żelazowego. Czerwone lub różowe zabarwienie rodanku żelazowego świadczy o obecności cyjanków. Powyższa reakcja nadaje się specjalnie do wykrywania cyjanków w obecności siarczku i siarczynów. Gdyby zaś roztwór zawierał również i rodanki, to cyjanki należy wpierw wyodrębnić strącając je nadmiarem soli cynkowej.

Opisaną wyżej reakcję można wykonać w kropli badanej cieczy, którą należy potraktować na szkiełku zegarkowym kroplą żółtego siarczku amonowego i ogrzewać tak długo, aż powstanie błonka z siarki (nie należy odparowywać do suchości). Następnie dodać 1 ÷ 2 krople rozcieńczonego kwasu solnego i, po ostygnięciu, kroplę chlorku żelazowego. Czerwone zabarwienie świadczy o obecności cyjanków.

N. i. 1 γ HCN. G. s. 1:50000 w obecności 500-krotnej ilości siarczku lub siarczynu sodowego.

Rodanki można otrzymać również i z cyjanku rtęciowego lub z innych cyjanków zespolonych, oraz nierozpuszczalnych ich soli. W tym celu należy ogrzać w uszku drucika platynowego trochę tiosiarczku sodowego, aż do odpędzenia wody krystalizacyjnej. Następnie do ogrzanej masy dodać odrobinę badanej substancji i ogrzewać tak długo w płomieniu, aż siarka zacznie się palić. Dłuższe ogrzewanie może spowodować utlenienie rodanków na siarczany. Uszko drucika ze stopem pogrążyć do paru kropel chlorku żelazowego, zakwaszonego kwasem solnym. O obecności rodanków świadczy jedynie trwałe czerwone zabarwienie, przemijające zaś mogłoby powstać w razie niecałkowitego rozkładu tiosiarczku.

4) Przez działanie cyjanowodoru na octan miedziowy tworzy się cyjanek miedziowy, który przechodzi w cyjanek miedziawy. Przy tej reakcji wydziela się tlen, posiadający w chwili powstawania zdolność utleniania benzydyny. W nieobecności środków utleniających i redukujących jest to reakcja, którą daje tylko cyjanowodor.

Do kropli badanego roztworu w małym tygielku dodać kroplę rozcieńczonego kwasu siarkowego i przykryć tygiel małym sączkiem, zwilżonym kroplą odczynnika oraz szkiełkiem zegarkowym — powstaje niebieska plamka.

N. i. 0,25 γ HCN. G. s. 1:200000.

Odczynnik stosowany do tej reakcji przyrządza się przez zmieszanie równych ilości roztworów I i II, przechowywanych osobno w brunatnych fiolkach. Roztwór I: 0,286 g octanu miedziowego w 100 cm³ wody. Roztwór II: 47,5 cm³ nasyconego w pokojowej temperaturze wodnego roztworu octanu benzydyny i 52,5 cm³ wody.

W obecności substancji utleniających lub redukujących można wy-

rugować cyjanowodór zapomocą kwaśnego węglanu sodowego. Badaną próbkę zmieszać ze szczyptą NaHCO_3 , przykryć bibułą z odczynnikiem miedziowobenzydynowym i ostrożnie ogrzać. Zwilżenie otrzymanej niebieskiej plamki wodą wzmacnia jej zabarwienie.

Gdy obecne w próbce cyjanki należą do takich, które nie rozkładają się pod działaniem kwasu, to kroplę badanej cieczy lub kilka mg substancji stałej umieścić w probówce, dodać parę malutkich kawałeczków cynku i 2÷3 krople rozcieńczonego kwasu siarkowego. Probówkę przykryć bibułą, zwilżoną odczynnikiem, wyrugowany cyjanowodór, porwany wywiązującym się wodorem, zabarwi bibułę na niebiesko.

N. i. powyżej 1γ HCN. G. s. 1:50000.

5) Cyjanek potasowy rozpuszcza łatwo siarczek miedziowy, na tej podstawie można wykryć obecność CN' . Zwilżyć bibułę amonjalkalnym roztworem 1 g siarczanu miedziowego w litrze wody i wysuszyć. Bezpośrednio przed wykonaniem doświadczenia potrzymać krótko bibułę w strumieniu siarkowodoru, zabarwi się ona wtedy równomiernie na żółto-brunatno. Po zwilżeniu bibuły kroplą badanego roztworu powstaje w obecności cyjanku odrazu biała plama. Obecność $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, J' , Br' i Cl' nie przeszkadza reakcji.

N. i. $1,25\gamma$ CN' . G. s. 1:40000. (Barnebey).

Wykrywanie cyjanku rtęciowego.

1) Do kropli kwaśnego roztworu na szkiełku zegarkowym dodać kroplę azotanu srebrowego, ciecz pozostaje klarowna. Następnie dodać kroplę octanu sodowego, o ile odczyn cieczy stanie się alkaliczny, strąci się osad cyjanku srebrowego.

N. i. 5γ $\text{Hg}(\text{CN})_2$. G. s. 1:10000. (K. A. Hofman).

2) Gdy cyjanek rtęciowy jest w stanie stałym, można wykryć go tak samo jak i stałe cyjanki zespolone, np. $\text{Ag}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, zamieniając w rodanki.

Kwas żelazocyjanowy i żelazocyjanki ($\text{Fe}(\text{CN})_6''''$).

1) Azotan srebrowy strąca biały osad, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, dość trudno rozpuszczalny w amonjaku, łatwo w cyjanku potasowym.

2) Octan ołowiaowy strąca biały osad trudno rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym.

3) Siarczan miedziowy strąca czerwono-brunatny osad.

4) Chlorek żelazowy strąca w kwaśnym roztworze niebieski osad błękitu pruskiego.

- W obecności rodanków czerwone zabarwienie rodanku żelazowego utrudnia rozpoznanie błękitu. Wtedy należy dać na bibułę, nasyconą roztworem chlorku żelazowego, kroplę zakwaszonej badanej cieczy. Że-

lazocyjanek tworzy niebieską plamkę osadu żelazocyjanku żelazowego, rozpuszczony rodanek żelazowy wędruje dalej i dookoła niebieskiej plamki daje czerwoną obwódkę.

N. i. $1,5 \gamma \text{Fe(CN)}_6'''$. G. s. 1:33000 w obecności 2000-krotnej ilości CNS'.

Nadmiar jodków przeszkadza wykryciu małych ilości żelazocyjanku. Na papierek, nasycony chlorkiem żelazowym, dać kroplę zakwaszonej badanej cieczy, a następnie na nią kroplę stężonego tiosiarczuanu. Tiosiarczan odbarwia zarówno jod, który powstał z jodków, jak i rodanek żelazowy. Pozwala to wykryć $0,5 \gamma \text{Fe(CN)}_6'''$. G. s. 1:100000 w obecności 3000-krotnej ilości CNS' i 2000-krotnej ilości J'.

Kwas żelazicyjanowy i żelazicyjanki ($\text{Fe(CN)}_6'''$).

1) Azotan srebrowy strąca czerwono-brunatny osad trudno rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, łatwo rozpuszczalny w amonjaku.

2) Octan ołowiaowy nie strąca osadu, po dodaniu amonjaku wytrąca się czerwono-brunatny osad (odróżnienie od żelazocyjanków).

3) Siarczan miedziowy strąca zielony osad żelazocyjanku miedziowego.

4) Sole żelazawe w kwaśnych roztworach strącają niebieski osad błękitu Turnbulla.

5) Wykrywanie rodanków, żelazi- i żelazocyjanków.

W razie jednoczesnej obecności ich w roztworze bierze się bibułę, przepojoną nasyconym roztworem azotanu ołowiaowego i zwilża się ją kroplą badanej cieczy. Pośrodku pozostaje nierozpuszczalny osad żelazocyjanku ołowiaowego $\text{Pb}_2[\text{Fe(CN)}_6]$, zaś żelazicyjanki i rodanki rozplywają się dalej poza osad. Następnie zapomocą rurek włoskowatych przeprowadza się na krzyż linję raz roztworem soli żelazowej i raz żelazawej. W obecności poszukiwanych anionów otrzymuje się z Fe''' ślad błękitu pruskiego, otrzymanego przez wymianę z soli ołowiawej (co świadczy o obecności $\text{Fe(CN)}_6'''$) w środku plamki oraz w zewnętrznej jej obwódce czerwony ślad rodanku żelazowego. Natomiast z Fe'' powstaje w obwódce zewnętrznej zabarwienie błękitu Turnbulla (z $\text{Fe(CN)}_6'''$). (A. Schapowalenko).

Kwas rodanowy i rodanki (CNS').

1) Azotan srebrowy strąca biały osad nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, trudno rozpuszczalny w amonjaku, łatwo natomiast w cyjanku potasowym.

2) Sole żelazowe w kwaśnym roztworze dają czerwone zabarwienie rodanku żelazowego. Przy wykłócaniu z eterem zabarwienie to przechodzi do warstwy eterowej. Octany mogą przeszkodzić reakcji,

gdyż dają czerwono-brunatne zabarwienie, które jednak po skłóceniu nie przechodzi do eteru, poza tem różni się tem, że po zagotowaniu cieczy strąca się osad zasadowego octanu żelazowego.

Kwasy organiczne jak szczawiowy, winowy i i., fosforany, żelazocyjanki i jodki przeszkadzają reakcji rodanków z solami żelazowymi, można wtedy stosować następującą reakcję.

3) Rodanki rozpuszczalne i nierozpuszczalne przyspieszają katalitycznie reakcję azotku sodowego z jodem. Do paru kropeł badanego roztworu dodać kroplę roztworu: 0,3 g azotku sodowego w 10 cm³ 0,1 n-roztworu jodu. W obecności rodanków wywiązują się pęcherzyki azotu.

N. i. 1,5 γ KCNS. G. s. 1:33000.

Duży nadmiar jodków przeszkadza tej reakcji. Wtedy do kropli badanego roztworu na szkiełku zegarkowym należy dodawać, zapomocą rurki włoskowatej, tak długo po kropelce chlorku rtęciowego, aż powstanie nieznaczny osad czerwonego jodku rtęciowego. Potem dodać odczynnik — w obecności CNS' następuje wydzielanie się azotu.

N. i. 1,5 γ (3 γ) KCNS. G. s. 1:33000 (1:16500) w obecności 3500- lub 6000-krotnej ilości KJ.

Siarczki i tiosiarczany dają opisaną reakcję z jodem i azotkiem sodowym, należy więc je uprzednio usunąć, dodając chlorku rtęciowego. Po odsączeniu osadu siarczku rtęciowego (lub 2 HgS · HgCl₂) w przesączu wykrywać rodanki, jak podano wyżej.

N. i. 10 γ KCNS wobec 360-krotnej ilości Na₂S₂O₈.

4) Sole kobaltawe tworzą z rodankami w obecności acetonu niebieski roztwór rodanokobaltynu. Kroplę badanej cieczy w małym tygielku zadać małą kropelką 1%-go roztworu siarczanu kobaltawego i odparować do suchości. W nieobecności rodanku pozostałość jest zabarwiona na kolor czerwono-fioletowy, zabarwienie to znika po dodaniu kilku kropeł acetonu. W obecności zaś rodanków aceton barwi się na niebiesko lub zielono.

N. i. 1 γ CNS'. G. s. 1:50000.

Jodki, bromki, chlorki, tiosiarczany i octany zmniejszają czułość reakcji do 6 γ CNS' w obecności 1000-krotnej ilości tych substancyj.

Azotyny uniemożliwiają wykrywanie rodanków.

Siarka S.

Siarka występuje w kilku odmianach; rozpoznanie siarki na podstawie zewnętrznych właściwości jest zwykle dość łatwe. Z mieszanin można wylugować ją siarczkiem węgla, o ile występuje w najczęściej spotykanych odmianach rozpuszczalnych w nim. (CS₂ winien bezwzględnie nie zawierać siarki, usunąć ją można przez wielokrotne skłócenie z rtęcią, a następnie oddestylowanie). Gdyby pozostałość po

odpędzeniu rozpuszczalnika była zanieczyszczona substancjami organicznymi, to siarkę można wykryć zapomocą ostrożnego sublimowania — powstają kropelki i żółty nalot, a następnie spalania. Siarka spala się niebieskawym płomieniem na dwutlenek siarki, który ma znany zapach i daje charakterystyczne reakcje. Małe ilości siarki można wykryć po ogrzaniu z ługiem bądź zapomocą reakcji z azotkiem sodowym i jodem, bądź w postaci rodanku.

Podczas gotowania z ługiem siarka rozpuszcza się — powstaje żółty roztwór, zawierający siarczek i tiosiarczany. Dodanie KCN i odparowanie powoduje tworzenie się rodanku, który łatwo wykryć zapomocą reakcji z FeCl_3 .

Dymiący kwas azotowy albo mieszanina stężonego kwasu solnego z bromem lub chlorem potasowym utlenia siarkę na kwas siarkowy.

W niektórych przypadkach w substancjach organicznych chodzi o wykrycie t. zw. **siarki nagryzającej** — wolnej lub w związkach, działających korozyjnie na metale. Celem wykrycia jej kilkanaście cm^3 badanej cieczy jak benzenu i i. wlać do probówki ze zwrotną chłodnicą, wrzucić do niej błyszczącą blaszkę miedzi elektrolitycznej i ogrzewać w ciągu godziny do 50° . W obecności siarki nagryzającej występuje wyraźne poczernienie lub nawet osad i korozja.

Siarkowodór i siarczki (S^{2-}).

Strącanie siarkowodorem katjonów metali ciężkich znane jest z przytoczonego w innym miejscu podziału ich na grupy na podstawie rozpuszczalności ich siarczków.

1) Siarczki, ulegające działaniu kwasów, wydzielają siarkowodór, którego obecność można stwierdzić papierkiem ołowiowym. Bibuła, nasycona roztworem octanu ołowiowego, ciemnieje pod działaniem siarczków rozpuszczalnych oraz siarkowodoru.

Z siarczków, trudno poddających się działaniu kwasów, można wyrugować siarkowodór, mieszając je ze sproszkowaną cyną metaliczną (lub wiórkami cynku) i ogrzewając ze stężonym kwasem solnym.

Przed wykonaniem tej reakcji należy z badanej substancji usunąć siarczany, siarczyny, tiosiarczany i rodanki zapomocą wygotowania próbki z roztworem sody.

2) Nitroprussydek sodowy w roztworach alkalicznych daje czerwono-fioletowe zabarwienie, które znika po zakwaszeniu cieczy. Na płytce porcelanowej dodać do kropli zalkalizowanej cieczy kroplę 1%-go roztworu nitroprussydki sodowego — powstaje fioletowe zabarwienie.

Próbe można wykonać na bibule, nasyconej amoniakalnym 5%-ym roztworem nitroprussydki.

N. i. 1 γ siarczku sodowego. G. s. 1:50000.

3) Azotek sodowy z jodem reaguje bardzo powoli. Siarczki, tiosiarczany i rodanki przyspieszają katalitycznie tę reakcję, siarka w innych połączeniach, jak również selenki i tellurki tej reakcji nie dają.

Do kropli badanej cieczy na szkiełku zegarkowym dodać kroplę roztworu: 0,3 g azotku sodowego w 10 cm³ 0,1 n-jodu. W obecności siarczku wywiązują się pęcherzyki azotu.

N. i. 0,3 γ Na₂S. G. s. 1:166000.

Gdy zaś weźmie się roztwór 1 g azotku sodowego, 1 g jodku potasowego oraz kryształik jodu w 3 cm³ wody, można wykryć jeszcze 0,02 γ Na₂S w kropli badanej cieczy. G. s. 1:2500000.

Wszelkie siarczki trudno rozpuszczalne np. siarczek rtęciowy, 2HgS.HgNO₃, siarczki rodzime i i. reagują również w powyższy sposób.

Wykrywanie siarkowodoru w wodzie.

Do badanej cieczy dodać $\frac{1}{10}$ jej objętości stężonego kwasu solnego, rozpuścić w niej szczyptę siarczanu dwumetylofenylenodwuaminy (p-aminodwumetyloaniliny) i następnie dodać 1 ÷ 2 krople rozcieńczonego chlorku żelazowego. Powstaje niebieskie zabarwienie błękitu metylenowego, które pozwala wykryć 0,0182 mg H₂S w litrze wody.

Wykrywanie wodorosiarczków alkalicznych w obecności siarczku.

Roztwór mieszaniny tych soli posiada odczyn alkaliczny, po utlenieniu jodem siarczki dają roztwór obojętny, a wodorosiarczki — kwaśny, gdyż jednocześnie powstaje cząsteczka jodowodoru.

Kroplę badanej cieczy na płytce porcelanowej traktować tak długo kroplami 0,1 n-roztworu jodu, aż w cieczy wystąpi zabarwienie jodu. Następnie dodać kroplę siarczku węgla i zmieszać przecikiem. Siarczek węgla rozpuści nadmiar jodu i siarkę, która powstała w czasie reakcji, poczem łatwo już można stwierdzić papierkiem lakmusowym odczyn cieczy. Będzie on kwaśny, o ile w roztworze był obecny wodorosiarczek, naturalnie w nieobecności ługu, siarczynów, węglanów i t. p.

Wykrywanie wodorotlenków alkalicznych w obecności rozpuszczalnych w wodzie siarczku.

Azotan talowy tworzy nierozpuszczalny osad siarczku talowego, z ługiem zaś daje rozpuszczalny wodorotlenek, który jest prawie tak samo zdysocjowany jak i wodorotlenki potasowców.

Kroplę badanej cieczy zadać 1 ÷ 2 kroplami nasyczonego roztworu azotanu talowego i zmieszać. Pogrążony papierek lakmusowy wykaże w obecności ługu odczyn alkaliczny.

Kwas bromowy i bromiany (BrO₃').

1) Azotan srebrowy strąca biały bromian, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, rozpuszczalny w amonjaku, zupełnie ła-

two rozpuszczalny w cyjanku potasowym. Stężony kwas siarkowy rozkłada osad z wydzielaniem bromu, co odróżnia go od jodanu srebrowego, nie ulegającego rozkładowi.

Roztwór bromianu srebrowego w amonjaku zadany kwasem siarkawym wydziela bromek srebrowy, rozpuszczalny w dostatecznie stężonym amonjaku. Łatwiej rozpuszcza się w amonjaku AgCl , otrzymany w tych warunkach z chloranów, natomiast nie rozpuszcza się AgJ z jodanów.

2) Siarczan manganawy tworzy z bromianami w roztworach słabo zakwaszonych kwasem siarkowym, czerwone zabarwienie, po zagotowaniu brunatny osad dwutlenku manganowego. Jodany i chlorany nie reagują w tych warunkach.

Reakcję tę można wykonać w następujący sposób: Do kropli badanej cieczy w małej probówce dać kroplę słabo zakwaszonego kwasem siarkowym 2%-go roztworu siarczanu manganowego. Ciecz ogrzewać w ciągu 2 ÷ 3 minut na łaźni wodnej, oziębić i dodać kilka kropli roztworu benzydyny w kwasie octowym (0,5%-wy roztwór w 10%-ym kwasie) i kilka kryształów octanu sodowego. Powstaje niebieskie zabarwienie.

N. i. 40 γ KBrO_3 . G. s. 1:2500.

3) Do badanej próbki dodać kilka kropli odbarwionego roztworu fuksyny (por. aldehydy) — występuje odrazu niebieskofioletowe zabarwienie. Odróżnia to bromiany od jodanów, chloranów i bromków, które reakcji tej nie dają i pozwala wykryć w nich domieszkę BrO_3' .

Kwas jodowy i jodany (JO_3').

1) Chlorek barowy strąca biały osad $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$, rozpuszczalny w kwasie azotowym.

2) Azotan srebrowy strąca biały, ziarnisty, krystaliczny AgJO_3 , łatwo rozpuszczalny w amonjaku, trudno rozpuszczalny w kwasie azotowym.

Kwas siarkawy z roztworu amonjakalnego wytrąca nierozpuszczalny w stężonym amonjaku jodek srebrowy.

3) Siarkowodór wydziela początkowo jod, strąca się przytem siarka i roztwór barwi się na kolor brunatny. Nadmiar H_2S reaguje z wydzielonym jodem i roztwór odbarwia się.

4) Kwas siarkawy również wydziela początkowo jod, a następnie odbarwia ciecz.

5) Kwas podfosforawy redukuje jodany na zimno, przejściowo powstaje wolny jod, który następnie działa utleniająco na odczynnik.

Do kropli obojętnego roztworu próbki dodaje się kroplę roztworu skrobi i kroplę rozcieńczonego roztworu kwasu podfosforowego. W obecności jodanów powstaje przemijające niebieskie zabarwienie.

N. i. 1 γ kwasu jodowego. G. s. 1:50000.

6) $4 \div 5$ cm³ badanej cieczy słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym, zadać niewielką ilością roztworu rozpuszczalnej skrobi i wlać ostrożnie na powierzchnię cieczy, zapomocą pipety, $1 \div 2$ cm³ 0,5%-go roztworu tiosiarczanu. W obecności śladów jodanu powstaje w miejscu zetknięcia cieczy niebieska obwódka.

7) Do badanego roztworu zakwaszonego około 0,5 cm³ kwasu siarkowego dodać kilka cm³ chloroformu i kroplę roztworu (1:100) morfiny. Wyrugowany jod zabarwi warstewkę chloroformu na kolor fioletowy.

Chlor (Cl₂).

Wykrywanie małych ilości w wodzie chlorowanej.

1) Do 100 cm³ badanej wody dodać 1 cm³ roztworu o-tolidyny (p-2-dwuamino-m-2-dwumetylodwufenylu) i pozostawić najwyżej na 5 minut. W obecności chloru powstaje żółte lub czerwonożółte zabarwienie.

Odczynnik nadaje się do wykrywania chloru w powietrzu.

Odczynnik: 0,1 g czystej, przekrystalizowanej ze spirytusu o-tolidyny rozpuścić w 100 cm³ 10%-go kwasu solnego. Roztwór przechowywać w brązowej flaszce z doszlifowanym korkiem. (Porter).

G. s. 1:100000000.

2) Do 500 cm³ wody dodać 10 cm³ 10%-go HCl i kroplę roztworu czerwieni metylowej. W drugiej zlewce wykonać ślepą próbę z wodą destylowaną. W obecności chloru następuje wkrótce odbarwienie cieczy, w próbie ślepej różowe zabarwienie nie znika. Ozon, dwutlenek manganu i inne silnie utleniające substancje reagują w podobny sposób.

Odczynnik: 0,01 g czerwieni metylowej rozpuścić słabo ogrzewając w 1 cm³ 0,1 n-NaOH i rozcieńczyć 100 cm³ wody destylowanej. Roztwór winien posiadać słabo żółte zabarwienie, w razie zabarwienia czerwonego można dodać jeszcze nieco ługu. (L. W. Winkler).

G. s. 1:50000000.

3) W powietrzu można wykryć obecność chloru zapomocą papierków nasączonych fluoresceiną i bromkiem potasowym, występuje różowe zabarwienie.

Odczynnik: 0,02 g fluorosceiny rozpuścić w $0,2 \div 0,3$ cm³ 10%-go NaOH i zmieszać z 20 cm³ wodnego roztworu 30%-go KBr, 0,2 g K₂CO₃ i 1 cm³ czystej gliceryny. Roztworem tym zmoczyć skrawki bibuły, wysuszyć je w czystym powietrzu (nie w laboratorium) i przechowywać szczelnie zamknięte.

4) Znacznie czulsze są papierki jodoskrobiowe (bibuła nasączona roztworem zawierającym $2 \div 3\%$ jodku potasowego i 0,1% skrobi). Papierki te niebieszczeją w obecności 0,0015 mg chloru w litrze powietrza.

Jednak reakcja ta jest mało charakterystyczna, gdyż wszystkie substancje utleniające dają ją również.

Kwas podchlorawy i podchloryny (ClO').

1) Octan ołowiaowy strąca biały osad (w dużej mierze składa się on z PbCl_2), brunatniejący po ogrzaniu.

2) Roztwór zakwaszony rozcieńczonym kwasem siarkowym wydziela gaz, odbarwiający papier lakmusowy, o charakterystycznym zapachu kwasu podchlorawego (zapach ten posiadają podchloryny na skutek działania obecnego w powietrzu kwasu węglowego).

Stężony kwas siarkowy rozkłada podchloryny, przyczem wydziela się tlen i chlor (gdyż zwykle są obecne chlorki).

Kwas podchlorawy różni się od chloru tem, że nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla, w którym chlor rozpuszcza się łatwo i gdzie go można wykryć.

3) Podchloryny są środkami silnie utleniającymi. Z roztworów jodku potasowego rugują odrazu jod. Reakcja ta zachodzi nawet w roztworach słabo alkalicznych, podczas gdy inne środki utleniające działają najczęściej w środowisku kwaśnym. Właściwość ta pozwala na wykrycie domieszki podchlorynu w chloranach. W tym celu należy do badanego roztworu dodać jodku potasowego i kleiku skrobiowego, niebieskie zabarwienie występuje natychmiast bez zakwaszenia cieczy.

4) Podchloryny odbarwiają roztwór indyga w kwasie siarkowym. Reakcja ta zachodzi również i w roztworach alkalicznych. Poza tem odbarwiają one wskaźniki jak czerwień metylową lub oranż metylowy.

Kwas chlorowy i chlorany (ClO_3').

1) Do bardzo małej ilości (l) badanej substancji (stałej) dodać kroplę stężonego kwasu siarkowego — wydziela się ciemnożółty gaz ClO_2 , ogrzanie powoduje wybuch.

2) Cynk w obecności kwasu siarkowego redukuje chlorany na chlorki. W celu wykonania reakcji należy badany roztwór zakwaszyć kwasem siarkowym i zadać azotanem srebrowym (gdyby powstał osad, to po strąceniu nadmiarem azotanu srebrowego odsączyć go). Następnie dodać parę ziaren cynku — ciecz bardzo prędko zmętnieje od chlorku srebrowego. Po pewnym czasie cynk wyruguje z AgCl metaliczne srebro, jony chloru pozostają w roztworze, gdzie je po odsączeniu można wykryć w zwykły sposób.

Sole żelazawe, a także kwas siarkawy redukuje również chlorany na chlorki.

3) Chlorany w roztworach zawierających dużo kwasu fosforowego tworzą z siarczanem manganawym jon zespolony $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]'''$ o zabarwieniu podobnym do jonu nadmanganianowego. W podobny sposób reagują nadsiarczany i nadjodany. Nadsiarczany można usunąć przez

ogrzewanie roztworu zakwaszonego kwasem siarkowym z niewielką ilością AgNO_3 — zachodzi wtedy rozkład $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Zmieszać w małej parownicze porcelanowej po kropli badanego roztworu i odczynnika, ogrzać krótko nad mikropalnikami i pozostawić do ostygnięcia. W obecności chloranu powstaje fioletowe zabarwienie. Słabe zabarwienie można uczynić bardziej widocznym, dodając kroplę spirytusowego roztworu dwufenylokarbazydu, powstaje fioletowe zabarwienie.

N. i. $0,05\gamma \text{ClO}_3'$. G. s. 1:1000000.

Odczynniki: 1) nasycony roztwór siarczanu manganawego. 2) Kwas fosforowy c. wł. 1,7. Do użycia zmieszać równe objętości obydwu roztworów. 3) 1%-wy spirytusowy roztwór dwufenylokarbazydu. (H. Ballaban).

Kwas azotawy i azotyny (NO_2').

1) Rozcieńczony kwas siarkowy wydziela z azotynów w stanie stałym brunatne pary tlenków azotu.

2) Po dodaniu jodku potasowego do zakwaszonego kwasem octowym roztworu azotynu wydziela się jod i ciecz zabarwia się na brunatno. W razie małych ilości azotynów należy stwierdzić obecność jodu zapomocą roztworu skrobi.

Tę samą reakcję daje szereg środków utleniających.

3) Znikomo małe ilości azotynów można wykryć zapomocą reakcji P. Griessa. Na płytce porcelanowej dodać do obojętnej lub zakwaszonej kwasem octowym kropli badanej cieczy po jednej kropli roztworów kwasu sulfanilowego i α -naftyloaminy. Występuje odrazu lub po pewnym czasie różowe zabarwienie.

N. i. $0,01\gamma \text{HNO}_2$. G. s. 1:5000000.

Odczynnik: 1) 1 g kwasu sulfanilowego rozpuścić na gorąco w 100 cm^3 30%-go kwasu octowego. 2) 0,3 g α -naftyloaminy zagotować z 70 cm^3 wody, bezbarwny roztwór zlać z nad niebieskofioletowego osadu i zmieszać z 30 cm^3 30%-go kwasu octowego.

Kwas azotowy i azotany (NO_3').

1) Do kropli badanego roztworu w małej parownicze porcelanowej dodać mały kryształik siarczanu żelazawego, obok umieścić kroplę stężonego kwasu siarkowego. W chwili gdy krople połączą się powstaje w obecności azotanów dokoła kryształu brunatna obwódka.

N. i. $2,5\gamma \text{HNO}_3$. G. s. 1:25000.

Azotyny reagują w podobny sposób. Wykonaniu tej reakcji przeszkadzają jodki i bromki, duże ilości chlorków, a także cyjanki, żelazocyjanki, rodanki, chromiany, siarczyny, tiosiarczany i jodany.

2) Dwufenyloamina w obecności stężonego kwasu siarkowego i azotanów utlenia się barwiąc się jednocześnie na kolor intensywnie szafirowy. Podobne zabarwienie daje ona z substancjami utleniającymi jak azotyny, chlorany, bromiany, jodany, chromiany, sole żelazowe, nadtlenki i i.

Roztwór dwufenyloaminy przyrządza się przez rozpuszczenie kilku jej kryształów w niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego, dodanie następnie niewielkiej ilości wody i takiej ilości stężonego kwasu siarkowego, aby w 10 cm³ roztworu było około 1 mg dwufenyloaminy.

Do 0,5 cm³ odczynnika na płytce porcelanowej dodać kroplę badanej cieczy. W miejscu zetknięcia powstaje niebieskie zabarwienie, którego intensywność zależy od ilości azotanów w próbce.

N. i. 0,5 γ HNO₃. G. s. 1:100000.

3) Roztwór brucyny (0,02%-wy) w stężonym kwasie siarkowym (świeżo przyrządzony) daje w obecności azotanów czerwone zabarwienie, przechodzące w żółtoczerwone. Wykonanie reakcji jak w p. 2).

Chlorany i azotyny dają podobne zabarwienie.

N. i. 0,06 γ HNO₃. G. s. 1:800000.

Kwas siarkowy, używany do tej reakcji, musi być pozbawiony śladów kwasu azotowego, które często zawiera, ponieważ one dawać mogą różowe zabarwienie z brucyną. W celu usunięcia tych śladów należy kwas siarkowy rozcieńczyć do c. wł. 1,4 i gotować przez dłuższy czas. Wykonać ślepą próbę.

4) Azotany można zredukować na kwas azotawy zapomocą cynku w roztworze zakwaszonym kwasem octowym, a następnie wykryć zapomocą odczynnika P. Griessa (por. azotyny, te ostatnie winny być uprzednio usunięte sposobem podanym niżej).

Do kropli badanego roztworu obojętnego lub zakwaszonego kwasem octowym dodać kroplami roztworu kwasu sulfanilowego i α-naftyloaminy, następnie kilka mg pyłku cynkowego.

W obecności azotanów bezbarwna ciecz przybiera stopniowo różowe zabarwienie.

N. i. 0,05 γ HNO₃. G. s. 1:1000000.

Pyłek cynkowy do tej reakcji należy wpierw oczyścić, ogrzewając go w ciągu godziny na łaźni wodnej z bardzo rozcieńczonym kwasem octowym. Po ostygnięciu zmieszać jeszcze z rozcieńczonym kwasem octowym, odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć. Wykonać ślepą próbę.

5) Zapomocą ogrzewania ze stopem Devarda zalkalizowanego roztworu azotanów, można zredukować je na amoniak. Reakcja mniej czuła niż poprzednie, lecz w nieobecności azotynów i cyjanów charakterystyczna dla azotanów. Gdyby badana substancja zawierała sole amonowe, należy je przed badaniem na azotany usunąć, gotując dłuższy czas zalkalizowany roztwór, cyjanki zaś związać chlorkiem rtęciowym.

Wykonanie tej próby przeprowadza się w następujący sposób: do kilku kropeł badanej cieczy dodaje się kilka kropeł 10%-go ługu i szczyptę sproszkowanego stopu Devarda. Probówkę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym z kroplą odczynnika, np. Nesslera lub innego celem wykrycia amoniaku.

Usuwanie azotynów. Wszystkie omówione reakcje można stosować tylko w nieobecności azotynów. Usunięcie azotynów z badanych roztworów skutecznie można zapomocą reakcji z azotkiem sodowym.

W tym celu do niewielkiej ilości badanego roztworu należy dodać azotku sodowego, roztwór zakwasić i po pewnym czasie gotować do odpędzenia nadmiaru kwasu azotowodorowego. Następnie po ostygnięciu i sprawdzeniu zapomocą czułych odczynników, czy kwas azotawy został całkowicie usunięty, wykrywać azotany.

Jeżeli nie posiadamy azotku sodowego, można usunąć azotyny w inny sposób, a mianowicie do kilku cm^3 mieszaniny równych objętości alkoholu metylowego i 2n-kwasu siarkowego dodać stopniowo kroplami trochę badanego roztworu i przepuszczając dwutlenek węgla ogrzewać w ciągu kilku minut celem odpędzenia nadmiaru alkoholu metylowego. Po stwierdzeniu nieobecności azotynów badać pozostałość na azotany.

Kwas azotowodorowy i azotki (N_3H).

Azotki metali ciężkich posiadają właściwości silnie wybuchowe.

1) Azotan srebrowy strąca osad AgN_3 podobny do AgCl .

Odrobina wilgotnego osadu, ogrzana na cienkiej blaszce żelaznej, wybucha, przebijając przytem blachę. Wykonanie próby wymaga dużej ostrożności.

2) Chlorek żelazowy daje zabarwienie czerwone, takie jak z kwasem rodanowodorowym.

3) Siarczan talawy strąca trudno rozpuszczalny żółty osad.

Nadtlenek wodoru (dwutlenek wodoru) (H_2O_2).

1) Parę cm^3 badanej cieczy zakwasić kwasem siarkowym, dodać około 1 cm^3 eteru i parę kropeł roztworu dwuchromianu potasowego. Powstaje znikające szybko, ciemnoniebieskie zabarwienie, które po wyklóceniu cieczy przechodzi do warstwy eterowej. Eter, używany do tej reakcji, nie powinien zawierać nadtlenków, w celu usunięcia ich wyklóca się go uprzednio z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i przechowuje w ciemnej flaszcze nad stężonym FeSO_4 .

2) Badany roztwór zadać roztworem kwasu tytanowego w kwasie siarkowym — występuje żółte zabarwienie kwasu nadtytanowego H_2TiO_4 .

G. s. 1:10000000.

Odczynnik: 0,3 g TiO_2 stopić, ogrzewając przez pewien czas niezbyt silnie, z 8 g KHSO_4 i rozpuścić w 100 cm^3 10%-go kwasu siarkowego.

3) Zakwaszony roztwór jodku potasowego i skrobi barwi się od nadtlenu wodoru, podobnie jak i od innych substancyj utleniających, na niebiesko.

4) Parę kropel świeżo przyrządzonego roztworu siarczanu żelazawego, nie zawierającego żelaza trójwartościowego, zadać rodankiem i paru cm^3 czystego eteru (nie zawierającego nadtlenu), skłócić i dodać ostrożnie trochę badanego, zakwaszonego roztworu. W obecności nadtlenu wodoru eter zabarwi się na czerwono wskutek powstania rodanku żelazowego.

N. i. 15% H_2O_2 .

5) Alkaliczny roztwór chlorku złotowego zostaje przez nadtlenek wodoru zredukowany na metal; zaobserwujemy wówczas w świetle padającym zabarwienie brunatne roztworu, w przechodzącym — zielononiebieskie.

Nadtlenki: sodowy (Na_2O_2), barowy (BaO_2), magnezowy (MgO_2), cynkowy (ZnO_2).

1) W wodnych roztworach (rozpuszczać w zimnej wodzie, dodając substancję małymi porcjami) ulegają one hydrolizie i powstaje prędzej lub wolniej H_2O_2 i odpowiedni wodorotlenek.

Po ostrożnem zakwaszeniu rozcieńczonego, oziębionego roztworu — ciecz daje reakcje właściwe H_2O_2 .

2) Suchą próbkę zwilżyć alkoholowym roztworem p-aminofenolu. W obecności nadtlenu sodowego powstaje odrazu ciemnoniebieskie lub prawie czarne zabarwienie. Nadtlenek barowy reaguje powolniej. Nadtlenek magnezowy nie daje tej reakcji, jak również nie dają jej sole kwasów, zawierających wiązanie nadtlenowe: -O-O-.

Gdy nadtlenki powyższe są zmieszane z innymi substancjami, to po zwilżeniu pozostawić próbkę na kilka minut — w białej masie powstaną ciemne plamki.

Ozon (O_3).

Ozon jest nadzwyczaj silnym środkiem utleniającym i reaguje podobnie jak i nadtlenek wodoru.

Od tego ostatniego odróżnić go można na tej podstawie że:

- 1) Nie daje żółtego zabarwienia z siarczanem tytanowym.
- 2) Nie wydziela złota z roztworu chlorku złotowego.
- 3) Z rozcieńczonych, obojętnych roztworów jodku potasowego wydziela natychmiast jod.

- 4) Z kwaśnych roztworów bromków wydziela brom.
- 5) Błyszczącą powierzchnię srebrnej blachy ogrzanej do 240° zabarwia natychmiast na stalowoniebiesko. Reakcja ta zajść może i na zimno w tym jednak tylko przypadku, o ile blachę srebrną oczyści się uprzednio papierem szmerglowym lub wytrawi kwasem azotowym i wysuszy.
- 6) Barwi papierek napojony czterometyldwuaminodwufenylometanem na czerwono fioletowo.

Kwas nadsiarkowy i nadsiarczany (S_2O_8'').

Nadsiarczany w wodnych roztworach ulegają powolnemu rozkładowi, na gorąco rozkład zachodzi szybko.

1) Około 15 cm^3 badanego roztworu zadać kilkunastu kroplami 20% -go siarczanu miedziowego, oraz taką ilością pirydyny, by roztwór osiągnął ciemnoniebieskie zabarwienie. Po skłóceniu wytrąca się krystaliczny osad $(CuPy_4) \cdot (S_2O_8)$. (G. Spacu).

G. s. 1:10000.

2) Chlorek barowy z roztworów nadsiarczanów świeżo przygotowanych nie strąca osadu na zimno, lecz dopiero po zagotowaniu roztworu. Również w starych, częściowo rozłożonych produktach są obecne siarczany.

3) Z $0,2\%$ -ym wodnym roztworem błękitu metylenowego powstaje czerwono fioletowy osad (w nieobecności J' i ClO_4').

4) Nadsiarczany dają reakcje utleniania analogiczne do reakcji dwutlenku wodoru np. utleniają w alkalicznych roztworach Mn'' , Co'' , Ni'' , Pb'' .

Nie odbarwiają jednak roztworu $KMnO_4$ i nie dają reakcji z siarczanem tytanowym w obecności kwasu siarkowego i z dwuchromianem.

5) Z roztworów obojętnych jodku potasowego nadsiarczany rugują jod, co odróżnia je od nadboranów i nadwęglanów, które wymagają uprzedniego zakwaszenia cieczy.

6) Nadsiarczany utleniają benzydynamę, przyczem powstaje znane niebieskie zabarwienie. Nadtlenki alkaliczne, nadborany i nadtlenek wodoru nie reagują w podanych niżej warunkach.

ClO_3' , ClO_4' , BrO_3' , JO_3' , NO_3' zmniejszają czułość tej reakcji; JO_4' , dają zabarwienie brunatne. CrO_4'' , MnO_4' , $Fe(CN)_6'''$, ClO' , BrO' i JO' reagują tak samo jak i nadsiarczany.

Do kropli badanego roztworu obojętnego lub słabo zakwaszonego kwasem octowym na płytce porcelanowej, dodać kroplę 1% -go roztworu benzydyny w rozcieńczonym kwasie octowym. W obecności nadsiarczanów powstaje po upływie $1 \div 2$ minut zabarwienie niebieskie. (A. Monnier).

Kwas Caro (H_2SO_5).

Od nadtlenku wodoru odróżnić go można przez to, że nie redukuje nadmanganianu, nie daje reakcji z siarczanem tytanowym i z dwuchromianem. Od nadsiarczanów różni się tem, że z roztworu jodku potasowego ruguje odrazu jod, oraz tem, że utlenia anilinę do nitrozobenzenu.

Nadborany (BO_3').

- 1) Po zakwaszeniu dają reakcję na kwas borowy.
- 2) Z zakwaszonym roztworem dwuchromianu zachodzi taka sama reakcja jak z dwutlenkiem wodoru.

Nadwęglany (CO_4'' , $\text{C}_2\text{O}_6''$ i i).

- 1) Dają reakcje charakterystyczne dla nadtlenku wodoru i węglanów.
- 2) Suchą sól zadać 30%-ym roztworem jodku potasowego. Natychmiastowe wydzielanie jodu świadczy o obecności nadwęglanów, powolne — o obecności $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ i i.
- 3) Rozcieńczony roztwór chlorku tytanowego daje czerwone zabarwienie znikające od nadmiaru odczynnika.

Kwas nadchlorowy i nadchlorany (ClO_4').

- 1) Roztwory zawierające ClO_4' gotowane przez dłuższy czas z ługiem i siarczanem żelazawym odtleniają się do Cl' . ClO_4' nie wykazuje silnej zdolności utleniającej.
- 2) Dostatecznie stężone roztwory nadchloranów tworzą z solami potasowymi krystaliczne osady KClO_4 , z chlorkiem rubidowym trudno rozpuszczalny RbClO_4 .
- 3) Po ostrożnem wyprężeniu nadchlorany przechodzą w chlorki.
- 4) Z 0,2%-ym wodnym roztworem błękitu metylenowego powstaje osad fioletowy o odcieniu zielonym. Nieznaczne ilości nadchloranu np. w saetrze czylijskiej strącają się po pewnym czasie w postaci igieł. Osad ogrzany na blaszce platynowej, rozkłada się gwałtownie, co pozwala odróżnić nadchlorany od nadsiarczanów.

Kwas nadjodowy i nadjodany (H_5JO_6 , $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JO_4').

- 1) Azotan srebrowy strąca brunatny osad Ag_5JO_6 , przyczem w roztworze wywiązuje się wolny kwas. Po zagotowaniu osad staje się brunatnoczarny. Nadjodan srebrowy rozpuszcza się w kwasie azotowym.
- 2) Jodek potasowy reaguje z nadjodanem w obojętnych i nawet słabo alkalicznych roztworach, wywiązując jod. Roztwór obojętny przy-

biera odczyn alkaliczny (lakmus), po dłuższym staniu odczyn ponownie staje się obojętny, a jod tworzy jodany z nadmiarem nadjodanów. Po zakwaszeniu wydziela się wolny jod.

3) Azotan rtęciowy strąca czerwono-brunatny osad, nie zmieniający się podczas gotowania. Osad nie rozpuszcza się w kwasie azotowym i w amoniaku.

4) Siarczany manganawy i kwas fosforowy reagują z nadjodanami tak samo jak i z chloranami, w których obecności reakcji tej nie można stosować (por. chlorany).

Hydrazyna (NH_2NH_2).

Hydrazyna jest to ciecz wrząca w temperaturze $113,5^\circ$.

1) Hydrazyna i jej sole odtleniają łatwo sole srebrne, wydzielając srebro w postaci zwierciadła oraz wolny azot.

Od hydroksyloaminy odróżnia ją zdolność odtleniania chlorku złotowego w roztworze alkalicznym.

2) Słabo alkaliczny roztwór wyklócony z aldehydem benzoowym tworzy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, żółte kryształy, topniejące w temperaturze 93° .

3) Por. «Wykrywanie hydrazyny i hydroksyloaminy w ich mieszaninach».

Hydroksyloamina (NH_2OH).

Hydroksyloamina jest to ciało stałe, krystaliczne, topniejące w temperaturze 33° .

1) Hydroksyloamina i jej sole odtleniają związki Ag^+ , Hg^{++} , Cu^{++} , wywiązuje się przytem azot i tlenki azotu.

W celu wykonania reakcji należy badaną ciecz zalkalizować kroplą 2n-lugu, zwilżyć nad nią ściankę probówki roztworem HgCl_2 i skłócić. W obecności hydroksyloaminy występuje szare zabarwienie przy stężeniu nawet 1:10000000. W obecności NH_4OH czułość nieco mniejsza. Dla porównania wykonać ślełą próbę.

2) Do $1 \div 5 \text{ cm}^3$ badanej cieczy dodać $1 \div 2$ krople 2,5%-go żółtego siarczku amonowego, następnie $1 \div 2 \text{ cm}^3$ stężonego amoniaku i skłócić. W razie małych ilości hydroksyloaminy skłócać należy 2 minuty, występuje wówczas czerwone zabarwienie. W celu przyspieszenia reakcji można dodać $1 \div 2$ krople 0,1n-roztworu soli manganawej. Zabarwienie wywołane obecnością śladów NH_2OH znika po upływie $1 \div 2$ minut.

Obecność katjonów grupy siarkowodorowej, szczególnie kadmu, przeszkadza reakcji, należy je wpierw usunąć przez strącenie siarkowodorem i odsączenie.

N. i. 0,5% NH_2OH .

Wykrywanie hydrazyny i hydroksyloaminy w ich mieszaninach.

Hydrazynę można strącić w postaci dość trudno rozpuszczalnego osadu siarczanu, poczem w roztworze pozostanie jeszcze ilość jej wystarczająca do wykrycia.

Do 1,5 cm³ badanej cieczy dodawać tak długo kwasu siarkowego (4:10), aż kwas przestanie strącać osad (sprawdzić w kropli roztworu pobranego z nad osadu). Po upływie 10 minut odwirować osad i 0,5 cm³ roztworu zalkalizować stężonym amonjakiem, poczem ponownie zakwasić 1 ÷ 2 kroplami 2n-H₂SO₄. Następnie dodać 2,5 cm³ roztworu aldehydu salicylowego (1) i po upływie 30 minut odwirować osad salicyloaldazyny.

(W nieobecności hydroksyloaminy wykrywa się hydrazynę dodając kroplę odczynnika (1) do kropli badanej cieczy w małej probówce — powstaje biały osad lub zmętnienie).

Następnie z nad osadu zebrać trzy krople roztworu i zadać je w małej probówce kroplą octanu miedziowego. W obecności hydroksyloaminy powstaje żółtozielony osad.

N. i. 10 γ hydroksyloaminy w obecności 5000 γ hydrazyny.

Małe ilości hydrazyny w obecności dużego nadmiaru hydroksyloaminy można wykryć dodając kroplę badanej cieczy do 4 cm³ roztworu aldehydu salicylowego (1). Po odsączeniu salicyloaldazyny dodać do przesączu roztworu octanu miedziowego (2), w obecności hydroksyloaminy strąca się związek miedziowy salicyloaldoksymu.

(Wykrywanie w nieobecności hydrazyny: kroplę roztworu badanego na hydroksyloaminę dodaje się do kropli odczynnika (1), a następnie dodaje się dwie krople odczynnika (2)).

N. i. 1 γ hydrazyny w obecności 4000 γ hydroksyloaminy.

Odczynniki: 1) Gotować 1 g aldehydu salicylowego z 120 cm³ wody i 4 cm³ 50%-go kwasu octowego do zniknięcia oleju. Po upływie 24 godzin odsączyć nierozpuszczony aldehyd. Roztwór jest trwały, w razie zmętnienia ponownie przesączyć.

2) 1 g octanu miedziowego rozpuścić ogrzewając z 30 cm³ wody i 0,2 ÷ 0,4 cm³ 50%-go kwasu octowego, po ostudzeniu przesączyć.

(F. Feigl i R. Schwarz).