

### Cyna Sn.

1) Ług i amonjak strącają z roztworów dwuwartościowej cyny biały osad  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , a z roztworów czterowartościowej cyny biały osad  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Osady te są rozpuszczalne w nadmiarze ługu, znacznie trudniej rozpuszczają się w nadmiarze amonjaku.

2) Siarkowódór strąca brunatny  $\text{SnS}$ , albo żółty  $\text{SnS}_2$ . Siarczki te rozpuszczają się dość łatwo, szczególnie na gorąco, w dostatecznie stężonych kwasach<sup>1)</sup>.

Siarczek cynawy jest nierozpuszczalny w bezbarwnym  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  i  $\text{NH}_4\text{OH}$ , łatwo natomiast rozpuszcza się w ługu i wielosiarczku amonowym lub sodowym, po zakwaszeniu tego roztworu strąca się żółty  $\text{SnS}_2$ .

Siarczek cynowy w stężonym amonjaku i w ługu rozpuszcza się, jest nawet nieco rozpuszczalny w węglanie amonowym, łatwo rozpuszcza się w siarczku i wielosiarczku amonowym.

Siarczek sodowy z roztworów, zawierających  $\text{Sn}^{++}$  strąca  $\text{SnS}$ , prawie nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Z roztworów  $\text{Sn}^{++++}$  — strąca  $\text{SnS}_2$ , rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

3) Cynk, glin lub dogodniej magnez rugują z roztworów metalicznej cyny. Gdy dodamy nadmiar  $\text{HCl}$  i ogrzejemy, cyna łatwo rozpuści się i w roztworze otrzymamy  $\text{SnCl}_2$ , który wykrywa się zapomocą niżej przytoczonych reakcji.

Żelazo w kwaśnych roztworach redukuje cynę czterowartościową na dwuwartościową.

4) Chlorek cynawy redukuje rtęć dwuwartościową na jednowartościową lub rtęć metaliczną.

Do kropli badanego roztworu na szkiełku zegarkowym dodać kroplę roztworu sublimatu — powstaje biały osad  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , albo, w razie nadmiaru  $\text{SnCl}_2$ , osad szary lub czarny. W obecności alkaliów, amonjaku, lub nawet aniliny (co odróżnia rtęć od antymonu) redukcja zachodzi do metalicznej rtęci.

Wykonanie reakcji: na bibułę nasyconą sublimatem dać kroplę niezbyt mocno zakwaszonej badanej cieczy, a następnie na to miejsce kroplę aniliny. Powstaje ciemna lub czarna plamka.

Reakcja jest właściwa tylko dla  $\text{Sn}^{++}$ .

N. i. 0,6 γ Sn. G. s. 1:83000.

W razie obecności w roztworze cyny czterowartościowej, musimy ją zredukować, aby mieć możliwość wykonania przytoczonych reakcji na kation dwuwartościowy.

W tym celu do 1 ÷ 2 kropli badanej cieczy na szkiełku zegarkowym dodać parę kropli kwasu solnego o c. wł. 1,19 i pasemko (2 ÷ 3 mm)

<sup>1)</sup> Stężony kwas azotowy utlenia siarczki do kwasu metacynowego.

magnezu metalicznego. Nadmiar kwasu rozpuści i magnez i wyrugowana przezeń cynę, pozostać mogą czarne kłaczkki antymonu. W ten sposób usuwamy z roztworu  $Sb^{+++}$ , który posiada własności redukujące i daje niektóre reakcje takie jak i  $Sn^{++}$ , np. z kwasem fosforowomolibdenowym.

Przy usuwaniu tym sposobem antymonu, należy zwrócić uwagę na to, że strącony osad pod działaniem powietrza i kwasu rozpuszcza się powoli i dlatego reakcję na  $Sn^{++}$  należy wykonać bezzwłocznie po rozpuszczeniu nadmiaru magnezu, lub cynku oraz cyny.

5) Chlorek cynawy redukuje kwas fosforowomolibdenowy i jego sole, tworząc t. zw. błękit molibdenowy. Przed wykonaniem reakcji należy usunąć zapomocą przytoczzonego traktowania magnezem trójtwartościowy antymon, który reaguje w podobny sposób.

Wykonanie reakcji: bibułę nasycić roztworem kwasu fosforowomolibdenowego, następnie trzymać krótko nad amonjakiem, aby otrzymać sól amonową i wysuszyć. Tak przyrządzony papier można przechowywać jakiś czas w ciemnych, dobrze zakorkowanych fiaskach. Wprowadzając kroplę cieczy zawierającej chlorek cynawy na tę bibułę otrzymuje się mniej lub więcej intensywne zabarwienie.

N. i. 0,03  $\gamma$  Sn. G. s. 1:1670000.

Odczynnik przyrządza się albo w/g F. Feigla jak przytoczono dla antymonu, albo w/g Tananajewa w następujący sposób: strącić fosforan sodowoamonowy zapomocą molibdenianu amonowego. Otrzymany żółty osad dekantować, zlewając całkowicie ciecz i zadać go taką ilością stężonego amonjaku, która zaledwie wystarczy do rozpuszczenia osadu.

6) Czulym odczynnikiem na  $Sn^{++}$  jest mieszanina azotanów rtęciowego i srebrowego.

Przyrządza się ten odczynnik w następujący sposób: do nasyconego roztworu azotanu rtęciowego dodać parę kropel kwasu azotowego i tyle kryształów azotanu srebrowego, aby otrzymać mniej więcej roztwór 20%-owy.

Kroplą powyższego odczynnika zwilżyć bibułę, a następnie dać kroplę badanego roztworu. W obecności  $Sn^{++}$  powstaje czarna plamka.

7) Bibułę zwilżyć nasyconym wodnym roztworem kakotelinowym i nie czekając aż wyschnie dać na nią kroplę badanej na  $Sn^{++}$  cieczy. Na żółtej bibule powstaje czerwona plamka lub pierścień otoczony bezbarwną obwódką.

N. i. 0,2  $\gamma$  Sn. G. s. 1:250000.

Przyrządzanie odczynnika: 10 g brucyny zadać 200 cm<sup>3</sup> 10%-go kwasu azotowego i ogrzewać kilka minut do 65°. Po upływie 4-ch godzin odsączyć osad, przemyć go niewielkimi ilościami zimnej wody oraz spirytusu do usunięcia kwasu, poczem wysuszyć w eksykatorze.

8) Czterowartościowy katjon  $\text{Sn}^{++++}$  daje z chlorkiem cezowym charakterystyczny pod mikroskopem osad  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ .

Kroplę rozcieńczonego roztworu  $\text{SnCl}_4$  zakwasić kwasem solnym, słabo ogrzać i zadać odrobiną chlorku cezowego.

N. i.  $0,2\gamma \text{ Sn}$ .

#### Wykrywanie cyny na przedmiotach cynowanych.

Na badany przedmiot dać kroplę stężonego kwasu solnego i mieszać ją drutem platynowym. Kroplę cieczy dać na bibułę i zwilżyć roztworem kakotelinowym. W obecności cyny powstaje czerwona plamka.

### Platynowce.

Platynę, pallad, iryd i rod można wykryć, korzystając z ich właściwości katalitycznych. Reakcja polega na tem, że kroplą roztworu soli powyższych metali zwilża się bibułę azbestową i żarzy ją do zredukowania metali, gdy następnie tę plamkę potrzyma się w strumieniu wodoru, lub gazu świetlnego, wtedy występuje żarzenie metalu, a przy dostatecznej ilości katalizatora gaz może się nawet zapalić.

Wykonanie oznaczenia: pasemko papieru azbestowego ( $2 \times 6 \text{ cm}$ ) grubości około  $0,5 \text{ mm}$  zwilżyć dobrze w jednym końcu wodą i w tem miejscu wytłoczyć, zapomocą zaokrąglonego końca przecika szklanego, niewielkie wgłębienie. Położyć papier z tem wgłębieniem na korku, w którym zrobiono podobne, nieco większe wgłębienie. Następnie drugim, ostro zakończonym przecikiem wytłoczyć pośrodku wkłęśnięcia mniejszą lecz głębszą jamkę (koniec jej może być nawet przerwany, co nie szkodzi doświadczeniu).

Następnie pasemko wysuszyć i wyprażyć mocno w nieświecącym płomieniu palnika bunzenowskiego. Kroplę badanego roztworu wpuścić do wgłębienia i ponownie wyprażyć to miejsce. Po ostygnięciu trzymać plamkę w skierowanym do góry strumieniu wodoru. Przesuwając azbest nieco w dół lub do góry znajdziemy miejsce, gdzie wystąpi wyraźne żarzenie.

Wodór otrzymany w aparacie K i p p a z najczystszej cynki i kwasu solnego oczyścić, przepuszczając przez rurkę z wapnem sodowanym.

Otwór, przez który przechodzi strumień wodoru, powinien posiadać takie wymiary, aby po zapaleniu gazu otrzymać płomyk wysokości  $5 \div 10 \text{ mm}$ . (Nie przystępować do wykonania próby, aż zostanie całkowicie usunięte powietrze z przyrządu!)

Intensywność żarzenia zależy prawie wyłącznie od stężenia metali w badanym roztworze.

Malutka kropelka w końcu jamki daje wyraźniej żarzący się punkcik niż większa kropla, zawierająca tę samą ilość metali, rozlana po większej przestrzeni.

N. i. 0,04  $\gamma$  Pt. G. s. 1:250000.

Pallad można wykryć jeszcze w ilości 0,01  $\gamma$ .

Obecność postronnych metali nie przeszkadza reakcji. W obecności 50-krotnej ilości arsenu, który działa najszkodliwiej, daje się wykryć jeszcze 0,07  $\gamma$  platyny.

### Platyna Pt.

Najczęściej spotykanym związkiem platyny jest kwas chloroplatynowy  $H_2PtCl_6$ . Powstaje on po rozpuszczeniu platyny w wodzie królewskiej, zawiera wtedy zwykle domieszkę  $H_2PtCl_4$ . Z roztworu  $H_2PtCl_6$ :

1) Siarkowódór strąca po upływie pewnego czasu (prędzej na gorąco) czarny osad siarczku  $PtS_2$ , rozpuszczalny w wodzie królewskiej.

Wielosiarczki rozpuszczają powoli siarczki platyny, tak że po traktowaniu wielosiarczkiem amonowym osadu siarczku II. grupy,  $PtS_2$  niecałkowicie się rozpuści.

2) Środki redukujące redukują znacznie trudniej kwas chloroplatynowy niż odpowiednią sól złota, np. sole żelazawe nie redukują w kwaśnych roztworach, a tylko w alkalicznych. Zapomocą chlorku cyjanowego można wykryć platynę w ilości 1  $\gamma$  w 1  $cm^3$  roztworu.

3) Chlorki potasowy i amonowy strącają krystaliczne osady chloroplatynianów. Roztwory bardzo rozcieńczone należy stężyć do małej objętości i pozostawić je do dalszego odparowania w temperaturze pokojowej. Pozostałość składa się z mieszaniny chlorku potasowego i chloroplatynianu. Przez chuchnięcie na zimne szkiełko skropli się tyle wody, że rozpuści ona małe ilości dodanego KCl, pozostaną duże kryształy  $K_2PtCl_6$ . ( $H_2PtCl_4$  daje z KCl brunatno zabarwiony roztwór).

4) Z jodkiem potasowym lub sodowym powstaje ciemnoczerwone zabarwienie cieczy.

5) Azotan talawy strąca żółty krystaliczny osad w postaci bardzo drobnych oktaedrów  $Tl_2PtCl_6$ . Chlorek irydowy w tych warunkach tworzy tylko brudnozielony kłaczkowaty osad.

N. i. 0,004  $\gamma$ . G. s. 1:20000.

### Pallad Pd.

Pallad tworzy trwałe związki tylko w postaci dwuwartościowych katjonów.

1) Siarkowódór strąca czarny osad siarczku, rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym i azotowym, nierozpuszczalny natomiast w siarczku amonowym.

2) Z nieznaczną ilością jodku potasowego powstaje czarny osad jodku palladawego, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, przy czym ciecz barwi się na brunatno.

3) Wykrycie palladu w obecności złota i platyny. Chlorek cynawy redukuje sole palladu, złota i platyny. Cyjanek rtęciowy strąca nierozpuszczalny osad cyjanku palladowego.

Na bibułę dać po kropli nasyconego roztworu cyjanku rtęciowego i badanej cieczy, następnie na to samo miejsce jeszcze jedną kroplę cyjanku rtęciowego. Pallad strąci się pośrodku plamki w postaci nierozpuszczalnego cyjanku, a złoto i platyna przesuną się w kierunku zewnętrznym plamki. Dodając na środek plamki jeszcze kilka kropel wody, możemy całkowicie przemyć osad. Jeżeli teraz osad zwilżyć kroplą chlorku cynawego, powstanie plamka ciemnopomarańczowa lub żółta, świadcząca o obecności palladu. (N. T a n a n a j e w).

N. i. 0,04  $\gamma$  Pd. G. s. 1:50000.

### Rod Rh.

Najtrwalszą postacią, w jakiej rod występuje w roztworach, są sole rodu trójwartościowego.

1) Siarkowódór strąca na gorąco siarczek, rozpuszczalny w kwasie azotowym i nierozpuszczalny w siarczku amonowym.

2) Wodorotlenek sodowy w obecności spirytusu strąca czarnobrunatny osad wodorotlenku. Bez dodania spirytusu strąca się powoli żółty osad uwodnionego wodorotlenku, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

3) Podczas ogrzewania z azotynem potasowym powstaje pomarańczowożółty osad azotynu potasoworodowego. Odpowiednia sól sodowa jest łatwo rozpuszczalna.

N. i. 0,09  $\gamma$  Rh. G. s. 1:10000.

### Iryd Ir.

Iryd tworzy katjony dwu-, trój- i czterowartościowe. Związki dwuwartościowego irydu są bardzo nietrwałe.

Analogicznie do platyny tworzy z chlorowcami zespolone anjony w postaci trój- i czterowartościowej. Anjon czterowartościowego irydu  $\text{IrCl}_6'''$  ulega łatwo redukcji na trójwartościowy  $\text{IrCl}_6''$ .

1) Siarkowódór strąca brunatny trójsiarczek  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ , redukując jednocześnie jony czterowartościowe. Siarczek amonowy rozpuszcza osad.

2) Sole potasowe i amonowe tworzą z  $\text{IrCl}_6''$  osady analogiczne do chloroplatynianów o nieco ciemniejszym zabarwieniu. Trójwartościowy  $\text{IrCl}_6'''$  nie daje trudno rozpuszczalnych osadów z jonami potasowymi.

3) Charakterystyczną dla irydu jest reakcja z azotynem potasowym. Podczas ogrzewania z nadmiarem  $\text{KNO}_2$  powstaje biały osad, trudno rozpuszczalny w kwasach.

4) Chloroirydian amonowy z chlorkiem rubidowym tworzy krystaliczny osad  $\text{Rb}_2\text{IrCl}_6$ .

N. i.  $0,3\gamma$  Ir. G. s. 1:1500.

### Osm Os.

Osm tworzy jony o pięciu różnych wartościowościach. W analizie spotykamy go zwykle i wyodrębniamy w postaci czterotlenku ( $\text{OsO}_4$ , kwas nadosmowy). Powstaje on pod działaniem środków silnie utleniających na inne związki osmu, np. wody królewskiej na bardzo subtelnie sproszkowany metal, lub po stopieniu osmu z  $\text{NaOH}$  i  $\text{KNO}_3$ , zakwaszeniu stopu kwasem azotowym i destylacji otrzymanego roztworu.  $\text{OsO}_4$  jest łatwo lotny nawet z parą wodną i posiada ostry zapach.

1) Siarkowódór strąca z zakwaszonego destylatu czterotlenku czarnobrunatny czterosiarczek, nierozpuszczalny w siarczku amonowym. Z roztworów czterowartościowego osmu strąca się brunatny dwusiarczek.

2) Kwas nadosmowy odbarwia indygo.

3) Sole żelazawe tworzą osad dwutlenku.

4) Roztwory związków czterowartościowego osmu zawierają aniony  $\text{OsCl}_6^-$  i kationy  $\text{Os}^{4+}$ . Ług lub amonjak strącają po dłuższym czasie brunatny wodorotlenek.

5) Azotan srebrowy tworzy z  $\text{OsCl}_6^-$  ciemny oliwkowozielony osad, który od amoniaku staje się ceglastoczerwony.

6) Chlorały w roztworach obojętnych, lub słabo kwaśnych posiadają słabą zdolność utleniającą. Dodanie znikomych ilości czterotlenku osmowego lub wodorotlenku rutenowego sprawia, że rozcieńczone słabo kwaśne roztwory chloranu łatwo utleniają szereg substancji, np. jodek potasowy (jodowódór) i inne. Wykrycie tą drogą małych ilości osmu lub rutenu jest zupełnie pewne, lecz tylko w razie nieobecności innych związków utleniających, lub też ciemnozabarwionych. Reakcję wykonywa się w następujący sposób: do wgłębienia w płytce porcelanowej daje się kroplę roztworu chloranu i jodku potasowego (zawierającego po 0,1 g KJ i  $\text{KClO}_3$  w 10  $\text{cm}^3$  wody), zakwasza się ją kroplą rozcieńczonego (1:1000) kwasu siarkowego, dodaje kroplę roztworu skrobiowego i kroplę badanej cieczy o odczynie obojętnym. Niebieskie zabarwienie skrobi występuje prędko lub po pewnym czasie. Gdyby jednak wobec zbyt małych ilości osmu wystąpiło nieprędko, to należy wykonać jednocześnie ślepą próbę bez badanego roztworu.

N. i.  $0,005\gamma$   $\text{OsO}_4$ . G. s. 1:10000000.

Po upływie kilku godzin przez porównanie ze ślepą próbą można stwierdzić obecność osmu nawet w rozcieńczeniu 1:50000000.



### Ruten Ru.

Ruten pod względem budowy i własności związków jest podobny do osmu. Z pośród związków rutenu najtrwalsze są te, w których pierwiastek ten występuje jako trójwartościowy, powstają one ze związków o wyższej wartościowości rutenu samorzutnie lub po dodaniu środków redukujących np. alkoholu. Roztwory  $\text{RuCl}_3$  koloru żółtego, po dłuższym staniu, lub po ogrzaniu mętnieją i wytrąca się z nich wodorotlenek.  $\text{RuO}_4$  jest podobny do  $\text{OsO}_4$ . Otrzymać go można przez stopienie sproszkowanego metalu z  $\text{KOH}$  i  $\text{KNO}_3$ , nasycenie na zimno roztworu stopu chlorem, a następnie przedestylowanie.  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ , który odpowiada tlenkowi  $\text{RuO}_3$ , tworzy z kwasem azotowym czarny  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , rozpuszczalny w  $\text{HCl}$ , przyczem powstaje żółty roztwór  $\text{RuCl}_3$ . Destylacja roztworów rozcieńczonych  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  z rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  nie prowadzi do powstawania  $\text{RuO}_4$ , co odróżnia je od odpowiednich roztworów związku osmu.

1) Siarkowódór początkowo barwi roztwór związków rutenu na niebiesko, a po pewnym czasie strąca ciemny osad nieokreślonego składu, rozpuszczalny w kwasie azotowym, oraz częściowo w siarczku amonowym. Ten ostatni roztwór posiada również charakterystyczne niebieskie zabarwienie.

2) Ług strąca brunatny wodorotlenek.

3) Azotyn potasowy daje żółty roztwór, który po dodaniu kilku kropeł bezbarwnego siarczku amonowego przybiera ciemno czerwone zabarwienie.

W odróżnieniu od innych platynowców stały azotyn potasoworutenowy rozpuszcza się w alkoholu i roztwór ten barwi się od siarczku amonowego na czerwono.

### Złoto Au.

Podczas analizy spotykamy złoto w postaci stopu, metalu, lub w roztworze w postaci trójwartościowej.

Gdy chodzi o stwierdzenie obecności złota w stopie, lub jako **pozłoty**, to postępowanie zależy od zawartości złota. Badając np. szych, należy rozpuścić go (w razie znikomej zawartości nawet kilka gramów) w kwasie azotowym, niezawierającym jako zanieczyszczenia chloru. Gdy zaś przedmiot jest grubiej połączany, można potrząść nim np. o powierzchnię niepolewaną parowniczką porcelanową i ślady metalu rozpuścić w kwasie azotowym, złoto pozostaje nierozpuszczone. Zdarzają się jednak tak małe jego ilości, że trudno je rozpoznać, a nawet zauważyć, należy wtedy roztwór przesączyć przez malutki sączeł, przemyć go ew. spalić i rozpuścić pozostałość w paru kroplach mieszaniny kwasów solnego i azotowego. Roztwór odparować prawie do suchości, dodając pod koniec parę kropeł kwasu solnego, następnie badać na obecność złota.

Chlorek złotowy rozpuszcza się w eterze, co pozwala oddzielić go od kwasu chloroplatynowego.

1) Siarkowódór strąca z gorących roztworów chlorku złotowego brunatny osad metalicznego złota, na zimno zaś czarny siarczek. Wielosiarczki rozpuszczają osad siarczku, z roztworów tych kwasy strącają ponownie siarczek. Kwasy, oprócz wody królewskiej, nie rozpuszczają siarczku.

2) Ług strąca ze stężonych roztworów czerwono-brunatny wodorotlenek  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , rozpuszczalny w nadmiarze ługu i w kwasach.

Amonjak daje brudno-żółty osad  $\text{AuN}_2\text{H}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , posiadający w stanie suchym właściwości wybuchowe.

3) Większość środków redukujących jak np. sole żelazawe, metale nieszlachetne, chlorek cynawy, kwas szczawiowy, formalina i i. redukują sole złotowe. Najwyraźniej wychodzi ta reakcja z chlorkiem cynawym. W rozcieńczonych roztworach, szczególnie po uprzednim ogrzaniu badanej cieczy, występuje, po dodaniu  $\text{SnCl}_2$ , zabarwienie różowe do czerwonego.

4) Alkaliczny roztwór nadtlenku wodoru wytrąca również metaliczne złoto, w roztworach rozcieńczonych powstaje osad o ciemnoniebieskim zabarwieniu.

5) p-Dwumetyloaminobenzylidenorodanina tworzy w obojętnych, lub słabo kwaśnych roztworach soli złotych czerwono-fioletowe osady.

Sole srebra, rtęci i palladu dają takie same barwne reakcje i dlatego nie powinny być obecne w roztworze podczas badania go na złoto.

Na papierek rodaninowy dać kroplę obojętnego lub słabo kwaśnego roztworu badanego. W obecności złota powstaje fioletowa plamka.

N. i.  $0,1\gamma$  Au. G. s. 1:500000.

Papierek do tej reakcji otrzymujemy, zwilżając bibułę nasyconym alkoholowym roztworem odczynnika, poczem suszymy go. (H. Holzer).

6) Do  $5 \div 10 \text{ cm}^3$  obojętnego, lub słabo zakwaszonego kwasem solnym roztworu dodać w probówce  $5 \text{ cm}^3$   $0,1\%$ -go wodnego roztworu chlorowodoru  $\alpha$ -naftyloaminy (przesączonego uprzednio przez ilościowy sączek) i  $2 \div 3 \text{ cm}^3$  octanu etylowego, poczem mocno skłócić.

W obecności złota powstaje zabarwienie fioletowoczerwone do słaboróżowego.

N. i.  $8\gamma$  Au. G. s. 1:1000000.

W razie małej zawartości Au wykonać ślepą próbę.

Wykonaniu reakcji przeszkadzają nadmiar kwasu, obecność  $\text{Fe}^{+++}$  i  $\text{Pd}^{++}$ .

Dodanie winianu lub kwasu winowego zapobiega reakcji żelaza z odczynnikami jednak zmniejsza czułość reakcji ze złotem i pozwala na wykrycie  $0,1 \text{ mg}$  Au w obecności  $70 \text{ mg}$  Fe.

W obecności palladu, który daje żółte zabarwienie, kolor roztworu



po reakcji jest bardziej brunatny, można jednak stwierdzić obecność Au w razie nadmiaru Pd w stosunku 1:100.

Badając **stopy**, lub **pozłotę** rozpuszcza się kilka mg w wodzie królewskiej, odparowuje się roztwór dwukrotnie do suchości z HCl, pozostałość rozpuszcza w kropelce HCl, rozcieńcza wodą i bada jak wyżej. (H. Holzer i W. Reif).

7) Znikome ilości złota (trójwartościowego) można wykryć za pomocą benzydyny w nieobecności innych związków, działających w podobny sposób utleniająco.

Kroplę badanej cieczy na bibule zadać kroplą 0,5%-go roztworu benzydyny w 10%-ym kwasie octowym. Występuje niebieskie zabarwienie. N. i. 0,02  $\gamma$  Au w 0,001 cm<sup>3</sup>. G. s. 1:50000.

**Wykrywanie złota, platyny i srebra w rudach**, zawierających niewielkie ilości tych metali.

Około dwóch gramów drobno sproszkowanej rudy ogrzać w tygielku porcelanowym ze stężonym kwasem azotowym. Po odpędzeniu kwasu tygiel ogrzewać powoli dalej do wystąpienia ciemnoczerwonego żaru. Zawartość tygla mieszać z dwukrotną objętością boraksu i 0,2 g czystego ołowiu i na kawałku węgla stopić w płomieniu ręcznej dmuchawki. Płomień należy tak kierować, aby masę stopić całkowicie, a kropelki ołowiu zebrać w jedną kroplę; chodzi naturalnie o to, aby stopiony ołów miał możność zetknięcia ze zredukowanymi cząstkami metali. Po ostygnięciu rozbić młotkiem stopiony żużel i oddzielić ziarnko ołowiu. Następnie w kawałku kredy zrobić wgłębienie, jak w węglu, położyć w nim oczyszczony od żużla kawałeczek ołowiu i ogrzewać go ostrym końcem małego płomienia dmuchawki. Gdy ziarnko metalu na skutek utleniania zmniejszy się do czwartej części początkowej średnicy, pozwolić mu ostygnąć, oczyścić na bibule od kredy i glejty, poczem rozgnieść w moździerzyku agatowym. Blaszkę zadać 1 ÷ 2 kroplami kwasu azotowego. Powierzchnia ołowiu ciemnieje i odpadają ciemne ciężkie cząstki, w razie dużej zawartości złota o charakterystycznym brunatnym zabarwieniu. Roztwór usunąć rurką włoskową, metal przemyć kilkoma kroplami wody i wysuszyć. W niektórych przypadkach pod mikroskopem można zauważyć skupienie kryształów metalicznego złota, w innych ma ono wygląd brunatnej masy, która po rozgnieceniu nabiera złotego połysku i barwy. W razie mniejszych ilości złota, albo platyny nieznaczny osad ogrzać ze stężonym kwasem azotowym, odparować z kroplą kwasu siarkowego do wydzielania par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, rozcieńczyć wodą i po pewnym czasie badać na Ag. Nierozpuszczony metal traktować wodą królewską i roztwór badać na Au. Po wytrąceniu złota kwasem szczawiowym, przesącz badać na platynę (sączyć za pomocą włoskowatych mikrosączków).

### Molibden Mo.

Molibden występuje w postaci związków o różnych stopniach utlenienia, w analizie spotykamy się głównie ze związkami sześciowartościowymi. Trójtlenek rozpuszcza się w kwasach i ługach, o ile zaś był wyprażony i trudno rozpuszcza się, należy go stopić z sodą. Odpowiedni wodorotlenek, który powstaje po zakwaszeniu molibdenianu, rozpuszcza się w ługu lub nadmiarze kwasu. Molibdeniany występują w postaci jonu  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

1) Siarkowódór z roztworów kwasu molibdenowego strąca niecałkowicie  $\text{MoS}_3$ , ogrzewanie przyspiesza strącanie osadu. Siarczek amonowy rozpuszcza  $\text{MoS}_3$ . Z powyższych względów często zdarza się, że molibden trafia do przesączu od, strąconego siarczkiem amonowym, osadu grupy żelaza i, po zakwaszeniu tego roztworu, wypada wraz z siarką. Kwasy rozpuszczają siarczek powoli, natomiast łatwo rozpuszcza się on w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym z chloranem.

2) Fosforany w obecności soli amonowych z kwaśnych roztworów strącają żółty osad.

3) Substancje redukujące jak cynk, chlorek cynawy i i. redukują kwaśne roztwory, zawierające molibden, początkowo występuje zabarwienie niebieskie, a następnie brunatne.

4) Do wykrywania molibdenu służy reakcja z rodankiem amonowym i cynkiem, albo innym środkiem redukującym. Roztwory molibdenianów barwią się od rodanku potasowego i kwasu solnego na żółto, gdy do tego roztworu dodać ziarnko cynku lub innego środka redukującego powstaje karminowoczerwone zabarwienie zespolonego związku trójwartościowego molibdenu  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CNS})_3]$ .

W obecności żelaza czerwone zabarwienie powstaje odrazu, wtedy należy dodać oprócz środka redukującego kilka kropel kwasu fosforowego o c. wł. 1,70, co zapobiega powstawaniu rodanku żelazowego.

Opisanej reakcji przeszkadza obecność: a) substancyj, które z kwasem molibdenowym tworzą związki zespolone, jak np. kwasy organiczne (szczawiowy, winowy, cytrynowy), duży nadmiar kwasu fosforowego i i., b) związków, reagujących z rodankiem, jak sole rtęciowe lub azotyny, c) obecność wolframianów, które w tych warunkach dają niebieskie osady.

Celem wykonania reakcji daje się na bibułę, uprzednio zwilżoną kwasem solnym, kroplę badanej cieczy i kroplę rodanku potasowego. W obecności żelaza powstaje czerwona plama, która znika po dodaniu chlorku cynawego, lub tiosiarczanu, natomiast występuje czerwona plama rodanku potasowomolibdenowego.

Celem uniknięcia wpływu zabarwionych na niebiesko tlenków wolframu, należy dodać do kropli badanej cieczy na bibułę kroplę kwasu solnego. Powstaje nierozpuszczalny kwas wolframowy, który po-

zostaje na miejscu, natomiast rozpuszczalny molibdenian wędruje do zewnętrznej granicy kropli i tam daje się zauważyć po wykonaniu reakcji z rodankiem.

N. i. 0,1  $\gamma$  Mo. G. s. 1:500000. (N. T a n a n a j e w i G. P a t s c h e n k o).

5) Czują i właściwą tylko dla molibdenu jest reakcja z ksantogenianem potasowym. Wykonaniu jej przeszkadzają wspomniane uprzednio organiczne kwasy. Reakcja polega na tem, że w kwaśnych roztworach powstaje czerwoniębieskie zabarwienie związku zespolonego, rozpuszczalnego w benzenie, chloroformie i i.

Do kropli obojętnego, lub słabo kwaśnego roztworu na płytce porcelanowej dodać ziarnko ksantogenianu potasowego, a następnie dwie krople 2n-kwasu solnego.

N. i. 0,04  $\gamma$  Mo. G. s. 1:1250000.

### Selen Se.

Selen i tellur nie tworzą właściwie katjonów, jednak wskutek tego, że strącają się od siarkowodoru, mogą znaleźć się w osadzie wraz z siarczkami II. grupy trudno rozpuszczalnymi w kwasach.

Selen posiada właściwości podobne do siarki i tworzy związki o analogicznej budowie.

Selen występuje w kilku odmianach o różnej rozpuszczalności w siarczku węgla. Selen ogrzany topi się w 277° i sublimuje. Spala się na powietrzu na  $\text{SeO}_2$ . Zimny, stężony kwas siarkowy rozpuszcza selen zabarwiając się na ciemnozielono, po rozcieńczeniu wodą strącają się czerwone klaczki.

W analizie spotykamy się z kwasami selenawym i powstającym z niego pod działaniem środków silnie utleniających — selenowym. Ten ostatni posiada zdolności utleniające i odbarwia indygo w kwaśnym środowisku. Sól barowa kwasu selenowego trudno rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach.

1) Siarkowódór strąca z roztworów kwasu selenawego jasno-żółty osad, składający się prawdopodobnie z siarki i selenu. Osad rozpuszcza się w siarczku amonowym i w cyjanku potasowym.

Z roztworów kwasu selenowego osad nie strąca się, lecz, po zgotowaniu z kwasem solnym, zachodzi odtlenienie na kwas selenawy, który reaguje z siarkowodorem, jak wyżej.

2) Związki selenu, ogrzewane w płomieniu redukującym, dają charakterystyczny zapach, przypominający zgniłą rzodkiew, poza tem barwią płomień palnika na niebiesko.

3) Środki redukujące jak  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Zn, Fe i i. redukują kwas selenawy na selen. Gdy reakcja ma przebieg szybki, wytrąca się czerwony osad, gdy przebiega wolno powstaje osad czarny. Najczulszą jest reakcja z cynkiem lub magnezem w roztworze, słabo zakwaszonym kwasem octowym.

N. i.  $0,1\gamma$  Se.

4) Tiomocznik strąca również z rozcieńczonych roztworów czerwony osad selenu. Azotany i większe ilości miedzi przeszkadzają reakcji. W tych warunkach tellur tworzy żółty osad.

Zwilżyć na bibule nieco sproszkowanego tiomocznika kroplą badanej cieczy, powstaje pomarańczowoczerwony osad selenu.

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

### Tellur Te.

Tellur posiada właściwości podobne do selenu. Ma on wygląd białego, kruchego metalu; silnie ogrzany w rurce szklanej sublimuje. Ogrzany na powietrzu spala się, wydzielając biały dym  $\text{TeO}_2$ .

Tellur występuje w postaci związków dwu-, cztero- i sześciowartościowych.

1) Siarkowódór strąca z roztworów kwasów telluru czerwony osad, który bardzo prędko staje się brunatny, a po ogrzaniu czarny; osad ten rozpuszcza się w siarczku amonowym.

2) Cynk, magnez i inne środki redukujące redukują kwas tellurawy na tellur, opadający w postaci prawie czarnego osadu.

3) Tellur, lub jego związki z tlenem oraz siarczki, stopione z cyjankiem potasowym w strumieniu wodoru tworzą cyjanek tellurowopotasowy. Z roztworów tego związku pod działaniem powietrza wytrąca się tellur, co pozwala na odróżnienie go od selenu.

4) W zimnym, stężonym kwasie siarkowym tellur rozpuszcza się, zabarwiając go na czerwono, po rozcieńczeniu strąca się jako czarny osad. Selen natomiast daje w tych warunkach roztwór zielony, a po rozcieńczeniu wytrąca się jako osad czerwony.

5) Z dostatecznie stężonych roztworów dwutlenku telluru w kwasie solnym chlorek cesowy strąca żółte, przezroczyste oktaedry  $\text{Cs}_2\text{TeCl}_6$ . Woda rozkłada te kryształy; po dodaniu jodku potasowego barwią się one odrazu na czarnobrunatno.

N. i.  $0,3\gamma$  Te.

### Wolfram W.

Wolfram spotyka się najczęściej w postaci metalu i stopów w różnych rodzajach stali. Celem rozpuszczenia próbki traktować należy zależnie od rozpuszczalności jej bądź kwasami, np.: sproszkowany metal zadać kwasem fluorowodorowym, poczem dodawać stopniowo kwasu azotowego, a następnie odparować ze stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , albo traktować metal mieszaniną kwasów azotowego i solnego, bądź też stapiać z sodą, wodorotlenkiem i nadtlenkiem sodowym. Bardzo trudno rozpuszczalne związki wymagają niezwykle subtelnego sproszkowania.

Związki wolframu, z którymi najczęściej spotykamy się w analizie jak np. kwas wolframowy, pochodzą z bezwodnika wolframowego  $WO_3$ .

Kwas wolframowy rozpuszcza się w ługu i amonjaku, w mocnych kwasach prawie się nie rozpuszcza. Kwasy strącają z roztworu wolframianów biały osad kwasu wolframowego (po zagotowaniu żółty  $H_2WO_4$ ), który z tego względu może znaleźć się razem z siarczkami strąconymi z roztworów kwaśnych. Kwas winowy zapobiega strącaniu osadu.

1) Siarkowodór z kwaśnych roztworów nie strąca siarczku; siarczek amonowy tworzy roztwór siarkosoli, z którego, po zakwaszeniu, strąca się trójsiarczek (strącenie wolframu niecałkowite).

2) Chlorek cynawy redukuje wolframiany; w roztworach obojętnych powstaje zabarwienie żółte, a po zakwaszeniu i ogrzaniu zabarwienie niebieskie lub osad, który jest trudniej rozpuszczalny niż, powstający w tych warunkach z roztworów zawierających molibden, «błękit molibdenowy».

Na płytce porcelanowej dodać do kropli cieczy badanej  $3 \div 5$  kropeł 25%-go roztworu chlorku cynawego w stężonym kwasie solnym.

N. i. 5 γ W. G. s. 1:10000.

3) W rudach można wykryć wolfram stapiając je z 8-krotną ilością sody, stop rozpuścić w małej ilości gorącej wody, zakwasić stężonym  $HCl$ , zadać niewielką ilością cyny i ogrzać. W obecności wolframu występuje ładne niebieskie zabarwienie, które po pewnym czasie przechodzi w brązowe.

V, Mo, Ti, Nb dają również w tych warunkach zabarwione roztwory. Celem uniknięcia błędów w obecności ich należy stop zadać kwasem, zagotować i odsączyć osad, który może zawierać Sb, Mo,  $SiO_2$ , Ta, Nb, Sn i W. Wilgotny osad traktować żółtym siarczkiem amonowym. Sb, Sn, Mo i W przejdą do roztworu. Po odsączeniu, roztwór zakwasić kwasem solnym, zagotować i odsączyć otrzymany osad. Następnie osad potraktować niewielką ilością  $HCl$  i  $HNO_3$ , przytem Sb, Sn i Mo przejdą do roztworu,  $WO_3$  i S pozostaną na sączku. Celem wykrycia wolframu część osadu mieszać z kwasem solnym i zadać małą ilością cyny — powstaje niebieskie zabarwienie. Resztę osadu potraktować amonjakiem i otrzymanym roztworem zwilżyć bibułę, poczem dać na nią kroplę rozcieńczonego  $HCl$  i ogrzać — powstanie w razie obecności wolframu zabarwienie żółte, a następnie dodana kropla zakwaszonego  $SnCl_2$  spowoduje zabarwienie niebieskie.

4) Wykrywanie wolframu w stali. Około 0,2 g próbki zadać 5 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (1:3) — w obecności 0,1 ÷ 0,3% wolframu powstaje czarny osad, który może zawierać W, Mo i P. Po dodaniu 1 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  (c. wł. 1,2) Mo i P rozpuszczają się, a obecny wolfram przejdzie w żółty  $WO_3$ .

5) Wykrywanie wolframu w obecności molibdenu. Zwilżyć bibułę kroplą kwasu solnego i na środek plamki dać kroplę badanej cieczy. W obecności wolframu powstaje jasnożółta plamka trójtlenku. Gdy na



nią dać kroplę rodanku potasowego i kroplę chlorku cynawego, plamka zabarwi się na niebiesko. Molibden daje w tych warunkach zabarwienie czerwone  $K_3Mo(CNS)_6$ , które po ponownym dodaniu kwasu solnego przenika do obwodu plamki, a od stężonego kwasu solnego — ginie i nie przeszkadza wykryciu wolframu.

N. i. 4γ W. G. s. 1:12500. (N. Tananajew i G. Patschenko).

Kwasy fosforowy, winowy, cytrynowy i inne substancje organiczne przeszkadzają tej reakcji.

### KATJONY III. GRUPY.

#### Kobalt Co.

1) Ług strąca początkowo niebieski osad soli zasadowej, przy użyciu nadmiaru odczynnika powstaje czerwony wodorotlenek kobaltawy, który pod działaniem powietrza przybiera brudną barwę utleniając się na brunatny tlenek kobaltowy.

2) Amonjak strąca osad soli zasadowej, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika; jednocześnie zachodzi utlenianie. Nadmiar soli amonowych zapobiega powstawaniu osadu.

Gdy na bibułę dać kroplę roztworu soli kobaltawej i podzielić na nią parami amonjaku, to pod działaniem  $NH_4OH$  i powietrza powstanie nieco  $Co(OH)_3$ , który posiada zdolności utleniające. Po zwilżeniu więc otrzymanej plamki roztworem benzydyny występuje słabo niebieskie zabarwienie. Gdyby zaś wpierw dodać chlorku amonowego do badanego roztworu to reakcja powyższa nie zajdzie; odróżnia to  $Co^{++}$  od  $Mn^{++}$ , który w podobnych warunkach reaguje z benzydyną.

3) Siarkowódór nie strąca osadu z roztworów kwaśnych, częściowo strąca z obojętnych i całkowicie z alkalicznych, jak również i z kwaśnych w obecności octanu sodowego.

Siarczek amonowy strąca całkowicie siarczki kobaltawy.

Powszechnie jest uważane, że siarczek kobaltawy rozpuszcza się tylko w stężonym kwasie azotowym i mieszaninach kwasu solnego z azotowym, lub z bromem albo chloranem. Rozpuszcza się on jednak stopniowo również i w rozcieńczonym kwasie solnym, a na gorąco nawet i w octowym; proces ten zachodzi bardzo powoli i zależy głównie od jednoczesnego utlenienia siarczku na powietrzu.

4) Cyjanek potasowy tworzy czerwono-brunatny osad cyjanku kobaltawego, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Roztwór powyższy utlenia się łatwo pod działaniem środków utleniających, nawet powietrza. Otrzymany zespolony cyjanokobaltan jest związkiem trwałym, z alkalicznym podbrominem nie reaguje, co odróżnia go od odpowiedniego związku niklowego.



Siarczek amonowy lub sodowy z tego rodzaju roztworów również nie strąca siarczku kobaltowego. Analogicznie zachowuje się nikiel i miedź, co pozwala po dodaniu nadmiaru cyjanku potasowego strącać siarczki cynkowy i kadmowy bez uprzedniego oddzielania  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  i  $\text{Ni}^{++}$ .

5) Azotyn potasowy strąca z roztworów zakwaszonych kwasem octowym żółty azotynokobaltan potasowy  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ . W celu wykonania reakcji roztwór obojętny, lub zakwaszony kwasem octowym, należy zadać chlorkiem potasowym, a następnie kroplami nasyconego roztworu azotynu potasowego.

6) Bardzo czułym odczynnikiem na kobalt jest  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftol. Sole żelazowe, uranylowe, miedziowe i palladowe reagują również z tym odczynnikiem, tworząc nierozpuszczalne i barwne związki, dlatego więc należy je z roztworu badanego na obecność  $\text{Co}^{++}$  usunąć, lub dobrać odpowiednie warunki reakcji.

Do kropli badanego obojętnego, lub słabo kwaśnego roztworu na bibule dać kroplę odczynnika. Brunatna plamka świadczy o obecności kobaltu.

Gdyby roztwór badany był zbyt kwaśny, należy, celem zobojętnienia, kroplę jego na bibule potrzymać pewien czas w naczynku nad amonjakiem, następnie dodać kroplę nitrozonaftolu i ostatecznie zwilżyć kroplą 2n-kwasu siarkowego. (F. Feigl i R. Stern).

Odczynnik: 1 g  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolu w 50  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu octowego rozcieńczyć wodą do 100  $\text{cm}^3$ .

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

Jeszcze mniejszą ilość  $\text{Co}^{++}$  (do 0,006  $\gamma$  Co w 0,01  $\text{cm}^3$  roztworu) można wykryć, biorąc alkaliczny roztwór nitrozonaftolu, a mianowicie: 0,1 g  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolu rozpuścić, ogrzewając w 20  $\text{cm}^3$  wody i 1  $\text{cm}^3$  rozcieńczonego ługu sodowego, ciecz przesączyć i rozcieńczyć do 200  $\text{cm}^3$  wodą. (W. Böttger i F. W. Atack).

**W obecności żelaza**, do kropli badanej cieczy na bibule dać kroplę nasyconego fosforanu amonowego, otrzymany fosforan żelazowy nie reaguje z nitrozonaftolem. Ten sam sposób służy do wyeliminowania wpływu soli uranylowych.

Gdy zaś roztwór badany jest mocno kwaśny, to do kropli jego na płytce porcelanowej należy dodać kroplę nitrozonaftolu (1%-wy roztwór w acetonie) i kilka kropel 10%-go fosforanu sodowego. Kobalt daje brunatne zabarwienie, w razie wyników wątpliwych, gdy ilość  $\text{Co}^{++}$  jest nieznaczna, należy wykonać ślełą próbę.

N. i. 0,5  $\gamma$  Co. G. s. 1:100000 w obecności 1000-krotnej ilości żelaza. (P. Krumholz).

Gdy w roztworze obecne są sole miedziowe, należy strącić je uprzednio w postaci jodku miedziawego zapomocą jodku potasowego. W tym celu do kropli badanej cieczy na płytce porcelanowej dodać

kroplę 2n-HCl i kroplę 10%-go roztworu jodku potasowego, następnie odrobinę stałego siarczynu sodowego dla usunięcia wydzielonego jodu, zmieszać i dodać kroplę 1%-go roztworu  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolu w acetonie oraz kilka kropel nasyconego octanu sodowego.

N. i. 0,2  $\gamma$  Co. G. s. 1:250000 w obecności 2500-krotnej ilości miedzi.

7) Rodanki w obecności alkoholów, aldehydów, lub ketonów tworzą z jonem kobaltowym ciemnoniebieskie zabarwienie. Obecność dużych ilości soli niklawych wpływa ujemnie, gdyż daje słabe niebieskie zabarwienie. Roztwór badany nie powinien zawierać więcej niż 0,2% niklu, wtedy staje się on tylko żółtawozielonym, co nie przeszkadza wykryciu nawet 0,5  $\gamma$  Co w jednej kropli.

Sole żelazowe z rodankiem dają czerwone zabarwienie, które jednak łatwo usunąć. Sole miedziowe należy usunąć w postaci rodanku miedziawego.

W celu wykonania reakcji, do kropli badanego roztworu na płytce porcelanowej dodać 5 kropel nasyconego roztworu rodanku amonowego w acetonie. Występuje zabarwienie niebieskie, w razie małych ilości — zielone.

N. i. 0,5  $\gamma$  Co. G. s. 1:100000.

Jon **żelazowy** należy usunąć dodając np. fluorku amonowego. Do 1 ÷ 2 kropel słabo kwaśnego roztworu dodać kilka miligramów fluorku amonowego i następnie 5 kropel nasyconego acetonowego roztworu rodanku amonowego. W 2 kroplach roztworu daje się wykryć 1  $\gamma$  Co w obecności 1000-krotnej ilości żelaza.

**Ślady kobaltu w soli niklowej** można wykryć w następujący sposób: do dostatecznie dużej ilości roztworu obojętnego lub słabo zakwaszonego kwasem octowym dodać stężonego rodanku amonowego, poczem wyklócić z alkoholem amylovym. Gdy zabarwienie jest niewyraźne, oddzielić warstwę soli niklowej w rozdzielaczu i dodać do alkoholu jeszcze 5 cm<sup>3</sup> 35%-go rodanku amonowego; w razie różowego zabarwienia (rodanku żelazowego) dodać 1 cm<sup>3</sup> stężonego roztworu octanu amonowego i kroplę 5%-go kwasu winowego, poczem skłócić, w obecności Co występuje zabarwienie niebieskie.

### Nikiel Ni.

1) Ług strąca zielonkawy wodorotlenek niklawy, który zapomocą bromu utlenić można na czarny wodorotlenek niklowy.

2) Amonjak w nieobecności nadmiaru soli amonowych strąca wodorotlenek niklawy.

3) Siarkowodór strąca czarny siarczek, posiadający te same właściwości co i siarczek kobaltawy. Siarczek niklawy, strącony siarczkiem amonowym szczególnie żółtym, posiada wybitną skłonność tworzenia koloidalnych roztworów, chcąc ich uniknąć najlepiej jest

strącać siarkowodorem roztwór, zadany małym nadmiarem amonjaku i ogrzany; gdy zaś po strąceniu siarczków i ich odsączeniu otrzyma się ciemny, mętnawy przesącz, należy zakwasić go kwasem octowym, a następnie zadać niewielkim nadmiarem amonjaku.

4) Cyjanek potasowy strąca zielonkawy osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Otrzymany związek zespolony nie reaguje z siarczkiem amonowym, natomiast brom lub chlor w roztworze alkalicznym utleniają go na czarny  $\text{Ni(OH)}_2$ . Gdy badamy kwaśny roztwór, należy zobojętnić go sodą, dodać kroplami cyjanku potasowego tyle tylko, aby rozpuścić powstający osad, a następnie podgrzanego roztworu bromu w ługu potasowym. Gdyby się osad nie tworzył, należy zwiększyć ilość dodanego bromu.

5) Odczynnik L. Czugaiewa — dwumetylogliksym — tworzy w roztworach amonjakalnych, obojętnych, a nawet słabo zakwaszonych kwasem octowym czerwony osad. Znaczne stężenie substancji utleniających przeszkadza strącaniu osadu. Kobalt tworzy rozpuszczalny związek zespolony i duża zawartość jego obniża czułość reakcji na nikiel. O ile amonjak strąca jednocześnie zabarwione osady, np.  $\text{Fe(OH)}_3$ , to należy odpowiednio zmienić postępowanie.

Do wykonania reakcji wziąć kroplę cieczy badanej i kroplę 1%-go spirytusowego roztworu dwumetylogliksymu na płytkę porcelanową lub bibułę i trzymać nad amonjakiem, lub też dodać jeszcze kroplę rozcieńczonego amonjaku. Czerwona plamka lub osad świadczą o obecności niklu.

N. i. 0,16  $\gamma$  Ni. G. s. 1:300000.

Mniejsze ilości niklu dają się wykryć, gdy kroplę badanej cieczy opuścić na bibułę uprzednio nasyconą 1%-ym spirytusowym roztworem dwumetylogliksymu i następnie wysuszoną. Gdy roztwór był kwaśny, należy poddać plamkę działaniu par amonjaku.

**W obecności soli żelazowych** bierze się na płytkę: kroplę badanego roztworu, kroplę nasyconego roztworu winianu sodowopotasowego, dwie krople nasyconego roztworu sody i kroplę roztworu odczynnika. Powstający czerwony osad zbiera się na brzegu cieczy.

N. i. 0,5  $\gamma$  Ni. G. s. 1:100000 w obecności 1000-krotnej ilości żelaza w 2n-roztworze kwasu solnego.

Można również strącić żelazo na gorąco znacznym nadmiarem amonjaku, przesącz, po odsączeniu osadu, stężyć i wykrywać w nim  $\text{Ni}^{++}$  w zwykły sposób; przy tej jednak metodzie postępowania można nie wykryć w próbce małych ilości niklu, gdy znajduje się w niej jednocześnie sporo żelaza, bowiem te niewielkie ilości niklu mogą być zaadsorbowane przez wytrącony  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Bardzo małe ilości niklu można wykryć w obecności bardzo dużych ilości  $\text{Fe}^{+++}$ , np. w solach żelazowych, sposobem autora, por. niżej «wykrywanie tłuszczów uwodornionych».

**Sole żelazawe** tworzą z dwumetyloglioksymem rozpuszczalny związek zespólny o ciemnoróżowym zabarwieniu, wykrywając więc ślady niklu należy  $\text{Fe}^{++}$  uprzednio utlenić i zwracać uwagę na to, aby podczas przeprowadzania reakcji żelazo trójwartościowe nie uległo redukcji, np. wskutek ogrzania kwaśnego roztworu z alkoholowym roztworem odczynnika i t. p.

**Wykrywanie niklu w obecności kobaltu.**  $2\gamma$  Ni w obecności 50-krotnej ilości kobaltu trudno wykryć, gdy zaś nadmiar ten jest jeszcze większy reakcja wogóle nie zachodzi, ponieważ związek oksymu z niklem nie strąca się wobec dużej ilości takiegoż związku kobaltu. Należy w przypadku takim badanie przeprowadzać w następujący sposób: do kropli badanego kwaśnego roztworu na płytce dodać kroplę 3%-ej wody utlenionej, a następnie kroplę nasyconego roztworu sodu. Gdy są obecne duże ilości kobaltu utworzy się wtedy zielony, stopniowo ciemniejący osad, w razie mniejszych ilości — zielone zabarwienie. Po dodaniu kropli roztworu odczynnika, powstaje na brzegach cieczy czerwony osad.

N. i.  $1,25\gamma$  Ni. G. s. 1:40000 w obecności 200-krotnej ilości kobaltu.

Sposób powyższy nadaje się również do wykrywania niklu **w obecności kobaltu i manganu**. Ciemny osad  $\text{MnO}_2$  obniża czułość reakcji, jednak można jeszcze wykryć  $2,5\gamma$  Ni w obecności 80-krotnej ilości Co i Mn.

**Małe ilości niklu wobec kobaltu i żelaza** dają się wykryć w 2 kroplach roztworu w rurce Emicha, stosowanej w mikroanalizie. Posiada ona średnicę 6 mm i długość 30 mm, koniec ma stożkowato zwężony. Dwie krople roztworu ogrzewać w rurce Emicha z taką ilością nasyconego roztworu cyjanku potasowego, jaka wystarcza do rozpuszczenia początkowo powstającego osadu. Następnie dodać odrobinę stałego dwumetyloglioksymu i kilka kropel formaliny i, po zmieszaniu zawartości, odwirować nierozpuszczony osad. Zabarwienie kryształów odczynnika świadczy o obecności niklu.

Poza tem do wykrywania śladów niklu w solach **kobaltawych** bywają stosowane następujące sposoby: 1) Roztwór zadać stężonym amoniakiem do rozpuszczenia powstającego osadu, następnie dodać kilka  $\text{cm}^3$  nadtlenu wodoru i gotować do usunięcia  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Potem dodać dwumetyloglioksymu i zagotować. Powstają różowe kryształy.

2) Około 0,06 g badanej, rozpuszczalnej soli kobaltawej i taką ilość soli kobaltawej, nie zawierającej śladów niklu, rozpuścić osobno na płytce porcelanowej w  $1 \div 2$  kroplach wody. Do każdej z próbek dodać taką ilość stężonego roztworu cyjanku potasowego, jaka wystarcza do rozpuszczenia, powstającego początkowo, osadu. Następnie dodać po  $1 \div 2$  krople wody utlenionej, zmieszać i pozostawić na kilka minut, aż roztwór stanie się jasnożółty. Do obydwu cieczy dodać po odrobinie dwumetyloglioksymu, a następnie zmieszać z kilkoma kroplami formaliny. Obecność lub nieobecność

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

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

#### **Rozpoznanie poniklowania i wykrycie niklu w stopach.**

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

2) Drugi sposób próby na poniklowanie polega na tem, że po odłuszczeniu powierzchni danego przedmiotu eterem, zwilża się ją roztworem 0,5 g dwumetylogliksymu w 5 cm<sup>3</sup> spirytusu i 5 cm<sup>3</sup> amonjaku. Nikiel daje czerwoną plamkę, którą można łatwiej zauważyć, po usunięciu cieczy bibułą. Reakcja ta jest czulszą i pewniejszą, gdy badane miejsce przedmiotu poddamy wprawdzie utleniającemu działaniu płomienia np. dmuchawki ręcznej. (V. Fortini).

### **Żelazo Fe.**

1) Katjon dwuwartościowy Fe<sup>++</sup>.

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

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

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