

Azotany  $\text{NO}_3'$ . Reakcji z  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nie można stosować w obecności  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{ClO}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ .

Dwufenyloamina w stężonym kwasie siarkowym reaguje również z substancjami utleniającymi.

Małe ilości azotanów można wykryć zapomocą reakcji z kwasem siarkowym i brucyną.

Po zredukowaniu na azotyny lub amonjak, można utożsamiać azotany tylko w nieobecności  $\text{NO}_3'$  (i  $\text{CN}'$ ). Azotyny należy usunąć z roztworu zapomocą reakcji z alkoholem metylowym, lub innym sposobem. Przed badaniem na azotany potrzebne jest uprzednie wykrycie wspomnianych anjonów.

Chlorany  $\text{ClO}_3'$ . Wykrywa się je zapomocą reakcji z  $\text{AgNO}_3$  po uprzednim zredukowaniu cynkiem i kwasem siarkowym na  $\text{Cl}'$ . Roztwór, który zawiera jony tworzące nierozpuszczalne osady z  $\text{Ag}'$ , zadać uprzednio azotanem srebrowym i osad odsączyć.

## CHARAKTERYSTYCZNE REAKCJE ANJONÓW.

### Kwas siarkowy i siarczany ( $\text{SO}_4''$ ).

1) Chlorek barowy strąca trudno rozpuszczalny w kwasach osad siarczanu barowego.

Tylko sól barowa kwasu fluorokrzemowego jest również trudno rozpuszczalną w kwasach.

2) Kroplę badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym zakwasić kroplą rozcieńczonego kwasu octowego i dodać bardzo mało octanu lub chlorku wapniowego (nadmiar przeszkadza doświadczeniu). Szkiełko następnie należy ogrzewać na łaźni, aż zaczną wydzielać się kryształy gipsu, łatwe do utożsamienia pod mikroskopem (porównać z próbą siarczanu).

3) Nierozpuszczalne siarczany (jak również i inne substancje, zawierające siarkę) stapiane z sodą w redukcyjnym płomieniu paliwa, nie zawierającego siarki (np. spirytusu) tworzą siarczek sodowy. Stapiać je można na węglu zapomocą dmuchawki ręcznej. Stop zebrać na dobrze oczyszczonej, błyszczącej monetę srebrną i zwilżyć kroplą wody — powstaje czarna plamka siarczku srebrowego.

Można również odrobinę badanej substancji rozetrzeć w moździerzyku z nieznacznią ilością węgla drzewnego i czterokrotną ilością sody (albo sączek z osadem  $\text{BaSO}_4$  spalić po dodaniu sody). Następnie mieszaninę stopić w płomieniu dmuchawki, o ile gaz nie zawiera siarki (ślepa próba z sodą). Stop zmieszać z paru kroplami wody i paru kroplami roztworu azotku sodowego i jodu. W obecności siarczku wydzielają się pęcherzyki azotu (por. wykrywanie siarczków).

N. i.  $36\gamma$   $\text{BaSO}_4$ .

4) Próba Hempla, polegająca na redukcji siarczanów na siarczki, zapomocą magnezu metalicznego, opisana jest w próbach wstępnych.

5) Próbkę nierozpuszczalnych siarczanów w ilości kilku mg ogrzać słabo na szkiełku zegarkowym z kroplą roztworu, zawierającego: 2 g octanu lub azotanu rtęciowego,  $0,2\text{ cm}^3$  kwasu azotowego o c. wł. 1,40 i  $20\text{ cm}^3$  wody. Powstaje wówczas na powierzchni żółte zabarwienie zasadowego siarczanu rtęciowego.

### Kwas fluorokrzemowy i fluorokrzemiany ( $\text{SiF}_6''$ ).

1) Chlorek barowy strąca powoli krystaliczny osad, trudno rozpuszczalny w wodzie i w niezbyt stężonych mocnych kwasach.

2) Stężony kwas siarkowy rozkłada fluorokrzemiany, przytem wydziela się fluorowódór i fluorek krzemu (reakcję wykonać należy w naczyniu platynowym).

Reakcję tę można wykonać z osadem, strąconym chlorkiem barowym ze słabo zakwaszonego roztworu.

3) Sole potasowe strącają galaretowaty osad fluorokrzemianu potasowego, który łatwiej można zauważyć po odstaniu.

### Kwas fluorowodorowy i fluorki ( $\text{F}'$ ).

1) Chlorek barowy tworzy w roztworach fluorków osad fluorku barowego, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych, nieco trudniej w kwasie octowym.

Podobne właściwości posiada fluorek ołowiu.

Azotan srebrowy nie strąca osadów.

2) Najtrudniej rozpuszczalny w wodzie jest fluorek wapniowy, który strąca się w postaci białego, lepkiego osadu. W celu łatwiejszego odsączenia osadu (do dalszych prób), strąconego z obojętnego roztworu, można dodać trochę węglanu wapniowego.

3) Sole cyrkonowe tworzą czerwono-fioletową lękę z alizaryną lub alizarynosulfonianem sodowym. Po dodaniu fluorku, zabarwienie zmienia się odrazu na żółte, gdyż powstaje anjon zespolony ( $\text{ZrF}_6''$ ) i pozostaje tylko żółta barwa alizaryny.

Ponieważ większe ilości siarczanów, tiosiarczanów, fosforanów, arsenianów i szczawianów dają podobną reakcję, tworząc jony zespolone z cyrkonem, należy je bądź usunąć z badanej próbki, np. szczawiany przez wyprażenie substancji, siarczany zapomocą strącenia chlorowodorkiem benzydyny, bądź strącić  $\text{CaF}_2$  i postępować jak niżej.

Bibułę nasyconą odczynnikami można przyrządzić w następujący zmieniony przez autora sposób:  $0,05\text{ g}$  azotanu cyrkonowego zadać 2 kroplami stęż.  $\text{HCl}$ , rozcieńczyć do  $100\text{ cm}^3$  wodą i roztworem

tym nasycić sączki ilościowe. Nadmiar cieczy usunąć bibułą i zanurzyć sączki do 2%-go wodnego roztworu alizarynosulfonianu sodowego. Następnie przemywać je wodą destylowaną, aż całkowicie przestanie się ona barwić. Otrzymane różowe papierki wysuszyć.

Pasemko tak przyrządzonej bibuły, zwilżyć kroplą 50%-go kwasu octowego. Otrzymaną czerwoną plamkę traktować kroplą obojętnego badanego roztworu. O ile obecne są w nim fluorki, czerwona barwa bibuły zmieni się na żółtą. Reakcję można uczynić wyraźniejszą, szczególnie w przypadku, gdy zawartość fluorków w kropli jest nieznaczna, przez ogrzanie parą wodną. (J. H. de Boer).

N. i. 8γ F. G. s. 1:6250.

**Wykrywanie fluorku wapniowego.** Ten trudno rozpuszczalny związek przechodzi łatwo do roztworu po słabym zakwaszeniu cieczy i dodaniu substancji, które łatwo tworzą z fluorem połączenia zespolone. Do takich związków należą boraks oraz sole berylu, glinu, żelaza, chromu, a także i cyrkonu.

Jeżeli więc do odrobiny sproszkowanego fluorku wapniowego na szkiełku przedmiotowym dać kroplę roztworu chlorku cyrkonowego i alizaryny, to fioletowe zabarwienie odrazu przejdzie w żółte.

Odczynnik ten można przyrządzić, rozpuszczając 0,05 g azotanu cyrkonowego w 50 cm<sup>3</sup> wody i 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego, poczem dodać 0,05 g alizarynosulfonianu sodowego w 50 cm<sup>3</sup> wody.

Korzystając z tej właściwości fluorku wapniowego można wykryć fluorki w obecności przytoczonych wyżej anjonów, które uniemożliwiają wykonanie reakcji w pierwotnie podanej formie. Obojętny lub zalkalizowany roztwór próbki strącić chlorkiem wapniowym, osad odsączyć, wyprażyć, wyługować rozcieńczonym kwasem solnym, a pozostały nierozpuszczony fluorek wapniowy badać ostatnio wymienionym odczynnikiem.

4) Fluorki w obecności krzemionki pod działaniem stężonego kwasu siarkowego tworzą fluorek krzemu, woda rozkłada go, przyczem powstają kwasy krzemowy i fluorokrzemowy. Obydwa te kwasy można wykryć zapomocą reakcji z molibdenianem amonowym i benzydyną.

Do wykonania reakcji może służyć przyrządek F. Feigla i P. Krumholza (rys. 3) składający się z probówki, zamkniętej korkiem szklanym z występem zakończonym małym łebkiem.

Do takiego naczynia wprowadzić próbkę zmieszaną z czystym piaskiem<sup>1)</sup> i zwilżyć ją 1 ÷ 2 kroplami stężonego kwasu siarkowego. Naczynko zamknąć korkiem, na którego wystający u dołu koniec dać kroplę wody. Zawartość ogrzać słabo nad malutkim płomyczkiem tak, aby powstające wewnątrz ciśnienie nie wysadziło korka, poczem pozostawić

<sup>1)</sup> Piasek należy wpięrcz oczyścić zapomocą ogrzania ze stężonym kwasem siarkowym, przemyć wodą i wysuszyć.

na pewien czas. Kroplę wody z korka zmyć do mikrotygielka, dodać do niej  $1 \div 2$  krople roztworu molibdenianu amonowego i ogrzać do początku wrzenia. Po całkowitem ostygnięciu zawartości tygielka dodać kroplę 1%-go roztworu benzydiny w 10%-ym kwasie octowym, a następnie kilka kropel nasyconego octanu sodowego. Powstające niebieskie zabarwienie świadczy o obecności kwasu krzemowego, a zatem i obecności fluoru. (F. Feigl i P. Krumholz).

Tygiel należy wpięrow wypróbować tak, jak podano w opisie wykrywania krzemianów.

Odczynnik otrzymuje się przez rozpuszczenie 5 g molibdenianu amonowego w 100 cm<sup>3</sup> wody i wlanie cieczy do 35 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego o c. wł. 1,2.

N. i. 1 γ F.

Próbki, zawierające substancje, które z kwasem siarkowym wywiązują gazy, należy odpowiednio do ich składu przygotować do reakcji np.: nierozpuszczalne w wodzie węglany, siarczki, azotany można rozłożyć zapomocą prażenia próbki, jodki i bromki, jak również i duże ilości chlorków strącić siarczanem srebrowym. Roztwory (ew. po zobojętnieniu) odparować wpięrow z piaskiem i pozostałość zbadać na fluor.

5) 3 krople obojętnego lub alkalicznego badanego roztworu zakwaszyć w tygielku porcelanowym kroplą 2 n-kwasu solnego. Kroplę tej cieczy dać na bibułę przyrządzoną jak niżej. W obecności fluorków powstaje bezbarwna plamka otoczona czerwoną obwódką.

Obecność  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$  przeszkadza reakcji, lecz w mniejszym stopniu niż w próbie cyrkonowoaluzarynowej.

Przyrządzanie odczynnika: sącze ilościowy (Schleicher & Schüll N 589 biała opaska) pogrążyć na kilka minut do 0,025%-go roztworu kwasu p-dwumetyloaminoazofenyloarsynowego w mieszaninie 9 cz. spirytusu i 1 cz. stężonego kwasu solnego. Po wysuszeniu na powietrzu pogrążyć go na 10 minut do roztworu zasadowego chlorku cyrkonowego (0,01%) w 1 n-HCl; bibuła barwi się na brunatno. Następnie pozostawić ją 5 minut w zimnym 2 n-HCl, potem na 5 minut w ogrzanym do 50° 2 n-HCl, przemyć wodą, spirytusem, eterem i wysuszyć w próżni.

N. i. 0,25 γ F. G. s. 1:200000.

(F. Feigl, P. Krumholz i E. Rajmann).

6) Próba trawienia szkła. Odrobinę badanej substancji zadać w tygielku platynowym stężonym kwasem siarkowym. Tygiel niezwłocznie przykryć szkiełkiem zegarkowym (z dobrego gatunku szkła), którego wypukła strona pokryta jest albo cienką warstewką roztopionego wosku, albo lepiej lakierem asfaltowym nieco rozcieńczonym eterem naftowym i na której to warstewce zrobiony jest igłą napis. Na wgłębienie szkiełka położyć kawałek lodu lub wlać nieco zimnej wody (oziebianie jest zbyt skuteczne gdy szkiełko pokryte lakierem). Tygiel

słabo ogrzewać nad małym płomykiem, uważając aby wosk na szkle nie stopił się. Po godzinie szkiełko zdjąć, ogrzać i usunąć ściereczką wosk. O ile substancja badana zawierała fluorki, na szkle pozostaje wytrawiony napis; ślady napisu stają się bardziej widoczne po chuchnięciu na zimne, uprzednio splókaną wodą, suche szkło.

### **Kwas chromowy, chromiany i dwuchromiany ( $\text{CrO}_4^{2-}$ i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).**

Siarkowodor w kwaśnych roztworach redukuje kwas chromowy, wskutek czego w toku systematycznej analizy wykrywamy kation chromowy.

Reakcje chromianów zostały opisane w rozdziale o chromie.

Małe ilości chromianu w obecności nadmanganianu można wykryć niżej podanymi sposobami.

1) Kroplę badanego alkalicznego roztworu ogrzać w mikrotygielku z 1 ÷ 2 kroplami spirytusu, który redukuje nadmanganian na dwutlenek manganowy. Po ostygnięciu zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i dodać kroplę 1%-go spirytusowego roztworu dwufenylokarbazydu. W obecności chromianu występuje czerwono-fioletowe zabarwienie.

N. i. 0,4 γ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . G. s. 1:10000 w obecności 400-krotnej ilości  $\text{KMnO}_4$ .

2) Wobec jeszcze większych ilości nadmanganianu można wykryć chromian, dodając do kropli badanej cieczy na płytce porcelanowej kropelkę stężonego kwasu siarkowego oraz dodając tak długo po odrobinie stałego azotku sodowego, aż zniknie zabarwienie nadmanganianu. Bardzo nieznaczna ilość azotku wystarcza do natychmiastowego zredukowania dość dużej ilości nadmanganianu. Do otrzymanego roztworu dodać kroplę spirytusowego dwufenylokarbazydu — w obecności chromianu występuje zabarwienie niebiesko-fioletowe do różowego.

N. i. 0,5 γ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . G. s. 1:100000 w obecności 6000-krotnej ilości  $\text{KMnO}_4$ .

### **Kwas siarkawy i siarczyny ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).**

1) Chlorek barowy oraz octan ołowiu strącają odpowiednie sole trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

2) Siarczyny srebrzy rozpuszczają się w kwasie azotowym, a także w nadmiarze siarczyny i w amonjaku. Ten ostatni roztwór, po rozcieńczeniu i zagotowaniu ulega rozkładowi, przyczem wydziela się osad srebra metalicznego.

3) Podczas prażenia siarczynów metali alkalicznych, np. w rurce szklanej, powstają siarczany i siarczki. Inne siarczyny rozkładają się na tlenek metalu i  $\text{SO}_2$ .



4) Mocne kwasy rugują z siarczynów bezwodnik siarkawy. Większe ilości jego rozpoznać łatwo po zapachu, mniejsze można wykryć zapomocą papierka nasyczonego roztworem jodu w roztworze potasowego i skrobi. Występuje początkowo skutkiem działania jodu znane niebieskie zabarwienie skrobi, które następnie znika, gdy jod przereaguje z nadmiarem bezwodnika siarkawego.

$\text{SO}_2$  można wykryć również przepuszczając gaz, wywiązujący się pod działaniem na siarczyny mocnych kwasów, przez bardzo rozcieńczony roztwór nadmanganianu — następuje odbarwienie cieczy.

5) Wilgotny nitroprussydek cynkowy barwi się od  $\text{SO}_2$  na ciemnoczerwono. W naczynku (rys. 3), opisanem przy oznaczaniu fluorków, dodać do kropli lub ziarenka badanej próbki kroplę 2n-kwasu solnego lub siarkowego. Wystający u dołu korka pręcik zwilżyć opisanym niżej odczynnikiem i po dodaniu kwasu zamknąć naczynko. Po pewnym czasie działania  $\text{SO}_2$  na odczynnik, wyjąć korek i potrzymać go krótko nad amonjakiem. Powstaje mniej lub bardziej mocne czerwone zabarwienie.

N. i. 3,5  $\gamma$   $\text{SO}_2$ . G. s. 1:14000.

Niezbędny do tej reakcji odczynnik używa się w postaci pasty. Otrzymuje się ją w następujący sposób: do roztworu nitroprussydki sodowego dodaje się nadmiar chlorku, siarczanu lub azotanu cynkowego, zawieszinę gotuje się przez pewien czas. Osad przesącza, przemywa i przechowuje w ciemnym słoiku.

Wykrycie siarczynów tą metodą **w obecności siarczków i tiosiarczanów** wymaga uprzedniego usunięcia tych związków przez dodanie chlorku rtęciowego. Otrzymuje się siarczek rtęciowy, na który kwas nie działa.

Do kropli próbki w opisanem naczynku dodać 2 krople nasyczonego roztworu sublimatu, po upływie minuty zakwasić i postępować jak wyżej.

20  $\gamma$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  można wykryć w obecności 900  $\gamma$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i 1500  $\gamma$   $\text{Na}_2\text{S}$ .

6) Siarczyny i bezwodnik siarkawy tworzą z mieszaniną nitroprussydki sodowego, siarczanu (lub azotanu) cynkowego i żelazocyjanku potasowego czerwony osad.

Do kropli nasyczonego roztworu siarczanu cynkowego dodać kroplę 1n-roztworu żelazocyjanku potasowego i następnie kroplę 1%-go nitroprussydki sodowego. Otrzymany biały osad żelazocyjanku cynkowego, po dodaniu obojętnego roztworu badanej próbki, barwi się w obecności  $\text{SO}_2$  na czerwono. (C. Bödecker).

N. i. 3,2  $\gamma$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . G. s. 1:16000.

7) W roztworach **tiosiarczanów** można wykryć małe ilości siarczynów zapomocą następujących reakcyj:

a) Siarczyny reagują z aldehydami — powstaje wtedy obok połączenia z aldehydem wodorotlenek sodowy lub potasowy.

Do 1 ÷ 2 kropeł dokładnie zobojętnionego roztworu tiosiarczanu dodać kroplę zobojętnionego 1%-go roztworu formaliny i stwierdzić za pomocą fenoloftaleiny zmianę odczynu roztworu na alkaliczny.

b) Podczas utleniania siarczynów jodem wywiązuje się wolny kwas, natomiast tiosiarczany dają czterotioan o odczynie obojętnym.

Do zupełnie obojętnego badanego roztworu dodać 0,1 n-jodu aż do brunatnawego zabarwienia cieczy; następnie zanurzyć w niej koniec niebieskiego papierka lakmusowego. Zaadsorbowany jod należy usunąć pogrążając papierek w 0,1 n- roztworze czystego tiosiarczanu. W obecności siarczynów papierek czerwienieje.

N. i. 5γ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . G. s. 1:10000 w obecności 1000-krotnej ilości tiosiarczanu.

c) W obecności tiosiarczanów, dwu-, trój- i czterotioanów można wykryć siarczyny na podstawie bardzo szybkiego odbarwiania barwników przez siarczyny. Siarczki i wielosiarczki po wykryciu ich nitroprussydkiem należy w pierw usunąć, dodając do nich soli  $\text{Zn}^{++}$  lub  $\text{Cd}^{++}$ .

Gdy badana substancja zawiera wolny ług, należy zobojętnić go przepuszczeniem  $\text{CO}_2$  (do odbarwienia fenoloftaleiny), gdy zaś odczyn jest kwaśny ( $\text{NaHSO}_3$ ), to dodać kwaśnego węglanu. Do paru  $\text{cm}^3$  badanej cieczy dodać kroplami trochę roztworu barwników — nastąpi odbarwienie. W razie dodania aldehydu octowego odczynnik nie odbarwi się.

Odczynnik: 3 obj. roztworu fuksyny i 1 obj. roztworu zieleni malachitowej, po 0,25 g barwnika w litrze wody.

Tiosiarczany można wykryć na podstawie wytrącania się siarki, po gotowaniu cieczy z kwasem solnym. (E. V o t o č e k).

8) **Kwaśne siarczyny** posiadają w stosunku do lakmusa odczyn obojętny; do wykrycia ich w **obecności siarczynów** można skorzystać z reakcji, która zachodzi z wodą utlenioną. Kwaśne siarczyny wytwarzają wolny kwas siarkowy.

Podobnie z chlorkiem barowym powstaje obok osadu siarczynu wolny bezwodnik, a więc i kwas siarkawy.

Po zmieszaniu obojętnego, badanego roztworu z chlorkiem barowym lub wodą utlenioną roztwór przybiera w obecności kwaśnych siarczynów odczyn **kwaśny**.

### **Kwas tiosiarkowy i tiosiarczany ( $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ).**

1) Chlorek barowy ze stężonych roztworów tiosiarczanu strąca osad soli barowej.

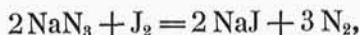
Octan ołowiaowy i azotan srebrowy strącają osady, rozpuszczalne w nadmiarze tiosiarczanu.

2) Tiosiarczany po **zakwaszeniu** ulegają rozkładowi, wydzielają się przytem bezwodnik siarkawy i siarka.

3) Tiosiarczany, prażone w rurce, rozkładają się na siarczany i wielosiarczki, te ostatnie zaś na siarczki i siarkę (odróżnienie od siarczynów, które nalotu siarki nie dają).

4) Tiosiarczan redukuje roztwory jodu, przyczem obojętny odczyn roztworu pozostaje bez zmiany.

5) Azotek sodowy reaguje z jodem bardzo powoli w/g równania:



siarczki, tiosiarczany i rodanki działają katalitycznie i niezwykle małe ich ilości przyspieszają bardzo przebieg reakcji.

W nieobecności siarczków i rodanków można wykryć tiosiarczany, dodając do kropli badanej substancji kroplę odczynnika (roztwór 0,1 g azotku sodowego w 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-jodu). W obecności 0,15 γ tiosiarczanu sodowego (G. s. 1:330000), (a nawet — 0,05 γ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wydzielają się pęcherzyki azotu wyraźnie widoczne, gdy badaną kroplę umieści się na małym kieliszku zegarkowym na ciemnym tle.

6) W obecności siarczków wykrywamy tiosiarczan za pomocą chlorku rtęciowego. Daje on z tiosiarczanem osad siarczku rtęciowego, wywiązuje się przytem wolny kwas. Roztwór HgCl<sub>2</sub> posiada kwaśny odczyn, staje się on obojętny po dodaniu chlorku potasowego.

Do kropli badanej cieczy (nie zawierającej poza siarczkiem soli o odczynie alkalicznym jak węglany, ług i i.) na płytce porcelanowej dodać kroplę 2%-go roztworu sublimatu. W razie dostatecznego nadmiaru odczynnika powstaje biały osad 2HgS.HgCl<sub>2</sub>. Następnie dodać szczyptę chlorku potasowego i zanurzyć niebieski papier lakmusowy. W obecności tiosiarczanu papierek czerwienieje.

N. i. 8 γ tiosiarczanu. G. s. 1:6200 w obecności 50-krotnej ilości siarczku sodowego.

### **Kwas podsiarkawy i podsiarczyny (hydrosiarczyny, wodorosiarczyny) (S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”).**

Podsiarczyny sodowy ogrzany traci wodę, następnie rozkłada się, wydzielając siarkę i SO<sub>2</sub>.

1) Roztwór wodny podsiarczyny (1:20) po dodaniu paru kropli kwasu solnego zabarwia się na czerwono, a następnie na żółto od wydzielonej siarki. Jednocześnie wydziela się SO<sub>2</sub>.

2) Po dodaniu roztworu siarczku miedziowego powstaje osad ciemnobrunatny, a po pewnym czasie czarny.

Związki podsiarczyny z aldehydem mrówkowym, jak (HCOH)<sub>2</sub>.Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + aq, sole **aldehydosulfoksyłowe**, np. NaHSO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O i i., różnią się tem, że odtleniają roztwory indygo na gorąco.

Próbka NaHSO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>O ogrzana w probówce topnieje w 63 ÷ 64°, traci wodę w 120° i następnie rozkłada się, wydzielając aldehyd mrówkowy oraz produkty rozkładu o silnym, nieprzyjemnym zapachu.



## Fosfor P.

Biały fosfor jest przeświecający i prawie bezbarwny, zczasem na świetle staje się żółty i czerwony. Rozpuszcza się łatwo w siarczku węgla. W powietrzu posiada charakterystyczny, nieprzyjemny zapach i tworzy mgłę, świecącą w ciemności; łatwo zapala się. Fosfor czerwony nie świeci, trudniej zapala się i nie rozpuszcza się w siarczku węgla.

Kwas azotowy stężony utlenia fosfor i fosforki (np. zawarte w stopach metali), poczem można wykryć obecność kwasu fosforowego.

Wszelkie związki fosforu, stapiane ze sproszkowanym magnezem metalicznym, tworzą fosforek magnezowy, ulegający hydrolizie na fosforowodór. Sproszkowaną substancję należy mieszać w małej probówce z taką samą mniej więcej ilością proszku magnezu, następnie ostrożnie ogrzać dno próbówki, aż masa rozżarzy się. Po ostygnięciu połączyć tę probówkę z drugą zapomocą zagiętej rurki szklanej, wstawionej do korka. Do stopu dodać parę kropel wody, zamknąć korkiem z rurką i wywiązujący się gaz wprowadzić do drugiej próbówki, zawierającej kryształek azotanu srebrowego, zwilżony wodą. Powierzchnia  $\text{AgNO}_3$  początkowo żółknie, a po dodaniu wody czernieje od wydzielonego srebra.

**Badanie na obecność białego lub żółtego fosforu oraz związków fosforu z siarką w fosforze czerwonym i w masach do wyrobu zapalek.**

Badaną substancję należy podsuszyć w eksykatorze o tyle, aby benzen mógł ją zwilżyć. O ile właściwości eksplozyjne pozwalają na to, trzeba dany produkt możliwie rozdrobnić. Próbkę zadać benzenem i ogrzewać na łaźni wodnej w kolbce ze zwrotną chłodnicą w ciągu 30 minut. Na 3 g fosforu czerwonego lub połączeń fosforowych bierze się około 150 cm<sup>3</sup> benzenu, na 3 g masy z główek zapalek i t. p. — 15 cm<sup>3</sup>. Benzenowy roztwór odsączyć i badać jak niżej.

1) 1 cm<sup>3</sup> skłócić z amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego (1,7 g  $\text{AgNO}_3$  w 100 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$  o c. wł. 0,992).

O ile po mocnem skłóceniu warstwa wodna zabarwi się najwyżej na żółto, to biały i żółty fosfor są nieobecne. Zabarwienie należy obserwować niezwłocznie po rozdzieleniu warstw. Zabarwienie czerwone i brunatne lub czarnobrunatny osad w wodnej warstwie mogą być spowodowane obecnością białego, żółtego lub jasnoczerwonego fosforu, albo też połączeń fosforu z siarką.

W razie ujemnego wyniku próby, dalsze badanie czerwonego fosforu jest zbędne, inne materiały należy jeszcze badać jak niżej.

2) Próba polega na obserwowaniu świecenia bibuły zwilżonej roztworem, zawierającym biały fosfor. Przyrząd do wykonania próby na świecenie fosforu składa się z cylindra szklanego o średnicy 4,5 cm, długości 50 cm, zamykanego korkiem. Korek ma wy

rowki, które pozwalają na cyrkulację powietrza w cylindrze, następnie posiada otwór, w który wstawia się termometr, poza tem wisi w korku długi haczyk z drutu. Haczyk ten służy do zawieszania nad dnem cylindra pasemka bibuły długości 10 cm i szerokości 3 cm. Cylinder umocować w łapce tak, aby wchodził na 3 cm do środka łaźni Victora Meyera. Łaźnia ta składa się z kociołka o podwójnych ściankach. Wewnętrzna część łaźni, w której zawiesza się cylinderek ma średnicę 10 cm. Wodę w kociołku ogrzewać palnikiem, otoczonym czarną blachą, mającą na celu zakrycie światła płomienia, aby nie przeszkadzało do świadczeniu.

Termometr wstawić do cylinderka tak głęboko, aby kulka jego była na wysokości 20 cm od dna. Pasemko bibuły pogrążyć do otrzymanego uprzednio roztworu benzenowego, nadmiarowi cieczy dać ściec z powrotem. Mokre pasemko zawiesić na haczyku, obok termometru tak, aby nie dotykało i nie zwilżyło benzenem ścianek cylindra. Temperatura na termometrze może wahać się od  $45^{\circ}$  do  $50^{\circ}$ , w żadnym razie nie wyżej  $55^{\circ}$ , reguluje się ją przez obniżanie lub podnoszenie cylindra w łaźni.

Doświadczenie należy wykonywać w ciemnym pomieszczeniu, gdy wzrok oswoi się z ciemnością, przygotować zaś przyrząd przy możliwie słabem, sztucznem świetle.

Przed przystąpieniem do właściwej próby należy wykonać doświadczenie z roztworem, zawierającym 1 mg białego fosforu w  $10\text{ cm}^3$  benzenu, zwracając szczególną uwagę na uregulowanie temperatury w przyrządzie, poczem przyrząd bardzo starannie wyczyścić. W obecności białego lub żółtego fosforu w badanej próbce występuje świecenie bibuły po upływie  $2 \div 3$  minut. Początkowo zaczyna się świecić dół i góra pasemka, a następnie środek. Gdy roztwór zawiera w  $10\text{ cm}^3$  1 mg lub więcej fosforu, to po pewnym czasie powstają charakterystyczne świecące obłoki. Gdyby jednak po upływie dalszych paru minut świecenie nie wystąpiło, świadczyłoby to o nieobecności poszukiwanych odmian fosforu. Należy mieć całkowitą pewność, że temperatura nie przekraczała  $55^{\circ}$ .

W przypadkach wątpliwych doświadczenie trzeba wykonać powtórnie.

3) Dla wykrycia połączeń siarki z fosforem w razie dodatniego wyniku próby (1) należy dobrze wykląć  $1\text{ cm}^3$  roztworu benzenowego z  $1\text{ cm}^3$  2n-azotanu ołowianowego. Gdy po odstaniu wystąpi brunatne zabarwienie na granicy dwóch cieczy, lub powstanie czarnobrunatny osad  $\text{PbS}$ , to obecność związków fosforu i siarki jest stwierdzona.

4) Dodatni wynik próby z amonjakalnym roztworem srebra i ujemny dwóch następnych pozwala przypuszczać, że jest obecny jasno-

### Kwas fosforowy i fosforany ( $\text{PO}_4'''$ ).

1) Chlorek barowy, octan ołowiaowy i azotan srebrowy strącają osady fosforanów, rozpuszczalne w kwasach, nawet w kwasie octowym.

2) Molibdenian amonowy w obecności kwasu azotowego strąca żółty osad  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ . Do całkowitego strącenia potrzebny jest nadmiar odczynnika; reakcję można przyspieszyć przez ogrzewanie cieczy powyżej  $40^\circ$ .

Żelazocyjanki, a także jodki, bromki i duży nadmiar chlorków przeszkadzają reakcji. W razie obecności ich lepiej fosforany strącić w alkalicznym roztworze chlorkiem barowym, osad przemyć, rozpuścić w kwasie azotowym i wykrywać  $\text{PO}_4'''$  molibdenianem, albo strącić uprzednio chlorowce azotanem srebrowym, po zakwaszeniu badanego roztworu kwasem azotowym.

Wobec tego, że przy nieprawidłowym postępowaniu, może się strącić na gorąco, nawet w nieobecności fosforanów, drobny, zielonkawo-żółty osad, to w razie najmniejszej wątpliwości należy przesączony i przemyty osad rozpuścić w amonjaku. Z tak otrzymanego roztworu rozcieńczony kwas azotowy strąca ponownie dość ciężki żółty osad  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ , zaś mieszanina magnezowa strąca krystaliczny fosforan amonowomagnezowy.

Arseniany dają podobny osad, który strąca się po ogrzaniu cieczy, dlatego też należy uprzednio usunąć arsen siarkowodorem.

Kwas krzemowy daje tylko mocne żółte zabarwienie.

Odczynnik do strącania fosforanów można przyrządzić przez rozpuszczenie 5 g molibdenianu amonowego w  $20 \text{ cm}^3$  amonjaku o c. wł. 0,96, roztwór ten wlać ostrożnie do  $75 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego o c. wł. 1,2. Odczynnik nadaje się do użytku po upływie kilku dni (po dłuższym staniu czasami rozkłada się i wydziela obfity biały osad).

3) Kwas fosforowomolibdenowy i nawet nierozpuszczalny w kwasie octowym fosforomolibdenian amonowy bardzo łatwo utleniają benzydynę, która przybiera wówczas niebieskie zabarwienie. Zredukowany kwas molibdenowy również posiada zabarwienie niebieskie (błękit molibdenowy).

Kwas molibdenowy i molibdeniany nie dają tej reakcji, natomiast połączenia kwasu arsenowego i krzemowego z kwasem molibdenowym reagują w podobny sposób.

Kawałek czystego ilościowego sączka zwilżyć kroplą badanej cieczy, następnie na plamkę dać kroplę roztworu molibdenianu i kroplę benzydyny, poczem trzymać bibułę nad amoniakiem. Gdy kwas pozostanie w znacznej mierze zubożony powstanie niebieska plamka.

N. i.  $1,25 \gamma \text{ P}_2\text{O}_5$ . G. s. 1:40000.

Arseniany reagują na zimno tak powoli, że, postępując według

wyżej podanego sposobu można jeszcze wykryć  $1,5 \gamma$   $P_2O_5$  wobec 1000-krotnej ilości kwasu arsenowego.

Większą czułość reakcji można osiągnąć, przeprowadzając ją następująco: na kawałek sączka ilościowego (Schleicher & Schüll N 589 z niebieską opaską) dać kroplę roztworu molibdenianu i podsuszyć w suszarce lub ostrożnie nad ogrzaną małym płomykiem siatką azbestową. Zaraz po wysuszeniu zwilżyć plamkę odczynnika kroplą badanej cieczy, a następnie kroplą roztworu benzydyny i kroplą octanu sodowego. Powstaje niebieska plamka lub obwódka.

N. i.  $0,05 \gamma$   $P_2O_5$ . G. s. 1:1000000.

Do wykonania reakcji potrzebne są następujące odczynniki:

1) 5 g molibdenianu amonowego, rozpuszczone na zimno w  $100 \text{ cm}^3$  wody i wlane do  $35 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego (c. wł. 1,2).

2)  $0,05 \text{ g}$  benzydyny lub chlorowodorku benzydyny rozpuszczone w  $10 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu octowego i rozcieńczone wodą do  $100 \text{ cm}^3$ .

3) Nasycony roztwór octanu sodowego.

4) Amonjak.

Reakcja powyższa do zwykłych celów analitycznych posiada nadmierną czułość. Konieczne jest wykonanie ślepej próby. Bardziej pewne wyniki daje przytoczona niżej reakcja w obecności kwasu winowego.

O ile badana substancja zawiera **kwas krzemowy** należy dodać przed wykonaniem powyższej reakcji kwasu winowego. Dodatek ten zapobiega reakcji molibdenianu z kwasem krzemowym (i arsenowym), lecz nie wpływa na przebieg jej z fosforanami.

Na kawałek sączka ilościowego dać kroplę roztworu badanego i kroplę roztworu molibdenianu amonowego, zawierającego kwas winowy. Następnie ogrzać bibułę nad gorącą siatką w celu przyspieszenia reakcji, poczem zwilżyć plamkę kroplą roztworu benzydyny i potrzymać nad amonjakiem do wystąpienia niebieskiej plamki.

N. i.  $1,5 \gamma$   $P_2O_5$ . G. s. 1:33000 wobec 500-krotnej ilości kwasu krzemowego.

Odczynnik: do  $100 \text{ cm}^3$  uprzednio opisanego roztworu (1) molibdenianu dodać  $15 \text{ g}$  kwasu winowego.

4) Kwas fosforowomolibdenowy tworzy osady z alkaloidami.

Badaną próbkę (np. wodę) zadać odczynnikiem w ilości 2 kropel na  $1 \text{ cm}^3$  i skłócić. Przy stężeniu 1:1000000 występuje osad, a przy 1:10000000 zmętnienie. (T. Medinger).

Przyrządzanie odczynnika:  $5 \text{ g}$  molibdenianu amonowego rozpuścić w  $13 \text{ cm}^3$  wody, przesączyć i dodać stopniowo tyle (około  $10 \text{ cm}^3$ ) nasyconego, wodnego roztworu azotanu strychniny, aby wystąpiło nie znikające, słabe zmętnienie. Powyższy roztwór wlać do równej objętości ( $23 \text{ cm}^3$ ) kwasu azotowego o c. wł. 1,4, pozostawić na noc i zlać z nad osadu.

### Kwas pirofosforowy i pirofosforany ( $P_2O_7^{4-}$ ).

Kwas pirofosforowy przechodzi podczas gotowania z wodą w ortofosforowy i w tej postaci oznaczamy go zwykle i wykrywamy w analizie.

1) Azotan srebrowy strąca z roztworu pirofosforanu biały osad; ortofosforan srebrowy jest żółty.

2) Siarczan miedziowy i chlorek kadmiowy strącają osady pirofosforanów z roztworów zakwaszonych kwasem octowym. Orto- i metafosforany w tych warunkach nie strącają się. (C. Arnold i G. Werner).

3) W dość stężonych roztworach pirofosforanów potasowców chlorek sześćoaminokobaltowy strąca od razu jasny, różowożółty, błyszczący, krystaliczny osad. W roztworach, zakwaszonych kwasem octowym, osad się nie strąca — odróżnienie od orto- i metafosforanów. (C. D. Braun).

4) Molibdenian amonowy w obecności kwasu azotowego początkowo nie strąca osadu. Powstaje on stopiowo w miarę przejścia kwasu pirofosforowego w ortofosforowy.

### Kwasy metafosforowe i metafosforany ( $PO_3^{2-}$ ).

1) Azotan srebrowy strąca białe osady, podobne do pirofosforanu srebrowego.

2) Kwasy metafosforowe ścinają roztwory białka, co odróżnia je od kwasów orto- i pirofosforowego. Metafosforany należy uprzednio zakwasić kwasem octowym.

3) Chlorek sześćoaminokobaltowy strąca brunatnożółty osad z roztworów metafosforanów, nawet zakwaszonych kwasem octowym, co odróżnia je od pirofosforanów.

### Kwas podfosforawy i podfosforyny ( $H_2PO_2^-$ ).

1) Chlorek barowy i wapniowy nie strącają osadów z roztworów podfosforynów.

2) Kwas podfosforawy i jego sole posiadają właściwości redukujące, odtleniają roztwory  $AgNO_3$ , odbarwiają od razu  $KMnO_4$  i i.

3) Z roztworu siarczanu miedziowego, ogrzanego do  $55^\circ$ , strąca się czerwony wodorek miedzi  $Cu_2H_2$ , natomiast z roztworów, ogrzanych do wrzenia, strąca się miedź i wydziela wodór.

4) Po zakwaszeniu roztworu i dodaniu cynku wydziela się wodór z domieszką fosforowodoru.

5) Kilka kropeł badanego roztworu zadać roztworem molibdenianu amonowego i kilkoma kroplami roztworu kwasu siarkawego i słabo ogrzać — strąca się ciemnoniebieski osad.



6) Podfosforyn wapniowy, ogrzany w probówce, rozkłada się, wydzielając fosforowodór, który pali się jasnym płomieniem. Na ściankach probówki powstaje nalot fosforu.

### **Kwas fosforawy i fosforyny ( $\text{HPO}_3''$ ).**

1) Kwas i jego sole redukują roztwory  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  (powoli) i i.

2) Z roztworów siarczanu miedziowego strąca się zredukowany metal, przytem wywiązuje się wodór,  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  nie powstaje.

3) Cynk z roztworów zakwaszonych wydziela wodór z domieszką fosforowodoru, który pali się zielonym płomieniem. Bibuła, zwilżona azotanem srebrowym, czernieje w obecności fosforowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{AsH}_3$  dają również ciemne zabarwienie).

4) Wodorotlenki wapniowy lub barowy strącają osady odpowiedniej soli. Fosforyny alkaliczne są łatwiej rozpuszczalne w wodzie niż podfosforyny.

5) Podczas gotowania ze stężonym ługiem potasowym wywiązuje się wodór.

6) W roztworze kwaśnego węglanu sodowego fosforyny redukują szybko jod, w kwaśnych natomiast roztworach redukcja zachodzi powoli. Podfosforyny redukują prędzej w roztworach kwaśnych, niż w alkalicznych.

### **Kwas podfosforowy i podfosforany ( $\text{P}_2\text{O}_6'''$ ).**

1) Podfosforany, za wyjątkiem soli potasowców i kwaśnego podfosforanu sodowego są trudno rozpuszczalne, np. podfosforan torowy, który stosuje się do wykrywania zarówno toru jak i kwasu podfosforowego, nie rozpuszcza się nawet w dość stężonych kwasach.

2) Roztwór nadmanganianu potasowego utlenia kwas podfosforowy, natomiast jod w jodku potasowym nie reaguje z nim.

3) Azotan srebrowy strąca biały  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , który brunatnieje szybko podczas ogrzewania, przyczem nie zachodzi redukcja na srebro metaliczne (odróżnienie od kwasów fosforawego i podfosforawego). Osad nie rozpuszcza się w kwasie octowym i trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym.

### **Kwas arsenowy i arseniany ( $\text{AsO}_4'''$ ).**

W analizie spotykamy ortoarseniany, gdyż meta- i piroarseniany przechodzą w roztworach szybko w orto-związki.

1) Kwas arsenowy daje, uprzednio opisane, reakcje arsenu.

2) Chlorek barowy oraz octan ołowiawy strącają białe osady o właściwościach podobnych do odpowiednich ortofosforanów.

3) Azotan srebrowy strąca czerwono-brunatny osad, rozpuszczalny w kwasie octowym, azotowym i amonjaku.

### **Kwas arsenawy i arseniny ( $\text{AsO}_3'''$ ).**

- 1) Kwas arsenawy daje, uprzednio opisane, reakcje arsenu.
- 2) Chlorek barowy strąca osad tylko w stężonych roztworach. Octan ołowiaowy strąca biały osad, rozpuszczalny w kwasie octowym.
- 3) Azotan srebrowy daje osad żółtawo-białego arseninu. Dodanie bardzo niewielkiej ilości ługu lub amonjaku powoduje zwiększenie ilości osadu, jednak nadmiar ługu strąca brunatny tlenek srebrowy, a nadmiar amonjaku rozpuszcza osad.

### **Kwas borowy i borany ( $\text{BO}_3'''$ ).**

1) Chlorek barowy tworzy osady w roztworach alkalicznych. Octan ołowiaowy strąca biały osad. Azotan srebrowy strąca biały osad metaboranu, którego ilość zwiększa się po dodaniu odrobiny rozcieńczonego amonjaku.

2) Kwas borowy po odparowaniu wody zabarwia kurkuminę na czerwono-brunatno. W obecności związków żelaza trójwartościowego, molibdenu, tytanu, niobu, tantalu i cyrkonu barwi się kurkumina również na czerwono-brunatno, jednak tylko zabarwienie, wywołane obecnością kwasu borowego, przyjmuje od ługu barwę ciemnoszafirową lub zielono-czarną.

Związki utleniające jak nadtlenek wodoru, chromiany, azotyny, chlorany i i., a także jodki przeszkadzają reakcji i dlatego należy je w pierwszej kolejności usunąć.

Pasemko bibuły, nasyconej kurkuminą, zwilżyć kroplą badanej cieczy, zakwaszonej kwasem solnym, i wysuszyć w  $100^\circ$ . Czerwono-brunatna plamka, która po dodaniu kropli 1%-go ługu staje się szafirowo-lub zielonoczną świadczy o obecności boranów. (F. Daube).

N. i. 0,02% B. G. s. 1:2500000.

3) Kwas borowy tworzy z alkoholem metylowym lotny ester, który, spalając się, barwi płomień na zielono.

Do badanej próbki w parownicze porcelanowej dodać kilka  $\text{cm}^3$  alkoholu metylowego i kilka kropel stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzać małym płomieniem, a następnie, po usunięciu palnika, zapalić alkohol. Płomień zabarwia się na zielono. Nieco łatwiej zauważyć zabarwienie płomienia, gdy zwilży się tym roztworem przecik szklany i zapali na nim alkohol.

Mniejsze ilości kwasu borowego i pewniej można wykryć przy następującym wykonaniu tej reakcji. Przygotować przyrządek, składający się z próbki, zamkniętej korkiem z dwoma otworami, przez je-

den wchodzi do dna długa, zagięta u góry rurka szklana, przez drugi rurka krótka, zagięta ze zwężonym końcem.

Do probówki wprowadzić nieco badanej substancji z alkoholem metylowym i kwasem siarkowym (jak wyżej). Po zamknięciu korka wdmuchiwać powietrze przez rurkę, dochodzącą do dna probówki za pomocą balonika gumowego. Porwana para alkoholu i estru wychodzi przez krótszą rurkę, której koniec zbliżyć do płomienia palnika. Para pali się wąskim płomykiem, przez co zabarwienie płomienia jest znacznie wyraźniejsze niż w parownicze.

4) Kwas borowy barwi płomień palnika na zielono. Borany, zwilżone stężonym kwasem siarkowym, zabarwiają płomień chwilowo.

**Bor w krzemianach** można wykryć po zmieszaniu ich ze sproszkowanym fluorkiem wapniowym i stężonym kwasem siarkowym. Masa taka wprowadzona na druciku platynowym do płomienia barwi go na zielono.

### Krzem Si.

Odmiana bezkształtna stanowi brunatny proszek, który utlenia się podczas prażenia na powietrzu, krzem krystaliczny nie ulega w tych warunkach zmianom. Drobnosproszkowany krzem krystaliczny rozpuszcza się w mieszaninie stężonych kwasów azotowego i fluorowodorowego oraz na gorąco w ługu, przyczem wywiązuje się wodór.

**Węglik krzemu**, karborund nie ulega zmianom podczas prażenia, nie rozpuszcza się w kwasach, rozkłada się podczas stapiania z ługiem lub sodą.

### Kwasy krzemowe i krzemiany ( $\text{SiO}_3''$ , $\text{SiO}_4'''$ ).

Podczas badania krzemianów chodzi o stwierdzenie obecności krzemionki oraz o wyodrębnienie jej w celu umożliwienia wykrycia niektórych innych składników. Spotykamy: a) rozpuszczalne w wodzie krzemiany potasowców, b) krzemiany ulegające całkowicie rozkładowi pod działaniem mocnych kwasów i c) krzemiany, na które kwasy albo nie działają wcale, albo tylko częściowo rozkładają. Roztwory pierwszych są wybitnie alkaliczne, po zakwaszeniu daje się zwykle zauważyć wydzielanie galaretowatego kwasu krzemowego. Po odparowaniu do suchości i wysuszeniu w temperaturze  $100 \div 120^\circ$ , pozostałość zwilżyć stężonym  $\text{HCl}$ ; po 10 minutach zadać wrzącą wodą —  $\text{SiO}_2$  nie rozpuszcza się.

Drugi rodzaj krzemianów nie rozpuszcza się w wodzie, lecz pod działaniem stężonego kwasu solnego ulega rozkładowi, krzemionka pozostaje w postaci galaretowatego osadu, rzadziej w postaci drobnego proszku, w którym pręcikiem szklanym nie wyczuwa się ziaren pierwotnej substancji. Po odparowaniu roztworu do suchości i wysuszeniu

pozostałości otrzymuje się krzemionkę w stanie nierozpuszczalnym w kwasach.

Krzemiany, należące do ostatniej grupy, stapia się zwykle z węglanem sodowym (lub sodowopotasowym), a następnie rozkłada stop kwasem i wydziela krzemionkę przez odparowanie i wysuszenie pozostałości.

Kwas krzemowy wydzielony z krzemianów rozpuszcza się łatwo w cieczach alkalicznych. W wodzie i kwaśnych cieczach rozpuszcza się dość znacznie, tworząc koloidalne roztwory, dlatego w razie niewielkich ilości można go nie zauważyć. Wydzielony zaś z krzemianów zapomocą kwasów staje się, po odparowaniu cieczy i wysuszeniu, jak wspomniano, trudno i bardzo powoli rozpuszczalny w kwasach. W cieczach alkalicznych rozpuszcza się łatwo, w ługu zaś nawet po wyprażeniu; krzemionka spotykana w przyrodzie w postaci kwarcu i i. rozpuszcza się w ługu trudno.

Otrzymanie więc osadu o właściwościach opisanych służy jako dostateczny dowód obecności krzemionki; celem utożsamienia można wykonać z osadem próbę kwasem fluorowodorowym.

Przesącz od  $\text{SiO}_2$  służy do wykrywania innych składników; o ile chodzi o wykrycie potasowców, to do rozkładu krzemianu nie stosuje się stapiania z sodą, a traktuje je w tym celu kwasami fluorowodorowym i siarkowym.

1) Z wodnych roztworów rozpuszczalnych krzemianów chlorek barowy, octan ołowiaowy i azotan srebrowy strącają osady, które rozpuszczają się w kwasach, przyczem występuje zmętnienie wskutek wydzielania się kwasu krzemowego.

2) Sole amonowe wytrącają odrazu obfity osad kwasu krzemowego.

3) Małe ilości, rozpuszczonego w wodzie kwasu krzemowego lub krzemianu dają z molibdenianem amonowym sól amonową kwasu krzemomolibdenowego o zabarwieniu żółtem. Związek ten posiada zdolność utleniania benzydyny w roztworze, zakwaszonym kwasem octowym.

W nieobecności kwasów fosforowego i arsenowego wykryć można kwas krzemowy w następujący sposób. a) Zwilżyć skrawek sączka ilościowego kroplą badanej cieczy i następnie kroplą molibdenianu, poczem ogrzać słabo nad siatką i małym płomykiem. Na plamkę dać kroplę benzydyny i potrzymać nad amonjakiem, w obecności krzemianu występuje niebieskie zabarwienie.

N. i.  $1 \gamma \text{ SiO}_2$ . G. s. 1:50000.

b) W mikrotygielku z dobrej porcelany dodać do kropli słabo kwaśnego (nie więcej jak 0,5 n-) badanego roztworu kroplę molibdenianu. Zawartość tygielka ogrzać ostrożnie prawie do wrzenia (aż powstaną pęcherzyki pary w cieczy), oziębić tygiel i dodać kroplę benzydyny i kilka kropel nasyconego roztworu octanu sodowego — występuje niebieskie zabarwienie.

N. i.  $0,1 \gamma \text{ SiO}_2$ . G. s. 1:500000.

Analiza jakościowa.

Użyty do tej reakcji tygielk trzeba uprzednio zbadać, czy nie daje on reakcji na krzemionkę. W tym celu należy wykonać ślepą próbę z kroplą destylowanej wody zamiast badanej cieczy i tylko w razie ujemnego wyniku próby można użyć tygielek do analizy.

Odczynniki: 1) 5 g molibdenianu amonowego rozpuścić na zimno w 100 cm<sup>3</sup> wody i wlać do 35 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (c. wł. 1,2).

2) 0,5 g benzydyny lub jej chlorowodoru rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> 10%-go kwasu octowego.

W obecności kwasu **fosforowego** postępowanie ulega następującej zmianie: kroplę badanego roztworu, w której zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nie powinna przekraczać 0,1 mg, zadać w probówce do wirowania dwiema kroplami, zakwaszonego roztworu molibdenianu amonowego. Po słabem ogrzaniu i skłóceniu, osad odwirować. Kroplę klarownej cieczy przenieść do małego tygielka, słabo ogrzać i, celem uniknięcia działania pozostałych ilości fosforomolibdenianu amonowego, dodać dwie krople 1%-go kwasu szczawowego. Następnie dodać, jak wyżej, kroplę benzydyny i kilka kropel octanu sodowego — otrzymuje się zabarwienie niebieskie.

N. i. 6γ SiO<sub>2</sub>. G. s. 1:8300 w obecności 250-krotnej ilości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4) Polecane często otrzymywanie t. zw. szkieletu krzemionkowego może służyć, o ile uda się go otrzymać, jako dowód obecności krzemionki; wynik ujemny reakcji nie świadczy jednak o jej nieobecności. Otrzymywanie szkieletu krzemionkowego przeprowadza się w następujący sposób: w uszku drucika platynowego należy otrzymać perłę, stapiając nieco fosforanu sodowoamonowego. Gorącą perlą dotknąć do małego kawałeczka badanej substancji i stapiać w dalszym ciągu, poczem pozostaje szkielet nierozpuszczony w perle, który zachowuje początkowy kształt wziętego do badania kawałeczka materiału.

Próba ta nie nadaje się do sprawdzenia tożsamości wydzielonej w toku analizy krzemionki.

5) Wlać do tygla platynowego około 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego i wstawić tygiel do zimnej wody. Następnie dodać stopniowo 5 ÷ 6 kropel świeżo przyrządzonego, około 25%-go roztworu fluorku potasowego. Po skłóceniu zawartości, gdy przestaną wydzielać się pęcherzyki HF, dodać szczyptę badanej substancji. W obecności SiO<sub>2</sub> wydziela się przytem fluorek krzemu i powstaje piana na powierzchni kwasu. Próbę tę można wykonać tylko z substancją, która pod działaniem kwasu siarkowego, nie wydziela gazów, w przeciwnym razie należy ją wprawier ogrzać ze stężonym kwasem siarkowym.

Wydzielający się SiF<sub>4</sub> daje z kroplą wody, umieszczoną np. na platynowej pokrywce tygla, niezbyt wyraźny osad kwasu krzemowego.

W razie wątpliwości można stwierdzić obecność SiO<sub>2</sub> jak to podano w p. 3) oraz przy wykrywaniu fluorków zapomocą reakcji z molibdenianem i benzydyną.



### Węgiel C.

Węgiel występuje w kilku odmianach: jako diament, w postaci bezbarwnych kryształów; jako grafit, w postaci szaroczarnej nieprzeźroczystej masy, o połysku metalicznym, miękkiej i tłustej w dotyku. Grafit spala się bardzo powoli na powietrzu, łatwiej w strumieniu tlenu. Węgiel, otrzymany z rozkładu substancji organicznej, np. koks lub sadza, jest czarny, nieprzeźroczysty, częściej matowy niż błyszczący, spala się albo trudno (szczególnie, gdy zawiera popiół topliwy), albo łatwo, gdy stanowi bardzo drobny proszek, np. sadze.

Stwierdzenie obecności węgla w pozostałości nierozpuszczalnej w kwasach, w ługu i w rozpuszczalnikach organicznych, na podstawie znanych właściwości węgla jest stosunkowo łatwe. Trudności znaczne sprawiać może niekiedy wyjaśnienie pochodzenia węgla i odróżnienie go od podobnych z wyglądu wysokocząsteczkowych związków, np. węgli kamiennych, węgla «wolnego» w smole i paku węglowym i t. p. Charakterystyczny zapach podczas silnego ogrzania tych substancji może czasami dopomóc do wyjaśnienia tej kwestji.

Zmielony węgiel kamienny w graficie można wykryć, ogrzewając próbkę z kwasem azotowym (c. wł. 1,4), występuje wówczas brunatne zabarwienie kwasu.

Koks i grafit retortowy podczas stapiania z siarczanem sodowym redukują go na siarczek, który łatwo wykryć papierkiem ołowiawym. Grafit naturalny nie redukuje siarczanu.

Badanie mikroskopowe umożliwia nieraz stwierdzenie pochodzenia, np. charakterystyczny jest wygląd sproszkowanego węgla drzewnego, niekiedy grafitu i i.

Poza tem badanie popiołu może czasami również wyjaśnić pochodzenie oraz zastosowanie węgla, np. obecność fosforanu wapniowego w węglu kostnym, fosforanu lub śladów cynku i i. w niektórych węglach aktywowanych i t. p.

Rozpoznanie węgli aktywowanych, o ile nie mają one postaci uformowanych ziaren i nie posiadają charakterystycznych domieszek, może nastęrczać znaczne trudności. Węgla te mają różnorodne właściwości i zastosowanie, należy więc badać je zapomocą specjalnych metod, które mają na celu stwierdzenie ich aktywności, np. pod względem zdolności odbarwiania roztworów błękitu metylenowego, jodu, asfaltu w olejach i i., albo pochłaniania par lub gazów. Aktywowane węgle oraz inne tego rodzaju produkty można nieraz rozpoznać na podstawie wzrostu temperatury podczas: pochłaniania par, np. benzenu, wykłócania z olejem słonecznikowym i t. p.

### Kwas węglowy i węglany ( $\text{CO}_2$ ).

1) Chlorek barowy, octan ołowiawy i azotan srebrowy strącają z alkalicznych roztworów węglanów osady roznuszczalne w kwasach

2) Kwasy rugują z węglanów dwutlenek węgla, często jednak utożsamienie węglanów wymaga stwierdzenia, że otrzymany gaz jest dwutlenkiem węgla.

Gdy do badania wzięto dostatecznie dużą ilość próbki, to, pomimo że zapach  $\text{CO}_2$  jest bardzo słaby, można go rozpoznać. W razie niezbyt dużych ilości węglanu, można utożsamić  $\text{CO}_2$ , przepuszczając otrzymany gaz (o ile nie zawiera on  $\text{SO}_2$  i  $\text{HCN}$ ) przez wodę barytową, przesączoną bezpośrednio przed wykonaniem próby.

Oznaczenie można wykonać w przyrządzie, składającym się z małej kolbki, połączonej rurką szklaną z drugą, która w razie potrzeby służy jako płóczka. Płóczka jest zamknięta korkiem z dwoma otworami, przez jeden z nich przechodzi do dna rurka, doprowadzająca gaz z pierwszej kolbki, przez drugą rurkę, odprowadzającą go do probówki z  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Probówkę tę można przykryć watą nieco zwilżoną wodą barytową. Badaną substancję w pierwszej kolbce zadać kilkoma  $\text{cm}^3$  kwasu octowego (gdy reakcja zachodzi bardzo powoli, można użyć rozcieńczonego kwasu solnego). Gdy wydzielanie gazu jest nieznaczne należy kolbkę z substancją ogrzewać do słabego wrzenia w ciągu kilku minut. Wydzielający się z próbki  $\text{CO}_2$  reaguje z  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i tworzy biały osad  $\text{BaCO}_3$  lub błonkę na powierzchni wody barytovej.

W razie wydzielania się bezwodnika siarkawego należy wziąć nieco większą próbkę, a do płóczki wlać trochę roztworu jodu (1,3 g J i 4 g KJ w 100  $\text{cm}^3$  wody).

W obecności cyjanków lub siarczków, które z kwasem wydzielają siarkowodór, należy dodać do badanej substancji sublimatu, a do płóczki wlać nieco roztworu  $\text{AgNO}_3$ .

W razie ujemnych wyników badania, które możemy otrzymać w przypadku małej zawartości węglanów w badanej substancji, należy próbę powtórzyć z większą ilością materiału i koniecznie wykonać ślepa próbę.

Wykrywanie  $\text{CO}_2$  zapomocą  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wykonać można również sposobem daleko prostszym dodając w zleweczce do badanej substancji trochę rozcieńczonego kwasu octowego i trzymając nad powierzchnią cieczy na końcu pipetki kroplę wody barytovej; w obecności  $\text{CO}_2$  występuje szybko zmętnienie. Sposób ten jednak nie jest dostatecznie pewny, gdy substancja zawiera małe ilości węglanów, bowiem kropla roztworu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zmętnieć może po pewnym czasie i od  $\text{CO}_2$  z powietrza. Dodając do próbki, zawierającej mało węglanów, kwasu na zimno, można nawet nie zauważyć wywiązywania  $\text{CO}_2$ , gdyż rozpuszcza się on w cieczy.

3) Inny sposób wykrywania  $\text{CO}_2$  oparty jest na tem, że węglany potasowców posiadają w stosunku do fenoloftaleiny odczyn alkaliczny, pod działaniem zaś dwutlenku węgla przechodzą w węglany kwaśne, skutkiem czego następuje odbarwienie fenoloftaleiny.

Stężenie odczynnika dobiera się takie, aby odbarwienie nie nastą-

piło zbyt prędko pod działaniem dwutlenku węgla z powietrza, jednak winno być niewielkie, gdyż w przeciwnym razie użyty odczynnik wymagałby znacznej ilości  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  w powietrzu.

Zabarwiony roztwór fenoloftaleiny przyrządza się biorąc  $1 \text{ cm}^3$  0,1 n-roztworu sody,  $2 \text{ cm}^3$  0,5%-go roztworu fenoloftaleiny i  $10 \text{ cm}^3$  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 siarczoków, 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  $\text{CO}_2$  — nie dającego osadu z  $\text{CaCl}_2$ ), albo też gotując ciecz — następuje rozkład kwaśnego węglanu i wytrąca się  $\text{CaCO}_3$ .

### **Kwas chlorowodorowy (solny) i chlorki ( $\text{Cl}'$ ).**

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.