

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

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

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

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

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

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

### Cyrkon Zr.

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

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

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

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

ostudzeniu zadawać kroplami stężonego kwasu solnego. W tych warunkach strąca się zasadowy chlorek cyrkonowy w postaci obfitego osadu, który rozpuszcza się po ogrzaniu, a następnie po ostygnięciu strąca się ponownie w postaci jedwabistych, delikatnych igiełek.

Sole glinowe tworzą również w tych warunkach osad, lecz o innym wyglądzie, w razie wątpliwości należy wykonać ślepą próbę z solą cyrkonową.

4) Sole cyrkonowe w kwaśnych roztworach tworzą ze spirytusowym roztworem alizaryny osady o barwie czerwono-brunatnej do ciemnofioletowej. Przeszkadza tej reakcji obecność fluorków, siarczanów, fosforanów, organicznych hydroksykwasów, a także molibdenianów i wolframianów.

W obecności soli berylowych, glinowych, tytanowych i torowych można wykryć cyrkon w następujący sposób: kroplę dokładnie zobojętnionego roztworu zadać w mikrotygielku kroplą roztworu alizaryny i zagotować. Sole wymienione oraz cyrkonowe dają zabarwienie czerwone do fioletowego. Następnie należy dodać kroplę 1 n-kwasu solnego — pozostające zabarwienie świadczy o obecności cyrkonu.

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

Stosowany do tego oznaczenia odczynnik alizarynowy przyrządza się, dodając do spirytusowego roztworu alizaryny kroplami rozcieńczonego kwasu solnego aż wystąpi żółte zabarwienie, poczem rozcieńcza się równą objętością spirytusu i sączy. (J. H. de Boer).

5) Siarczan potasowy (lecz nie sodowy lub amonowy) strąca z roztworów umiarkowanie stężonych po pewnym czasie zasadową podwójną sól.

Osad nie rozpuszcza się w roztworze  $K_2SO_4$  (odróżnienie od Al i Be). Strącany na gorąco ulega hydrolizie i nie rozpuszcza się w HCl (odróżnienie od Th i Ce).

6) Kwas szczawiowy strąca szczawian, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika i w kwasach mineralnych. Odróżnia to cyrkon od innych ziem rzadkich.

7) Roztwór badany zadać taką ilością kwasu siarkowego, aby stężenie jego wyniosło 20%, dodać nieco  $H_2O_2$  i duży nadmiar fosforanu sodowego — wytrąca się fosforan cyrkonu, żaden inny kation nie daje fosforanu nierozpuszczalnego w kwasie siarkowym o tym stężeniu. Dodanie  $H_2O_2$  ma na celu zatrzymanie w roztworze tytanu w postaci związku sześciowartościowego.

8) Roztworem słabo zakwaszonym kwasem solnym zwilżyć papier kurkumowy i wysuszyć. W obecności Zr wystąpi czerwono-brunatne zabarwienie. Ziemie rzadkie nie dają tej reakcji. Przeszkadza reakcji tej jedynie tytan, który należy zredukować wpierw cynkiem.

### Tor Th.

Tlenek toru wyprażony trudno się rozpuszcza w kwasach, należy go w tym celu długo ogrzewać ze stężonym kwasem siarkowym, lub lepiej stapiać z kwaśnym siarczanem potasowym. Hydrogele można rozpuścić po uprzednim wytrawieniu kwasem (por. cyrkon).

1) Ług, amonjak i siarczki strącają wodorotlenki  $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , rozpuszczalne w kwasach.

Wodorotlenek, strącony na zimno, daje stopniowo nawet bez trawienia pseudoroztwór z zimną wodą.

2) Azotek potasowy strąca ze słabo kwaśnych roztworów po zagotowaniu zasadowy azotek toru. Trójwartościowych ziem rzadkich nie strąca.

3) Siarczan potasowy strąca osad  $[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]\text{K}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nierozpuszczalny w stężonym roztworze  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , natomiast rozpuszczalny w czystej wodzie.

4) Fosforany strącają obfity osad, rozpuszczalny w węglanach i w stężonych kwasach. Po rozcieńczeniu kwaśnego roztworu i ogrzaniu, lub też podczas zobojętniania kwasu strąca się osad ponownie.

5) Węglany potasowców i amonowy strącają węglan, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, szczególnie łatwo w węglanie amonowym.

Fosforan i szczawian toru rozpuszczają się w węglanach potasowców, co pozwala na oddzielenie toru od innych ziem rzadkich.

6) Szczawian amonowy strąca osad, rozpuszczalny na gorąco w dużym nadmiarze odczynnika. Gdy nadmiar ten był dostateczny i roztwór nie zawierał zbyt dużo kwasu siarkowego, to ciecz po ostygnięciu pozostaje klarowną. Po zagotowaniu roztworu i dodaniu  $\text{HCl}$  wytrąca się szczawian (odróżnienie od  $\text{Zr}$ ).

7) Najczulsza reakcja polega na strącaniu osadu podfosforanem sodowym  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  w roztworach mocno zakwaszonych kwasem solnym. Ciecz zagotować i dodać stężonego roztworu odczynnika.

Tytan, cyrkon i cer czterowartościowy dają taką samą reakcję.

8) W celu wyodrębnienia toru należy strącić całą grupę ziem rzadkich kwasem szczawiowym, cyrkon trafi do roztworu, natomiast tor można wyługować z osadu nasyconym roztworem szczawianu amonowego. Część ziem grupy itru przejdzie również do roztworu. Po zakwaszeniu wytrąci się szczawian toru. Sposób ten jest nieodpowiedni w razie małych ilości toru.

9) Nadtlenek wodoru może służyć do oddzielania toru. Obojętny, lub bardzo słabo zakwaszony kwasem solnym, roztwór zadać kilkoma  $\text{cm}^3$  10%-go nadtlenu wodoru i ogrzać do  $60^\circ$ . Wytrąci się żelatynowaty osad, który jednak zatrzymuje nieco ziem grupy ceru.

10) Do wyodrębniania toru zapomocą jodanu potaso-

wego potrzebne są dwa roztwory: a) 3 g  $\text{KJO}_3$  w 10  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  o c. wł. 1,4 i 20  $\text{cm}^3$  wody; b) 0,4 g  $\text{KJO}_3$  w 10  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  o c. wł. 1,2 i 40  $\text{cm}^3$  wody.

Badana ciecz nie powinna zawierać wolnego kwasu solnego.

2  $\text{cm}^3$  cieczy zadać 5  $\text{cm}^3$  roztworu a), przytem mogą wypaść i inne ziemie rzadkie. Następnie dodać 10  $\text{cm}^3$  roztworu b) i zagotować. Jodan torowy pozostanie nierozpuszczony, inne jodany rozpuszczą się. Celem sprawdzenia, czy osad nie rozpuszcza się, dodać jeszcze roztworu b).

Cyrkon daje taki sam osad jodanu. W razie przypuszczenia, że jest on obecny, należy osad odsączyć, przemyć wodą i wyługować kwasem szczawiowym, który rozpuszcza tylko jodan cyrkonu.

Gdy zaś jest możliwa obecność soli cerowej to należy ją wpięrować zredukować kwasem siarkawym.

### Niob i tantal Nb, Ta.

Zupełnie pewne wykrycie tych pierwiastków w minerałach o składzie złożonym wymaga stosowania metod analizy ilościowej.

Trwałe są związki pięciowartościowych jonów niobu i tantalu. Poza tem występują one w postaci cztero- i trójwartościowej. Związki niobu niższych wartościowości są zabarwione.

Tlenki wyprażone rozpuszczają się na gorąco w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego i fluorowodorowego. Kwas tantalowy wyprażony lub naturalny lepiej stapiać z KOH.

Roztwory soli ulegają łatwo hydrolizie podczas gotowania z wodą.

1) Ług i amonjak strącają wodorotlenki, nierozpuszczalne w amonjaku; świeżo strącone wodorotlenki rozpuszczają się w KOH, natomiast w HCl i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpuszczają się niecałkowicie; łatwiej rozpuszcza je kwas siarkowy z nadtlakiem wodoru, kwas fluorowodorowy i stężony roztwór kwasu szczawiowego.

2)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — ogrzany barwi się na żółto, po ostygnięciu staje się ponownie biały.

3) Hydrogele, np. otrzymane z hydrolizy stopu z  $\text{KHSO}_4$  i i., rozpuszczają się w kwasie fluorowodorowym. Po zadaniu takiego roztworu fluorkiem potasowym, strąca się krystaliczny  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , który po zagotowaniu przechodzi również w nierozpuszczalny  $(\text{Ta}_4\text{O}_{11}\text{F}_{14})\text{K}_4$ .

Jest to najbardziej pewna reakcja dla stwierdzenia obecności tantalu. Odpowiednie związki niobu są bardziej rozpuszczalne i dają się usunąć przez wygotowanie osadu z wodą.

Po zadaniu tego ostatniego roztworu cynkiem i stężonym kwasem solnym występuje odrazu brunatnofioletowe zabarwienie, świadczące o obecności niobu. Tytan w tych warunkach redukuje się powoli.

## KATJONY IV. GRUPY.

**Bar Ba.**

1) Węglan amonowy strąca osad węglanu barowego. Dla bardziej dokładnego strącenia należy dodać amonjaku i ogrzać roztwór. Duży nadmiar soli amonowych przeszkadza całkowitemu strąceniu osadu, należy więc roztwór taki odparować do suchości i pozostałość umiarkowanie wyprażyć, rozpuścić w kwasie i strącać.

2) Ług, amonjak i siarczek amonowy nie strącają osadu, o ile nie zawierają (zresztą prawie zawsze obecnej) domieszki węglanów.

3) Szczawiany i fosforany potasowców strącają odpowiednie sole, trudno rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne natomiast w kwasach.

4) Siarczany i kwas siarkowy strącają osad siarczanu barowego bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych kwasach.

Nasycony roztwór siarczanu strontowego, który zawiera bardzo niewielkie stężenie  $\text{SO}_4^{2-}$ , tworzy nieznaczny osad tylko z jonami barowymi.

Siarczan barowy daje się przeprowadzić w węglan przez kilkukrotne gotowanie z sodą, o ile po każdorazowym gotowaniu będzie się oddzielało ciecz od osadu, celem usunięcia roztworu wytworzonego siarczanu sodowego. Mieszanina 1 cz. sody i 3 cz. siarczanu sodowego nie reaguje z siarczanem barowym (por. stront).

5) Bardziej czuła jest reakcja z roztworem siarczanu ołowiawego w octanie amonowym, gdyż jednocześnie strąca się znaczna ilość siarczanu ołowiawego.

Do kropli obojętnego lub słabo kwaśnego badanego roztworu na szkiełku zegarkowym dodać kroplę odczynnika — powstaje biały osad.

Odczynnik przyrządza się, dodając do 2 cm<sup>3</sup> 10%-go octanu ołowiawego 2 cm<sup>3</sup> 2n-kwasu siarkowego i tyle stałego octanu amonowego, aby rozpuścić wytworzony osad.

N. i. 0,4 γ Ba. G. s. 1:125000.

6) Dwuchromian potasowy strąca osad chromianu barowego, rozpuszczalny w mocnych kwasach, trudno natomiast rozpuszczalny w kwasie octowym. Strącając chromian barowy z obojętnych roztworów należy dodać octanu (np. sodowego) celem zobojętnienia, powstającego na skutek reakcji, wolnego kwasu mineralnego.

Do reakcji nie bierze się chromianu potasowego ze względu na możliwość jednoczesnego strącenia chromianu strontowego, którego nie strąca dwuchromian.

Jeszcze mniejsze ilości baru (do 11 γ) można wykryć, zadając roztwór octanu barowego dwuchromianem, roztwór otrzymany należy odparować do suchości i rozpuścić pozostałość w małej ilości wody. Octan

barowy można otrzymać, rozpuszczając w kwasie octowym strącone węglany, lub lepiej, szczególnie gdy mamy niewiele roztworu chlorków lub azotanów, dodać nadmiar kwasu szczawowego i odparować do suchości. Otrzymane szczawiany wapniowców i potasowców przez wyprażenie zamienić na węglany.

7) Alkohol bezwodny nie rozpuszcza ani chlorku, ani azotanu barowego, o ile są one w stanie suchym.

8) Bar, najłatwiej w postaci chlorku, barwi płomień palnika bunzenowskiego na zielono i daje charakterystyczne widmo, które można obserwować zapomocą kieszonkowego spektroskopu.

9) Do kropli obojętnego lub słabo zakwaszonego badanego roztworu na bibule dodać kroplę świeżo przyrządzonego około 5%-go wodnego roztworu rodizonianu sodowego. Powstaje plamka brunatna lub czerwono-brunatna.

Metale ciężkie dają z tym odczynnikiem podobnie zabarwione osady.

**Stront** daje taki sam osad, różniący się tem od barowego, że po zadaniu plamki rozcieńczonym kwasem solnym zabarwienie znika, natomiast zabarwienie związku barowego staje się czerwone.

N. i. 0,25  $\gamma$  Ba. G. s. 1:200000. W obecności 53-krotnej ilości Sr N. i. 0,53  $\gamma$  Ba. G. s. 1:94000. (F. Feigl).

### Stront Sr.

1) Z węglanem amonowym, ługiem, amonjakiem, szczawianami i fosforanami stront reaguje w sposób analogiczny do baru.

2) Siarczan strontowy jest trudno rozpuszczalny, jednak nieco łatwiej niż siarczan barowy. Krystaliczny osad  $\text{SrSO}_4$  strąca się czasami nie od razu, łatwiej po ogrzaniu i po potarciu precikiem szklanym o ścianki naczynia.

Roztwór gipsu strąca po ogrzaniu osad  $\text{SrSO}_4$ .

Siarczan strontowy daje się łatwo przeprowadzić na węglan podczas gotowania z roztworami węglanów, zawierającymi nawet przeważającą ilość (1:3) siarczanów potasowców.

3) Alkohol bezwodny rozpuszcza chlorek strontowy, nie rozpuszcza natomiast suchego azotanu.

4) Sole strontu barwią płomień intensywnie na czerwono i dają charakterystyczne widmo.

### Wapń Ca.

1) W stosunku do ługu, amonjaku, rozpuszczalnych fosforanów i chromianów sole wapnia zachowują się podobnie, jak i sole strontu.

2) Węglan wapniowy rozpuszcza się stosunkowo dość łatwo



w stężonych roztworach soli amonowych. Wobec tego strącać należy węglanem amonowym w roztworach, nie zawierających dużego nadmiaru soli amonowych, poza tem w celu całkowitego strącenia należy dodać trochę amonjaku, dość znaczny nadmiar węglanu amonowego i ogrzewać przez pewien czas.

3) Siarczan wapniowy strąca się tylko ze stężonych roztworów. Gdy strącamy siarczanem amonowym stront, należy w celu uniknięcia jednoczesnego strącenia gipsu, brać nasycony roztwór siarczanu amonowego i roztwór gotować. Wapń tworzy wtedy nietrwałe połączenie siarczanów wapniowego i amonowego, rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika, z roztworów tych gips strąca się po rozcieńczeniu wodą.

Jako jakościową, mikroanalityczną reakcję na wapń stosuje się strącanie w postaci siarczanu, gdyż tworzy on łatwe do rozpoznania kryształy.

W tym celu wyodrębniony osad szczawianu wapniowego należy wyprażyć, pozostałość rozpuścić na szkiełku w kropli 2n-kwasu solnego, dodać kropelkę 2n-kwasu siarkowego i odparowywać na łaźni wodnej dotąd, aż na brzegu zaczną wydzielać się kryształy gipsu. Jednocześnie należy wykonać porównawczą próbę z odrobiną węglanu wapniowego.

4) Szczawian amonowy strąca trudno rozpuszczalny osad szczawianu wapniowego. Gdy jest obecny stront, lub bar, należy je wpierw strącić, gotując w ciągu 15 minut z nadmiarem siarczanu sodowego. Przesącz od razu mętnieje od szczawianu amonowego.

5) Żelazocyjanek potasowy strąca w obecności soli amonowych biały osad żelazocyjanku amonowopotasowowapniowego o zmiennym składzie.

Magnez tworzy również dość trudno rozpuszczalny osad. Bar strąca się tylko z roztworów stężonych, stront nie strąca się wcale.

6) Gdy chodzi o wykrycie śladów wapnia w nieobecności innych katjonów, oprócz potasowców i niewielkich ilości magnezu, stosuje się reakcję z solą sodową osazonu kwasu dwuhydroksywinowego.

Do kropli wody destylowanej i kropli badanej cieczy na czarnej płytce dodać po ziarnku odczynnika, w wodzie rozpuszcza się on klarownie, natomiast w obecności wapnia tworzy się osad.

N. i. 0,01 γ Ca. G. s. 1:5000000.

7) Alkohol odwodniony rozpuszcza bezwodny chlorek i bezwodny azotan wapniowy.

8) Chlorek i azotan wapniowy barwią płomień palnika bunsenowskiego na żółtoczerwono i dają charakterystyczne widmo.

**Tlenek (wodorotlenek) wapniowy w cemencie i i.**

W obecności krzemianów wapniowych, ulegających hydrolizie pod

działaniem wody, można wykryć wolny tlenek lub wodorotlenek za pomocą odczynnika, składającego się z 5 g fenolu, 5 g nitrobenzenu i 2 kropel wody. Trochę sproszkowanej substancji zmieszać na szkiełku przedmiotowym z kilkoma kroplami odczynnika, tworzą się kryształy fenolanu wapniowego. Po upływie trzech minut dają się one łatwo rozpoznać przy skrzyżowanych nielach polaryzacyjnego mikroskopu.

## KATJONY V. GRUPY.

### Magnez Mg.

1) Ług, woda barytowa lub wapienna strącają osad wodorotlenku magnezowego.

2) Amonjak, w nieobecności soli amonowych, strąca wodorotlenek niecałkowicie. Nadmiar soli amonowych zapobiega strącaniu osadu i rozpuszcza uprzednio strącony wodorotlenek.

3) Węglan amonowy strąca osad zasadowego węglanu magnezowego jedynie w nieobecności soli amonowych. Z właściwości tej korzystamy w celu oddzielania wapniowców od magnezu w obecności soli amonowych.

4) Fosforan sodowoamonowy strąca w obecności amonjaku i soli amonowych krystaliczny osad fosforanu amonowomagnezowego.

Do kilku kropel badanego roztworu dodać chlorku amonowego i amonjaku, gdyby powstał bezkształtny osad wodorotlenku magnezowego, należy rozpuścić go, dodając jeszcze chlorku amonowego. Następnie dodać parę kropel fosforanu. Ostrożne(!) pocieranie przeciekim szklanym ułatwia powstawanie krystalicznego osadu początkowo w postaci śladów w miejscach pocierania. Przy użyciu do strącania fosforanu amonowego, po dodaniu amonjaku może wytrącić się obfity krystaliczny osad odczynnika; od fosforanu amonowomagnezowego można go odróżnić, dodając stopniowo wody, w której fosforan amonowy bardzo łatwo się rozpuszcza.

Reakcja ta nadaje się do wykrywania magnezu jedynie po uprzednim oddzieleniu wszystkich katjonów, oprócz potasowców.

5) Strącając wodorotlenek magnezowy w obecności jodu, otrzymuje się brunatnoczerwony osad związku adsorbacyjnego wodorotlenku i jodu.

Obecność baru, strontu i wapnia nie przeszkadza reakcji.

Kroplę badanego obojętnego, lub słabo kwaśnego roztworu zadać małą kropelką 1 n-ługu i następnie kropelką roztworu jodu (około 2,5 g J i 4 g KJ w 18 cm<sup>3</sup> wody). Roztwór winien być wyraźnie zabarwiony na brunatno nadmiarem jodu. Po upływie minuty dodać jeszcze tyle ługu, aby roztwór przyjął jasnożółtą barwę. W obecności magnezu po-



wstają brunatne kłaczkki osadu. Gdy ilość magnezu jest bardzo mała, należy wykonać ślełą próbę. Nadmiar ługu i jodku potasowego wpływa ujemnie na czułość reakcji. Sole amonowe uniemożliwiają wykonanie jej.

N. i. 0,3  $\gamma$  Mg. G. s. 1:165000.

6) Alkaliczny roztwór 1, 2, 5, 8-czterohydroksyantrachinonu (chinalizaryny) daje z jonami magnezowymi niebieski osad lub zabarwienie.

Wapniowce i glin nie wpływają na przebieg reakcji, natomiast inne kationy, reagujące z ługiem, należy usunąć zapomocą węglanu amonowego. Obecność fosforanów i większych ilości soli amonowych wpływa ujemnie na czułość reakcji.

Sole lantanu i berylu reagują w podobny sposób. Zabarwienie, spowodowane obecnością magnezu, nieodporne jest na działanie środków utleniających (por. beryl).

Do kropli badanego roztworu i do kropli wody destylowanej opuszczonych osobno na płytce porcelanowej (dla wykonania ślepej próby) dodać po 2 krople spirytusowego roztworu chinalizaryny (10 ÷ 20 mg barwnika w 100 cm<sup>3</sup> spirytusu). Kwaśne roztwory barwią się na żółto-czerwono. Następnie dodać kroplami 2n-ługu sodowego do zmiany barwy na fioletową, a potem jeszcze ługu w ilości około  $\frac{1}{4}$  ÷  $\frac{1}{2}$  otrzymanej objętości cieczy. Powstaje, w zależności od zawartości magnezu, niebieski osad lub zabarwienie, ślepa próba pozostaje niebieskofioletowa. Różnica zabarwień zczasem staje się bardziej widoczna, gdyż ślepa próba stopniowo odbarwia się.

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

### Lit Li.

1) Węglan sodowy strąca na gorąco, w nieobecności soli amonowych, węglan litowy.

2) Drugorzędny fosforan sodowy strąca trzeciorzędny fosforan litowy. Powstający kwas należy zobojętnić amonjakiem, roztwór ogrzać i dodać trochę spirytusu (nadmiar spirytusu strąci odczynnik).

3) Sole litowe barwią płomień palnika na kolor mocno czerwony. W obecności sodu i potasu należy oglądać zabarwiony płomień przez pryzmat indygowy, porównyując jednocześnie zaobserwowaną barwę z tą, jaką daje mieszanina tychże soli. Zapomocą spektroskopu można łatwo stwierdzić obecność litu.

### Sód Na.

1) Kwaśny piroantymonian potasowy strąca krystaliczny osad soli sodowej. Roztwór nie powinien zawierać żadnych ka-

tionów poza potasowcami. Odczyn winien być obojętny lub słabo alkaliczny. Celem zobojętnienia kwaśnego roztworu można ciecz odparować do suchości, sole amonowe usunąć zapomocą bardzo słabego wyprażenia i w razie potrzeby zobojętnić jeszcze czystym wodorotlenkiem lub węglanem potasowym. Nadmiar soli potasowych zmniejsza nieco czułość reakcji.

Kroplę badanej, zobojętnionej cieczy zadać na szkiełku zegarkowym paru kroplami roztworu piroantymonianu, rozpuszczonego na gorąco i w razie potrzeby przesączonego. Celem przyspieszenia strącania kryształów można ostrożnie potrząść pręcikiem szklanym, w miejscu pocierania występują ślady kryształów. Jednocześnie strąca się często osad bezkształtny, który nie świadczy o obecności sodu, dlatego też, w razie wątpliwości co do krystalicznej budowy osadu, należy zbadać go pod mikroskopem, kryształy posiadają charakterystyczny wygląd.

2) Roztwór octanu cynkowouranylewego, zakwaszony kwasem octowym, strąca z roztworów obojętnych, lub zakwaszonych kwasem octowym żółty, krystaliczny osad  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Obecność soli Cu, Hg, Cd, Ni, Al, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, K,  $\text{NH}_4^+$  wpływa szkodliwie dopiero wtedy, gdy stężenie ich w roztworze przekroczy 5 g w litrze. Lit strąca się przy stężeniu 1 g w litrze.

Dodatek pewnej ilości spirytusu zwiększa czułość reakcji.

Na ciemnej płytce dodać do kropli badanego roztworu, zobojętnionego dokładnie amonjakiem lub tlenkiem cynkowym, 8 kropel odczynnika i zmieszać. Osad świadczy o obecności sodu.

N. i. 12,5 γ Na. G. s. 1:4000.

Fluorescencja osadu w świetle lampy kwarcowej pozwala na wykrycie znacznie mniejszej ilości  $\text{Na}^+$ .

Odczynnik przyrządza się w następujący sposób: 2 g octanu uranylewego ogrzać z 1 g 36%-go kwasu octowego i rozcieńczyć wodą do 10 cm<sup>3</sup>. Osobno 6 g octanu cynkowego zmieszać z 0,5 g 36%-go kwasu octowego i rozcieńczyć wodą do obj. 10 cm<sup>3</sup>. Roztwory zmieszać, dodać kilka mg chlorku sodowego i po upływie 24 godzin ciecz przesączyć.

3) Po odparowaniu chlorku lub azotanu sodowego (albo potasowego) z kwasem szczawowym i ostrożnem wyprażeniu pozostałości, powstają rozpuszczalne w wodzie węglany o odczynie alkalicznym, co można stwierdzić zapomocą fenoloftaleiny. Reakcja ta znajduje duże zastosowanie przy wykrywaniu potasowców (por. potas).

4) Trwałe barwienie płomienia na żółto, aczkolwiek może służyć do wykrywania sodu, jest jednak nadmiernie czułą reakcją, aby mieć praktyczne zastosowanie podczas systematycznego biegu analizy, gdy dodawano szereg odczynników.

## Potas K.

1) Kwaśny winian sodowy tworzy krystaliczny osad kwaśnego winianu potasowego. Roztwór nie powinien zawierać ani soli amonowych, ani innych katjonów, poza sodowymi. Odczyn roztworu winien być obojętny. Pocieranie pręcikiem ścianek naczynia przyspiesza strącanie osadu. Reakcja niezbyt czuła.

2) Azotynokobaltan sodowy strąca żółty osad soli potasowej o składzie zmiennym. W obecności soli srebrowych reakcja jest bardziej czuła. Sole litu, talu i amonowe dają również krystaliczne osady.

Reakcję można wykonać w probówce lub na czarnej płytce, dodając do kropli obojętnego lub zakwaszonego kwasem octowym roztworu kroplę 0,05%-go azotanu srebrowego (tylko w razie gdyby chlorowce były nieobecne) oraz nieco stałego azotynokobaltanu sodowego.

Bez dodania azotanu srebrowego N. i. 4γ K. G. s. 1:12500,

z azotanem srebrowym N. i. 1γ K. G. s. 1:50000.

W braku gotowego odczynnika można go przyrządzić przed wykonaniem oznaczenia: do 5 cm<sup>3</sup> 30%-go roztworu NaNO<sub>2</sub> dodać 5 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego kwasu octowego i 10 kropli 5÷10%-go roztworu azotanu lub chlorku kobaltowego. Po godzinie (po przesączeniu w razie potrzeby) odczynnik nadaje się do użytku.

3) Sole potasowe barwią płomień palnika bunzenowskiego na niebieskofioletowo. Zwykle obecność śladów sodu maskuje to zabarwienie i dlatego należy je obserwować przez pryzmat z roztworem indygowym lub przez szkło zabarwione (por. J. Stałony Dobrzański: Przem. Chem. 1932 r., str. 91).

**Wykrywanie potasowców w krzemianach.** Na pokrywce tygla platynowego trochę drobno sproszkowanego krzemianu zadać paru kroplami HCl i kilkoma kroplami HF i odparować do suchości. Do pozostałego osadu fluorków dodać 2÷3 krople kwasu solnego, około 1 cm<sup>3</sup> wody i nieco kryształów kwasu szczawiowego, następnie odparować do suchości i ogrzewać krótko do czerwoności. Odparowanie z kwasem szczawiowym i prażenie należy powtórzyć. Pozostałość zwilżyć stężonym, czystym węglanem amonowym, odparować powoli, mieszając co pewien czas, do suchości i ostrożnie ogrzać w celu odpędzenia nadmiaru odczynnika. Osad zmyć nieznacznią ilością wody do malutkiej zwężonej w końcu probówki, ogrzać w niej i odwirować. Klarowną ciecz zebrać pipetką, odparować na pokrywce tygla platynowego i wyprażyć, aby węglan magnezowy przeprowadzić w tlenek. Pozostałość zwilżyć odrobiną wody i ostrożnie ogrzać. Węglany rozpuszczają się, tlenek magnezowy zwykle przywiera w postaci plamki do pokrywki. Kroplą zupełnie klarownego roztworu zwilżyć czerwony papier lakmusowy. W razie, gdy są tylko ślady potasowców, papier nie zabarwia się

odrazu na niebiesko i dalszemi kropelkami roztworu należy zwilżać to samo miejsce — powstaje pierścień niebieskawy (wykonać wtedy ślełą próbę). W roztworze udaje się również wykrywanie  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  zapomocą uprzednio opisanych reakcyj.

**Wykrywanie potasowców w obecności reszty katjonów.** W podobny sposób, jak wyżej opisano, można usunąć katjony:  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  i  $\text{Mg}$ . Gdy roztwór zawiera chlorki i azotany, należy odparować go do suchości w parownicze porcelanowej i bardzo słabo wyprażyć, celem usunięcia wolnych kwasów. Pozostałość potraktować wodą, dodać najczystsze go kwasu szczawioowego, odparować do suchości, ogrzewać początkowo ostrożnie, a następnie słabo wyprażyć do rozkładu szczawianów. Po ostygnięciu zadać nasyconym roztworem najczystsze go węglanu amonowego, aby przemienić  $\text{CaO}$  w  $\text{CaCO}_3$ , poczem odparować do suchości. Pozostałość wygotować z wodą i przesączyć. Przesącz odparować ponownie do suchości i wyprażyć celem przemiany  $\text{MgCO}_3$  na  $\text{MgO}$ . Pozostałość rozpuścić w niewielkiej ilości wody, odczyn alkaliczny świadczy o obecności węglanów potasowców. Roztwór badać w zwykły sposób na potasowce.

W obecności arsenu przesącz, po odsączeniu  $\text{CaCO}_3$ , zadać siarczkiem amonowym, ciecz zakwasić kwasem szczawiowym i ogrzać, strącony siarczek arsenu odsączyć. Przesącz, jak wyżej, odparować, wyprażyć ( $\text{MgCO}_3$ ) i badać na  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ .

Gdyby roztwór zawierał siarczany, należy strącić je, dodając niezbędną do strącenia ilość najczystsze go chlorku barowego. (N. Tananajew).

### Amon $\text{NH}_4^+$ .

1) Sole amonowe ulegają podczas silnego ogrzania rozkładowi, co pozwala łatwo usunąć je z badanej substancji. Po wyprężeniu soli nietlotnych kwasów jak np. kwasu fosforowego, otrzymujemy w pozostałości kwas wolny lub też związany z innym katjonem, np. z  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  —  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

2) Ług ruguje z soli amonowych amonjak, który można wykryć np. odczynnikiem Nesslera lub papierkiem lakmusowym; w razie większych ilości soli amonowych można je łatwo rozpoznać, podczas ogrzewania z ługiem, po zapachu amonjaku.

Parę kropel badanego roztworu na małym szkiełku zegarkowem zalkalizować paru kroplami ługu i przykryć natychmiast takim samym szkiełkiem, do którego przyklejono uprzednio zapomocą kropli wody kawałeczek czerwonego papierka lakmusowego. W razie obecności amonjaku papierek zostanie przezeń zabarwiony na niebiesko po upływie najdalej 15 minut.

Podczas wykrywania amonjaku zapomocą papierka lakmusowego,

należy zwracać uwagę, aby nie zanieczyścić go cieczą, zawierającą ług oraz, by powierzchnia jego była mokra, w przeciwnym razie, gdybyśmy mieli papierek suchy, niebieszczenie zajdzie tylko w razie dostatecznie dużej ilości  $\text{NH}_3$ .

3) Do wykrywania bardzo małych ilości amonjaku, np. w wodzie, służy odczynnik Nesslera.

Do zalkalizowanego roztworu badanej cieczy dodać trochę odczynnika, powstaje żółto- lub czerwono-brunatne zabarwienie, albo osad. Do wykrywania bardzo małych ilości amonjaku, szczególnie gdy roztwór daje z ługiem lub sodą osad, należy ciecz zalkalizować i przdestylować. Przyrząd destylacyjny oczyścić uprzednio przez destylację wody z sodą, którą prowadzi się tak długo, aż destylat przestanie reagować z odczynnikiem Nesslera.

Przyrządzanie odczynnika: 3,5 g jodku rtęciowego rozetrzeć z 3  $\text{cm}^3$  wody i 2,5 g jodku potasowego, po rozpuszczeniu dodać 100 g 15%-go ługu potasowego. Po kilku dniach zlać klarowną ciecz z nad osadu i przechowywać w ciemnej flaszce z korkiem gumowym.

4) Chlorek p-nitrobenzenodwuzonowy w alkalicznych roztworach daje czerwone zabarwienie.

Na płytce porcelanowej dodać do kropli badanego słabo kwaśnego lub obojętnego roztworu kroplę odczynnika, a następnie odrobinę tlenku wapniowego. W obecności soli amonowych powstaje natychmiast dookoła tlenku czerwona warstewka. W nieobecności soli amonowych zabarwienie powstaje po pewnym czasie, dlatego w razie wykrywania bardzo małych ilości należy jednocześnie wykonać ślełą próbę.

N. i. 0,67  $\gamma$   $\text{NH}_3$ . G. s. 1:75000.

Odczynnik przyrządza się przez rozpuszczenie na gorąco 1 g paranitroaniliny w 20  $\text{cm}^3$  wody destylowanej i 2  $\text{cm}^3$  kwasu solnego. Następnie, mocno skłócając, rozcieńczyć roztwór 160  $\text{cm}^3$  wody, dobrze oziębić, dodać 20  $\text{cm}^3$  2,5%-go roztworu azotynu sodowego i skłócać do rozpuszczenia osadu. Odczynnik mętnieje czasem, lecz po przesączeniu nadaje się do użytku. (E. Riegler).

5) Z obojętnego roztworu soli manganawej i srebrowej pod działaniem alkaliów lub amonjaku wydziela się czarny osad  $\text{MnO}_2$  i Ag. Następnie otrzymany  $\text{MnO}_2$  daje niebieską plamkę z roztworem benzydyny w kwasie octowym.

Wykonanie reakcji: w naczynku (rys. 3) do kropli badanego roztworu dodać kroplę 2n-ługu, a na koniec pręcika połączonego z korkiem dać kroplę odczynnika. Przyrządek zakorkować i ogrzewać do 40° w ciągu 5 minut na płytce azbestowej. Następnie kroplę odczynnika, który prze-reagował w naczynku, zebrać na kawałek sączka ilościowego; pozostaje czarna lub szara plamka, która niebieszczeje od roztworu benzydyny w kwasie octowym (por. Mangan).

N. i. 0,005  $\gamma$   $\text{NH}_3$ . G. s. 1:1000000.



Odczynnik: 2,87 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  rozpuścić w 40 cm<sup>3</sup> wody, ciecz przesączyć i dodać do niej roztworu 1,69 g  $\text{AgNO}_3$  w 40 cm<sup>3</sup> wody, poczem rozcieńczyć do 100 cm<sup>3</sup>. W celu całkowitego zobojętnienia dodać kroplami rozcieńczonego ługu, aż powstanie nieco czarnego osadu, który należy odsączyć.

Odczynnik przechowywać we flaszcze z brązowego szkła. (F. F e i g l).

## BADANIE NA ANJONY.

Systematyczny przebieg analizy na kationy dążył do wyodrębniania i oddzielania całych grup, a następnie pojedynczych kationów, w celu utożsamienia ich oraz zorjentowania się co do ilości ich w próbce. Ujemną stroną tego postępowania stanowi, jak uprzednio wspomniano, konieczność wykonywania szeregu takich czynności, jak strącanie osadów, sączenie, przemywanie i rozpuszczanie ich, co zabiera dużo czasu; potrzebne są jednak te operacje z tego względu, że reakcje stosowane w analizie, są przeważnie właściwe nie jednemu indywiduum, lecz zwykle kilku.

Anjony można również podzielić na grupy i strącać je w postaci nierozpuszczalnych osadów, oddzielając w ten sposób od innych, których sole z danym odczynnikiem są rozpuszczalne. Jednak postępowanie tego rodzaju nie przyspiesza wykonania analizy, gdyż w praktyce bardzo rzadko spotyka się złożoną mieszaninę wielu różnych anjonów. Zwykle więc wystarcza stwierdzenie na początku obecności lub nieobecności poszczególnych grup anjonów. Dopiero potem wykonywane są odpowiednie indywidualne reakcje, celem wykrycia poszczególnych anjonów, należących do grup, których obecność jest stwierdzona lub możliwa. Stosując poszczególne reakcje, należy zwrócić uwagę, czy jest rzeczą konieczną zmiana zwykłego sposobu postępowania. Zmiany bywają uzależnione od obecności jonów, reagujących w podobny sposób, lub uniemożliwiających normalny przebieg reakcji.

### Wstępne badania na anjony.

Wstępne badania pozwalają zwykle dość dokładnie zorjentować się, co do obecności znacznej liczby anjonów. Wykonanie tych prób było konieczne przed systematycznym badaniem na kationy, gdyż obecność niektórych anjonów wymaga odpowiednich zmian w toku analizy. Dlatego więc trzeba było wykryć wpierw obecność krzemianów, fluorów, krzemofluorków, cyjanków i zespolonych cyjanków, boranów, fosforanów, siarczków, anjonów, posiadających własności utleniające i innych.

Część wstępnych badań, przytoczona uprzednio, mogła już dać pewne



wskazówki, np. oznaczenie odczynu roztworu: gdy roztwór badany jest kwaśny, to nie może zawierać większych ilości niektórych anjonów jak:  $\text{CO}_3^{''}$ ,  $\text{SiO}_3^{''}$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{ClO}'$  i innych, lecz zawiera on kwasy wolne lub kwaśne sole. Odczyn alkaliczny wskazuje na możliwą obecność: wodorotlenków,  $\text{CO}_3^{''}$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{BO}_3^{'''}$ ,  $\text{PO}_4^{'''}$ ,  $\text{S}''$  i anjonów, których sole ulegają hydrolizie.

Cenne wskazówki dają reakcje, oparte na usuwaniu słabych lub lotnych kwasów, zapomocą rozcieńczonego, a następnie stężonego kwasu siarkowego, przytoczone w badaniach wstępnych.

Poza podanym niżej podziałem na grupy, opartym na rozpuszczalności niektórych soli, ważne wskazówki może dać podział na anjony, które posiadają zdolności redukujące, utleniające, lub zachowują się obojętnie.

Część roztworu (ew. po usunięciu zapomocą sody katjonów ciężkich metali, szczególnie ulegających utlenieniu lub redukcji) zakwasić kwasem siarkowym i dodać 1 ÷ 2 krople 0,1 n- $\text{KMnO}_4$ , początkowo na zimno, następnie ogrzać (czasami zamiast  $\text{KMnO}_4$  można stosować bardzo rozcieńczony spirytusowy roztwór jodu). Nadmanganian odbarwia się w badanym roztworze, gdy są w nim obecne: nadtlenek wodoru,  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ ,  $\text{SCN}'$ ,  $\text{S}''$ ,  $\text{SO}_3^{''}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2'$ ,  $\text{HPO}_3^{''}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{''}$ ,  $\text{AsO}_3^{'''}$  i szereg anjonów organicznych. Łatwość, z jaką zachodzi odbarwianie nadmanganianu zależy od rodzaju anjonu, jego stężenia, oraz ogrzania cieczy.

Po dodaniu 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-go roztworu jodku potasowego i zakwaszeniu cieczy będzie się wydzielać jod, o ile były w roztworze obecne związki utleniające jak: nadtlenki,  $\text{ClO}'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{''}$ ,  $\text{CrO}_4^{''}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ ,  $\text{AsO}_4^{'''}$ ,  $\text{MnO}_4^{''}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ . Wydzielenie małej ilości jodu można zauważyć po dodaniu roztworu skrobi.

Nie posiadają właściwości utleniających, ani redukujących:  $\text{SiF}_6^{''}$ ,  $\text{SO}_4^{''}$ ,  $\text{PO}_4^{''}$ ,  $\text{SiO}_3^{''}$ ,  $\text{CO}_3^{''}$ ,  $\text{BO}_3^{'''}$ ,  $\text{F}'$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2'$ ,  $\text{CNO}'$ ,  $\text{CN}'$ , ( $\text{Cl}'$  i  $\text{NO}_3'$  w małym stężeniu) oraz  $\text{OH}'$ .

Gdy początkowo zostały już wykryte katjony i stwierdzono rozpuszczalność substancji w wodzie, rozcieńczonych i stężonych kwasach, to na tej podstawie można wnioskować o możliwej obecności, lub nieobecności szeregu anjonów, np.  $\text{SO}_4^{''}$ , wobec  $\text{Ba}^{''}$ ,  $\text{Sr}^{''}$ ;  $\text{Cl}'$  wobec  $\text{Ag}'$  i i.

**Przyrządzanie roztworu do badania na anjony.** W praktyce najczęściej udaje się wykryć anjony bezpośrednio w roztworze badanej próbki, niezależnie od obecności katjonów metali ciężkich, jednak nieraz, szczególnie gdy badana substancja jest złożoną mieszaniną i oprócz potasowców zawiera katjony innych grup, należy usunąć te katjony zapomocą gotowania próbki z nadmiarem roztworu sody (po wykryciu w części próbki węglanów). Substancje rozpuszczalne w wodzie, lub też będące już w roztworze, można gotować niedługo, natomiast trudno rozpuszczalne — dłużej, zwykle niemniej niż 10 ÷ 15 minut, często skłó-

cając ciecz. Nierozpuszczony osad węglanów odsączyć. Część przesącza zubożyć rozcieńczonym kwasem azotowym, drugą zaś, mniejszą, pozostawić w celu wykrycia w niej azotanów i azotynów (po słabym zakwaszeniu kwasem siarkowym). Zubożenie można wykonać w ten sposób, że najpierw dodać ostrożnie nieznaczny nadmiar kwasu, następnie ogrzać do wrzenia i, po odpędzeniu  $\text{CO}_2$ , zubożyć ściśle (wobec papierków lakmusowych) bardzo rozcieńczonym ługiem. Gdyby w czasie zubożenia powstał osad, należy go odsączyć. Tego rodzaju ściśle zubożenie roztworu jest potrzebne tylko do wykonania takich reakcji, które wymagają obojętnego odczynu, np. strącania grup zapo-  
mocą  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$  i i., poza tem jest to najczęściej zbędne.

Przyrządzając roztwór do badania na anjony, należy zwrócić uwagę na to, że w roztworze, wygotowanym z sodą, mogą pozostać rozpuszczone wodorotlenki oraz kationy w postaci związków zespolonych np.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  i i. Zachodzi to jednak przeważnie w obecności cyjanków i tiosiarczanów, rzadko kiedy więc potrzeba strącać kationy siarkowodorem. Roztwory siarkosoli As, Sb i Sn należy wprzód zakwaszyć, a przesącz, po odsączeniu siarczków, w razie potrzeby gotować z sodą. Podczas gotowania z sodą anjony niezawsze przechodzą do roztworu, np. niektóre trudno rozpuszczalne siarczki i fosforany niecałkowicie zamieniają się w węglany. Substancje bardzo trudno rozpuszczalne w kwasach, jak np. krzemiany, niektóre minerały i t. p. wymagają stapiania z sodą.

**Podział anjonów na grupy.** Anjony można podzielić na grupy na podstawie rozpuszczalności ich soli barowych, srebrowych, ołowiowych, cynkowych i strontowych w wodzie oraz w słabych i mocnych kwasach.

Jak wspomniano, w praktyce nie stosuje się zwykle wyodrębniania grup anjonów, a podział służy do zorientowania się, czy w roztworze są anjony, należące do tej, czy innej grupy.

Według prof. T. Miłobędzkiego dzieli się rodniki kwasowe na 4 grupy. W zubożonym roztworze strąca się azotanem strontowym osad I. grupy, do której wchodzi:  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{HPO}_3''$ ,  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{F}'$ ,  $(\text{BO}_2)'$ ,  $(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$  podobnie zresztą jak i niektóre inne rodniki kwasów organicznych).

Po odsączeniu osadu przesącz traktuje się azotanem cynkowym i otrzymuje osad II. grupy:  $\text{BO}_2'$  — częściowo,  $\text{S}''$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ .

Po oddzieleniu soli cynkowych, strąca się azotanem srebrowym anjony III. grupy:  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{CNS}'$ . W przesączu pozostaną anjony, należące do IV. grupy:  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ , oraz te, które należało wykryć w części próbki pozostawionej z pierwotnego roztworu, jak:  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{ClO}'$  i  $\text{NO}_3'$ .

Drugi podział anjonów na grupy oparty jest na właściwościach soli barowych, ołowiowych i srebrowych.

I grupa:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{SiF}_6''$  — tworzą z chlorkiem barowym osady, prak-

tycznie nierozpuszczalne w 2n-HCl; z octanem ołowiowym osady trudno rozpuszczalne w 2n-HCl; azotan srebowy osadów nie strąca.

II grupa:  $F'$ ,  $CrO_4''$ ,  $Cr_2O_7''$ ,  $SO_3''$ ,  $S_2O_3''$  — dają z każdym z wymienionych odczynników osady, rozpuszczalne w 2n-kwasie azotowym lub solnym, lecz nierozpuszczalne w kwasie octowym. Azotan srebowy nie strąca  $F'$ .

III grupa:  $PO_4'''$ ,  $AsO_4'''$ ,  $AsO_3'''$ ,  $BO_3'''$ ,  $(SiO_3'')$ ,  $CO_3''$ , — dają z każdym z tych odczynników osady, rozpuszczalne w kwasach nawet w octowym.  $AsO_3'''$ ,  $BO_3'''$  tworzą osady nieznaczne,  $CO_3''$ ,  $SiO_3''$  — jedynie w roztworach alkalicznych.

IV grupa:  $Cl'$ ,  $Br'$ ,  $J'$ ,  $CN'$ ,  $Fe(CN)_6'''$ ,  $Fe(CN)_6''''$ ,  $ClO'$ ,  $CNS'$ ,  $S''$  z chlorkiem barowym nie tworzą osadów; sole srebowe nie rozpuszczają się w 2n- $HNO_3$ ; sole ołowiane w rozcieńczonym kwasie azotowym są trudno rozpuszczalne.

V grupa:  $NO_2'$ ,  $NO_3'$ ,  $ClO_3'$ ,  $C_2H_3O_2'$  w roztworach niezbyt stężonych nie tworzą osadów z  $Pb''$ ,  $Ag'$  i  $Ba''$ .

Najłatwiejsze jest wykrycie na podstawie tego podziału anjonów I. i IV. grupy, gdyż sole barowe I. grupy nie rozpuszczają się w 2n-HCl, a sole srebowe IV. grupy — w 2n- $HNO_3$ . Obecność anjonów V. grupy stwierdza się zapomocą indywidualnych reakcyj. Chcąc wykryć II. grupę w obecności I., strąca się obojętny roztwór chlorkiem barowym na gorąco, wytworzony osad przesącza i traktuje niewielką ilością 2n-HCl, przesączem zebrany do probówki, przemywa się osad na sączku, powtarzając tę czynność kilka razy. Następnie zadaje się przesącz kroplami roztworu octanu sodowego, przyczem strąca się osad II. grupy. W podobny sposób można wykryć obecność III. grupy, gdy zamiast kwasu solnego użyje się do rozpuszczania soli barowych kwasu octowego. Po słabem zalkalizowaniu amonjakiem powyższego roztworu powstaje osad III. grupy.

**Badanie roztworu na anjony.** Oprócz przytoczonych prób, należy stosować i te, które są podane przy opisie charakterystycznych reakcyj anjonów.

**I grupa.** Siarczany  $SO_4''$ . Osad strącony chlorkiem barowym z klarownego roztworu, zakwaszonego kwasem solnym, bywa zwykle wystarczającym dowodem obecności  $SO_4''$ .

Gdyby roztwór badany zakwaszono stężonym kwasem solnym, należy go rozcieńczyć wodą (stężony kwas solny strąca z roztworu  $BaCl_2$  obfity, krystaliczny osad  $BaCl_2$ , rozpuszczalny w wodzie).

O ile zachodziłaby możliwość obecności w roztworze  $SiF_6''$  — to osad należałoby odsączyć, przemyć starannie od ew. zanieczyszczeń innymi związkami, zawierającymi siarkę i stwierdzić w nim obecność siarki bądź zapomocą próby heparowej, bądź magnezem, bądź otrzymania kryształów gipsu i i.

Fluorokrzemiany  $SiF_6''$ . Do badania na  $SiF_6''$  nie nadaje się

roztwór, otrzymany przez gotowanie próbki z sodą, gdyż wtedy następuje rozkład tego jonu i powstaje jon fluorowy. Jako wstępną próbę stosuje się traktowanie stężonym kwasem siarkowym w naczyniu platynowym. Pary, wyrugowanego fluorku krzemu, stykając się z kroplą wody np. na precyku szklanym lub na lejku, przykrywającym naczynie, wydzielają krzemionkę, którą można albo od razu zauważyć, albo wykryć sposobem, opisanym przy fluorkach, zapomocą molibdenianu amonowego i benzydyny. Naturalnie w razie jednoczesnej obecności fluorów i krzemianów wynik tej próby będzie również dodatni.

W roztworze wodnym, obojętnym lub kwaśnym można utożsamić fluorokrzemiany, strącając je w postaci soli barowej. Działając na otrzymany osad kwasem siarkowym można stwierdzić obecność  $\text{SiF}_6''$  jak wyżej.

**II grupa. Fluorki  $\text{F}'$ .** Wstępna próba wykrywania polega na traktowaniu stężonym kwasem siarkowym w obecności krzemionki. Otrzymany  $\text{SiF}_6''$  w zetknięciu z wodą ulega rozkładowi. Wydzieloną krzemionkę, o ile nie daje się rozpoznać z wyglądu, wykrywa się zapomocą reakcji z molibdenianem i benzydynam. Gdyby roztwór zawierał dużo azotanów, chlorków i innych soli, które dają dużo produktów gazowych pod działaniem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , to lepiej strącić wpierw fluorki w postaci soli barowej, którą następnie, po wysuszeniu, można badać jak wyżej.

Z roztworów wodnych można również strącać fluorki zapomocą wody gipsowej, powstaje osad nierozpuszczalny w kwasie octowym. Osad ten trzeba zbadać zapomocą reakcji cyrkonowoalizarynowej, lub zapomocą próby trawienia szkła.

W obecności fluorokrzemianów należy rozpuścić badaną substancję w małej ilości rozcieńczonego  $\text{HCl}$  i strącić nasyconym roztworem  $\text{KCl}$  trudno rozpuszczalny fluorokrzemian potasowy. Przesącz potraktować sodą, odsączyć ponownie od ew. osadu i, po zakwaszeniu kwasem octowym, strącić  $\text{CaF}_2$  wodą gipsową.

Chromiany  $\text{CrO}_4''$  i dwuchromiany  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ . Roztwory ich posiadają charakterystyczne żółte i czerwonożółte zabarwienie. Tworzą one, trudno rozpuszczalne w kwasie octowym, osady z  $\text{Ba}''$ ,  $\text{Ag}'$  i  $\text{Pb}''$ . Bardzo małe ilości można wykryć zapomocą reakcji z dwufenylokarbazydem albo z benzydynam, nieco większe — z  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wykrycie chromu w III. grupie kationów potwierdza otrzymany wynik.

Siarczyny  $\text{SO}_3''$ . Próby wstępne: większe ilości można rozpoznać po zadaniu próbki badanej rozcieńczonym kwasem siarkowym, powstaje charakterystyczny zapach  $\text{SO}_2$ . Gaz ten zabarwia na niebiesko bibułę zwilżoną jodem potasowym i skrobią, po pewnym czasie jod reaguje z nadmiarem  $\text{SO}_2$  i papierek odbarwia się. Jednoczesne wydzielanie się siarki świadczyłoby o obecności tiosiarczanów i innych połączeń siarki. Siarczyny w roztworze obojętnym (jak również i kwaś-

nym) odbarwiają roztwór jodu w jodku potasowym, podobnie jak i tiosiarczany, siarczki, arseniny i i.

Można wykryć siarczyny w obecności tiosiarczanych zapomocą reakcji z jodem, pod warunkiem nieobecności siarczków i innych substancyj, które reagują z jodem, wywiązując jednocześnie wolny kwas. Do obojętnego roztworu tiosiarczynu dodać kroplami roztworu jodu, z siarczynów tworzy się wolny kwas, który można wykryć zapomocą papierka lakmusowego. Odczyn roztworu tiosiarczynu po dodaniu jodu pozostaje obojętny.

Poza tem do wykrycia siarczynów można skorzystać z reakcji z formaliną. Do utożsamiania służą również reakcje z nitroprussydkiem sodowym, lub siarczanem cynkowym i żelazocyjankiem potasowym. Tiosiarczany i arseniny tej reakcji nie dają.

Tiosiarczany  $S_2O_3^{2-}$ . Z zakwaszonego roztworu wydziela się  $SO_2$  i wytrąca się po pewnym czasie siarka. Roztwór tiosiarczynu odbarwia jod, wolny kwas nie wydziela się przytem. Chlorek barowy może nie strącić osadu ze względu na łatwe powstawanie przesyconych roztworów  $BaS_2O_3$ . Azotan srebrowy strąca osad tylko w razie dodania znacznego nadmiaru odczynnika, osad stopniowo czernieje, prędzej po ogrzaniu.

Do badania na tiosiarczany należy brać wodny roztwór próbki i nie gotować go z sodą.

Małe ilości tiosiarczynu w nieobecności siarczków i rodanków można wykryć zapomocą reakcji z azotkiem sodowym i jodem.

**III grupa.** Fosforany (ortofosforany)  $PO_4^{3-}$ . Do wykrywania służy zwykle reakcja z molibdenianem amonowym. W razie obecności arsenu należy wpierw strącić go siarkowodorem, osad odsączyć i z przesączu wygotować siarkowodór. (Gdy nie wykryto fosforanów w roztworze, otrzymanym przez gotowanie z sodą, należy zagotować próbkę z rozcieńczonym kwasem azotowym i ten roztwór badać na  $PO_4^{3-}$ ).

Z kroplowych sposobów bardzo czuła jest reakcja z molibdenianem amonowym, kwasem winowym i benzydyną. Reakcja ta jest bardziej pewna niż reakcja bez kwasu winowego i stosować ją można tak w nieobecności jak i w obecności kwasów krzemowego i arsenowego.

Arseniany  $AsO_4^{3-}$ . Arsen wykrywamy wśród kationów, lub w postaci  $AsH_3$ . Arseniany tworzą z mieszaniną magnezową krystaliczny osad, analogiczny do fosforanu amonowomagnezowego. Z azotanem srebrowym powstaje czerwono-brunatny osad arsenianu srebrowego, nierozpuszczalny w kwasie octowym.

Arseniny  $AsO_3^{3-}$ . Z azotanem srebrowym tworzą arseniny żółtawy osad, łatwo rozpuszczalny w kwasie octowym. W nieobecności innych substancyj redukujących można odróżnić arseniny od arsenianów na podstawie zdolności ich do utleniania się pod działaniem jodu w roztworze, zawierającym nadmiar kwaśnego węglanu sodowego.



**Borany  $\text{BO}_3'''$ .** Wykrywa się je zapomocą barwienia płomienia palnika na zielono podczas wdmuchiwania pary alkoholu metylowego, zmieszanego z badaną próbką i stężonym kwasem siarkowym, albo zapomocą czulej reakcji z kurkumą.

**Krzemiany  $\text{SiO}_3''$ .** Spotyka się je najczęściej w postaci nierozpuszczalnych krzemianów i krzemionki. Substancje rozpuszczalne (ew. po stopieniu z sodą) zakwasić  $\text{HCl}$ , odparować do suchości, zadać pozostałość stężonym  $\text{HCl}$ , następnie gorącą wodą — krzemionka pozostaje w postaci lekkiego, galaretowatego osadu. Do wykrywania małych ilości należy stosować reakcję z molibdenianem amonowym i benzydynam.

**Węglany  $\text{CO}_3''$ .** Węglany wykrywa się w pierwotnej substancji. W razie dużej zawartości wystarcza do stwierdzenia obecności ich zwilżenie próbki nieznaczną ilością wody i zadanie kwasem, próbka burzy się i wydziela się gaz o bardzo słabym zapachu. Gdy zaś zawartość węglanu jest nieznaczna, a tembardziej, gdy jednocześnie wywiązują się  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$  i i. postępować należy jak podano przy węglanach.

**IV grupa. Chlorki  $\text{Cl}'$ .** Najczęściej wystarcza stwierdzenie powstawania charakterystycznego osadu  $\text{AgCl}$ , który nie rozpuszcza się w kwasie azotowym, a bardzo łatwo rozpuszcza się w amonjaku. Pozostawiony na świetle dziennym  $\text{AgCl}$  barwi się na kolor lila, a po dłuższem stanie ciemnieje.

W celu wykrycia  $\text{Cl}'$  w obecności bromków oraz jodków należy otrzymać chlorek chromylu. Można też strącić  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  i  $\text{J}'$  w obecności  $\text{HNO}_3$  azotanem srebrowym i bardzo starannie przemyć osad na małym sączku. Następnie skłócić osad w ciągu 10 ÷ 15 minut z 15%-ym roztworem t. zw. półtorawęglanu amonowego  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ , — roztwór ten przyrządzić na zimno bez dodatku amonjaku. W razie obecności  $\text{AgCl}$  przechodzi on do roztworu, co można stwierdzić, dodając do klarownego przesączu roztworu  $\text{KBr}$ . Powstający wyraźny osad świadczy o obecności  $\text{Cl}'$ ; gdy powstaje tylko zmętnienie, to należy wykonać ślełą próbę z czystym, niezawierającym  $\text{AgCl}$ , osadem bromku srebrowego, strąconym w analogicznych warunkach.

$\text{AgCN}$  zachowuje się jak  $\text{AgCl}$ , dlatego sposób ten stosuje się tylko w nieobecności  $\text{CN}'$ . Celem wykrycia  $\text{Br}'$  i  $\text{J}'$  potraktować siarkowodorem osad, nierozpuszczony w przytoczonym roztworze węglanu, powstaje siarczek srebrowy oraz  $\text{HBr}$  i  $\text{HJ}$ . Po odsączeniu  $\text{AgS}$  i odpędzeniu  $\text{H}_2\text{S}$  zadać część przesączu w celu wykrycia  $\text{J}'$  kwasem octowym i azotynem potasowym, drugą część cieczy badać zapomocą wody chlorowej, lub reakcji z fuksyną na  $\text{Br}'$ .

W obecności cyjanków i zespolonych cyjanków strącić je w zo-bojętnionej cieczy 10%-ym roztworem czystego azotanu kadmowego, lub cynkowego, a po zakwaszeniu strącić  $\text{Cl}'$  azotanem srebrowym.



Można też strącić chlorki i cyjanki azotanem srebrowym, odsączyć, przemyć 2n-HNO<sub>3</sub>, osad wysuszyć i w celu rozłożenia AgCN słabo wyprażyć w porcelanowym tygielku. W pozostałym osadzie wykryć Cl', np. traktując osad cynkiem i kwasem siarkowym, jak niżej.

Siarczyny i tiosiarczany utrudniają również wykrywanie Cl'. W obecności ich roztwór należy zubożyć i zadać nadmiarem azotanu srebrowego. Osad soli srebrowych odsączyć, przemyć starannie i wysuszyć, następnie zebrać do tygielka, ogrzać początkowo słabo, a następnie mocniej aż przestanie on zmieniać swój wygląd. Wtedy dać mu ostygnąć, dodać troszkę saletry potasowej i ogrzewać początkowo słabo, a następnie do całkowitego rozkładu ciemnej pozostałości. Lepiej jest dodać ponownie nieco saletry i wyprażyć. Po ostygnięciu wylugować pozostałość wodą i nierozpuszczony osad traktować 2n-kwasem siarkowym i cynkiem do zredukowania na srebro AgCl, AgBr i AgJ. Roztwór, który może zawierać HCl, HBr i HJ, zlać z nad metalicznego srebra i cynku i badać na Cl', Br' i J'.

Bromki Br'. Bromek srebrowy jest trudniej rozpuszczalny w amonjaku niż chlorek. Obecność Br' wykryć można, zadając zakwaszony badany roztwór wodą chlorową i wyklócając go jednocześnie z chloroformem lub siarczkiem węgla. W razie obecności jodków i bromków zostaje wpierw wyrugowany jod, następnie gdy jod przereaguje z nadmiarem chloru, dalszy dodatek wody chlorowej ruguje brom. O ile zawartość jodków jest duża, zużywa się dużo wody chlorowej, dlatego też lepiej ciecz wyklócać w rozdzielaczu i odlewać chloroform, zabarwiony jodem na fioletowo.

W obecności większych ilości substancji redukujących jak tiosiarczany, siarczyny, arseniny i i., które wpierw zwiążą duże ilości chloru, reakcja ta może nie dać wyniku dodatniego, należy więc postępować, jak opisano przy wykrywaniu Cl' w obecności tych składników.

Niewielkie ilości Br' można wykryć zapomocą reakcji z odbarwionym roztworem fuksyny.

Jodki J'. Jodek srebrowy nie rozpuszcza się w amonjaku, lecz rozpuszcza się w KCN. Woda chlorowa, lub azotyn potasowy w roztworze kwaśnym rugują jod, który łatwo poznać, gdyż barwi on bądź warstwę siarczku węgla, bądź chloroformu, albo też skrobię.

Cyjanki CN'. Kwas siarkowy ruguje HCN o charakterystycznym zapachu (ostrożnie, trujący!). Czułe są reakcje powstawania błękitu pruskiego, lub rodanku oraz reakcja z benzydynam. Gdy roztwór badany zawiera cyjanki zespolone można wykryć CN' otrzymując z niego CNS'. Zalkalizowany roztwór gotować w ciągu 5 minut z kilkoma kroplami wielosiarczku amonowego. Nadmiar siarczku wraz z żelazocyjanekami usunąć, dodając 10%-go azotanu kadmowego (lub cynkowego). Po odsączeniu osadu i zakwaszeniu przesączu wykryć rodanek zapomocą alunu żelazowego.

Można również badany roztwór zadać nadmiarem kwaśnego węgla sodowego, oddestylować wyrugowany HCN do probówki z ługiem i tam wykrywać go.

**Żelazocyjanki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .** Roztwór alkaliczny anionów (ew. po wygotowaniu z sodą) wlać do zakwaszonego roztworu soli żelazowej, powstaje zielononiebieskie zabarwienie lub osad. Z siarczanem miedziowym zakwaszonym kwasem octowym tworzy się czerwono-brunatny osad, lub brunatnoróżowe zabarwienie.

**Żelazicyjanki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .** Ten sam alkaliczny roztwór co i uprzednio wlać do zakwaszonego roztworu siarczanu żelazawego (nie zawierającego  $\text{Fe}^{3+}$ ), powstaje zielononiebieskie zabarwienie lub niebieski osad. Odróżnić  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  od  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  można albo sposobem A. Schapowalenko (por. niżej), albo w nieobecności innych utleniających substancji następującym sposobem. Strącić ługiem  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  z roztworu soli manganawej (jest on początkowo białego koloru). Część cieczy z osadem odlać do probówki, do drugiej zaś części dodać parę kropel badanej alkalicznej cieczy. W obecności  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  osad w drugiej części cieczy ciemnieje znacznie prędzej niż w pierwszej, z powodu powstawania  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ .

**Podchloryny  $\text{ClO}'$ .** Posiadają one charakterystyczny zapach, występujący wyraźnie po zakwaszeniu. Bardzo małe ilości można rozpoznać po odbarwiającym działaniu na wskaźniki np. na czerwień metylową.  $\text{ClO}'$  ruguje jod nawet ze słabo zalkalizowanych roztworów jodku potasowego.

**Rodanki  $\text{CNS}'$ .** Po dodaniu soli żelazowej występuje czerwone zabarwienie. Ciecz należy zakwasić, dodając stopniowo rozcieńczonego HCl; po wyklóceniu z eterem zabarwienie przechodzi do warstwy eterowej. W obecności dużego nadmiaru siarczanów, lub fluorków należy usunąć je w pierw chlorkiem barowym. W obecności żelazo- i żelazicyjanków można zastosować sposób A. Schapowalenko.

Gdy substancja zawiera dużo żelazocyjanków lub jodków, należy je uprzednio strącić azotanem ołowiowym, a przesącz, po zakwaszeniu, zadać paru kroplami  $\text{FeCl}_3$ .

Poza tem w nieobecności siarczków i tiosiarczanów można stosować reakcję z azotkiem sodowym i jodem.

**Siarczki  $\text{S}''$ .** Niektóre wydzielają  $\text{H}_2\text{S}$  bezpośrednio po zakwaszeniu, inne zaś dopiero po dodaniu cynku lub cyny i kwasu; wynik tej ostatniej próby może być miarodajny tylko w nieobecności anionów, zawierających siarkę, które również będą zredukowane do  $\text{H}_2\text{S}$ .

**V grupa. Azotyny  $\text{NO}_2'$ .** Azotyny, podobnie jak i inne utleniające substancje, rugują jod z zakwaszonych roztworów jodku potasowego. Rozcieńczony kwas siarkowy wydziela żółto-brunatny gaz o charakterystycznym zapachu. Małe ilości wykrywa się zapomocą reakcji Griessa.

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

Dwufenyloamina w stężonym kwasie siarkowym reaguje również z substancjami utleniającymi.

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

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

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

## CHARAKTERYSTYCZNE REAKCJE ANJONÓW.

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

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

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

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

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

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