

gdy chodzi o wykrywanie bardzo małych ilości alkaliów i krzemionki bardziej wskazane jest użycie szkła jenajskiego lub porcelany, a szczególnie platyny; zwykle gatunki szkła ulegają nagryzającemu działaniu wody i alkalicznych cieczy. Platynowe naczynia są stosowane głównie do pracy z fluorowodorem i do stapiania krzemianów. Należy unikać stapiania w naczyniach platynowych substancyj o składzie nieznanym choćby w przybliżeniu, a to ze względu na możliwość zniszczenia platyny. Szkodliwie działają na naczynia platynowe środki silnie utleniające jak woda królewska, chlor, brom i i., stapianie z Na_2O_2 , NaOH , oraz stapianie w obecności związków ciężkich metali, które mogą ulec redukcji, jak: Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag i i., a także As, S, P, Si. Naczynia platynowe winny być oczyszczone po użyciu, np. zapomocą stapiania z sodą lub kwaśnym siarczanem potasowym, a następnie odpolerowane morskim piaskiem.

W tyglach porcelanowych stapiać można wtedy, gdy chodzi o wykrycie ciężkich metali, baru i innych substancyj, nie wchodzących w skład porcelany.

Na dokładne mycie naczyń należy zwracać baczną uwagę; w niektórych przypadkach, szczególnie gdy miało się do czynienia z substancją trującą, lub silnie reagującą z wodą, lepiej to czynić samemu; łatwiej przemywać je zaraz po użyciu, wiedząc bowiem czym zanieczyściło się naczynie, można dobrać odpowiedni rozpuszczalnik.

Metody analizy kroplowej.

Wykonanie analizy sposobem kroplowym zajmuje daleko mniej czasu niż drogą systematycznej analizy, wymaga znacznie tańszych naczyń i mniejszej ich ilości, oraz wielokrotnie mniej zużywa odczynników.

W celu wykonania reakcji miesza się po kropli badanej cieczy z odczynnikiem albo na płytce porcelanowej z wgłębieniami (podobnej jak do rozrabiania farb akwarelowych), albo na pokrywie od tygla, szkiełku zegarkowem i t. p., albo też reakcje wykonywa się na odpowiednio dobranej bibule. W tym ostatnim przypadku odgrywają rolę włoskowatość, dyfuzja, adsorbcja substancyj na powierzchni włókien i związane z tem zwiększenie stężenia w poszczególnych miejscach, np. często na zewnętrznej granicy kropli. Wskutek selekcyjności adsorbcyjnej papieru różne związki, obecne w rozcieńczonym roztworze próbki, różnie rozchodzą się po bibule i otrzymuje się czasami w płamce pierścienie o różnym składzie, co pozwala na jednoczesne wykrycie zapomocą jednego odczynnika paru składników.

Wykonywanie reakcyj kroplowych wymaga niewielkiej ilości naczyń. Do nabierania cieczy potrzebne są małe pipetki albo pręciki szklane. Zapomocą pręcików o średnicy 3 mm można pobierać krople o objętości około $0,05 \text{ cm}^3$, pręciki o zwężonym końcu służą do pobie-

Analiza jakościowa.



nr 70

rania mniejszych kropeł, albo mieszania ich podczas reakcji. Pipetki z cienkim końcem włoskowatym są dogodniejsze, przyrządza się je z rurek szklanych o średnicy $2 \div 4$ mm, wyciągając odpowiednio ich końce. Dotykając rurką włoskowatą do cieczy wciąga się w nią mniej lub więcej roztworu, zależnie od średnicy rurki, po dotknięciu do bibuły ciecz spływa powoli i daje plamkę pożądaney wielkości. Na szkiełko lub płytkę wydmuchuje się jedną lub więcej kropeł. Zapas czystych pipet lub pręcików można przechowywać w odpowiednim cylindrze zakrytym od kurzu.

Roztwory odczynników przechowuje się w szczelnie zamkniętych flaszach, pojemności do 50 cm^3 , z pipetami doszlifowanemi lub wstawionemi do zwykłych korków i zamkniętymi rurkami kauczukowemi ze szklanemi koreczkami. Odczynniki, ulegające w roztworze rozkładowi lub zmianom, przechowuje się w stanie suchym.

Do wykonywania barwnych reakcyj oraz gdy mamy do czynienia z zabarwionemi cieczami, dogodne są wspomniane płytki porcelanowe z $6 \div 12$ wgłębieniami, gdy zaś powstają osady, to lepsze są małe szkiełka zegarkowe, trzymane nad czarnym lub białym glansowanym papierem. Szkiełka zegarkowe kwarcowe są bardzo dogodne, gdyż można w nich stężyć roztwory i nawet spopielać substancję, a następnie przeprowadzać reakcje. Kawalki rozbitej parowniczkowej porcelanowej, tygielki małe i pokrywki do nich nadają się również do powyższych celów. Powierzchnia szkła i porcelany musi być bardzo czysta, przemyta mieszaniną chromową lub mieszaniną stężonego kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru.

Użycie wspomnianych naczyń jest potrzebne, gdy mamy do czynienia z cieczami mocno kwaśnemi lub alkalicznemi.

Z cieczami nienagryzającemi papieru najlepiej wykonywać reakcje na bibule. Dobrze do tego celu są: czysta bibuła szwedzka, lub Schleichera & Schüllla Nr 601, które jednak posiadają drobne zanieczyszczenia, np. Fe , SiO_2 , P_2O_5 i i., wpływające na wyniki niektórych reakcyj (konieczne jest wykonywanie ślepej próby). W podobnych przypadkach najbardziej wskazany jest, niezawierający tych zanieczyszczeń, gatunek bibuły, przemytej kwasami, stosowany do sączków ilościowych, np. Schleichera & Schüllla Nr 589 z niebieską opaską. Bibułę można pociąć na kawałeczki $2 \times 2 \text{ cm}$ i przechowywać w zamkniętym naczyniu.

Papierki równomiernie nasyczone odczynnikami (a następnie wysuszone) przyrządzić można stosując np. rozpryskiwanie odczynnika pulweryzatorem.

Wykonywanie reakcyj na bibule i wogóle kroplowych, aczkolwiek jest bardzo łatwe i proste, wymaga pewnej wprawy i nieraz szeregu prób na to, by dojść, w jaki sposób należy je przeprowadzać. Każdą reakcję, którą przerabia się po raz pierwszy należy, jak to już wspomniano, wykonać kilkakrotnie ze znanym roztworem poszukiwanego

związku, aby nauczyć się rozpoznawać zabarwienia lub osady powstające, a następnie w razie ujemnego wyniku reakcji przez dodawanie do części badanej cieczy śladów poszukiwanego związku stwierdzić, czy reakcja opisana zachodzi w danych warunkach. Jest zjawiskiem dość częstym, że bardzo proste reakcje nie wychodzą początkowo, w razie małego stężenia danego związku. Temperatura, kolejność dodawania odczynników, odczyn roztworu, obecność postronnych substancji i t. p. warunki wpływają na przebieg reakcyj i uniemożliwiają je nieraz, lub też otrzymuje się wynik dodatni w nieobecności poszukiwanej substancji (wykonywać ślełą próbę).

Żeby otrzymać wyraźną, barwną plamkę, należy zwracać uwagę na następujące szczegóły: kropla badanej cieczy nie powinna zwisać z rurki włoskowatej bardzo cienkiej i nie kapać na bibułę, ale powinna wypływać po dotknięciu do bibuły, tworząc okrągłą plamkę o niedużej średnicy; dotykać tak długo, aż średnica plamki wyniesie $2 \div 3$ milimetry, poczem usunąć rurkę. Odczynnik dodawać również zapomocą rurki włoskowatej, dotykając końcem jej do środka plamki uprzednio wytworzonej z cieczy badanej, tak długo, aż cała plamka zostanie zwilżona odczynnikiem. Reszta odczynnika w rurce zostanie zanieczyszczona na skutek zetknięcia z badaną cieczą, należy ją więc usunąć, np. dotykając do kawałeczka suchej bibuły.

Przy wykrywaniu bardzo małych ilości pewnego składnika i w razie małej ilości badanej cieczy można stosować następujący sposób: na otrzymany ślad małej kropli roztworu dać małą kroplę odczynnika, gdy oczekiwana reakcja nie wystąpi, zwilżyć jak uprzednio to samo miejsce nową bardzo małą kroplą badanej cieczy (nie całą ilość wypuszczać z rurki), a następnie znowu bardzo małą kroplą odczynnika. Po kilku razach można czasami zauważyć występowanie odpowiedniego zabarwienia. Takie kilkakrotne zwilżanie tego samego miejsca bardzo małymi ilościami cieczy (częściami większej kropli) da daleko wyraźniejszą reakcję, niż gdyby odrazu wypuścić całą kroplę, która rozplęłaby się po większej powierzchni.

Gdy chodzi o zobojętnienie cieczy na bibule takimi lotnymi odczynnikami, jak amonjak lub kwas octowy, to, aby nie rozcieńczać zbyt wiele plamki, lepiej podzielać na nią parami tych substancji. Nalewamy je do naczynka wagowego, do którego wstawia się odpowiedniej wielkości trójnożek z pręcika szklanego. Bibułę z plamką badaną kładzie się na tę podstawkę i zamyka naczynko. Po pewnym czasie następuje dostateczne zobojętnienie cieczy na bibule.

Na bibule udaje się czasami wyodrębnić jeden ze składników i oddzielić od innych zapomocą następującego sposobu: strąca się dany związek zapomocą odpowiedniego odczynnika i doprowadzając rurką włoskowatą wodę do środka plamki odmywa osad od rozpuszczonej części składników, które, wskutek włoskowatości bibuły, zostają odsu-

nięte do granicy plamki. Wtedy pozostały osad traktuje się innym odczynnikiem. Np. chcemy wykryć ołów w obecności innych ciężkich metali. Bierzymy na bibułę kroplę rozcieńzonego kwasu siarkowego, na środek plamki dajemy kroplę badanej cieczy, na nią jeszcze kroplę tegoż kwasu. Aby ostatecznie odmyć strącony osad siarczanu ołowianego, dotykamy środek plamki jeszcze raz rurką włoskową z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Następnie zwilżamy całość roztworem siarczku sodowego. Osad $PbSO_4$, który pozostał w środku, zabarwi się na czarno, dookoła niego idzie bezbarwne pasemko otoczone ciemnym, otrzymanem z innych katjonów. Biały, rozgraniczający pierścień świadczy o całkowitem przemyciu osadu. Roztworem siarczku można nie zwilżać całości, lecz przeprowadzić tylko kreskę przez plamkę — powstanie wówczas ciemny ślad przerwany w miejscach, gdzie nie było składników z nim reagujących.

Oddzielanie osadów od cieczy można wykonywać w różny sposób, zależnie od ilości tej ostatniej i od tego, czy osad jest potrzebny do dalszego badania. Najdogodniej oddzielać zapomocą wirówki ręcznej lub elektrycznej, szczególnie gdy osad trudno się sączy (np. siarczki) oraz gdy ciecz i osad służą do dalszych prób. Ciecz z nad osadu można albo zlać albo zebrać włoskową pipetką. Osad przemyc parokrotnie wodą, mieszając przecikiem i odwirować.

Kilka kropel względnie parę cm^3 cieczy daje się nieraz odsączyć zapomocą pipety, do której zwężonego końca wstawiono trochę waty. Ciecz wessana przesącza się przez watę, następnie ostrożnie wyjmuje się watę i wyciera koniec.

Według N. Tananajewa można do parowniczkii czy szkiełka z cieczą i osadem wprowadzić pasemko bibuły szerokości około 3 mm złożone poczwórnice, koniec pipety oprzeć o bibułę i wessać kroplę cieczy, osad pozostaje w ten sposób odsączony.

Sposoby te oraz inne, opisane w literaturze, mają tę niedogodność, że z małych ilości osadu można dużo stracić. Mikrosączek, dogodny do odsączania osadów lub małych ilości kryształów podczas przekrystalizowywania, można przyrządzić łatwo z rurki szklanej o średnicy $6 \div 8$ mm, zwężając nieco i obcinając równo jej koniec, średnica otworu około 4 mm (rys. 1). Małutki kłaczek waty zwilżamy wodą lub spirytusem i zapomocą przecika wprowadzamy do otworu. Wystający kawałek waty obcina się brzytwką i w końcu rurki otrzymuje się warstewkę grubości paru milimetrów. Zależnie od początkowego zgniecenia waty z wodą możemy otrzymać mniej lub bardziej ścisły sączek. Podczas wsysania wody przez taki mikrosączek nie powinien on stawiać zbyt dużego oporu. Ciecz odsączoną można wylać z rurki po wyjęciu waty, co łatwo uskutecznić, gdyż pojedyncze włoski wystają zwykle nazewnątrż. Chcąc sączek taki zastosować do sączenia nieco większej ilości cieczy, można zrobić go z rurki podwójnie zagiętej, Wolny koniec rurki łączy się

z kolbą ssawkową. Do kolby wstawia się probówkę, a koniec rurki wprowadza do korka, zamykającego kolbę.

Sączki tego rodzaju posiadają niewielką powierzchnię ssącą i lepkie koloidalne osady prędko ją zalepiają, należy więc zawsze poczekać do opadnięcia osadu i przesączyć wpierw tylko mętną ciecz, nie ruszając osadu; ciecz można też wpierw zlać ostrożnie z nad osadu na szkiełko zegarkowe i z niego sączyć. Gdyby przesącz był mętny, to lepiej dokończyć sączenie, a następnie mętną ciecz przesączyć po raz drugi. W razie obfitego, lepkiego osadu można nieraz ułatwić sączenie, rozcieńczając ciecz wodą i ogrzewając ją, po zdekantowaniu i odsączeniu roztworu stężyć go.

Gdy osad jest już niepotrzebny, można postępować jak niżej. Pasmko bibuły szerokości około centymetra złożyć poczwórnie i zwilżyć kroplą cieczy z osadem, poczem poczekać, aż ciecz przeniknie do dolnych warstw bibuły; zwykle już trzecia warstwa nie zawiera osadu. Można więc pożądaną reakcję wykonać na trzeciej lub czwartej warstewce bibuły; albo też kroplę z osadem wziąć na bibułę, osad pozostaje w środku plamki, a przesączona ciecz rozplywa się dookoła. Chcąc wykonać reakcję z roztworem wolnym od osadu, daje się kropelkę odczynnika obok wilgotnej plamki, w miejscu zetknięcia kropel zachodzi pożądana barwna reakcja, gdyż zewnętrzna część plamki jest wolna od osadu.

Osady, po uprzednim odsączeniu roztworu, przemywa się kilkakrotnie zimną lub gorącą wodą, którą odsąca się tym samym mikrosączkiem. Następnie zaś osad, który pozostał w naczyniu lub też na wacie, rozpuszcza się np. w paru kroplach kwasu i w razie potrzeby po rozcieńczeniu wodą sączy się ponownie przez mikrosączek.

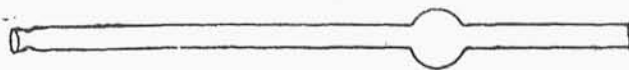
Gdy przebieg reakcji wymaga ogrzewania, można skutecznie je nad małym płomyczkiem (np. t. zw. oszczędnościowym), trzymając bibułę lub szkiełko i t. p. dostatecznie wysoko, lub też nad ogrzaną płytką azbestową. Poza tem można ogrzewać na łaźni wodnej, przyrządzonej z parowniczką lub zlewki, przykrytej szkiełkiem zegarkowym.

Stapianie substancyj w celu dalszego rozpuszczania, np. krzemianów lub innych związków nierozpuszczalnych w kwasach, można wykonywać w uszku z drucika platynowego. Substancję subtelnie sproszkowaną miesza się uprzednio w agatowym moździerzyku z Na_2CO_3 , NaHCO_3 lub KHSO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ i i. Nieco większą próbkę można stopić w małej łyżeczce platynowej albo małej parownicze, pojemności około $0,5 \text{ cm}^3$, zrobionej z blaszki platynowej. Można w nich wykonywać reakcje z kwasem fluorowodorowym i i. Poza tem bywają stosowane małe porcelanowe tygielki lub parowniczkę pojemności około 1 cm^3 .

Do wykrywania lotnych składników, jak np. SO_2 , CO_2 , H_2S i t. p., gdy rozporządza się małą ilością substancji, można stosować przyrządek O. Rösslera (rys. 2).

U dołu malutkiej probówki wyciąga się po ogrzaniu rurkę włoskową, zagina ją i obcina w odległości około 1 cm od dna probóweczki. Z drugiej probówki lub odpowiedniej rurki robi się lejeczek z włoskowym końcem, takich wymiarów, aby wchodził do pierwszej probówki i koniec jego nie dochodził do dna o jaki $1 \div 1,5$ cm.

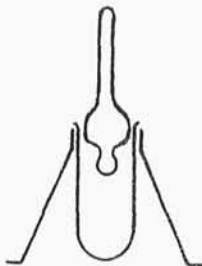
Do pierwszej probówki wprowadzamy badaną substancję, do lejka tyle odczynnika (np. wody barytowej), aby kropelka utrzymała się w dole. Przez pogrążenie np. do kwasu solnego doprowadzamy kwas do badanej próbki. Wywiązujący się gaz reaguje z kroplą zawieszoną na lejku.



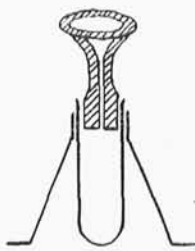
Rys. 1.



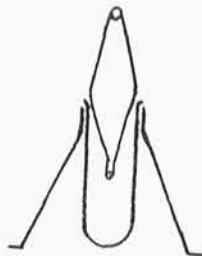
Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.



Rys. 5.

Do wykonywania reakcyj, podczas których wywiązuje się nie duża ilość gazu, może służyć przyrządek F. Feigla i P. Krumholza (rys. 3). Składa się on z probówki około 2 cm³ pojemności, zamykanej doszlifowanym korkiem szklanym. Korek ten posiada w dole występ zakończony małym łebkiem, na którym zatrzymuje się kropła odczynnika lub wody. Wobec tego, że probówka jest szczelnie zamknięta, gaz po pewnym czasie może ilościowo przereagować z kroplą odczynnika wiszącą na końcu korka. Przyrządek taki można sporządzić z obciętej probówki, zamykając ją czystym korkiem do którego wchodzi z dołu mały pręcik szklany ze spłaszczonym końcem.

Jeżeli podczas reakcji wywiązuje się dużo gazu obojętnego, zawierającego domieszkę poszukiwanego (np. H₂ i AsH₃), to można zastosować podobny przyrządek (rys. 4), posiadający korek z otworem w kształcie lejka, na który kładzie się bibułę nasyconą odczynnikiem.

Można też stosować malutką probówkę (rys. 5) przykrytą lejeczkiem zrobionym z nieco szerszej rurki. Lejek ten posiada zwężony koniec, w którym kropła odczynnika zatrzymuje się łatwo i reaguje z wydzielonym gazem.

Nie wszystkie z przytoczonych dalej reakcyj kroplowych są wła-

ściwe wyłącznie dla jednej tylko substancji, co się zresztą da powiedzieć o większości reakcyj znanych dotychczas i stosowanych w systematycznym biegu analizy. Niektóre z nich, przy zachowaniu odpowiednich warunków, pozwalają na wykrycie katjonów bez wyodrębniania grup ich, jednak w razie złożonej mieszaniny lepiej rozdzielić na grupy katjonów. Stosowane w analizie systematycznej reakcje niezawsze są dostatecznie czułe i w razie niepewnych wyników należy wykonać reakcje kropłowe.

Rozpuszczanie substancyj.

Wykonywanie reakcyj analitycznych wymaga przeprowadzenia badanej substancji do roztworu. Ciała stałe dzielą się na podstawie cech zewnętrznych na metale i ich stopy, które po rozpuszczeniu bada się tylko na katjony oraz na substancje, nieposiadające charakteru metali.

Upřednio podane wstępne badanie próbki na rozpuszczalność służy jako podstawa do przyrządzania roztworu substancji, do analizy.

Metale naogół najłatwiej rozpuszczają się w kwasie azotowym, poczem strąca się je zapomocą siarkowodoru. Obecność nadmiaru kwasu azotowego, lub też dużych ilości soli żelazowych utrudnia strącanie siarczków, gdyż początkowo zachodzi utlenianie siarkowodoru na siarkę, co powoduje znaczne zużycie odczynnika i stratę czasu. Z tego względu dogodniej bywa stosować kwas solny w tych przypadkach, gdy stop rozpuszcza się w nim, albo czasami — kwas solny z bromem (pozostały nadmiar bromu łatwo usunąć zapomocą ogrzewania). Wobec tego jednak, że podczas rozpuszczania w kwasie solnym łatwo stracić ślady P, C, Si, S i As, polecane bywa rozpuszczanie w kwasie azotowym o c. wł. 1,2. Można też po wykonaniu analizy roztworu w kwasie solnym zorientować się, czy należy szukać w odrębnej próbce obecności arsenu, fosforu, siarki, węgla i krzemu.

Niedużą ilość drobnych wiórków metalu (przemitych w razie zatłuszczenia eterem) rozpuszcza się w kwasie azotowym, dodając go stopniowo w miarę potrzeby i ogrzewając, aż przestaną wywiązywać się brunatne pary tlenków azotu. Nadmiar kwasu lepiej usunąć, odparowując otrzymany roztwór do konsystencji gęstego syropu, jednak unikając przegrzania i całkowitego odpędzenia kwasu, gdyż powstają wtedy trudno rozpuszczalne sole zasadowe. Gdyby jednak przypadek ten zaszedł, należy wówczas pozostałość zadać stężonym kwasem azotowym, ogrzać do ponownego rozpuszczenia i następnie traktować gorącą wodą (nieraz prościej jest rozpuścić nową próbkę). Niedostateczne odparowanie, jak wspomniano, nie usuwa nadmiaru kwasu.

Metal może rozpuścić się całkowicie (ew. po rozcieńczeniu wodą), albo częściowo, wtedy roztwór oddziela się od osadu i bada osobno.

a) Pozostałość może mieć po potarciu pręcikiem polysk metalu

o charakterystycznym wyglądzie złota lub platyny, wtedy po przemyciu rozpuszczamy ją w mieszaninie kwasów azotowego i solnego (platynowce rozpuszczają się powoli) i badamy na te metale. Trudno rozpuszczalne stopy złota i platyny ze srebrem można stopić uprzednio z trzykrotną ilością czystego kadmu w tygielku porcelanowym pod warstewką cyjanku potasowego. Z otrzymanego stopu rozpuszczą się w kwasie azotowym srebro i metale nieszlachetne.

Często zachodzi potrzeba stwierdzenia obecności złota w szychu. Zawartość jego w niektórych gatunkach bywa tak nieznaczna, że po rozpuszczeniu kilku gramów próbki złoto pozostaje w postaci drobnej zawiesiny, wyglądającej raczej na zanieczyszczenie. Należy wtedy ciecz rozcieńczyć i przesączyć przez gładki malutki sączek, po przemyciu sączka albo spalić go, albo rozpuścić osad w kilku kroplach stężonego kwasu solnego z bromem lub z kwasem azotowym i badać na złoto.

b) Pozostałość może mieć wygląd białego, lub żółtawego osadu, częściowo bardzo drobnego, nieprędko opadającego na dno i nie rozpuszczającego się po rozcieńczeniu wodą. Osad ten może zawierać tlenki cyny lub antymonu, które zatrzymują obecne w stopie fosfor i nieduże ilości arsenu. Pochłonięty fosfor można wykryć po zredukowaniu osadu na metal przez stopienie z KCN.

Gdy próbkę stanowi żelazo lub jego stop, rozpuszczający się w kwasie, wtedy pozostałość może się składać z galaretowatego osadu krzemionki, lub krzemu, kwasu wolframowego i grafitu, lub węgla. Powyższe nierozpuszczalne osady bada się jak podano niżej.

Substancje nieposiadające charakteru metali można podzielić na: a) nie zawierające związków organicznych i b) zawierające te związki.

a) Jak wspomniano już zapomocą wstępnych prób należy ustalić w czym rozpuszcza się badana substancja. Rozpuszczając próbkę do analizy zwracamy również uwagę na zachodzące jednocześnie reakcje, jak np. wywiązywanie się gazów, powstawanie przemijających zabarwień, które zachodzi podczas rozpuszczania np. niektórych nadtlenków jak MnO_2 , wzrost temperatury i t.

Gdy rozpuszczanie w wodzie nie zachodzi łatwo, to około $0,1 \div 0,5$ g¹⁾ bardzo drobno sproszkowanej próbki należy gotować z kilkunastoma cm³ wody. Po odstaniu zlać ostrożnie roztwór z nad osadu i ponownie gotować z nową porcją wody, powtarzając tę czynność, aż wylugują się składniki rozpuszczalne w wodzie. Roztwory zebrać razem i albo poczekać na całkowite opadnięcie osadu, poczem ciecz ostrożnie zlać, albo

¹⁾ Aczkolwiek jest rzeczą wskazaną brać jak najmniejsze ilości materiału do analizy, jednak nieraz lepiej rozpuszczać próbkę nieco większą, biorąc do analizy tylko część cieczy, bądźto ze względu na możliwą niejednorodność próbki, bądź na niewielką czasami pozostałość nierozpuszczalną w kwasach, albo potrzebę powtórzenia analizy.

osad odwirować. Sączenie przez zwykły sączonek nie bywa wskazane ze względu na możliwą stratę osadu. Gdy ilość cieczy jest niewielka, można zastosować sączenie przez opisany uprzednio mikrosączonek.

Do pozostałego w naczyniu osadu dodać rozcieńczonego kwasu solnego i w razie potrzeby ogrzać ciecz. Po zdekantowaniu roztworu, o ile pozostał osad, traktować go stężonym kwasem solnym. Gdyby zaś wstępna próba wykazała, że odpowiedniejszy jest kwas azotowy, lub mieszanina kwasu solnego z bromem albo kwasem azotowym, wtedy traktować pozostałość odpowiednimi kwasami. Nieraz dobrze jest wziąć stężony kwas solny, a kwas azotowy dodawać małymi porcjami. Roztwór wodny lepiej badać osobno; kwaśne zaś można połączyć, o ile nie rzuca się w oczy, że w rozcieńczonym i stężonym kwasie rozpuściły się cząstki mieszaniny różniące się wyglądem.

Przyrządzając roztwory do systematycznego biegu analizy należy pamiętać, że bieg ten daje się zastosować tylko w nieobecności niektórych anjonów. Rozpuszczać substancje należy nieco inaczej, gdy zawierają one tego rodzaju anjony. Należące do nich fluorki i cyjanki można usunąć, działając na próbkę stężonym kwasem siarkowym w naczyniu platynowym (unikać zbyt dużego nadmiaru). Obecność krzemianów wymaga odparowania z kwasem solnym i wysuszenia, celem przeprowadzenia SiO_2 w stan nierozpuszczalny. Kwas borowy można usunąć, odparowując próbkę kilkakrotnie ze stężonymi kwasami fluorowodorowym i azotowym, albo kilkakrotnie z kwasem solnym lub azotowym i alkoholem metylowym.

Nadtlenki i środki utleniające winny być zredukowane przed strącaniem siarkowodorem. Daje się to osiągnąć nieraz albo zapomocą ogrzania z kwasem solnym, albo dodawania potrochu kwasu siarkawego i ogrzewania, pozostały w roztworze nadmiar SO_2 jest również szkodliwy.

Do substancyj utleniających, które wpływają ujemnie na badanie na kationy, należy również i nadmiar kwasu azotowego. Z tego względu, jak wspomniano uprzednio, należy z roztworów, zawierających dużo kwasu azotowego, usunąć nadmiar jego zapomocą odparowania cieczy do konsystencji gęstego syropu.

b) O ile wstępne próby wykażą w badanej substancji obecność związków organicznych, to przed przyrządzeniem roztworu do dalszej systematycznej analizy, należy te związki zniszczyć¹⁾. Ogólna metoda, dająca się zastosować do wszystkich badanych produktów, nie egzystuje.

1) Najprostszym sposobem usunięcia substancji organicznej jest jej spalanie, które przeprowadzać należy w możliwie niskiej temperaturze, gdyż silne prażenie spowodować może częściową, a w razie niewielkich ilości, całkowitą stratę potasowców, oraz (po zredukowaniu do metalu): cynku, kadmu, ołowiu, bizmutu, antymonu, a także seleniu i tel-

¹⁾ W niektórych tylko przypadkach można wykrywać poszczególne substancje mineralne bez zniszczenia organicznych.

luru. Następnie mogą nastąpić straty niemetalu, wchodzących w skład związków organicznych, np. chlorowców, azotanów i i. Rzecz prosta, że nie można spalać substancji, w których chcemy stwierdzić obecność związków rtęci, arsenu i amonu.

Poza tem, jak wiadomo z wstępnych prób, niektóre z anjonów soli ulegają rozkładowi podczas prażenia, inne, zawierające tlen, jak np. siarczany, mogą się częściowo lub całkowicie zredukować pod wpływem węgla; chlorki potasowców są lotne podczas silnego prażenia.

Spopielenie można wykonać w małej parownicze porcelanowej, gdy zaś wstępne próby wykażą nieobecność ciężkich metali i gdy chodzi o stwierdzenie obecności potasowców, glinu i krzemionki, to należy stosować naczynie platynowe. Parowniczkę kwarcową również nadają się do tego celu (gdy nie chodzi o wykrycie małych ilości krzemionki). Próbkę należy ogrzewać słabo i tylko do zwęglenia substancji, aż przestaną wydzielać się dymy, pochodzące z rozkładu związków organicznych. Następnie usunąć płomień i po ostygnięciu zadać zwęgloną masę gorącą wodą, rozgnieść pręcikiem węgiel i przesączyć przez mały ilościowy sączek. Pozostałość gotować z wodą jeszcze parę razy i roztwór wodny przesączyć. Przesącz winien być bezbarwny, w przeciwnym razie należy zacząć spalanie na nowo. Następnie węgiel traktować na gorąco rozcieńczonym kwasem azotowym i roztwór odsączyć. Pozostały wylugowany węgiel zebrać zpowrotem do parowniczkę i prażyć do całkowitego spalania węgla. Gdyby, pomimo wylugowania znacznej części popiołu, resztki węgla spalały się trudno, to można ostrożnie dodawać potrochu czystego azotanu amonowego. Wyciąg wodny, roztwór w kwasie azotowym oraz pozostały popiół lepiej badać oddzielnie.

Przytoczony sposób postępowania zapobiega w znacznej mierze stratom substancji nieorganicznych.

2) Czasami prędzej dochodzi się do celu, a co ważniejsze, unika niektórych strat, jak np. fosforu i siarki, gdy spala się organiczną substancję po dodaniu niewielkiego nadmiaru sody i saletry. Prażyć należy w tyglu platynowym o ile została stwierdzona nieobecność ciężkich metali. Stop w pierw wylugować wodą, nierozpuszczoną pozostałość zmyć do parowniczkę i tam rozpuścić w kwasie solnym (nie zakwaszać w naczyniu platynowym).

Powyższy sposób nie pozwala na wykrycie potasowców, gdy więc przypuszczamy, że substancja może zawierać nieznaczną ich ilość, szczególnie w postaci chlorków, można drugą część próbki zadać czystym stężonym kwasem siarkowym i ogrzać prawie do całkowitego odpędzenia nadmiaru kwasu. Stosować do tego należy parowniczkę platynową, o ile zakwaszona substancja nie będzie działała nagryzająco na platynę, np. w razie jednoczesnej obecności chlorków i azotanów i t. p., w przeciwnym razie można użyć parowniczkę kwarcową. Po rozcieńczeniu wodą i przesączeniu zbadać bezbarwny przesącz w zwykły sposób.

3) Inny sposób, stosowany zwykle w analizie substancji organicznych, polega na oddzielaniu ich od nierozpuszczalnych związków nieorganicznych drogą ługowania rozpuszczalnikami organicznymi, jak eterem etylowym lub naftowym, benzenem, chloroformem, acetonem, alkoholem i i. W niektórych przypadkach można ługować substancje bądź czystą wodą, bądź kwasem lub ługiem, o ile ciała organiczne nie rozpuszczają się w nich, np. gdy w tłuszczach i t. p. chcemy oznaczyć obecność nieorganicznych związków, np. niklu, miedzi i i.

4) Bardziej uciążliwe są sposoby, stosowane przeważnie do wykrywania małych ilości trucizn nieorganicznych. Polegają one na utlenianiu substancji organicznych bądźto chloranem potasowym, dodawanym potrochu do próbki mocno zakwaszonej kwasem solnym, bądź zapomocą ogrzewania z dymiącym kwasem azotowym, mieszaniną stężonych kwasów siarkowego i azotowego, kwasu siarkowego i 30%-go nadtlenu wodoru, kwasu nadchlorowego i azotowego i i. Szczegóły są podane w specjalnych podręcznikach.

Badania wstępne pozostałości nierozpuszczalnej w kwasach.

Trudno lub wcale nie rozpuszcza się w kwasach szereg substancji o różnorodnych własnościach chemicznych, jak: AgCl , AgBr , AgJ , AgCN , SnO_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , CaF_2 , (Fe_2O_3) , SrSO_4 i CaSO_4 chociaż mogą znaleźć się w nierozpuszczalnej pozostałości, jednak rozpuszczają się w gorącym stężonym HCl , wyprażony Al_2O_3 i Cr_2O_3 , niektóre węgliki, krzemiany, krzemki, SiO_2 , WO_3 , TiO_2 , ThO_2 , CeO_2 , Si , C , S , niektóre zespolone cyjanki, minerały i i. Poza tem nierozpuszczalna pozostałość może składać się z substancji organicznych.

Do rozpuszczania stosuje się rozmaite sposoby; celem właściwego wyboru sposobu rozpuszczania jest rzeczą konieczną wykrycie głównych składników zapomocą wstępnych prób.

1) Najpierw oglądamy pozostałość pod mikroskopem, możemy wówczas rozpoznać: kryształy lub ziarnka minerałów i piasku, węgiel, ziemię okrzemkową, włókna azbestu, kropelki siarki, cząstki błękitu paryskiego i t. p.

2) Prażymy odrobinę substancji, co pozwala stwierdzić obecność węgla, siarki i substancji organicznych.

3) Następną próbą jest ogrzewanie niewielkiej ilości substancji ze stężonym ługiem lub ze stężonym roztworem cyjanku potasowego. Ogrzewanie to prowadzi się w naczyniu platynowym, poczem ciecz rozcieńcza się, odwirowuje a osad przemywa wodą i traktuje go azotowym kwasem. Dalej próbuje się rozpuścić nieco próbki, gotując ją w niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego.

4) Większą część wymienionych substancji można rozpuścić po stopieniu z sodą, z wodorotlenkiem sodowym, lub z substancjami utle-

niającymi, jak z nadtlutkiem sodowym, lub sodą i saletrą. Stapianie z nadtlutkiem sodowym, a nawet z sodą i saletrą, niektórych substancji jak krzemki, węgliki bywa związane z gwałtownym przebiegiem reakcji i takim wzrostem temperatury, że tygiel platynowy łatwo się przetapia. Celem uniknięcia tego, należy brać niedużą próbkę i bardzo starannie wymieszać ją z Na_2O_2 . Jednak lepiej wpierw zmieszać próbkę z sodą, a następnie dopiero z nadtlutkiem. Stapać z nadtlutkiem można w tyglach srebrnych, żelaznych i niklowych, ogrzewając niezbyt mocno.

Przeważnie jednak spotykane są substancje, które, jak wspomniano, dają się rozpuścić po uprzednim stopieniu z sodą w tyglu lub na blaszce platynowej. Przed przystąpieniem jednak do tej czynności należy z całą pewnością stwierdzić nieobecność metali ciężkich. W tym celu stapianie z sodą przeprowadza się uprzednio bądź w tygielku porcelanowym, bądź na zwiniętej i przepojonej sodą bibule, przyczem w razie obecności związków metali ciężkich, otrzymuje się zredukowany metal (por. badania wstępne).

Sole srebrne i siarczan ołowiawy łatwo dają się zauważyć, gdy zwilżyć je siarczkiem amonowym — następuje pociemnienie osadu.

Sole srebrne rozpuszczają się podczas ogrzewania z niedużą ilością stężonego roztworu cyjanku potasowego. Po zakwaszeniu roztworu kwasem azotowym powstaje biały osad; po dodaniu do roztworu siarczku amonowego powstaje ciemnobrunatny osad siarczku srebrnego (o ile nie było zbyt wielkiego nadmiaru KCN).

Siarczan ołowiawy (lecz nie ołów w krzemianach i szkle) wykryć można po rozpuszczeniu w ługu lub stężonym roztworze octanu amonowego zapomocą siarczku sodowego.

Stapianie odrobiny substancji z kawałeczkiem cyjanku potasowego powoduje zredukowanie SnO_2 na cynę, powstają mniej lub bardziej drobne kuleczki metalu.

Siarczany można wykryć bądź zapomocą próby heparowej, bądź zapomocą czulej reakcji z jodem i azotkiem sodowym po zredukowaniu odrobiny substancji na druciku platynowym w świecącym płomieniu lampki spirytusowej. Można też stopić z odrobiną sody, rozpuścić stop w paru kroplach wody, odsączyć roztwór przez mikrosączek i stwierdzić w cieczy obecność siarczanów.

Wapniowce (o ile nie występują razem) dają się wykryć, gdy odrobinę próbki, zredukowaną w płomieniu na druciku platynowym, zwilży się kroplą kwasu solnego i zbada na barwienie płomienia.

6) Obecność krzemianów, krzemu lub krzemków można stwierdzić w następujący sposób:

a) Odrobinę próbki stopić w uszku drucika platynowego z sodą lub mieszaniną węglanu sodowego i potasowego. Stopioną perlę rozpuścić w malutkim tygielku w kropli n-kwasu azotowego. Następnie wy-

kryć SiO_2 zapomocą reakcji z molibdenianem amonowym i benzydynam (por. kwas krzemowy).

b) Trochę badanej substancji zmieszać w małym tygielku platynowym ze szczyptą fluorku wapniowego i zadać dwiema kroplami stężonego kwasu siarkowego. Powstaje fluorek krzemowy, ulegający hydrolizie pod działaniem wody. Tygiel przykryć następnie kawałkiem sączka, zwilżonego kroplą molibdenianu amonowego (por. kwas krzemowy), ogrzać nad małym płomyczkiem w ciągu minuty i pozostawić jeszcze na 5 minut. Płomkę molibdenianu zwilżyć kroplą roztworu benzydyny, a następnie trzymać nad amonjakiem — w razie obecności kwasu krzemowego występuje niebieskie zabarwienie. W podobny sposób wykrywa się krzemionkę w minerałach, gdyby jednak zawierały one węglany lub siarczki, próbkę należy przedtem wyprażyć.

7) Gdy na podstawie uprzednich prób stwierdzono nieobecność metali ciężkich (w razie obecności siarki usunąć ją wpierw przez ogrzanie próbki) stapia się odrobinę substancji na pokrywce platynowego tygla z równą ilością saletry i z 4 ÷ 5-krotną ilością sody (lub z mieszaniną węglanu potasowego i sody). Ogrzewać należy tak długo, aż stop przestanie się burzyć. Masę wylugować kilkunastoma kroplami wody, wodny roztwór odsączyć od osadu zapomocą mikrosączka. Po zakwaszeniu roztworu kwasem solnym badać kroplę jego na obecność siarczanów (a także fosforanów i arsenianów, które jednak trafiają się rzadziej). Gdy roztwór jest żółtawy, należy zakwasić go kwasem octowym i zbadać na CrO_4^{2-} . Obecność wolframu w roztworze można stwierdzić zapomocą reakcji z SnCl_2 .

Odsączony osad przemyć wodą, rozpuścić w kwasie solnym i zbadać na Ba, Sr i Ca.

Krzemionkę można wykryć, po zakwaszeniu stopu lub jego roztworu i odparowaniu do suchości, w postaci nierozpuszczalnego w kwasie solnym osadu.

Po rozpuszczeniu odsączonego osadu lub stopu w stężonym kwasie solnym można łatwo wykryć Fe i Al.

8) Fluorki, zwykle fluorek wapniowy, wykrywa się ogrzewając substancję w tyglu platynowym ze stężonym kwasem siarkowym. Po długim ogrzewaniu rozpuszcza się zwykle również i tlenek glinowy, a także zespolone związki cyjanowe. Mając na celu wykrycie katjonów, należy odparować nadmiar kwasu siarkowego, ogrzewając tak długo, aż pary jego prawie całkowicie przestaną wydzielać się, pozostałość zadać niewielką ilością dymiącego kwasu solnego, ogrzać i dolać trochę wody.

9) Po stopieniu z kwaśnym siarczanem potasowym można rozpuścić w wodzie wyprażone tlenki: glinowy, żelazowy, cerowy, tytanowy, tantalowy i niobowy.

Rozpuszczenie zachodzi jednak dopiero po dłuższym ogrzewaniu, które przeprowadzać należy nad bardzo małym płomyczkiem do stopie-

nia soli; zbyt mocne ogrzanie powoduje prędkie rozkład kwaśnego siarczanu i reakcja rozpuszczania nie dochodzi do końca.

10) Obecność zespolonych, nierozpuszczalnych w kwasach, związków cyjanowych, np. błękitu pruskiego możemy stwierdzić, rozpuszczając próbkę w ługu, w przesączu łatwo wykryć kwasy żelazi- i żelazocyjanowodorowe.

Po ogrzaniu próbki tych związków z paru kroplami stężonego kwasu siarkowego, można wykryć w roztworze otrzymany siarczan amonowy.

Przetwarzanie substancji nierozpuszczalnych w kwasach.

Opisane wstępne próby mogą w wielu przypadkach całkowicie wystarczyć do zbadania składu nierozpuszczalnej pozostałości lub badanej substancji, gdy jest on niezłożony, gdy jednak mamy do zbadania mieszaninę, minerały i t. p., w których należy wykryć szereg składników, substancję musimy rozpuścić.

Wybór odpowiedniego do tego celu sposobu postępowania musi być oparty na wynikach przytoczonych wstępnych prób.

1) Chlorki, bromki, jodki, rodanki, cyjanki srebra, ołowiu oraz jednowartościowej rtęci i miedzi. Około 0,1 g lub więcej (zależnie od zawartości wyżej wymienionych związków w substancji badanej) ogrzewać do wrzenia z $10 \div 30 \text{ cm}^3$ 2n-KOH i $4 \div 6 \text{ g}$ tiosiarczanu sodowego tak długo, aż ilość nierozpuszczonej substancji przestanie się zmniejszać. Nie odsączając osadu nasycić roztwór siarkowodorem i dodać równą objętość stężonego roztworu chlorku amonowego celem strącenia rozpuszczonego w ługu siarczku rtęciowego. Otrzymany osad siarczków odsączyć i przemyć rozcieńczonym roztworem NH_4Cl . W przesączu możliwa jest obecność cyny, antymonu i arsenu. Po zakwaszeniu przesączu rozcieńczonym kwasem solnym, strąca się oprócz siarki kłaczkowaty osad siarczków As, Sb i Sn, który bada się w zwykły sposób.

Pierwszy osad siarczków ogrzać z 2n- HNO_3 ; do roztworu przejdą wówczas Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , (Bi^{3+} , Cd^{2+}), nierozpuszczony pozostanie siarczek rtęciowy, który należy odsączyć i rozpuścić w mieszaninie kwasów solnego i azotowego. W otrzymanym roztworze mogą się znaleźć cyna i antymon, których niewielkie ilości mogły pozostać w osadzie siarczku rtęciowego. W pozostałości, która nie rozpuści się w mieszaninie $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, mogą wyjątkowo tylko pozostać niewielkie ilości AgCl i PbSO_4 .

Wspomniane kationy wykrywa się w zwykły sposób, w przypadku jednak gdyby odpowiednie roztwory nie zawierały Sn, Sb, Ag i Pb, należy poszukiwać ich w osadzie siarczku rtęciowego.

Aniony, które występują w tej grupie nierozpuszczalnych sub-

stancji, wykrywa się w odrębnej próbce. W tym celu należy do niewielkiej ilości badanego materiału dodać dwukrotną ilość wiórków cynkowych i $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$. Po pewnym czasie odsączyć roztwór od pozostałości i badać go na anjony. Przy postępowaniu tem można stracić cyjanowodór. Celem stwierdzenia czy osad nie zawiera jeszcze innych anjonów, można gotować odrębną próbkę z sodą i otrzymany roztwór badać w zwykły sposób.

2) Siarczany: ołowiawy, barowy, strontowy, rzadziej wapniowy. Siarczan ołowiawy można wylugować, ogrzewając substancję do 70° z roztworem octanu amonowego (otrzymanego przez ostrożne dodawanie do mocnego amonjaku kwasu octowego do słabo kwaśnego odczynu). Lugować należy dodając świeże porcje odczynnika aż rozpuści się cała ilość siarczanu ołowiawego. Część przesączu zbadać zapomocą chlorku barowego na siarczany. W drugiej strącić ołów siarkowodorem. W roztworze jest możliwa obecność Cl' . Przemyta pozostałość, po wylugowaniu PbSO_4 , może służyć do dalszych badań.

Siarczany wapniowców należy gotować w ciągu $10 \div 15$ minut, skłócając stale, z nadmiarem nasyconego roztworu sody, lub też stopić z mieszaniną węglanów sodowego i potasowego. Stop wygotować z wodą. W obydwu przypadkach osad odsączyć, przemyć wodą, rozpuścić w kwasie solnym i badać na katjony. Stapiać w tym przypadku można nawet i w tygielku lub na pokrywce porcelanowej, o ile bada się tylko na wspomniane siarczany. Wodny roztwór zakwasić i badać na SO_4'' .

3) Dwutlenek cynowy, szczególnie spotykany w postaci minerału, jest bardzo trudno rozpuszczalny. Można go zredukować na cynę, stapiając z $4 \div 6$ -krotną ilością cyjanku potasowego w tygielku porcelanowym, unikając jednak zbyt silnego ogrzewania. Stop wylugować wodą, osad odsączyć, rozpuścić w kwasie solnym i badać na SnCl_2 . Wraz z nierozpuszczalnym kwasem metacynowym (SnO_2) spotyka się często tlenki antymonu oraz niewielkie ilości niektórych innych związków metali.

Oprócz powyższego sposobu stosuje się do rozpuszczania uprzednie stapianie z sodą i siarką. Bierze się w tym celu albo trzykrotną ilość sody i tyleż siarki, albo 1 cz. sody i 2 cz. tiosiarczynu, miesza starannie z bardzo drobną sproszkowaną próbką i ogrzewa w ciągu 30 minut w przykrytym porcelanowym tygielku. Ogrzewać należy bardzo słabo nad małym płomykiem tak, aby z tygla uchodziły tylko niewielkie ilości siarki lub dwutlenku siarki. Stop wylugować wodą. Do roztworu przejdą wówczas siarkosole cyny i antymonu, w osadzie pozostaną siarczki innych metali. Po odsączeniu i zakwaszeniu roztworu kwasem octowym, powstanie osad siarczków cyny i antymonu, który bada się w zwykły sposób.

4) Tlenki metali. Po stwierdzeniu nieobecności srebra, cyny, ołowiu i innych metali ciężkich, można stopić badaną próbkę w tyglu

platynowym z $5 \div 10$ -krotnym nadmiarem sody, lub mieszaniny sody i węglanu potasowego.

W niektórych przypadkach, np. gdy badana próbka zawiera składniki utleniające się, jak tlenek chromowy i inne, wskazane bywa dodanie do stapiania azotanu potasowego w takiej mniej więcej ilości, jaka była ilość wziętej do badania substancji; chcąc stapiać substancję, w której podejrzewamy obecność metali ciężkich, należy czynność tę wykonać w tyglu porcelanowym nie platynowym, wtedy jednak nie wykryje się ani tlenku glinowego ani krzemionki, gdyż substancje te będą również pochodzić i z tygla.

Po starannym wymieszaniu drobną sproszkowanej substancji badanej z odczynnikami, należy ogrzewać tygiel stopniowo do stopienia zawartości nad palnikiem zwykłym, pod koniec lepiej na dmuchawce, lub nad palnikiem Mekera (około $10 \div 20$ minut). Koniec stapiania można poznać po tem, że stop nie burzy się, gdyż przestanie wydzielać się CO_2 . Otrzymany stop można wylać na czysty polerowany marmur, lub rozżarzony platynowy tygiel, pogrążyć na chwilę do wody, a następnie pozostawić do ostygnięcia w trójkącie. Po ostygnięciu stop udaje się zwykle wyjąć z tygla (o ile ten ostatni był niepogięty i odpolerowany), w przeciwnym razie można dodać do tygla trochę wody i bardzo ostrożnie ogrzać nad małym płomykiem, aż stop odstanie od ścianek. Po przeniesieniu stopu do parowniczkowej porcelanowej, dodać stopniowo rozcieńczonego kwasu solnego do rozkładu węglanów, następnie jeszcze nieco stężonego kwasu solnego i odparować do suchości na łaźni wodnej. Osad w dalszym ciągu ogrzewać około 30 minut albo na łaźni, albo w suszarce w temperaturze około 110° celem otrzymania krzemionki w stanie nierozpuszczalnym. Tak postępuje się, gdy chodzi o stwierdzenie obecności tlenków i krzemianów, gdybyśmy jednak chcieli wykryć jednocześnie nierozpuszczalne siarczany, kwas wolframowy, lub inne anjony, to stop należałoby wpierw zadać wodą gorącą, odsączyć roztwór i wykonać odpowiednie próby na te anjony.

Pozostałość zwilżyć stężonym kwasem solnym, po upływie kilku minut zadać gorącą wodą i ogrzewać do rozpuszczenia. W roztworze wykrywa się katjony, naturalnie oprócz sodu i potasu. W osadzie może pozostać krzemionka, częściowo nierozpuszczalny tlenek glinowy, siarczan barowy lub strontowy i ew. dwutlenek cynowy. Obecność krzemionki stwierdza się zapomocą reakcji z molibdenianem amonowym i benzydynam lub z kwasem fluorowodorowym. Tlenek glinowy mocno wyprażony bardzo trudno rozpuszcza się. Chcąc wykryć obecność jego albo w próbce albo w nierozpuszczalnym osadzie po stopieniu z sodą, można ten ostatni stopić ponownie z nadmiarem czystego wodorotlenku potasowego w tyglu srebrnym lub niklowym. Stop wyługować wodą, zakwasić kwasem solnym, w razie obecności krzemionki odparować do suchości, celem otrzymania jej w stanie nierozpuszczalnym. Po-

zostałość zadać stężonym kwasem solnym, rozcieńczyć wodą i badać na glin.

Poza tem do rozpuszczania tlenków metali stosuje się stapianie z kwaśnym siarczanem potasowym. W tym celu próbkę badaną zmieszać z 10-krotną ilością kwaśnego siarczanu potasowego i ogrzewać nad małym płomykiem w przykrytym platynowym tyglu. Ogrzewać należy pod wyciągiem w ciągu $20 \div 40$ minut tak słabo, aby wydzielanie się SO_3 było nieznaczne. Skrzepnięty stop wyrzucić ostrożnie z tygla do porcelanowej parowniczkii, zwilżyć wodą, zadać kwasem solnym, lub rozcieńczonym siarkowym i pozostawić na pewien czas celem rozpuszczenia osadu. Krzemiany, siarczany, a czasem i tlenki metali pozostają nierozpuszczone.

Wyprażone tlenki Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , (Fe_2O_3) można stopić z trzykrotną ilością nadtlenku sodowego. Po wyługowaniu stopu wrzącą wodą Al, Cr i W przejdą do roztworu, Ti i Fe pozostaną w osadzie, który rozpuszcza się w stężonym HCl.

5) Krzemiany.

a) Krzemiany takie, które ulegają całkowitemu rozkładowi pod działaniem stężonego kwasu solnego, należy z tym kwasem odparować kilkakrotnie do suchości, po bardzo drobnem sproszkowaniu próbki. Pozostały kwas krzemowy (gdy już nie wyczuwa się pod pręcikiem twardych cząstek próbki) zadać stężonym kwasem solnym i gorącą wodą, roztwór ten zbadać na katjony. Należy jednak stwierdzić, czy pozostałość jest czystą krzemionką. W tym celu dodać do części pozostałości trochę kwasów siarkowego i fluorowodorowego — po odparowaniu i ogrzaniu nie powinno się otrzymać nielotnej pozostałości. Próbę należy wykonać w naczyniu platynowym.

b) Gdy krzemian pod działaniem kwasu solnego nie ulega rozkładowi i, gdy chodzi o wykrycie potasowców, to próbkę traktuje się kwasem fluorowodorowym. W tygielku platynowym miesza się nieco substancji z kilkoma kroplami wody i stężonego kwasu siarkowego, a następnie dodaje stopniowo do rozpuszczenia kilka cm^3 czystego kwasu fluorowodorowego. Tygielek ogrzewa się początkowo na łaźni wodnej, a następnie na łaźni powietrznej do całkowitego odpędzenia kwasu siarkowego. Odparowanie z paru kroplami kwasu siarkowego i niewielką ilością kwasu fluorowodorowego można powtórzyć o ile nie ma się pewności całkowitego rozkładu krzemianu. W każdym razie nadmiar kwasu siarkowego, aczkolwiek niewielki, winien być jednak wystarczający, aby nie pozostały w roztworze fluorki.

Pozostałość należy rozpuścić w stężonym kwasie solnym i w wodzie, poczem badać na katjony. Gdyby pozostał osad nierozpuszczalny w kwasie solnym, np. siarczanów, należy go stopić z sodą.

c) Gdy nie chodzi o wykrycie potasowców, to próbkę stapia się z sodą jak opisano wyżej; gdy próbkę stanowi tylko krzemian to stop można zakwaszyć, nie odsączając osadu, odparować do suchości,

wysuszyć, potraktować stężonym kwasem solnym (jak wyżej) i roztwór badać na katjony; gdy zaś możliwa jest obecność innych nierozpuszczalnych substancji, stop wyługować należy wodą i wodny roztwór badać na anjony, licząc się z obecnością krzemionki w alkalicznym roztworze.

Badając krzemiany należy mieć na uwadze, że bardzo często zawierają one tytan.

6) Węgliki krzemu, chromu i i. s. są nierozpuszczalne w kwasach, stapiać je należy z trzykrotną ilością sody, a w obecności chromu z dodatkiem nadtlenku sodowego.

7) Fluorki i fluorokrzemiany przeważnie rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach. Trudniej rozpuszczalne, jak np. fluorek wapniowy rozkładają się podczas ogrzewania próbki ze stężonym kwasem siarkowym. Wszelkie czynności z substancjami, zawierającymi fluorki i fluorokrzemiany należy wykonywać w naczyniach platynowych, gdyż szklane i porcelanowe zostałyby nagryzione i zanieczyściłyby badaną próbkę. Na 1 g substancji bierze się $2 \div 3 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa początkowo słabo, a następnie mocniej, prawie do całkowitego odpędzenia kwasu siarkowego. Pozostałość ogrzewa się ze stężonym kwasem solnym, a następnie rozpuszcza, gotując z wodą. Gdyby pozostał nierozpuszczalny osad siarczanów, to bada się go jak opisano wyżej, w roztworze zaś wykrywa się katjony.

8) Cyjanki przeważnie ulegają rozkładowi pod działaniem stężonego kwasu solnego lub azotowego, wydzielający się przytem cyjanowodór odpędzić należy pod wyciągiem. Niektóre zespolone związki nie ulegają wtedy rozkładowi, należy więc działać na gorąco stężonym kwasem siarkowym. Postępuje się tak jak przy badaniu fluorków. Rozkład można wykonać również w tyglu porcelanowym.

Nieraz bywa bardziej wskazane rozkładać cyjanki zapomocą gotowania z ługiem lub sodą. Powstać może wówczas osad tlenku lub węglanu katjonu, natomiast anjon zespolony przejdzie do roztworu. Po odsączeniu osadu rozpuszcza się go w kwasie i bada na katjony.

9) Siarczki naogół rozpuszczają się w kwasach, wywiązuje się przytem siarkowodór¹⁾, o ile kwas nie działa silnie utleniająco. Niektóre siarczki, szczególnie spotykane w przyrodzie, rozpuszczają się tylko w mieszaninie stężonych kwasów azotowego i solnego. Rozpuszczając w ten sposób rudy, można zwykle w nierozpuszczalnym osadzie spotkać złożę — krzemionkę, poza tem nieraz chlorek srebrowy, który można wyługować amonjakiem, lub siarczan ołowiawy, który rozpuszcza się w octanie amonowym.

¹⁾ Siarczki, które rozpuszczają się trudno, np. HgS , znacznie łatwiej rozpuszczają się w kwasach nawet rozcieńczonych po dodaniu pyłku cynkowego lub stopu Devarda. Wywiązuje się przytem siarkowodór, który można wykryć papierkiem ołowiawym. Ponieważ analogiczną reakcję dają inne związki siarki, np. siarczyny i tiosiarczany, należy je więc wpierw usunąć, działając rozcieńczonym kwasem solnym. Siarczki posiadają mniej lub więcej intensywne zabarwienie.