

543  
M-50

Н. А. МЕНШУТКИН

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Двенадцатое издание

ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



он

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА . . . 1922 . . . ПЕТРОГРАД

№ 3718

Берегите книгу 30 см

Не перегибайте книгу —  
во время чтения

Не загибайте углов

Не делайте надписей на книге

Не смачивайте пальцев слюною  
перелистывая книгу

Завертывайте книгу в бумагу



11

11

248  
M-20

11

Н. А. МЕНШУТКИН

у 226

~~543~~

~~ПРОБЛЕМЫ~~

~~545-80~~  
M-50

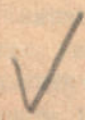
# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

543  
M-50

Двенадцатое издание

ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

1140-251  
2872



378  
59

Параметры  
Центр

~~ПРОБЛЕМЫ~~

о/а  
2/11

~~Академическая  
Библиотека  
— И. М. —  
Имени Л. Дибича~~

~~АНАЛИТИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
И. М.  
И. М.  
И. М.~~



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА ... 1923 ... ПЕТРОГРАД

проверено  
1966 г.

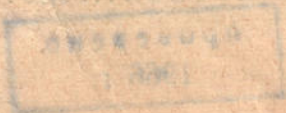
ВВЕДЕНИЕ

ОБЪЕМ

РАСЧЕТЫ

В МЕТРИКЕ

Гиз. № 1045. Отпеч. 5.000 экз.  
„Печатный Двор“ Тип. Гос. Изд.  
Петроград. Гатчинская, 26.



## Предисловие к девятому изданию.

Аналитическая химия занимает ясно определенное место при систематическом изучении химии. В курсе общей или, так называемой, неорганической химии занимающийся знакомится с общими признаками химических явлений, со свойствами химических элементов и их соединений, с законами, управляющими их взаимодействием и т. д. Для дальнейшего, более близкого, ознакомления с химией, должно научиться пользоваться приобретенными сведениями; должно овладеть опытным методом, применяемым в химии для решения научных задач; должно освоиться с приемами химического мышления и применением их к данным опыта; должно уметь верно ставить посылки и делать точные выводы. Аналитическая химия старается облегчить ознакомление с этой стороной изучения химии, занимаясь всесторонним разбором научно и практически важного вопроса: открытия и количественного определения химических элементов в их соединениях. Органическая химия и физическая химия, в наших университетах, завершают курс химии.

Нельзя не оговорить того обстоятельства, что для изучения аналитической химии не всегда избирается вышеуказанное место в курсе химии. Иногда занятия анализом начинают почти одновременно с курсом общей химии. Имея в виду намеченную цель, занятия аналитической химией требуют значительно самостоятельного отношения занимающегося к предмету, так как только при этом условии изучение аналитической химии будет иметь педагогическое значение. Занимающийся должен приступить к изучению химического анализа с хорошей подготовкой из общей химии, конечно не по числу известных отдельных фактов, но по сознательному пониманию важнейших. Развитие физической химии,

приложения теории электролитической диссоциации к аналитической химии значительно увеличили круг сведений, которые необходимо знать начинающему. Вот причины, вследствие которых не следует спешить приступать к практическим занятиям по аналитической химии. Это положение еще более подкрепляется рассмотрением характера, который должен быть придан занятиям химическим анализом.

Если вышеуказанные положения справедливы, то занятиям по аналитической химии должен быть придан тот же характер, который представляют научно-химические исследования вообще. При самостоятельном исследовании научного вопроса, желая удостовериться в верности сделанного наведения, химик производит необходимый опыт, а для выбора условий, наиболее выгодных для удаchi опыта, руководится аналогиями. Такого же пути желательно держаться и при изучении химического анализа: занимающийся должен ставить вопросы и решать их правильно поставленными опытами. Постановка вопросов, а также методы их опытного решения являются при занятиях химическим анализом строго определенными. Такой прием изучения имеет важное педагогическое значение, а потому не излишне будет показать, как на деле он может быть применен к практическим занятиям по химическому анализу.

С целью ознакомления с их химическими признаками, в предлагаемом сочинении химические элементы разделены на обычные отделы: металлов и металлоидов. Такое разделение элементов является весьма целесообразным. Приступая к изучению методов открытия металлов, мы начинаем с решения простейшего случая химического анализа, требующего простейших опытов, и последовательно переходим к решению случаев постепенно все более и более сложных. С металлов поэтому и следует начинать практические работы по анализу. Решение вопросов анализа, во всех случаях, находится самим занимающимся при помощи правильного и целесообразного применения свойств химических элементов и их соединений. Изучение открытия металлоидов представляет противоположный описанному путь: анализ ставит этот вопрос первоначально в его наибольшей сложности, занимающийся научается приемам упрощения этого сложного вопроса и затем приемам его окончательного решения. Указав на подразделения качественного анализа наиболее крупные, останавливаюсь еще, с целью выяснения педагогического приема, на некоторых подробностях.



Металлы распределяются по группам на основании свойств их сернистых соединений и некоторых случаев образования последних. Изучению открытия металлов предшествует изучение свойств аналитически-важных соединений их. Еще раз упоминаю, что изучение свойств таких соединений, равно как правильное применение этих свойств к решению вопросов химического анализа представляют особую важность при занятиях аналитической химией. В связи с характером вопросов, возникающих при открытии металлов, изучение свойств их соединений, применяемых для решения упомянутых вопросов, должно быть ведено как для соединений каждого элемента в отдельности, так и сравнительно для одноименных соединений металлов одной группы. Соответственно этому требованию, свойства соединений отдельных металлов каждой группы сопоставляются в отдельных параграфах под названием частных реакций; в общих реакциях при каждой группе рассматриваются свойства одноименных соединений металлов и как вывод получаются условия отделения металлов. Изучение общих реакций металлов каждой группы предпосылается изучению частных реакций, по той причине, что, кроме свойств одноименных соединений металлов, здесь же рассматриваются и практические приемы, общие при открытии и отделении всех металлов каждой группы, равно как даются разъяснения теоретической стороны применяемых в анализе реакций. В частных реакциях приводятся лишь немногие реакции соединений того или другого металла, безусловно необходимые для его открытия и отделения. Редкие металлы не входят в систематическое изложение анализа и помещены в приложениях при металлах наиболее близких к ним по свойствам; занятие этими редкими, мало доступными металлами, по недостаточно хорошему их изучению, не может иметь педагогической важности.

Тот же прием, который позволил найти лучшие методы открытия и отделения металлов одной отдельной группы, применяется и к установлению методов разделения групп металлов, сравнивая свойства одноименных соединений и комбинируя тождественные реакции металлов разных групп. Более сложных вопросов при анализе металлов не встречается.

При изучении металлоидов, прием изменяется в соответствии с тем различием в постановке вопросов, которое имеет место при открытии металлоидов и на которое было указано выше. Сначала мы изучаем частные реакции главнейших соединений металлоидов, т. е. кислот, и затем их комбинируем

для установления систематического хода анализа при открытии кислот.

Метод изучения качественного химического анализа, изложенный в предшествующих строках, вполне приложим к количественному анализу, так как исследование свойств аналитически важных соединений дает в результате также и количественные методы определения и разделения элементов. Не излишне заметить, что и в качественном анализе, так как при нем применяются, в большинстве случаев, те же методы, как и в количественном анализе, необходимо требовать от занимающегося возможно большей точности, чистоты и старательности в применении их.

Хотя метод изложения допускает изучение как качественного, так и количественного анализа, тем не менее, начинающий необходимо должен начать с изучения одного качественного анализа. Для начинающего знакомиться с химией я считаю этот отдел аналитической химии наиболее важным, так как, при занятиях им, занимающийся не только знакомится с простейшими опытными приемами химического исследования, но должен вдумываться в постановку вопросов, решения которых должен дать опыт. Важное значение качественного анализа побудило меня его выделить и образовать из него первую часть сочинения.

Количественный анализ составляет вторую часть руководства. При том же основном приеме постановки вопросов и их решения, количественный анализ имеет целью приучить руку занимающегося к точной химической работе. Для практических упражнений количественный анализ разбит на отделы весового, объемного и органического анализа и при каждом из отделов приведены примеры анализов в последовательности их увеличивающейся трудности.

Таково краткое изложение плана преподавания аналитической химии, которым я руководствовался с 1867 года, когда Совет С.-Петербургского Университета поручил мне организовать и вести обязательные для всех студентов Естественного разряда практические занятия по аналитической химии. Как пособие для этих занятий в 1871 г. вышло первое издание этого руководства. Теперь книга выходит девятым изданием и невольно является сомнение в том, насколько она и теперь отвечает требованиям преподавания аналитической химии. Едва ли сомнение основательно, так как за это время руководство переведено на иностранные языки: немецкий перевод в 1892 году вышел третьим изданием; в 1895 году в Англии и Америке отпечатан

английский перевод. В этих переводах моя книга много раз была предметом обсуждения в немецкой, английской и американской химической литературе.

Август 1901 г.  
С.-Петербург.

Н. Меншуткин.

## Предисловие к десятому изданию.

В предисловии к первому посмертному изданию Аналитической Химии я считаю необходимым посвятить несколько строк автору ее — Н. А. Меншуткину<sup>1)</sup>. Мой отец родился 12 октября 1842 года и, по окончании гимназии св. Петра и С.-Петербургского Университета, провел для изучения химии 2½ года за границей. По возвращении своем в Петербург он почти сейчас же сдал магистерский экзамен, стал приват-доцентом С.-Петербургского Университета, затем быстро получил степени магистра и доктора химии. Преподавание аналитической химии в Университете начал он штатным доцентом в 1867 году, а с 1869 по 1885 г. вел его в качестве профессора. Еще в бытность свою за границей Н. А. выработал свой собственный «научный» метод преподавания аналитической химии — метод, изложенный как в приведенном выше предисловии к девятому изданию, так и в первых параграфах книги — и держался его в течение всей своей профессорской деятельности. В качестве пособия для студентов при занятиях аналитической химией он издал в 1869 году литографированный курс лекций аналитической химии, в отношении которого положен его метод: из этих лекций и получилась «Аналитическая химия», вышедшая первым печатным изданием через два года, в 1871 году: следующие издания были в 1874, 1877, 1880, 1883, 1888, 1894, 1897 и 1901 годах. С 1885 по 1902 год Н. А. читал в Университете исключительно органическую химию; приглашенный в 1901 году профессором аналитической и органической химии в С.-Петербургский Политехнический Институт, он с 1903 года до смерти († 23 января 1907 года) преподавал аналитическую химию по своей системе, получившей широкое распространение и в России и за границей и давшей

<sup>1)</sup> Желаящим ближе ознакомиться с личностью моего покойного отца указываю свою книгу: Жизнь и деятельность Н. А. Меншуткина, Спб. 1908.

в нашем Институте прекрасные результаты. При этом в ход качественного анализа были внесены кое-какие изменения против девятого издания — не нарушившие нигде общего хода анализа, но имевшие целью ввести для отделений и определений металлов тот или другой вновь предложенный способ. Все эти перемены, сделанные самим Н. А. Меншуткиным, приняты во внимание при изложении качественного анализа в десятом издании; кроме того добавлены некоторые реакции, опубликованные за последнее время.

Более значительным изменениям, сравнительно с предшествующим изданием, подвергся количественный анализ. Оно и понятно: главное внимание химиков-аналитиков обращено именно на этот отдел анализа; огромное большинство появляющихся в этой области работ имеет целью выработать возможно более точные способы определения того или другого элемента; в результате считавшиеся еще вчера хорошими методы уступают сегодня место более совершенным. За те семь лет, которые прошли со времени появления в свет предыдущего издания, количественный анализ в некоторых отделах совершенно преобразовался; нет ничего удивительного, что перемены эти коснулись и данной книги. Руководство аналитической химии Н. А. Меншуткина имеет целью научить занимающегося методике качественного анализа, приемам количественных определений, словом — преследует учебные, а не узко практические цели; от него нельзя требовать подробного описания всех способов количественных определений. Поэтому я счел целесообразным с одной стороны подробнее изложить производство и ход весовых определений в нескольких примерах количественного анализа, расположенных в порядке возрастающей трудности, с другой выпустить ту часть весового анализа, которая в прежнем издании носила название «систематического изложения главных способов определения металлов и металлоидов»; при современном состоянии аналитической химии эту часть потребовалось бы очень значительно расширить, что вызвало бы больший объем, а следовательно и большую стоимость книги; между тем цену ее желательно было оставить прежней. В качестве практических пособий при производстве количественных анализов могу здесь указать второй том (количественный анализ) учебника аналитической химии Ф. Тределя и книгу Лунге: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*; некоторые более специальные сочинения указаны также и в тексте.

Объемный анализ является в настоящем издании значительно переработанным — отчасти тоже согласно предположениям

самого Н. А. Меншуткина; помещен новый параграф об индикаторах — на которые пока обращали слишком мало внимания — и весь этот отдел вообще приведен в соответствие со многими, появившимися за последние 3 — 4 года, работами.

Переделан также и третий отдел количественного анализа — анализ органических соединений. Здесь, наряду с обстоятельным описанием давно установившихся методов сожжения, я поместил и несколько новых способов, обещающих в будущем развиться, напр. довольно подробно описал упрощенный анализ органических соединений по Деннштедту.

Б. Меншуткин.

Августа 1908 г.  
Сосновка.

## Предисловие к двенадцатому изданию.

В настоящем издании этого руководства, выходящем девять лет спустя после появления предыдущего, значительной переработке подверглась первая часть — качественный анализ; это было вызвано как большим количеством появившихся за этот промежуток времени научных исследований, так и указаниями практики. Количественный анализ дополнен новым, третьим, отделом, посвященным анализу чугуна, железа и стали и составленным многолетним руководителем занятий по горнозаводскому анализу в Металлургической лаборатории нашего Института пр. М. Г. Окновым. Сделаны и некоторые другие дополнения, напр. в органический анализ включен недавно разработанный М. Босвеллем способ определения кислорода в органических соединениях. Некоторые старые рисунки заменены новыми и число их увеличено.

Октябрь 1922 г.  
Сосновка, I Петроград-  
ский Политехнический  
Институт.

Б. Меншуткин.



# ОГЛАВЛЕНИЕ.

## Ч А С Т Ь I.

### К а ч е с т в е н н ы й а н а л и з .

#### Введение.

	СТРАН.
§ 1. Предмет аналитической химии . . . . .	1
§ 2. Реакции: условия реакций; поверочные опыты; комбинирование реакций; система изложения . . . . .	1
§ 3. Теория электролитической диссоциации растворов . . . . .	5
§ 4. Реактивы; операции . . . . .	14
§ 4 bis. План практических занятий . . . . .	20

#### Отдел I. Металлы.

§ 5. Разделение металлов на группы . . . . .	23
--	----

#### ПЕРВАЯ ГРУППА МЕТАЛЛОВ.

§ 6. Щелочные металлы и их соединения . . . . .	24
§ 7. Общие реакции. Кислые виннокислые соли . . . . .	27
§ 8. Хлороплатинаты . . . . .	30
§ 9. Пиросурьмяные и кобальтоазотноводородные соли . . . . .	31
§ 10. Окрашивание пламени и исследование цветного пламени . . . . .	32
§ 11. Частные реакции. Калий: реакции солей калия . . . . .	35
§ 12. Натрий: реакции солей натрия . . . . .	35
§ 13. Аммоний: реакции солей аммония; выделение и реакции аммиака. . . . .	36
§ 14. Систематический ход анализа металлов первой группы . . . . .	38
§ 15. Приложения. Реакции солей рубидия, цезия и лития; анализ соединений щелочных металлов, встречающихся в природе; применение соединений щелочных металлов при анализе . . . . .	41

#### ВТОРАЯ ГРУППА МЕТАЛЛОВ.

§ 16. Определение подгруппы . . . . .	43
---------------------------------------	----

Первая подгруппа II группы металлов.

	СТРАН.
§ 17. Общие реакции. Углекислые соли. Хромовокислые соли . . . . .	43
§ 18. Серникокислые, фтористые и железистосинеродистые соли. Окрашивание пламени . . . . .	46
§ 19. Частные реакции. Барий: реакции солей бария . . . . .	48
§ 20. Стронций: реакции солей стронция . . . . .	50
§ 21. Кальций: реакции солей кальция . . . . .	51
§ 22. Систематический ход анализа 1-й подгруппы II группы . . . . .	52

Вторая подгруппа II группы металлов.

§ 23. Магний: реакции солей магния . . . . .	54
§ 24. Систематический ход анализа II группы металлов . . . . .	56
Приложения. Анализ естественных соединений металлов II группы; применение при анализе; радий . . . . .	58

Третья группа металлов.

§ 25. Определение подгруппы . . . . .	59
---------------------------------------	----

Первая подгруппа III группы металлов.

§ 26. Соединения металлов первой подгруппы . . . . .	61
§ 27. Общие реакции. Гидраты окисей; условия осаждения их . . . . .	63
§ 28. Образование гидратов окисей: действие сернистого аммония; углекислотной соли; едких щелочей; аммиака . . . . .	63
§ 29. Безводные окиси . . . . .	67
§ 30. Уксуснокислые соли . . . . .	67
§ 31. Частные реакции. Алюминий: реакции солей алюминия . . . . .	68
§ 32. Хром: окисные соли хрома; безводная окись хрома; окисление окиси хрома в хромовую кислоту . . . . .	70
§ 33. Реакции хромовой кислоты и ее солей: восстановление в окисные соединения хрома; двухромовая и полихромовые кислоты . . . . .	75
§ 34. Железо: реакции окисных солей . . . . .	76
§ 35. Систематический ход анализа 1-ой подгруппы III группы . . . . .	79

Вторая подгруппа III группы металлов.

§ 36. Общие реакции: сернистые металлы . . . . .	81
§ 37. Частные реакции. Железо: реакции закисных солей . . . . .	84
§ 38. Марганец: реакции закисных солей марганца; марганцовистая и марганцовая кислоты . . . . .	86
§ 39. Цинк: реакции солей цинка . . . . .	90
§ 40. Систематический ход анализа 2-ой подгруппы III группы . . . . .	91

Третья подгруппа III группы металлов.

§ 41. Никкель и кобальт . . . . .	93
§ 42. Общие реакции. Сернистые металлы . . . . .	94
§ 43. Кислородные соединения . . . . .	95



§ 44.	Комплексные синеродистые соединения . . . . .	96
§ 45.	Соли кобальтоазотистоводородной кислоты. Аммиачные соединения . . . . .	98
§ 46.	Частные реакции. Никкель: реакции солей никкеля . . . . .	98
§ 47.	Кобальт: реакции солей кобальта . . . . .	100
§ 48.	Систематический ход анализа 3-й подгруппы III группы . . . . .	102
§ 49.	Приложения. Анализ природных соединений металлов III группы . . . . .	103
§ 50.	Соли фосфорной и др. кислот, могущие заключаться в осадке от сернистого аммония . . . . .	104
§ 51.	Редкие металлы вообще . . . . .	104
§ 52.	Реакции солей бериллия . . . . .	105
§ 53.	Скандий, иттрий, лантан, церий . . . . .	105
§ 54.	Торий, цирконий . . . . .	106
§ 55.	Титан, ниобий, тантал . . . . .	107
§ 56.	Уран, индий, галлий, таллий . . . . .	108

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА МЕТАЛЛОВ.

§ 57.	Общие реакции. Сернистые металлы и их свойства . . . . .	109
§ 58.	Хлористые металлы . . . . .	113
§ 59.	Синеродистые соединения. Аммиачные соединения . . . . .	114
§ 60.	Частные реакции. Серебро: реакции солей серебра . . . . .	115
§ 61.	Ртуть: выделение ртути; реакции закисных солей . . . . .	117
§ 62.	Реакция окисных солей ртути . . . . .	119
§ 63.	Медь: выделение, реакции закисных солей . . . . .	121
§ 64.	Реакции окисных солей меди . . . . .	122
§ 65.	Кадмий: реакции солей кадмия . . . . .	123
§ 66.	Свинец: реакции окисных солей свинца . . . . .	124
§ 67.	Висмут: реакции окисных солей . . . . .	126
§ 68.	Систематический ход анализа IV группы . . . . .	128
	Приложения. 1. Анализ естественных соединений. 2. Употребление при анализе . . . . .	129
§ 69.	Палладий, родий, рутений, осмий; платиновые металлы . . . . .	130

ПЯТАЯ ГРУППА МЕТАЛЛОВ.

§ 70.	Определение подгруппы . . . . .	132
-------	---------------------------------	-----

ПЕРВАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ МЕТАЛЛОВ.

§ 71.	Общие реакции. Сернистые соединения и тиосоли . . . . .	134
§ 72.	Кислоты: оловянная, сурьмяная и мышьяковая . . . . .	138
§ 73.	Свойства металлов и способы их выделения . . . . .	139
§ 74.	Частные реакции. Олово: реакции закисных солей олова . . . . .	140
§ 75.	Оловянная и метаоловянная кислоты; реакции окисных солей . . . . .	142
§ 76.	Сурьма: выделение сурьмы; реакции солей сурьмянистой кислоты . . . . .	144
§ 77.	Реакции солей сурьмяной кислоты . . . . .	146
§ 78.	Мышьяк: выделение мышьяка; реакции мышьяковистой кислоты . . . . .	148

	СТРАН.
§ 79. Реакции солей мышьяковой кислоты . . . . .	151
§ 80. Систематический ход анализа 1-й подгруппы V группы . . . . .	152
Приложения. 1. Анализ естественных соединений. 2. Употребление при анализе . . . . .	155
§ 81. Прибор Марша . . . . .	156
§ 82. Германий, ванадий, молибден, вольфрам . . . . .	157
§ 83. Селен и теллур . . . . .	159

#### Вторая подгруппа пятой группы металлов.

§ 84. Реакции окисных солей золота . . . . .	160
§ 85. Реакции окисных солей платины . . . . .	161
§ 86. Систематический ход анализа. Приложение. Анализ естественных соединений золота и платины; иридий . . . . .	162
§ 87. Полный систематический ход анализа при открытии металлов . . . . .	164

#### Отдел II. Металлоиды.

§ 88. Галогеноводородные кислоты и галогены . . . . .	170
§ 89. Хлористый водород, хлористые металлы и хлор . . . . .	172
§ 90. Бромистый водород, бромистые металлы и бром . . . . .	174
§ 91. Иодистый водород, иодистые металлы и иод . . . . .	175
§ 92. Ход анализа при открытии галогенов . . . . .	177
§ 93. Кислородные кислоты галогенов: реакции солей хлорноватистой, хлорноватой, хлорной и иодноватой кислот . . . . .	178
§ 94. Фтор. Фтористый водород. Кремнефтористоводородная кислота . . . . .	181
§ 95. Сера: сероводород, сернистые металлы . . . . .	183
§ 96. Реакции солей серной, сернистой, серноватистой, полисульфидных, гидросернистой и надсерной кислот . . . . .	186
§ 97. Азот. Реакции солей синильной кислоты; железисто- и железосинеродистоводородная кислоты . . . . .	189
§ 98. Реакции солей азотной и азотистой кислот . . . . .	192
§ 99. Фосфор: фосфорная кислота и ее соли; ход анализа III группы и фосфорных солей. Другие кислородные кислоты фосфора . . . . .	195
§ 100. Бор: реакции солей борной кислоты . . . . .	202
§ 101. Кремний: реакции кремниевой кислоты и солей . . . . .	203
§ 102. Приложение. Качественный анализ силикатов . . . . .	207
§ 103. Углерод: углекислота и ее соли; надугольная кислота; некоторые органические кислоты . . . . .	208
§ 104. Водород, кислород. Вода; перекись водорода . . . . .	213
§ 105. Систематический ход анализа при открытии кислот . . . . .	215

#### Отдел III. Примеры качественного анализа.

§ 106. Анализ растворов . . . . .	222
§ 107. Анализ твердых веществ. Предварительное испытание . . . . .	223
§ 108. Анализ веществ, растворимых в воде и кислотах . . . . .	225
§ 109. Анализ веществ, не растворимых в воде и кислотах . . . . .	227

	СТРАН.
§ 110. Приложения. I. Паяльная трубка . . . . .	231
§ 111. II. Реакции Бунзена в пламени газовой горелки . . . . .	232
§ 112. III. Спектральный анализ . . . . .	234

## Ч А С Т Ь П.

### К о л и ч е с т в е н н ы й а н а л и з .

#### Отдел I. Весовой анализ.

§ 113. Выбор вещества для анализа. Кристаллизация. Измельчение. Сушение. Взвешивание. Навеска . . . . .	242
§ 114. Растворение. Выпаривание. Сплавление. Осаждение . . . . .	249
§ 115. Фильтрование. Промывание . . . . .	252
§ 116. Определение веса осадка: прокаливанием; на взвешенном фильтре; в тигле Гуча . . . . .	255
§ 117. Соединения, в виде которых определяются элементы . . . . .	259
§ 118. Количественные определения . . . . .	260
§ 119. Вычисление анализов; поверка; ошибки; вывод формулы . . . . .	261
§ 120. Точные атомные веса элементов . . . . .	265

#### Примеры весового количественного анализа.

§ 121. I. 1. Хлористый барий. 2. Опред. железа. 3. Квасцы. 4. Медный купорос. 5. Серниомагнезевая соль. 6. Фосфорнонатриевая соль . . . . .	266
§ 122. II. Отделения. 7. Анализ мрамора. 8. Отделение калия от натрия . . . . .	273
§ 123. III. Анализ сплавов. 9. Дельное серебро, монета. 10. Латунь. 11. Припой. 12. Нейзильбер . . . . .	275
§ 124. IV. 13. Жженая кость. 14. Карналлит. 15. Отделение железа от марганца . . . . .	278
§ 125. V. Силикаты. 16. Определение воды. 17. Разложение силикатов. 18. Опред. кремнекислоты. 19. Опред. окисей железа и алюминия. 20. Опред. общего содержания железа. 21. Колориметрия. 22. Отдел. и опред. марганца. 23. Опред. кальция, магния, бария. 24. Опред. щелочей. 25. Опред. закиси железа . . . . .	281
§ 126. VI. 26. Колчеданы. 27. Блеклые руды . . . . .	297
§ 127. VII. Определения электролитическим путем. 28. Латунь . . . . .	302

#### Отдел II. Объемный анализ.

§ 128. Введение . . . . .	306
§ 129. Приборы для измерения жидкостей и их употребление . . . . .	307
§ 130. Титрованные растворы. Вычисление объемных анализов . . . . .	316
§ 131. Главные методы объемного анализа . . . . .	318
§ 132. Индикаторы . . . . .	318

#### I. Алкалиметрия и ацидиметрия.

§ 133. Алкалиметрия. Примеры анализа . . . . .	320
§ 134. Ацидиметрия. Примеры анализа . . . . .	327
§ 135. Индикаторы в алкалиметрии и ацидиметрии . . . . .	329

II. Метод окисления и восстановления.

	СТРАН.
§ 136. Оксидиметрия. Определение железа. Анализы по окислению . . . . .	332
§ 137. Иодометрия. Определение иода . . . . .	339
§ 138. Примеры иодометрических определений . . . . .	342

III. Анализы по осаждению.

§ 139. Анализы по осаждению . . . . .	346
---------------------------------------	-----

Отдел III. Анализ чугуна, стали и железа.

§ 140. 1. Неоднородность металла и взятие средней пробы. 2. Общие указания при анализе железных сплавов. 3. Определение общего содержания углерода. 4. Определение графита в чугунах. 5. Определение кремния. 6. Определение марганца. 7. Определение серы. 8. Определение фосфора. 9. Определение хрома. 10. Определение никкеля. 11. Определение вольфрама. 12. Определение ванадия. 13. Определение молибдена . . . . .	353
--	-----

Отдел IV. Анализ органических соединений.

§ 141. Определение углерода и водорода. Окислители . . . . .	378
§ 142. Трубки для сожжения. Печи для сожжений . . . . .	380
§ 143. Приборы для выделения и осушения кислорода . . . . .	382
§ 144. Приборы для поглощения воды и углекислоты . . . . .	384
§ 145. Отвешивание. Навеска. Вычисление анализов . . . . .	387
§ 146. Сожжение с окисью меди в открытой трубке . . . . .	390
§ 147. Сожжение с окисью меди в закрытой с одного конца трубке . . . . .	394
§ 148. Сожжение с хромовосвинцовой солью . . . . .	395
§ 149. Определение углерода и водорода в органических веществах, заключающих галогены или азот . . . . .	397
§ 150. Опред. углерода и водорода по Копферу и мокрым путем. Определение кислорода . . . . .	399
§ 151. Определение азота. Качественное открытие азота . . . . .	400
§ 152. Определение азота по объему (способ Дюма) . . . . .	401
§ 153. Определение азота по весу (способ Варентраппа и Вилля) . . . . .	406
§ 154. Определение азота по способу Кьелдаля . . . . .	409
§ 155. Одновременное определение углерода, водорода и азота. . . . .	411
§ 156. Определение галогенов в органических соединениях . . . . .	411
§ 157. Определение серы и фосфора . . . . .	415
§ 158. Упрощенный элементарный анализ по способу М. Деннштедта. . . . .	418
§ 159. Определение металлов . . . . .	427
Алфавитный указатель . . . . .	431
Таблица атомных весов элементов.	

## ЧАСТЬ I.

# КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

### Введение.

§ 1. Предмет аналитической химии. Аналитическая химия имеет предметом изучение химических методов и приемов для определения качества составных частей и количественного их отношения в химических соединениях и в происходящих из них веществах, природных или получаемых искусственно. По свойству вопросов, решение которых составляет предмет аналитической химии, ее делят на качественный анализ, указывающий качество, природу элементов, входящих в состав данного вещества, и на количественный анализ, определяющий их количество. Как в качественном, так и в количественном анализе решение поставленных им вопросов основано на применении свойств химических элементов и некоторых их соединений. Какие соединения выбрать для этой цели, которые из свойств их применить к анализу, указывает аналитическая химия, будучи прикладною частью общей химии.

Несущественность деления аналитической химии на качественный и количественный анализы видна из того, что, изучая свойства химических соединений и их взаимные отношения, как вывод изучения мы получаем приемы того и другого анализа. Начинающему достаточно уметь применять изучаемые свойства химических соединений к одному качественному анализу: количественные определения обставлены множеством необходимых мелочных признаков, вследствие чего лучше начать изучение количественного анализа после ознакомления с качественным анализом.

§ 2. Реакции. Приводя в химическое взаимодействие элементы или их соединения, вызываем, как говорят, реакцию. Реакции происходят между веществами, растворенными в воде или кислотах, или же между веществами, расплавленными действием высокой температуры. Последний ряд реакций часто зовут анализом сухим путем, в отличие от анализа мокрым путем, при котором применяют реакции, происходящие между веществами в растворах. При обыкновенном пути качественного анализа употребляются

и те и другие реакции, но все они должны сказываться каким-нибудь легко заметным признаком: напр., образованием нерастворимого соединения из двух растворимых, т.-е. образованием осадка; исчезновением осадка, его растворением; выделением паров или газов, иногда окрашенных или имеющих запах; окрашиванием раствора или исчезновением окрашивания и т. д. Вещества, которые производят такие реакции, зовутся реактивами или реагентами. Реактив, производящий одно из указанных, резко бросающихся в глаза, изменений первоначального вещества, зовется характерным реактивом, а реакция — характерною реакциею. Пример характерного реактива на иод представляет крахмальный клейстер, дающий с иодом темносинее окрашивание: это — характерная реакция. Если для воспроизведения реакции требуется лишь ничтожное количество реагента, реакцию зовут чувствительною реакциею, а производящий ее реактив — чувствительным реактивом. Крахмальный клейстер относительно иода есть чувствительный реактив, так как для того, чтобы реакция произошла, требуется ничтожное количество того и другого вещества. Правило это, однако, не общее: часто характерные реактивы не представляют чувствительности, обратно — реактивы чувствительные часто нехарактерны.

Необходимость удовлетворить всем поставленным условиям имеет следствием то, что из огромного числа известных химических соединений аналитическая химия, для качественной характеристики элементов, может избрать лишь весьма немногие соединения как характерные для данного элемента. Только их и предстоит нам изучить, ознакомиться с их свойствами и условиями образования.

*Условия реакций.* Для воспроизведения характерной реакции нужно обратить внимание на следующие обстоятельства.

Взаимодействие между химическими соединениями находится в зависимости от условий, при которых оно происходит. Реакция, идущая в известном направлении при одной температуре, идет иногда иначе при другой температуре; часто присутствие третьего тела видоизменяет ход реакции или препятствует ей и т. д. Каждая реакция требует определенных условий для ее выполнения. Для каждой должны быть известны те условия, нормальные условия реакции, при которых вызываемая реакция действительно идет в желаемом направлении. Условия реакции определяются свойствами соединений, действующих друг на друга и происходящих при реакции. Необходимо поэтому точно знать свойства этих соединений; только тогда можно вывести условия, необходимые для реакции, и правильно вести опыт. Неудачный опыт указывает на незнание свойств соединений, на неверно выведенные или вовсе не выведенные условия реакции. На практике мы принуждены производить реакции при разнообразных условиях; дело аналитика

суметь, для производства какого-нибудь опыта, данные условия, часто невозможные для опыта, изменять в благоприятные для него. Каждая реакция обставлена определенными условиями, а потому на каждой можно видеть зависимость между ходом ее и условиями, при которых она ведется. Возьмем, для примера, действие винной кислоты на соли калия. При этой реакции требуется получить характерный для солей калия осадок кислой виннокалиевой соли, выделяющийся только в среднем растворе. Поэтому, если первоначально был кислый раствор, вследствие присутствия какой-нибудь, положим, минеральной кислоты, условий для выполнимости реакции не существует. Прежде чем приступить к реакции, нужно изменить условия — нужно усреднить раствор: это условие вытекает из свойств кислой виннокалиевой соли. Все реакции, применяемые при анализе, необходимо должны быть изучены таким образом, чтобы занимающийся вполне знал свойства тех соединений, которые он приводит во взаимодействии, и тех, которые при этом происходят, и отсюда выведенные условия реакции.

*Поверочные опыты.* Мы вывели необходимость знания химических и физических свойств соединений для вывода нормальных условий аналитических реакций: знание этих свойств необходимо и для поверочных опытов, дающих возможность убедиться в том, что произведенная реакция действительно пошла по желаемому направлению и дала ожидаемое соединение. При анализе неизвестных нам соединений проверка необходима, потому что без нее мы не можем быть уверены, что опыт действительно был обставлен всеми условиями, необходимыми для правильного течения его. При поверочном опыте исследуют, действительно ли то соединение, которое получили, обладает свойственными ему физическими и химическими признаками, напр., кристаллическим или аморфным сложением, определенными отношениями к другим веществам и т. д. Для опытного глаза достаточно малейшего указания, начинающий же, которому физические и химические свойства соединений мало известны, должен обязательно делать поверочные опыты. Приемы для поверочного опыта так меняются, смотря по свойствам соединений, что невозможно о них сказать ничего общего. На примере это будет виднее. Как известно, соли бария, напр., азотнобариевая соль, при действии на серную кислоту осаждают нерастворимый в воде и слабых кислотах белый осадок сернобариевой соли; соли бария служат поэтому реактивом на серную кислоту. Положим, мы отыскиваем серную кислоту и осаждаем данный кислый раствор азотнобариевой солью. Белый осадок образовался. Сказать прямо, что это сернобариевая соль, невозможно, так как кислый раствор, и не заключающий серной кислоты, в некоторых условиях может осаждаться азотнобариевой солью; например, в крепкой азотной кислоте азотнобариевая соль производит белый осадок. Поэтому

образование белого осадка доказывает присутствие серной кислоты только, если он действительно—сернобариевая соль. Необходим поверочный опыт, который в этом случае прост: азотнобариевая соль хотя нерастворима в крепкой азотной кислоте, но в воде, а также в разведенных кислотах, растворяется, чем и отличается от сернобариевой соли. Если по прибавлении воды полученный осадок в ней не растворился, выводим, что он действительно сернобариевая соль: вопрос о присутствии серной кислоты в данном растворе решается этим поверочным опытом.

**Комбинирование реакций.** Мы занимались рассмотрением отдельной реакции и вывели необходимость знания свойств соединений, без чего невозможно установление условий для реакций, ни их проверка. На таком изучении реакций не кончается, однако, дело качественного анализа: отдельными реакциями мы можем характеризовать элементы лишь в том случае, когда для исследования имеется соединение только одного из них. При совместном присутствии соединений многих элементов, соблюдать должные условия отдельных реакций часто бывает невозможно: присутствие соединения одного элемента нередко препятствует открытию другого. Для решения этого вопроса качественный анализ комбинирует изученные отдельные реакции таким образом, чтобы найти последовательность реакций, при помощи которой можно открыть элементы при совместном присутствии их соединений: в результате получаем систематический ход качественного анализа для открытия всех элементов. На этом кончается задача качественного анализа: решение ее достигается изучением реакций и комбинированием их.

**Система изложения.** Предполагая в занимающемся знакомство с общей химией и естественной классификацией элементов и их соединений, мы употребляем в аналитической химии, для систематизирования необходимого для нее фактического материала, искусственные классификации, построенные на различных свойствах и реакциях химических соединений, применяемых при анализе. Мы изберем сернистые соединения, их свойства и условия образования, причем из реакций образования их остановимся только на действии сероводорода и сернистого аммония на растворы химических соединений разных элементов. Металлами, для краткости, мы назовем те элементы, к которым принадлежат все настоящие металлы и те из других элементов, которые, как и металлы, дают при действии сероводорода сернистые соединения или при действии сернистого аммония осаждают окиси. Второй отдел составят остальные элементы, которые можно назвать металлоидами: элементы этого отдела не осаждаются в виде сернистых соединений действием сероводорода или сернистого аммония; сернистые соединения металлоидов часто разлагаются водою. Разделение отделов на группы совершается также на основании аналитических признаков, в свою очередь основанных



на свойствах сернистых соединений. Группы элементов, которые таким образом получаются, часто представляют естественные группы элементов, иногда же на основании упомянутых искусственных признаков и несходственные элементы соединяются в одну аналитическую группу. Иногда вместо деления на металлы и металлоиды элементы подразделяются, по свойствам их кислородных соединений,—на основания и кислоты, или же, по принципам электролитической теории диссоциации (§ 3), на катионы и анионы.

Мы обратимся теперь к рассмотрению того, как сгруппировать, для лучшего усвоения, тот фактический материал, с которым предстоит познакомиться. Свойства каждой группы элементов, отношение их к другим элементам и соединениям (реакции) мы будем изучать соответственно указаниям, полученным при рассмотрении общих положений качественного анализа. Изучая свойства и реакции соединений элементов, мы можем открыть их в отдельности. Совместное присутствие нескольких элементов, для открытия и отделения их, делает необходимым комбинирование реакций. Из этого следует, что соединения каждого элемента необходимо изучить в двойном направлении. Для изучения отдельных реакций — далее эти реакции зовутся частными реакциями — каждый элемент должен быть изучен отдельно; для облегчения комбинирования реакций необходимо сравнительное изучение одноименных соединений различных металлов одной и той же группы и различных групп—это ряд реакций назван общими реакциями. Изучив, таким образом, свойства элементов и общие и частные реакции, им свойственные, как вывод, приобретаем те приемы, которые употребляются при решении вопросов о качественной природе данного соединения.

Таковы основания, на которых мы строим систему практических занятий по весьма важному, имеющему большое прикладное значение, отделу химии—аналитической химии. В виду того, что употребляемые реакции в большинстве случаев происходят в водных растворах, необходимо ознакомиться с теориями растворов, которые способствуют пониманию процессов аналитической химии.

√ § 3. Теория электролитической диссоциации растворов. В аналитической химии мы имеем дело с основаниями, кислотами и солями. Все эти соединения в водных растворах являются электролитами, т.е. проводят электрический ток, причем, как это наблюдал еще Фарадей, растворенное вещество распадается на две составные части или ионы, из которых одна, анион, идет к положительному электроду или аноду, другая, катион, к отрицательному электроду—катоде. Так, напр., при электролизе раствора хлористого натрия NaCl катионом является Na, анионом—Cl. Фарадей полагал, что подобное разложение производится электрическим током, идущим через раствор; но ряд фактов, напр., ве-

личина частичного веса растворенных в воде солей, кислот и оснований, заставил С. Аррениуса дать иное объяснение явлению электролиза.

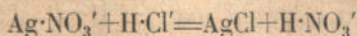
Согласно теории «электролитической диссоциации» Аррениуса, частицы солей, оснований и кислот, словом — электролитов, в водном растворе распадаются на ионы под влиянием диссоциирующей силы воды. Эти ионы заряжены электрически; одни положительно (катионы), другие отрицательно (анионы), причем положительные и отрицательные заряды их совершенно одинаковы <sup>1)</sup>. Когда через раствор пропускается электрический ток, то отрицательно заряженные ионы — анионы — идут к положительному электроду, положительно заряженные катионы — к отрицательному: в этом и заключается процесс электролиза. Ионы обладают иными свойствами, чем атомы элементов, с которыми они иногда имеют одинаковый состав, и, напр., свойства иона натрия и атома натрия совершенно различны. В зависимости от химического состава ионы несут различное, но всегда кратное количество электричества; так, напр., в растворе сернокалиевая соль  $K_2SO_4$  распадается на ионы  $2K$  и  $SO_4$ ; анион  $SO_4$  имеет двойной заряд по сравнению с катионом  $K$ , но ровно такой же, какой присущ обоим ионам  $K$  вместе. Все кислоты в водном растворе имеют катион  $H$ , все основания — анион  $OH$  (гидроксил), в солях же катионы — ионы металлов, анионы — анионы кислот. Катионы и их валентность обозначаются точками, напр.  $Na^+$ ,  $Fe^{++}$  в закисных солях железа,  $Fe^{+++}$  в окисных солях; анионы же косыми черточками, напр.  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{--}$ .

Таким образом, согласно теории Аррениуса, водные растворы заключают не растворенные в воде соли, кислоты, основания, но их ионы. Поэтому все те реакции, которые мы в них наблюдаем, будут реакциями не того вещества, которое растворено, но реакциями его ионов; отсюда вполне понятно, отчего, напр., все соли одного и того же металла дают одни и те же реакции его: это реакции, характерные для находящегося в растворе иона металла. Получает также простое объяснение и тот факт, что иногда не наблюдаются те реакции, которые, казалось бы, должны идти: так, раствор хлорноватокалиевой соли  $KClO_3$  с солями серебра не дает осадка  $AgCl$ . При изучении же электролиза хлорноватокалиевой соли оказывается, что в растворе она диссоциирована

<sup>1)</sup> Согласно новейшим воззрениям, атом каждого элемента состоит из а) ядра, несущего свободные положительные заряды в числе, равном его атомному числу; б) находящихся вне ядра заряженных отрицательно электронов, по числу равных числу положительных зарядов ядра; атомы соединяются в частицы, вероятно, при помощи имеющихся в них электрических зарядов. Образующиеся при ионизации электрически нейтральных частиц отрицательно заряженные анионы несут больше электронов (на один, два...), чем атом, а положительно заряженные катионы на такое же число меньше. Ср. Б. Н. Меншуткин. О новейших направлениях в химии, ПГ. 1922; К. Фаянс, Радиоактивность, М. 1922.

на ионы  $K^+$  и  $ClO_3^-$ ,—нет иона хлора, нет и характерных для него реакций. Подобным же образом раствор железистосинеродистокалиевой соли  $K_4Fe(CN)_6$  не показывает реакций железа— в растворе нет иона железа, но имеется сложный анион  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

В уравнениях аналитических реакций можно указывать при помощи отличительных знаков анионов и катионов, какие из веществ в растворе диссоциированы и какие не ионизованы. Так, напр., с точки зрения теории электролитической диссоциации реакцию образования хлористого серебра, где ионизованная азотосеребряная соль и ионизованная соляная кислота дают ионизованную азотную кислоту и неионизованное хлористое серебро, нужно представить так:



Катионы и анионы, как обладающие противоположными электрическими зарядами, должны были бы, по видимому, соединяться друг с другом и образовывать снова частицы; в растворе это отчасти и происходит, но в то же время частицы вновь распадаются под влиянием воды на ионы, так что имеем одновременно и образование ионов и соединение их в частицы. Для каждого электролита в растворе наблюдается поэтому состояние равновесия между ионами и неионизованными частицами. Относительные количества и тех и других для растворов одинаковой концентрации зависят от природы растворенного тела; следующая таблица показывает степень ионизации некоторых электролитов в  $\frac{1}{10}$ -нормальных (см. § 4) растворах, причем полная диссоциация выражается через 1, а отсутствие ионизации—через 0.

HCl	0,93	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,62	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,013	KOH	0,94
HBr	0,93	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,44	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0017	NaOH	0,90
HJ	0,93	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,20	H <sub>2</sub> S	0,00075	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,832
HNO <sub>3</sub>	0,93	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	0,20	HCN	0,0005	Ba(OH) <sub>2</sub>	0,827
HClO <sub>4</sub>	0,93	HF	0,13	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,00013	NH <sub>4</sub> OH	0,013
NH <sub>4</sub> Cl	0,852	NaNO <sub>3</sub>	0,826	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,72	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,81
NaCl	0,846	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,705	MgSO <sub>4</sub>	0,558	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,801
BaCl <sub>2</sub>	0,725			ZnSO <sub>4</sub>	0,564		
ZnCl <sub>2</sub>	0,71			CuSO <sub>4</sub>	0,381		

Кислоты и основания, значительная часть частиц которых диссоциирована, мы называем сильными, а мало ионизованные—слабыми. Средние соли всех кислот ионизованы в значительной степени, за исключением некоторых солей ртути и немногих других. Степень ионизации для одного и того же электролита зависит от крепости раствора: чем разбавленнее раствор, тем больше диссоциация, наоборот, в растворах крепких диссоциация меньше—более значительная часть частиц не ионизована.

Подобные системы, как вполне однородные, подчинены «закону действующих масс», согласно которому химическое действие

вещества пропорционально его концентрации (выражаемой числом грамммолекул его в одном литре); математически этот закон дается равенством:  $c_A \cdot c_B \cdot c_C \dots = K c_D \cdot c_E \cdot c_F \dots$ , где  $c$  обозначает концентрацию веществ  $A, B, C \dots D, E, F \dots$ ;  $m, n, o \dots p, q, r \dots$  число частиц их, участвующих в реакции:  $mA + nB + oC \dots \rightleftharpoons pD + qE + rF \dots$ ;  $K$  есть некоторая постоянная при данных условиях. Если обозначим концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  через  $c_1$  и  $c_2$  (причем здесь, так как количество обоих ионов в растворе одинаково,  $c_1 = c_2$ ), концентрацию неионизованной части через  $c$ , то равновесие  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}$  выразится уравнением  $c_1 c_2 = cK$ ; для хлористого алюминия будем иметь:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}_3$ ,  $c_1 c_2^3 = cK$  и т. п.

Концентрации ионов выражаются числом грамммолекул электролита, диссоциированных в одном литре раствора. Возьмем раствор электролита, дающего два одновалентных иона; пусть ионизована часть его  $\alpha$ . Тогда концентрация каждого иона, и  $c_1$  и  $c_2$ , будет  $\alpha : v$ , где  $v$ —объем раствора; а концентрация неионизованной части будет  $(1-\alpha) : v$ . Отсюда  $\alpha^2 : (1-\alpha) = vK$ , если подставить эти значения в уравнение  $c_1 c_2 = cK$ . Очевидно, что чем больше  $v$ , тем больше будет и  $\alpha$ , т. е. чем разбавленнее раствор, тем больше частиц ионизовано; при полной ионизации, т. е. при  $\alpha=1$ , левая часть уравнения превращается в  $\infty$ , следовательно, и  $v = \infty$ , т. е. полная ионизация может быть лишь при бесконечно большом разведении.

Константа диссоциации  $K$  вычисляется из приведенных выше уравнений:  $K = c : c_1 c_2 = \alpha^2 : (1-\alpha) v$ ; она не зависит от разбавления и есть характерная величина для каждого электролита, весьма близкая к 1 для средних солей, сильных кислот и оснований и гораздо меньшая для слабых кислот и оснований. Ее обычно определяют по электропроводности раствора (см. руководства физической химии); вот константы диссоциации некоторых кислот и оснований при 18°:

	$K_1$	$K_2$	$K$
Сильные кислоты . . . . .	ок. 1	—	Сильные основания ок. 1
Фосфорная к. . . . .	$10^{-1,96}$	$10^{-6,7}$	Аммиак . . . . . $10^{-4,75}$
Винная к. . . . .	$10^{-3}$	—	
Уксусная к. . . . .	$10^{-4,75}$	—	
Угльная к. . . . .	$10^{-6,32}$	$10^{-10,22}$	
Сероводород . . . . .	$10^{-7,0}$	—	
Борная к. . . . .	$10^{-8,77}$	—	
Синильная к. . . . .	$10^{-9,3}$	—	

Для многоосновных кислот приведены константы диссоциации первого и второго атомов водорода ( $K_1$  и  $K_2$ ); напр. для двуосновной кислоты  $\text{H}_2\text{A}$  имеем два равновесия процесса диссоциации:  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$  и  $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$  и в таблице даны константы дис-

социации для каждого из этих равновесий. Величины констант выражены десятию, возведенными в некоторую степень: эта степень называется показателем силы кислоты  $p_A$ , так что  $K=10^{p_A}$ ; точно так же показатель силы основания  $p_B$  получается из  $K=10^{p_B}$ .

Переходя теперь к рассмотрению с точки зрения теории электролитической диссоциации некоторых реакций аналитической химии, остановимся прежде всего на кислой и щелочной реакциях растворов, вызываемых, как мы видели, водородными и гидроксильными ионами. Чистая вода хотя и очень мало, но проводит электрический ток, т. е. диссоциирована в ничтожной степени на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , а именно ионизована 1 грамм-молекула в 10.000.000 литров. По закону действующих масс для данного случая подвижного равновесия  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$   $c_1 c_2 = cK$ , где  $c_1$  концентрация ионов  $H^+$  или  $c_H$ ,  $c_2$  — ионов  $OH^-$  или  $c_{OH}$  и  $c$  — не-ионизованных частиц  $H_2O$  или  $c_{H_2O}$ , причем эта последняя очень близка к 1, за какую величину мы ее и примем, так что  $c_1 c_2 = K$ . Подставляя численное значение концентраций  $c_1$  и  $c_2$ , имеем  $10^{-7} \cdot 10^{-7} = K = 10^{-14}$ , это — константа диссоциации воды. В растворе самых сильных кислот, как мы знаем,  $c_H$  близка к 1, следовательно,  $c_{OH}$  близка к  $10^{-14}$ ; при уменьшении  $c_H$  будет увеличиваться  $c_{OH}$ , причем при  $c_H = 10^{-7}$  и  $c_{OH} = 10^{-7}$  мы имеем среднюю реакцию. При дальнейшем уменьшении  $c_H$  величины  $c_{OH}$  будут больше ее — мы имеем щелочную реакцию, причем для самых сильных щелочей  $c_H$  будет около  $10^{-14}$ , а  $c_{OH}$  около 1. Таким образом величина концентрации водородных ионов для каждого раствора показывает нам, какова реакция его: кислая, средняя или щелочная (Фриденваль). Но пользоваться непосредственно величинами  $c_H$  неудобно, так как они изменяются в огромных пределах — почти от 1 до  $10^{-14}$ ; поэтому, по предложению Серенсена, мы употребляем логарифмы концентрации водородного иона, обозначаем их через  $p_H$  и называем «водородным показателем» реакции:  $p_H = -\lg c_H$ ;  $c_H = 10^{-p_H}$ ; эти логарифмы заключаются между величиной, близкой к 0, и 14; числа, меньшие 7, характеризуют кислую реакцию, 7 — реакция средняя, от 7 до 14 — щелочная. Точно так же гидроксильный показатель  $p_{OH} = -\lg c_{OH}$ ;  $c_{OH} = 10^{-p_{OH}}$ , он связан с водородным показателем уравнением  $p_H + p_{OH} = 14$  и, следовательно, по одному показателю можно непосредственно видеть значение другого. Эти отношения (для  $20^\circ$ , при других температурах степень ионизации воды иная и все числа будут другими) можно наглядно представить графически следующей схемой:



Проследим теперь взаимодействие нескольких электролитов в растворе. Две средние соли обычно не действуют друг на друга, так как они и те новые соли, которые могут образоваться из находящихся в растворе ионов, диссоциированы приблизительно одинаково сильно <sup>1)</sup>. Иное дело, когда из присутствующих ионов может получиться вещество, весьма мало при данных условиях ионизованное: для последнего  $K$  в равенстве  $c_1 c_2 = cK$  весьма мала, поэтому  $c_1$  и  $c_2$  должны уменьшиться, т.-е. ионы удаляются из раствора и переходят в недиссоциированное соединение. Такие случаи весьма часто наблюдаются: напр. усреднение кислоты щелочью с образованием почти неионизованной воды, вытеснение слабой кислоты из ее соли крепкой кислотой. Во всех таких случаях направление реакции обуславливается образованием мало ионизованного вещества.

Если мы имеем в водном растворе два электролита с одним общим ионом, то при их одинаковой ионизации обыкновенно почти нет взаимодействия. Прибавим к раствору  $\text{Na}\cdot\text{Cl}$  раствор  $\text{H}\cdot\text{Cl}$ . Если концентрацию иона  $\text{Cl}$  обозначить через  $c_2$ , то в уравнении  $c_1 c_2 = cK$  для  $\text{NaCl}$  очевидно от прибавления  $\text{HCl}$   $c_2$  увеличится, увеличится и вся левая часть уравнения  $c_1 c_2$ ; следовательно, должна увеличиться и правая часть его  $cK$ ; но, так как  $K$ —постоянная, увеличится только  $c$ , концентрация недиссоциированной части  $\text{NaCl}$ , и последний, если был взят крепкий раствор и было прибавлено достаточно  $\text{HCl}$ , может осесть в виде кристаллического осадка. Гораздо большее действие наблюдается, если прибавлять к раствору слабой кислоты соли этой же кислоты: этим в уравнении слабой кислоты  $c_1 c_2 = cK$  мы увеличиваем концентрацию одного из ионов, напр.,  $c_1$ ; увеличится и  $c_1 c_2$ , а следовательно и  $c$ , так что степень диссоциации слабой кислоты понижается от прибавления раствора ее соли. Точно так же мы понижаем ионизацию слабого основания прибавлением к нему раствора соли этого основания.

Рассмотрим затем, какая будет реакция у раствора смеси слабой кислоты и ее соли. Так как диссоциация кислоты очень мала, то можно считать  $c$  приблизительно равной общей концентрации кислоты  $\text{HA}$ , а  $c_2$ —концентрацию иона  $\text{A}$ —приблизительно равной общей концентрации соли, т.-е.  $c = c_{\text{кислоты}}$ ;  $c_2 = c_{\text{соли}}$ . Подставляя эти значения в уравнение  $c_1 c_2 = cK$ , имеем  $c_1 = c_{\text{H}} = K \cdot c : c_2 = K \cdot c_{\text{кислоты}} : c_{\text{соли}}$ , т.-е. в смеси эквивалентных

<sup>1)</sup> При взаимодействии двух солей могут получиться двойные и комплексные соли. Первые, хотя кристаллизуются в присущих им формах, но в растворе заключают все ионы простых солей, их образовавших; комплексные же соли имеют новые сложные ионы, обладающие иными реакциями, чем ионы простых солей, давших начало комплексной соли. Добавим, что иногда—при известных условиях температуры и концентрации—комплексная соль переходит в двойную, т.-е. сложный ион распадается на более простые,—и наоборот.

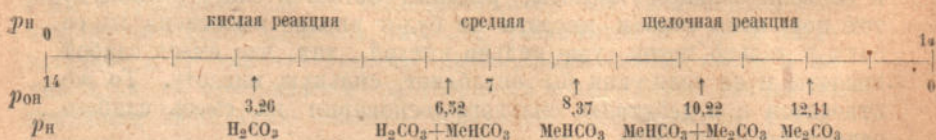
количество кислоты и соли, где их концентрации одинаковы и отношение  $c_{\text{кислоты}} : c_{\text{соли}}$  близко к 1, концентрация водородных ионов равна константе диссоциации кислоты; при логарифмировании это уравнение превращается в  $p_{\text{H}} = p_{\text{A}} + \lg(c_{\text{кислоты}} : c_{\text{соли}})$ . Последний член уравнения весьма близок к 0, поэтому  $p_{\text{H}} = p_{\text{A}}$ , водородный показатель равен показателю силы кислоты. Очевидно, что при изменении отношения между количествами соли и кислоты в 10 раз водородный показатель изменится на 1. Так, в смеси эквивалентных количеств уксусной кислоты и натриевой ее соли  $p_{\text{H}} = \text{ок. } 4,75$ . Если концентрация кислоты в 10 раз больше таковой соли, то  $p_{\text{H}} = 3,75$ ; если концентрация соли в 10 раз больше таковой кислоты, то  $p_{\text{H}} = 5,75$ : реакция будет, значит, в обоих случаях слабо кислая. Заметим, что в растворе самой кислоты (без соли), где  $c_1 = c_2$ ,  $c_1^2 = cK$  и

$c_1$  или  $c_{\text{H}} = \sqrt{Kc_{\text{кислоты}}}$ , что по логарифмировании дает  $p_{\text{H}} = 0,5p_{\text{A}} - 0,5\lg c_{\text{кислоты}}$ . Пренебрегая последним членом уравнения, как близким к 0, имеем  $p_{\text{H}} = 0,5p_{\text{A}}$ , — т. е. в одном литре раствора одной грамммолекулы слабой кислоты водородный показатель равен приблизительно половине кислотного показателя, напр., для уксусной кислоты  $p_{\text{H}} = 4,75 : 2 = 2,375$ ; в растворе 0,1 грамммолекулы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$   $p_{\text{H}} = 2,375 + 0,5 = 2,875$ ; в первом случае  $c_{\text{H}} = 0,0042$ , во втором 0,0013. Поэтому раствор свободной кислоты всегда имеет кислую реакцию, реакция же смеси кислоты с ее солью может быть, при некоторых условиях, очевидно, и щелочною. Добавим, что при прибавлении к смеси слабой кислоты и ее соли сильной кислоты, реакция остается слабо кислой до тех пор, пока слабая кислота не будет вполне вытеснена из ее соли и только потом уже сильно кислой, так что смесь слабой кислоты и ее соли как бы ослабляет сильную кислоту. То же относится и к действию сильного основания на смесь слабого основания и его соли.

*Гидролиз.* При растворении в воде солей происходит частичное их разложение, вызываемое ионами воды, на кислоту и основание. Напр., в растворе NaCl, кроме ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , будут еще ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (в одинаковом количестве), которые дают точно эквивалентные количества  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ . Если соль образована сильною кислотою и сильным основанием, то гидролиз не сказывается на реакции раствора, так как образовавшаяся кислота и основание вполне друг друга усредняют; иное дело, если соль образована слабым основанием и сильною кислотою, или наоборот: разная степень ионизации их не допускает полного усреднения. Возьмем раствор соли сильного основания  $\text{ВОН}$  и слабой кислоты  $\text{НА}$ . Здесь мы имеем: 1) уравнение диссоциации воды  $c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}} = K_{\text{H}_2\text{O}}$ ; 2) для кислоты  $c_{\text{H}} \cdot c_{\text{A}} : c_{\text{HA}} = K$ ; 3) образовавшиеся от гидролиза количества основания и кислоты, вполне эквивалентные (причем сильное основание вполне ионизовано, а слабая кислота—весьма

мало),  $c_{\text{на}} = c_{\text{он}}$ ; 4) при полной ионизации соли и небольшой степени гидролиза можно принять концентрацию иона А кислоты равной общей концентрации соли:  $c_A = c_{\text{соли}}$ . Отсюда вычисляется  $c_{\text{он}} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}} : K \cdot c_{\text{соли}}}$ , что при логарифмировании и замене  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  численной величиной  $10^{-14}$ , дает  $p_{\text{он}} = -0,5p_A + 7 - 0,5 \lg c_{\text{соли}}$ , или  $p_{\text{н}} = 0,5p_A + 7 - 0,5 \lg c_{\text{соли}}$ , т.-е. в растворе 1 грамммолекулы соли водородный показатель на 7 больше половины показателя силы кислоты. Величина  $p_{\text{н}}$  изменяется только на 0,5 при 10-кратном изменении концентрации соли: напр., для раствора 1 грамммолекулы уксусонатриевой соли  $p_{\text{н}} = 0,5 \cdot 4,75 + 7 = 9,375$ ; а в растворе 0,1 грамммолекулы  $p_{\text{н}} = 8,875$ . Следовательно, реакция раствора всюду щелочная и вообще растворы всех солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют щелочную реакцию, а образованных сильной кислотой и слабым основанием—кислую. Для кислот двусосновных (см. таблицу констант диссоциации кислот)  $K_1$  определяет кислую реакцию раствора свободной кислоты,  $K_2$ —щелочную реакцию соли. Так для углекислоты  $p_{\text{н}}$  свободной кислоты будет  $0,5 \cdot 6,52 = 3,26$ ; смеси углекислоты и двууглекислой соли—около 6,52; смеси двууглекислой соли и углекислой—около 10,22; среднее из последних двух величин отвечает  $p_{\text{н}}$  двууглекислой соли (8,37), среднее между 10,22 и 14 дает  $p_{\text{н}}$  для углекислой соли (12,11)—все для растворов 1 грамммолекулы в литре.

Все эти отношения очень легко представить графически, при помощи данной выше схемы, напр., для углекислоты (Me—одновалентный металл):



**Осаждение.** Теперь нам надо еще рассмотреть одну из наиболее применяемых операций аналитической химии—осаждение; оно употребляется особенно в тех случаях, когда требуется разделить два вещества.

Осаждение какого-нибудь соединения, в данных условиях трудно растворимого, происходит, когда в растворе встречаются его ионы. Осаждению предшествует состояние пересыщения раствора осаждающимся соединением, а по окончании осаждения раствор является насыщенным относительно этого соединения и представляет состояние равновесия. С одной стороны, осадок находится в равновесии с неионизованной частью, находящейся еще в растворе, а эта последняя—в равновесии с ионизованной частью, т.-е. с ионами. В таком насыщенном растворе (очень разведенном, так что можно считать его вполне диссоциированным), как показал Нерист, концентрация недиссоциированной



соли  $s$  является в уравнении  $c_1 c_2 = sK$  постоянной, а потому и произведение концентрации в растворе ионов осадка  $c_1 c_2$  тоже все время постоянно <sup>1)</sup>. Для достижения возможно полного осаждения необходимо, чтобы в растворе оставалось как можно меньше ионов вещества, образующего осадок. Это достигается прибавлением вещества с одноименным ионом: тогда в уравнении осажденного вещества  $c_1 c_2 = sK$  увеличивается  $c_1$  или  $c_2$ , соответственно уменьшается  $c_2$  или  $c_1$  — и новое количество осаждаемого вещества выпадает в осадок, так как произведение  $sK$  — величина постоянная. Поэтому надо производить осаждение, напр. сернобариевой соли, избытком осадителя — в данном случае серной кислоты. Хотя все химические реакции в растворах не идут до конца — даже при осаждении  $BaSO_4$  в растворе остается 0,000002 часть, соответственно растворимости ее — тем не менее, так как обычными реактивами можно в лучшем случае открыть 1 часть соли бария в 8000 ч. воды, то все процессы, подобные осаждению сернобариевой соли, нужно признать практически полными.

Необходимо еще упомянуть об одном свойстве осадков — их способности увлекать с собою из раствора другие вещества. Так, при осаждении сернобариевой соли в присутствии солей трехвалентного железа осадок всегда содержит несколько серножелезистой соли. Нередко количество увлекаемой соли зависит от условий осаждения, найденных путем опыта.

**Растворение осадков.** При помощи уравнения  $c_1 c_2 = sK$  можно найти наилучшие условия и для противоположного процесса — растворения осадков. Для этого нужно, чтобы в растворе уменьшалась одна из концентраций,  $c_1$ ,  $c_2$  или  $s$ : тогда необходимое для поддержания величины произведения концентраций ионов количество вещества будет из осадка переходить в раствор. Рассмотрим растворение труднорастворимых в воде солей в кислотах или щелочах, напр., растворение в соляной кислоте фосфорнокальциевой соли,  $Ca_3(PO_4)_2$ . Для последней в уравнении  $c_1^3 c_2^2 = sK$  (где  $c_1$  концентрация катионов кальция,  $c_2$  — анионов фосфорной кислоты)  $c_1^3 c_2^2$  очень мало; мы прибавляем соляной кислоты, т. е. ионов  $H^+$  и  $Cl^-$ . Водородный ион соляной кислоты соединится с анионом фосфорной кислоты и образует мало ионизованную фосфорную кислоту: значит уменьшается  $c_2$ , и для восстановления произведения концентраций ионов до величины равной  $c_1^3 c_2^2$  часть осадка должна раствориться. Этот процесс при достаточном количестве соляной кислоты продолжается до полного растворения осадка. Малая ионизация образующейся кислоты обуславливает растворение труднорастворимых солей слабых кислот в сильных кислотах. При растворении осадков могут

<sup>1)</sup> При таких насыщенных растворах левая часть уравнения  $c_1 c_2$  называется произведением растворимости.

образоваться и иные малодиссоциированные вещества, напр., вода при растворении гидратов окисей в кислотах.

**Цветные реакции.** Кроме рассмотренных реакций, в аналитической химии употребляются нередко реакции, при которых меняется цвет раствора. Цвета растворов солей находятся в зависимости от следующих обстоятельств. Если соединение мало или вовсе не ионизовано, цвет раствора воспроизводит цвет частицы этого соединения; в растворах солей, обыкновенно сильно диссоциированных, цвет раствора определяется цветом ионов; третий случай будет представлять цвет растворов слабо ионизованных веществ, который является смесью цветов неионизованных частиц и их ионов. Поясним эти положения примерами. Хлористый кобальт дает синий раствор в алкоголе, и этот цвет отвечает неионизованной частице этого соединения. В водном растворе хлористый кобальт, как и многие соли кобальта, розового цвета, отвечающего иону кобальта розового цвета. Прибавлением цианистого калия розовый раствор соли кобальта обесцвечивается вследствие образования комплексной соли  $K_3CoCy_6$ , ионы которой  $K_3$  и  $CoCy_6$  бесцветны. Раствор хлорной меди  $CuCl_2$  в воде синего цвета, по цвету иона меди: если же степень ионизации хлорной меди невелика, имеем зеленый раствор, как смесь синего цвета и желтого цвета неионизованной частицы хлорной меди.

Приведенных положений теории электролитической диссоциации нам будет достаточно, чтобы приступить к изучению аналитической химии, так как при систематическом изучении будут еще даны необходимые добавления. Желающим ближе ознакомиться с теорией рекомендуем книгу В. Оствальда: Научные основания аналитической химии (есть русский перевод А. С. Комаровского: «Аналитическая химия», Спб., 1911).

Хотя реакции ионов имеют преимущественное значение при изучении аналитической химии, но, конечно, не исключительное, так как не только применяются реакции, происходящие между веществами непосредственно, напр. при высокой температуре, или между неэлектролитами, но и в водных растворах небольшое число солей представляется неионизованными. Для объяснения этих реакций мы не даем никаких добавочных указаний, так как предполагаем, что занимающийся знаком с курсом общей или неорганической химии.

**§ 4. Реактивы, операции.** Напомнив теории, при помощи которых мы будем объяснять аналитические реакции, обратимся теперь к указанию того, как мы пользуемся растворами и какие растворы применяем.

Как соли для изучения реакций, так и реактивы для воспроизведения реакций нередко берутся в десятипроцентных растворах, т. е. заключающих на 1 часть соли 9 весовых частей воды. В этом случае начинающий не может знать, какое количество реактива потребно для воспроизведения реакции; лучше по-

этому применять, где возможно, эквивалент-нормальные растворы, т.е. такие, которые в литре (1000 куб. сантиметрах) раствора заключают эквивалент соли, основания или кислоты, выраженный в граммах. Так, напр., нормальный раствор селитры  $KNO_3$  будет заключать в литре 101 гр. этой соли, так как частичный вес этой соли 101, а  $1/10$  нормальный—10,1 гр. Эквивалентный раствор хлористого бария  $BaCl_2$  (част. в. 208,3) заключает 104,15 гр. в литре, а двухнормальный 208,3 гр. Преимущество применения таких растворов заключается в том, что равные объемы их для солей металлов заключают количества действующих веществ, потребные для воспроизведения реакции. Стало быть, начинающий может вполне точно соразмерить количество употребляемых растворов и не приливать понапрасну громадного избытка, как это обыкновенно имеет место при изучении качественного анализа.

Сообщаем приготовление обычных реактивов, употребляющихся в нашей лаборатории. Во всех случаях дана навеска продажной соли (следовательно во многих случаях водной), соль растворяется в воде и затем объем раствора доводится до данной величины; напр.,  $NaCl$  235 гр.—8 л. значит, что 235 граммов соли растворяются в воде и объем раствора доводится прибавлением воды до 8 литров.

$HCl$ : крепкая удельного веса 1,19; разведенная—2150 кубич. сант. кислоты уд. в. 1,12—8 л.  $H_2SO_4$ : крепкая у. в. 1,84; разбавленная—450 куб. сант. кислоты у. в. 1,84—8 лит.  $HNO_3$ : крепкая у. в. 1,2; разбавленная—2600 куб. сант. кислоты у. в. 1,2—8 л.  $C_2H_4O_2$ : 1 л. 90%-ной кислоты—8 л.  $KOH$ : 900 гр.—8 л.  $NaOH$ : 640 гр.—8 л.  $NH_3$ : 1200 куб. сант. у. в. 0,91—8 л.  $Ba(OH)_2$ : 500 гр.—8 л.  $NaCl$ : 235 гр.—8 л.  $KCl$ : 300 гр.—8 л.  $NH_4Cl$ : 850 гр.—8 л.  $K_2H_2Sb_2O_7$ : растворяют продажную соль в горячей воде и фильтруют.  $Na_2CO_3$ : 2250 гр. водной соли—8 л.  $K_2CO_3$ : 1050 гр.—8 л.  $BaCl_2$ : 500 гр.—8 л.  $CaCl_2$ : 440 гр.—8 л.  $SrCl_2$ : 500 гр.—8 л.  $MgCl_2$ : 400 гр.—8 л.  $CaSO_4$ : 50 гр.—8 л.  $SrSO_4$ : насыщ. раствор (ок. 1 гр. на 8 л.).  $K_2CrO_4$ : 800 гр.—8 л.  $K_4Fe(CN)_6$ : насыщ. раствор.  $Na_2HPO_4$ : 960 гр.—8 л.  $(NH_4)_2C_2O_4$ : 285 гр.—8 л.  $(NH_4)_2CO_3$ : 680 гр.—8 л.  $FeCl_3$ : 360 гр.—8 л.  $KAl(SO_4)_2$ : 475 гр. в горячей воде—8 л.  $KCr(SO_4)_2$ : 500 гр.—8 л.  $NaC_2H_3O_2$ : 1090 гр.—8 л.  $KCNS$ : 200 гр.—8 л.  $MnCl_2$ : 400 гр.—8 л.  $ZnSO_4$ : 575 гр. 8 л.  $CoSO_4$ : 560 гр.—8 л.  $NiSO_4$ : 560 гр.—8 л.  $KNO_3$ : 1360 гр.—8 л.  $Hg_2(NO_3)_2$ : 2100 гр. в 5 л. развед.  $HNO_3$ —8 л. (прибавить немного ртути).  $Hg_2Cl_2$ : 540 гр. в горячей воде—8 л.  $KJ$ : 166 гр.—8 л.  $AgNO_3$ : 80 гр.—8 л.  $Pb(CH_3COO)_2$ : 1500 гр.—8 л.  $Bi(NO_3)_3$ : 960 гр. в 800 куб. сант.  $HNO_3$  у. в. 1,2—8 л.  $CuSO_4$ : 500 гр.—8 л.  $CdSO_4$ : 515 гр.—8 л.  $Na_2S_2O_3$ : 1 кг.—8 л.  $KH_2AsO_4$ : 240 гр. в 1 л. горячей воды—8 л.  $K_2NaAsO_4$ : 280 гр. в 1 л. горячей воды, прибавить  $1/2$  л. раствора  $KOH$ —8 л.  $SnCl_2$ : раствор олова в  $HCl$  у. в. 1,12.  $SnCl_4$ : 700 гр. гидрата в 1 л. воды, прибавить 3 л. развед.  $HCl$ —8 л.  $SbCl_3$ : 40 гр. в 1 л. 20%-ной  $HCl$ .  $SbCl_5$ : 450 гр. при охлажд. в 2 л.  $HCl$  у. в. 1,12, прибавить 3 л. воды.  $Na_2SO_4$ : 120 гр.—1 л.  $(NH_4)_2SO_4$ : 2100 гр.—8 л.  $(NH_4)_2MoO_4$ : 150 гр. в 1 л. воды, вливают раствор в 1 л.  $HNO_3$  у. в. 1,4.  $(NH_4)_2S$ : 3 л. крепкого  $NH_3$  насыщают сероводородом и прибавляют 3 л. воды.

Из приведенных цифр нетрудно увидеть, что большинство растворов имеет концентрацию  $1/2$  нормальных растворов.  $FeCl_3$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ , фосфорно-, уксусно- и хромовокислые соли являются  $1/1$  нормальными; разбавленные кислоты, щелочи, аммиак, углекислые соли,  $NH_4Cl$ ,  $KNO_3$ — $2/1$  нормальными и т. д.

Реакции качественного исследования металлов большей частью основаны на образовании нерастворимого или трудно раство-

римого соединения, выделяющегося в виде осадка из раствора соли данного металла при действии на него раствора какого-нибудь реактива. Осадки различаются по цвету и по их физическим свойствам. Кристаллическим осадком называется такой, который осаждается в виде мелких крупинок, быстро сающихся на дно сосуда; осаждение таких осадков иногда не происходит моментально, вследствие образования пересыщенного раствора, и требует некоторого времени; помешивание жидкости палочкой, трение ею по стенкам сосуда и другие механические влияния способствуют их образованию. Под микроскопом кристаллические осадки часто представляют правильные формы. Аморфные осадки не представляют определенной внешней формы, образуются обыкновенно моментально и в большинстве случаев саются на дно сосуда медленнее, чем осадки кристаллические. К аморфным осадкам относятся и студенистые осадки: название это хорошо выражает внешние свойства этих осадков. Когда образовалось столь мало осадка и он так мелок, что не падает на дно сосуда, лишь жидкость сделалась непрозрачною — это зовется мутью.

По исследованиям Виллье (Ann. chim. [9] 5 109, 1916) первоначально выпадающие «протоморфные» осадки медленно или быстро, в зависимости от условий осаждения, уплотняются. Такое превращение задерживается разбавлением, ускоряется от повышения температуры и присутствия посторонних солей. Уплотнение иногда вызывается замораживанием жидкости с осадком, напр., осадок гидрата окиси алюминия после таяния оказывается очень уплотнившимся, прекрасно фильтрующимся.

Реакции качественного анализа производятся в пробирных цилиндрах или пробирках, если реакция вызывается сливанием соответствующих растворов. Пред каждым опытом пробирки должны быть чисты и ополосканы перегнанною водою. Стаканы употребляются для осаждения несколько больших количеств осадков, если требуется исследование этих последних; осаждение, сопряженное с кипячением раствора, лучше производить в фарфоровой чашке.

Фильтрация имеет целью отделить жидкость от нерастворимого в ней осадка. Разделение достигается пропусканием жидкости через фильтр

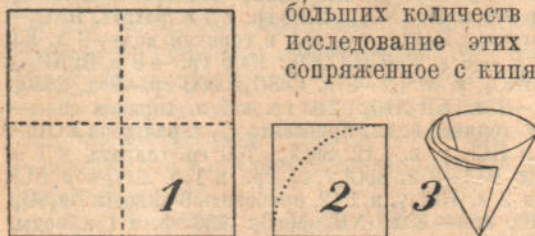


Рис. 1. Складывание гладкого фильтра (прерывистые линии — складки, пунктир — обрез).

из неклееной (фильтровальной) бумаги, на которой остается осадок. Если требуется далее исследовать осадок, жидкость пропускают через гладкий фильтр. Гладкий фильтр готовится двойным складыванием круглого отрезка бумаги (рис. 1); фильтр

вставляется в стеклянную воронку, расправляется так, чтобы на одной стороне воронки приходилось три слоя бумаги, а на другой стороне только один. Пред фильтрованием фильтр на воронке смачивается водою, и бумага плотно прикладывается пальцем



Рис. 2. Складывание плоеного фильтра (1-й прием тот же, что и при складывании гладкого фильтра).

к стенкам воронки. Верхний край фильтра должен быть по крайней мере на 5 миллиметров ниже края воронки. Плоенные фильтры (рис. 2: бумага складывается четыре раза, так что получается 16 складок, из коих каждая складывается еще один раз [4]) употребляются, если требуется исследовать только жидкость; они фильтруют жидкость скорее гладких фильтров. Стеклянные воронки с фильтрами укрепляются в деревянных или железных (как на рис. 3) штативах. К фильтрованию приступают, когда осадок в жидкости вполне осел. Для этого по палочке спускают на фильтр (рис. 3) сперва жидкость над осадком, потом осадок; последние следы его смываются в фильтр из стакана при помощи промывалки, как показано на рис. 4.

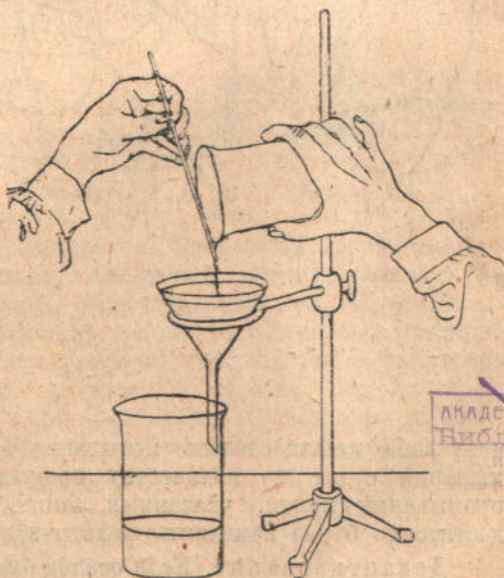


Рис. 3.

Промывание осадков имеет целью удалить из осадка частицы той жидкости, в которой производилось осаждение. Вода или вообще жидкость, которою совершается промывание, помещается в так называемую промывалку. При промывании осадка водою наполняют весь фильтр и, когда она вполне стечет, при-

37/8

АКАДЕМИЧЕСКАЯ  
Библиотека  
И. П. И.  
ЛЕНИНГРАДА

Получено в библиотеке

ливают свежей. Советуем, для выигрыша времени, именно так всегда промывать осадки. Промывание, одна из самых важных операций, может считаться конченным не иначе, как по испытании стекающей с осадка воды. В большинстве случаев, промывая нерастворимые соединения, проще всего, для испытания полноты промывания, осторожно испарить на платиновой пластинке каплю стекающей промывной воды: промывание кончено, если при этом не останется на пластинке твердого остатка. Если по-

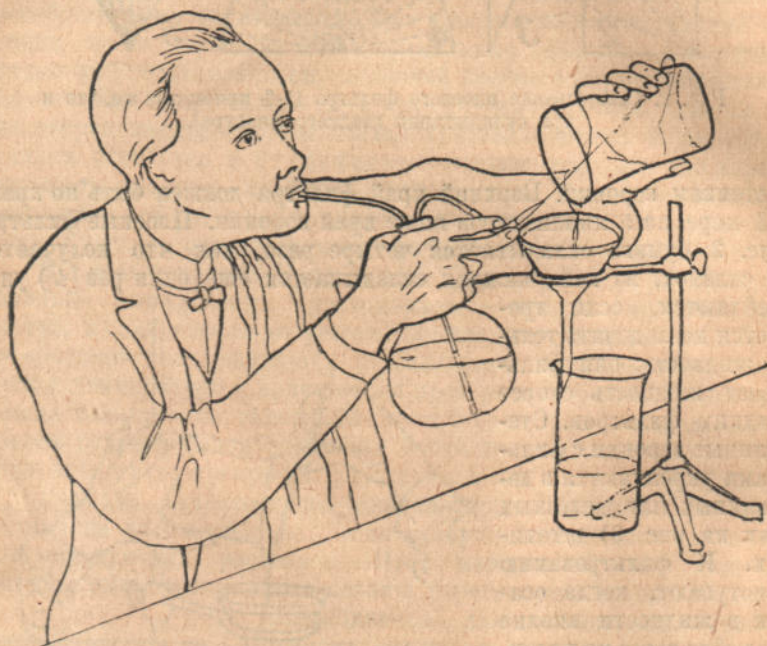


Рис. 4.

чему-либо нельзя сделать испытание фильтрата, о полноте промывания судят по количеству промывных вод. Соблюдая при промывании прием, указанный выше, в большинстве случаев достаточно 5 раз наполнить фильтр водою.

Декантирование. Если осадок быстро отсекает в жидкости, фильтрование может быть заменено сливанием, декантированием (декантацией), причем прямо сливают (наклонением сосуда или с помощью сифона) жидкость с осадка. Для промывания осадка в сосуд наливается вода или иная жидкость, взбалтывается и сливается после осаждения осадка. Часто декантирование предшествует окончательному промыванию осадка на фильтре.

Выпаривание жидкостей совершается в фарфоровых (иногда платиновых) чашечках, нагреваемых горелкой. При выпаривании водный раствор закипает и вода выделяется в виде пара; вместе с водяным паром улетают и легко летучие вещества (летучие кислоты, аммиак и пр.). На голлом огне выпаривание совершается при температуре кипения соляного раствора, обыкновенно несколько выше 100°. При кипении жидкость разбрасывается, можно этого избежать или нагреванием чашки малым пламенем, или выпариванием на водяной бане (рис. 5). Последняя представляет металлический (из чугуна, меди или алюминия) сосуд, закрывающийся кольцами различного диаметра, служащими для поддержания чашек. В баню наливают воды и кипятят; образующийся пар нагревает чашку. Кислоты обязательно выпариваются в шкапу с тягой.



Рис. 5.

Прокаливанием называется нагревание соединений до очень высокой температуры, все равно, сопровождается ли оно изменением прокаливаемого вещества, или нет. Прокаливание предпринимается с различной целью, а потому и ведется различно. Обыкновенно же прокаливание совершается в фарфоровых или платиновых тиглях на обычной горелке или на горелке паяльного стола. Если при прокаливании вещество плавится (само по себе или вследствие прибавления каких-нибудь соединений), операция зовется плавлением или сплавлением. Плавление редко употребляется, чтобы получить тело только в расплавленном состоянии; обыкновенно оно употребляется для известных химических реакций.

Растворение кристаллических соединений в воде или нерастворимых в воде соединений в кислотах, особенно если при этом требуется применить нагревание, совершают в колбах.

Нагревание приборов совершается на газовой горелке: в лабораториях, лишенных газа, применяют спиртовые лампы или керосиновые горелки. Мы ограничимся описанием лишь газовой горелки.

Газовая горелка (Бунзена—рис. 5). В центре круглой массивной чугунной подножки помещается латунная горелка с треугольным отверстием для выхода газа. На горелку навинчена цилиндрическая трубка, снабженная внизу отверстиями. При истечении газа из горелки в цилиндрическую трубку, он увлекает воздух, который входит чрез отверстия цилиндрической трубки; газ, уже смешанный с воздухом, зажигается на конце ее и горит некоптящим пламенем. Отверстия, приводящие воздух, могут быть закрываемы подвижным барабаном, который окружает низ цилиндрической трубки. Закрывание или уменьшение отверстий необходимо, если при опыте требуется малое пламя; иначе, если при малом пламени нижние отверстия не уменьшены, огонь может перескочить вниз (образование взрывающей смеси газа и воздуха при малом доступе газа). Газ загорается тогда внутри цилиндра, горит с копотью и вся горелка при этом накаливается. С краном газопровода горелка соединяется каучуковой трубкой: установив сообщение и открыв кран газопровода, оставляют газ истекать несколько секунд из горелки и лишь потом зажигают; в противном случае горелка может проскочить. Газовое пламя окружается трубкой из листового железа или алюминия, стоящей на звездообразной подставке, навинченной на верхний конец цилиндрической трубки. Теперь употребляются почти исключительно газовые горелки других типов, более дешевые; во всех них горит смесь газа и воздуха. Для сильного прокалывания тиглей и других предметов теперь мы пользуемся очень удобными горелками Мекера, в большинстве случаев вполне заменяющими прежние газовые горелки с дутьем.

§ 4 bis. План практических занятий. Основанием практических занятий по аналитической химии будет изучение свойств и реакций потребных химических соединений, со всеми выводами для решения вопросов качественного анализа.

Практические занятия удобнее начать с наиболее простой группы металлов, именно с первой группы щелочных металлов. Необходимо помнить, что каждый элемент должен быть изучен и в частности, и сравнительно с другими элементами той же группы. Мы начинаем изучение с общих реакций, с исследования свойств одноименных соединений. Изучение должно иметь характер задач: вопросы ставит сам занимающийся и отвечает на них. Вопрос ставится таким образом: познакомившись с известным свойством соединения, употребляющимся, положим, для открытия элемента, как применить это свойство к решению этого вопроса? Иначе говоря: какое условие для реакции вывести из известного свойства? Напр., из большей растворимости кислой виннокальевой соли в тепле, чем на холоду, какое выводится условие реакции для получения осадка кислой виннокальевой соли? Условие реакции, протекающее из этого, будет—вести реакцию на холоду.



Познакомившись со всеми свойствами веществ, действующих и происходящих при какой-нибудь реакции, мы получаем практически чрезвычайно важный вывод, а именно условия реакции, дающие возможность воспроизводить эту реакцию при самых разнообразных обстоятельствах. Важность вывода увеличивается еще тем, что занимающийся сам его сделал, сам вывел условия для реакций. Занимающийся не должен доверять себе в том, что вывод сделан верно, что действительно получилось желаемое соединение. Должно помнить о необходимости поверочных опытов, т. е. необходимо всякий раз исследовать, действительно ли полученное соединение обладает свойствами того, которое желали получать. Чтобы облегчить постановку вопросов и ответы на них, первые две группы металлов изложены в этом отношении пространнее. Начиная с III группы металлов, предполагая, что занимающийся уже приобрел навык, изложение делается более сжатым.

По изучении общих и частных свойств соединений металлов возникает ряд более сложных задач — открытие всех элементов данной группы при совместном их присутствии. Чтобы решить этот вопрос, приходится комбинировать условия многих реакций. Как открыть калий, если он находится вместе с натрием и аммонием? Комбинирование реакций дает ответ на эту задачу; оно дает систематический ход анализа, систему реакций, идущих последовательно одна за другой и последовательно выделяющих и открывающих элементы данной группы. Систематический ход анализа должен быть выработан самим занимающимся: для облегчения этого при каждой группе металлов будут указания для систематического хода анализа. И здесь, после выделения какого-нибудь элемента, необходимы поверочные опыты для полного убеждения в правильности течения реакции. Верность выведенной занимающимся системы реакций поверяется тем, что занимающийся составляет себе смесь соединений металлов каждой группы и старается доказать присутствие взятых им металлов. После анализа смеси известной занимающийся берет неизвестную смесь и делает анализ ее по той же, уже признанной верной, системе. Когда изучение первой группы кончено, таким же образом изучаются II, III и т. д. группы, при которых являются еще более сложные случаи комбинирования реакций не только отдельных элементов, но двух и многих групп. Это комбинирование реакций дает в выводе систематический ход анализа для всех металлов всех групп. Изучив таким же приемом и металлоиды, переходим к случаям наиболее практически трудным, к анализу нерастворимых соединений. В III отделе первой части изложены правила и приемы для этого, которые представляют и здесь вывод из свойств соединений. На этом и кончается задача качественного анализа.

Представив весь ход занятий по аналогической химии в виде задач, решение которых предоставлено занимающемуся,

мы должны указать на то, что для подобного решения задач аналитическая химия дает строго определенный путь. Эта определенность, систематичность решений задач аналитической химии, имеет большое педагогическое значение. Занимающийся приучается при этом применять свойства соединений к решению вопросов, выводить условия реакций, их комбинировать. Весь этот ряд умственных процессов можно выразить двумя словами: аналитическая химия приучает химически думать. Достижение последнего представляется самым важным при практических занятиях аналитической химией. Определенность приемов для решения задач, значит их сравнительная легкость, имеет отчасти и невыгодную сторону: занимающийся часто не работает головою, но остается занятым исключительно механической стороной дела. Одно механическое занятие не приносит и самой простой пользы, оно даже не может научить делать правильно анализы, не говоря о том, что химическое мышление при этом развиваться не может.

Когда метод аналитической химии применен уже к качественному анализу, раньше или позже, смотря по успехам занимающегося, можно приступить к количественному анализу, занятие которым, главным образом, имеет в виду дополнить то, чего не может дать качественный анализ,—приучить руку к точной работе.

---

# О Т Д Е Л I.

## МЕТАЛЛЫ.

§ 5. Разделение металлов на группы. Аналитическая химия классифицирует элементы по некоторым реакциям образования сернистых соединений и отчасти по неразлагаемости или разлагаемости их водою. Металлами зовутся элементы, дающие сернистые соединения, неразлагаемые водою, в ней растворимые или нерастворимые; последние образуются действием сероводорода или сернистого аммония на растворы соединений металлов. К металлам причисляются, кроме того, и те элементы, которые сернистых соединений не дают, но действием сернистого аммония осаждаются в виде гидратов окисей.

Металлы разделяются на два отдела по растворимости сернистых соединений в воде, или, говоря иначе, на металлы, осаждаемые сероводородом или сернистым аммонием в виде сернистых соединений (или гидратов окисей), и неосаждаемые.

**А. Металлы, сернистые соединения которых растворимы в воде.** Распределение металлов, сюда относящихся, по группам основано, кроме сернистых соединений, на свойствах их углекислых солей.

**1-я группа:** калий, натрий, аммоний, рубидий, цезий, литий. Сернистые соединения и углекислые соли растворимы в воде. Общего реактива, который осаждал бы все металлы этой группы, в виде нерастворимого в воде соединения, не имеется.

**2-я группа:** барий, стронций, кальций, магний. Сернистые соединения растворимы в воде, углекислые соли нерастворимы. Общий реактив, осаждающий соединения всех этих металлов из раствора, будет растворимая в воде углекислая соль, напр., аммониевая, калиевая, натриевая.

**Б. Металлы, сернистые соединения которых нерастворимы в воде,** образуют три группы. Для отличия их применяют отношение сернистых соединений (или гидратов окисей) к слабым кислотам и к сернистому аммоню.

**3-я группа:** алюминий, хром, бериллий, иттрий, цирконий, торий, церий, лантан, дидим, эрбий, титан, тантал, ниобий,

железо, марганец, цинк, никкель, кобальт, уран, индий, таллий, галлий. До ниобия включительно водным путем не дают сернистых соединений; начиная с железа, образуют сернистые соединения, которые так же, как и окислы металлов, растворимы в разведенных кислотах. Из кислого раствора сероводород их не осаждает, сернистый аммоний осаждает гидраты окисей или сернистые соединения; избыток его не растворяет их. Сернистый аммоний—общий реактив на эту группу.

*4-я группа:* серебро, ртуть, свинец, кадмий, висмут, медь, палладий, родий, рутений, осмий. Сернистые соединения нерастворимы в разведенных кислотах; они осаждаются сероводородом в кислом растворе и не растворяются в бесцветном сернистом аммонии. Сероводород в кислом растворе—общий реактив на эту группу.

*5-я группа:* олово, мышьяк, сурьма, золото, платина, иридий, германий, ванадий, вольфрам, молибден, селен, теллур. Сернистые соединения также нерастворимы в разведенных кислотах и осаждаются сероводородом из кислого раствора. Отличаются от сернистых соединений 4-й группы способностью растворяться в сернистом аммонии, образуя растворимые в воде соединения—аммониевые тиосоли.

### Первая группа металлов.

Калий, натрий, аммоний (цезий, рубидий литий) <sup>1)</sup>.

Аналитическое определение первой группы металлов будет следующее: растворимость сернистых соединений и углекислых солей в воде. Общего реактива на первую группу металлов нет.

§ 6. Щелочные металлы и их соединения. Припомним сначала важнейшие свойства металлов этой группы и их соединений, чтобы сделать выбор соединений для качественной характеристики их.

*Металлы* первой группы, металлы щелочей или щелочные металлы, серебристо-белого цвета; калий плавится при  $62,4^{\circ}$ , кипит при  $700^{\circ}$ , имеет удельный вес 0,87, натрий т. пл.  $97,5^{\circ}$ , т. кип.  $877,5^{\circ}$ , уд. вес. 0,975. Они отличаются сильным сродством к другим элементам: прямо соединяются с кислородом, водородом, галоидами, вытесняют из соединений другие металлы и некоторые металлоиды (так получают алюминий, магний, кремний, бор, уран и др.). Трудность получения из соединений, равно как приведенные свойства их, исключают пользование самими металлами для их открытия.

<sup>1)</sup> Металлы, помещенные в скобках, в этой, а также в следующих группах, представляют редкие металлы; они отчасти лишь входят в общее изложение свойств металлов той или другой группы, но рассматриваются отдельно в приложениях.

**Окиси.** Щелочные металлы разлагают воду при обыкновенной температуре, причем выделяется водород и образуются растворимые в воде водные окиси, едкие щелочи. В водном растворе едкие щелочи почти нацело (§ 3) электролитически диссоциированы на  $Me$  и  $OH$ . Большая концентрация гидроксильных ионов имеет следствием то, что едкие щелочи являются самыми сильными основаниями. Раствор аммиака в воде представляет несколько иные отношения, как будет рассмотрено при частных реакциях на аммоний. Растворы едких щелочей показывают щелочную реакцию; красная лакмусовая бумажка синееет, куркумовая буреет. Эти реакции т. н. индикаторов рассмотрены ниже.

**Соли.** Металлы щелочей одноатомны и замещают водород кислот атом за атом, стало-быть возможно столько рядов солей для каждой кислоты, сколько имеется атомов водорода в кислоте. Одноосновные кислоты дают исключительно средние соли. Многоосновные кислоты дают средние и кислые соли; в последних не все атомы водорода кислоты замещены щелочным металлом. Водные растворы сильных кислот, по отношению к лакмусовой бумажке, показывают т. н. полное насыщение кислот. Лакмусовая бумажка, обработанная какой-нибудь слабой кислотой (весьма разбавленной уксусной), не имеющая ни синего цвета, соответствующего основаниям, ни красного цвета, соответствующего кислотам, но имеющая фиолетовый цвет, показывающая, как говорят, среднюю реакцию, — такая бумажка не меняет цвета в растворе средней соли щелочного металла и сильной кислоты, напр., в растворе хлористого калия, сернокалиевой и других солей. От одной капли слабого раствора едкой щелочи, прибавленной к раствору средней соли, лакмусовая бумажка синееет, от капли слабого раствора кислоты — она краснееет. Вместо бумажки в некоторых случаях употребляют раствор (настой) лакмуса. Если к раствору едкой щелочи, окрашенному лакмусом в синий цвет, приливать серной кислоты, синий цвет до тех пор не будет изменяться, пока не будет прибавлено столько кислоты, сколько нужно для образования средней сернокислой соли. В этот момент раствор делается фиолетовым (средняя реакция). Если прибавить затем хотя бы одну каплю кислоты, жидкость краснееет (кислая реакция).

Лакмус заключает лакмусовую (азолитминовую) кислоту, слабую кислоту, мало диссоциированную в водном растворе на  $H$  и синего цвета анион; цвет раствора неонизованной частицы красный. Прибавляя щелочей, получаем щелочную соль лакмусовой кислоты, сильно ионизованную в воде, как и все щелочные соли, а потому при бесцветности иона щелочного металла виден синий цвет аниона лакмусовой кислоты. Прибавляя серной или иной сильной кислоты, увеличиваем концентрацию водородных ионов, вследствие чего в растворе образуются неонизованные частицы лакмусовой кислоты красного цвета. Фиолетовый цвет т. н. средней реакции получается смешением синего и красного тонов. Индикаторов щелочности известно много: при объемном анализе мы укажем некоторые из них, равно как изложим в общем виде теорию их действия.

Соли щелочных металлов в  $1/10$ -нормальном водном растворе являются сильно ионизованными, напр., хлористые калий, натрий около 85%. Для солей слабых кислот, напр., уголекислоты, уксусной кислоты, мало ионизованных, в водном растворе, несмотря на ничтожное количество свободных ионов воды, происходит разложение соли водою, гидролиз—образуется некоторое количество недиссоциированной кислоты и свободной щелочи. Так, напр., уксуснокалиевая соль является в очень малой степени разложенною на едкую щелочь и кислоту:



По этой причине растворы солей щелочных металлов и слабых кислот, как имеющие в растворе некоторое количество гидроксильных ионов, показывают щелочную реакцию: красная лакмусовая бумажка синее.

Щелочные металлы обычно дают легко растворимые соединения высокой степени ионизации. Поэтому характерными для них будут труднорастворимые соли слабых кислот, напр., винной кислоты, или комплексных кислот: кремнефтористоводородной  $H_2SiF_6$  и особенно платинохлористоводородной  $H_2PtCl_6$  и азотистокобальтоводородной  $H_2Co(NO_2)_6$ . Соли аммония, почти все легко растворимые, характеризуются летучестью (правильнее, разложением на аммиак и кислоту) при сравнительно низкой температуре, от  $300^\circ$  до  $400^\circ$ , между тем как соли щелочных металлов нередко плавятся без разложения ( $NaCl$  т. п.  $820^\circ$ ;  $KCl$  т. п.  $790^\circ$ ;  $Na_2CO_3$  т. п.  $850^\circ$ ;  $K_2CO_3$  т. п.  $879^\circ$ ;  $Na_2SO_4$  т. п.  $880^\circ$ ;  $K_2SO_4$  т. п.  $1050^\circ$ ) и улетучиваются лишь при более высоких температурах. Этим свойством мы пользуемся для удаления солей аммония (§ 13).

Приступая к анализу металлов первой группы, мы воспользуемся приемом, указанным в введении, и сначала изучим свойства применяемых при анализе соединений металлов этой группы и установим условия отдельных реакций. Окончив изучение общих и частных реакций, приступим к их комбинированию для вывода систематического хода анализа металлов этой группы.

Пред началом практических занятий по химическому анализу считаю уместным дать начинающему несколько советов, как работать. Предполагая, что при руководстве наставников практическое выполнение операций будет правильное, советую начинающему приступать к практическому знакомству с реакциями, предварительно их обдумав. Каждый опыт должен иметь в виду достижение определенной цели, а потому приходить в лабораторию нужно с готовым планом работы на весь рабочий день. Польза занятий химическим анализом обуславливается лишь серьезным и самостоятельным отношением к нему занимающегося.

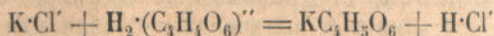
#### ОБЩИЕ РЕАКЦИИ.

Для первой группы металлов неизвестны такие общие реакции, которые—как это будет в других группах—позволяли бы производить отделение первой группы от других групп. Поэтому здесь

в общих реакциях описаны реакции образования трудно растворимых соединений двух из трех главных металлов первой группы.

§ 7. **Кислые виннокислые соли.** Состав винной кислоты выражается формулой  $C_4H_6O_6$ . Металлом замещаются в ней лишь два атома водорода—винная кислота двуосновна. Для металлов щелочей известны по две соли: одна средняя, напр., для калия  $K_2C_4H_4O_6$ , другая кислая  $KC_4H_3O_6$ . Средние виннокислые соли всех щелочных металлов легко растворимы в воде. Из кислых солей соль калия  $KC_4H_3O_6$  и соль аммония  $(NH_4)C_4H_3O_6$  трудно растворимы; кислая соль натрия легко растворяется в воде (1 ч. в 9—12 ч. холодной воды). Вывод: кислые виннокислые соли допускают открытие калий и аммоний в присутствии натрия (и лития).

*Свойства кислой виннокалиевой соли.* Употребление винной кислоты в качестве реактива на соли калия основано на образовании осадка кислой соли  $KC_4H_3O_6$ . Реакция идет между ионами калия и винной кислоты согласно следующему равенству, напр., для хлористого калия:

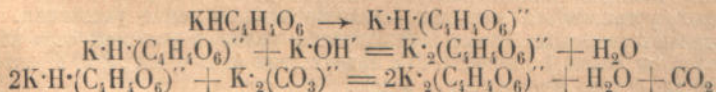


Кислая виннокалиевая соль получается при реакции обыкновенно в виде белого кристаллического порошка, вследствие быстроты образования кристаллов (медленная кристаллизация дает соль в ромбических призмах).

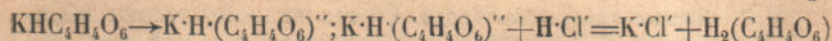
Происходящий здесь, как и при всех реакциях осаждения, процесс заключается в том, что образуется сперва пересыщенный раствор выпадающей в осадок соли. Для облегчения образования такого раствора необходимо перемешивать слитые растворы. Затем происходит выпадение осадка—в данном случае кислой виннокалиевой соли—и раствор из пересыщенного по отношению к нему делается насыщенным; на все это требуется некоторое время, а потому в присутствии сравнительно большого количества воды осаждение может пойти не мгновенно.

Из свойств этой соли мы остановимся лишь на тех, которые прилагаются к анализу. Имея в виду, 1) что мы делаем анализ растворов и 2) что последние могут быть средними, щелочными и кислыми, рассмотрим, как относится кислая виннокалиевая соль к воде, щелочам и кислотам. Заметим, что и при всех последующих соединениях мы, по той же причине, обязаны будем изучать отношение соединений к вышеозначенным веществам.

При  $0^\circ$  1 часть соли требует для растворения 330 ч. воды; при  $20^\circ$ —200 частей, а при  $100^\circ$  уже только 15. Щелочи и растворимые углекислые соли растворяют осадок кислой соли, образуя легко растворимую среднюю соль винной кислоты:



Минеральные кислоты также растворяют кислую виннокашневую соль, причем она разлагается с образованием свободной винной кислоты, мало диссоциированной, и соли взятой кислоты. Напр.



*Примечание.* Описанные свойства кислой виннокашневой соли должны быть изучены на опыте. Винную кислоту растворяют в колбочке в небольшом количестве воды: нагревание способствует растворению винной кислоты, опыты же делают с охладившимся раствором. В несколько пробирок наливают немного раствора соли калия (хлористого калия, азотнокислой соли) и, прилив винной кислоты, если нужно помешиванием стеклянной палочкой, вызывают образование кислой виннокашневой соли. Присмотревшись к внешней форме осадка, делают следующие опыты:

1-й опыт: нагревают одну из пробирок с целью убедиться в большей растворимости осадка в кипящей воде; происходит растворение осадка.

2-й опыт: действие едкого кали и углекислой соли; происходит растворение осадка.

3-й опыт: действие кислот, напр., соляной кислоты; происходит растворение осадка.

Из этих опытов следуют, как вывод, условия реакции винной кислоты на соли калия.

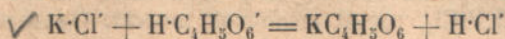
*Условия реакции.* 1) Принимая во внимание приведенную выше растворимость кислой виннокашневой соли при обыкновенной температуре в воде, испытание следует производить с крепкими растворами винной кислоты и соли калия. Если был слабый раствор соли калия, его выпаривают до надлежащей крепости. Работая с неизвестным раствором, как это имеет место при анализе, выпаривание обязательно. Иногда выделение кислой соли ускоряется помешиванием стеклянной палочкой, что уничтожает пересыщенность раствора. 2) Из меньшей растворимости кислой соли калия в воде при обыкновенной температуре, чем при нагревании, выводим, что следует вести реакцию на холоду. 3) Так как щелочи и кислоты растворяют осадок, реакцию необходимо вести в среднем растворе. Нужно поэтому, прежде чем производить при анализе реакцию винной кислоты, предварительно испробовать имеющийся раствор лакмусовой бумажкой. Если раствор окажется щелочным, осторожным прибавлением соляной кислоты делают его средним и затем уже приливают винной кислоты. Если проба лакмусовой бумажкой показала, что испытуемый раствор кислый, свободную кислоту удаляют или осторожным усреднением едким натром, или, если кислота летуча (напр., соляная, азотная кислоты), выпариванием. 4) Так как вызывают образование кислой соли, прибавляют сравнительно много раствора винной кислоты, чтобы находилось достаточное количество этой кислоты.

Нормальные условия реакции определены; занимающийся должен теперь получить реакцию винной кислоты на соли калия и в условиях неблагоприятных, устрояя эти последние согласно данным выше указаниям. Для этого делают следующие опыты: 1) открытие калия в растворе соли калия, подкисленном соляной кислотой; 2) в присутствии едкого натра; 3) в растворе соли калия, сильно разбавленном водою.

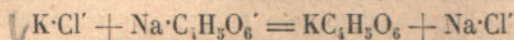


Рассмотрим теперь, как вести открытие калия в присутствии солей натрия. К последним винная кислота относится следующим образом. Соли натрия, показывающие в растворе среднюю реакцию (напр., хлористый натрий), не дают осадка с винной кислотой. Винная кислота, прибавленная в избытке, лишь в самом крепком растворе едкого натра (напр., в 1 части воды) или угленатриевой соли, при охлаждении нагревшегося от реакции раствора, производит осадок кислой виннонатриевой соли. Так как едкий натр и угленатриевая соль имеют щелочную реакцию, а открытие калия совершается в среднем растворе (т.-е. если раствор щелочной, он усредняется), то этим устраняется возможность образования при анализе кислой виннонатриевой соли в осадке.

Нам осталось рассмотреть условия наиболее точного ведения реакции. При реакции соли калия и винной кислоты выделяется кислота, бывшая в соли, напр., хлористоводородная кислота из хлористого калия:

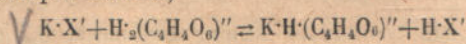


Действуя растворяющим образом на осадок, свободная минеральная кислота вредит чувствительности реакции. Чтобы сделать реакцию чувствительнее, способною открывать самые малые количества калия, нужно так вести опыт, чтобы усреднялась образующаяся минеральная кислота. Этого достигают заменой винной кислоты раствором кислой виннонатриевой соли <sup>1)</sup>; тогда, при происходящем двойном разложении с солью калия, не образуется уже свободной минеральной кислоты, но ее натриевая соль:



Винная кислота дает реакцию со всеми солями калия, за исключением солей кислот, богатых кислородом. Хромовокалиевая соль, марганцовокалиевая и другие не могут дать реакции с винною кислотой, вследствие наступающего разложения винной кислоты (окисление ее в углекислоту и воду) действием хромовой или марганцовой кислот, причем последние переходят в низшие степени окисления металлов. Если же после полного восстановления хромовой и марганцовой кислот все еще в жидкости остается избыток винной кислоты, кислая виннокалиевая соль может образоваться. При первоначальном знакомстве с анализом опытов с указанными кислотами лучше не производить.

Таким образом, основное равенство образования кислой виннокалиевой соли, действием винной кислоты на соли калия  $\text{K} \cdot \text{X}'$  ( $\text{X}'$  обозначает анион кислоты, соль которой имеется)



<sup>1)</sup> Эту соль можно приготовить следующим образом: раствор винной кислоты делится на два равные объема; один насыщается едким натром (до средней реакции), прилив к нему второй объем раствора кислоты, получают раствор кислой виннонатриевой соли.

изучено. Рассмотрено влияние на ход реакции всех четырех членов этого равенства, т.-е. рассмотрено влияние действующих и происходящих соединений. И все прочие важные реакции аналитической химии, по возможности, должны быть изучены столь же полно. По этой причине, равно как для примера, мы сочли необходимым подробно рассмотреть реакцию винной кислоты на соли калия.

Поверочные опыты с кислой виннокалиевой солью будут: растворение ее при нагревании раствора, в котором она образовалась, растворение в щелочах и кислотах. Эти опыты, как видно, обратны выведенным условиям реакции.

*Кислая винноаммониевая соль*  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_6$  по свойствам весьма близка к соли калия, но больше ее растворима в воде (1 часть при  $15^\circ$  в 45,6 ч. воды); для открытия аммония она не применяется.

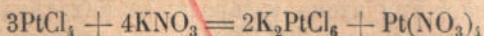
§ 8. **Хлороплатинаты.** Хлорная платина  $\text{PtCl}_4$  с хлористыми соединениями большей части металлов способна давать комплексные соединения, хлороплатинаты, для щелочных металлов состава  $\text{R}_2\text{PtCl}_6 = 2\text{RCl} \cdot \text{PtCl}_4$ , где R щелочной металл. Одни из хлороплатинатов растворимы в воде, и обыкновенно, как и сама хлорная платина, в спирте и эфире <sup>1)</sup>; другие трудно растворимы в воде и нерастворимы в спирте и эфире. Последние особенно важны. Трудно растворимые хлороплатинаты дают калий и аммоний (цезий и рубидий); легко растворим в воде, спирте и эфире хлороплатинат натрия (и лития). Поэтому нерастворимые хлороплатинаты употребляются для отделения калия и аммония от натрия.

*Хлороплатинаты калия и аммония*  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  получаются действием хлорной платины на соли калия или аммония в виде желтого кристаллического порошка (оранжевые октаэдры при медленной кристаллизации). В холодной воде растворяются труднее (1 ч. соли в 111 ч. для соли калия, в 170 ч. для соли аммония при  $10^\circ$ ), чем в кипящей (1 ч. в 19 ч. воды для соли калия, в 50 ч. для соли аммония при  $100^\circ$ ). В спирте растворяются едва (1 ч. соли в 12,000 ч. безводного спирта для соли калия, в 26,000 ч. для соли аммония); в смеси спирта и эфира (3 об. спирта 1 об. эфира) совершенно не растворяются.

*Условия реакции.* Для образования хлороплатинатов необходим хлористый калий или аммоний: при анализе возможен, да и чаще бывает, тот случай, что солей соляной кислоты вовсе нет в испытуемом растворе. Хотя обыкновенно раствор хлорной платины заключает свободную соляную кислоту, тем не менее прибавление нескольких капель этой кислоты к испытуемому раствору не может быть лишним; если же был щелочной раствор,

<sup>1)</sup> Винный или этиловый спирт соединение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , кипящее при  $78^\circ$ . В лабораториях имеется обыкновенно водный спирт (90—95%). Эфир—соединение, имеющее формулу  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и происходящее из двух частей спирта, при отягати одной частицы воды; получается действием крепкой серной кислоты на спирт (отчего его иногда зовут серным эфиром—название неправильное). Этиловый эфир кипит при  $35^\circ$ .

оно необходимо. Впрочем, образование хлороплатината может происходить и при отсутствии свободной соляной кислоты, напр.:



Прибавление соляной кислоты и достаточная крепость водных растворов (в спиртовом растворе реакция чувствительнее) — вот условия для получения реакции с хлорной платиной.

§ 9. **Пиросурьмяные соли.** Кислые соли пиросурьмяной кислоты  $\text{H}_1\text{Sb}_2\text{O}_7$  (пиросурьмяная кислота — аналог пирофосфорной кислоты  $\text{H}_1\text{P}_2\text{O}_7$ ) трудно растворимы для натрия и аммония, кислая же соль калия легко растворима.

*Кислая пиросурьмянонатриевая соль*  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  образуется в виде белого кристаллического осадка (квадратный октаэдр при медленной кристаллизации) при действии кислой пиросурьмянокалиевой соли на соли натрия:



Кислая пиросурьмянонатриевая соль трудно растворяется в холодной и кипящей воде (при  $100^\circ$  1 ч. соли в 350 ч. воды). Подобно всем солям пиросурьмяной кислоты, при действии кислот разлагается с выделением аморфного белого осадка (вероятно, метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ ). Кроме кислот, избыток углекалиевой соли и щелочей также вредит реакции (образование растворимой средней двойной соли калия и натрия?). Условия реакции следующие: действовать в среднем или слабощелочном растворе; щелочные растворы усредняют слабой соляной или уксусной кислотой, кислые — едким кали (аммиаком нельзя, — кислая пиросурьмяноаммониевая соль трудно растворима) или лучше, если можно, выпариванием и прокаливанием. Следует обратить внимание на то, что и здесь имеем дело с кристаллическим осадком, а потому в тех случаях, когда образование его не замечается тотчас по прилитии реактива, вызывают появление осадка помешиванием стеклянной палочкой. Для этого удобно производить реакцию на часовом стеклышке. При слабых растворах помешивания недостаточно — тогда нужно время. Обыкновенно лишь после 12 часов стояния, если осадок не образовался, можно с уверенностью заключить об отсутствии натрия. Обращаем внимание, что при открытии натрия необходимо, чтобы осадок пиросурьмяной соли был кристаллическим; по образованию аморфного осадка, не делающегося кристаллическим при стоянии, невозможно заключить о присутствии натрия. Добавим, что присутствие больших количеств других солей делает эту реакцию менее чувствительной.

*Кислая пиросурьмяноаммониевая соль*  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  образуется в тех же условиях, как и кислая натриевая соль; в воде растворяется трудно, при анализе не применяется.

**Кобальтоазотистоводородные соли.** Комплексная кислота  $\text{H}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  дает со щелочными металлами соли, в которых металл замещает три атома водорода; из них трудно растворимы в воде соли калия и аммония, легко — соль натрия.

**Кобальтоазотистокалиевая соль**  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ . Реактивом служит натриевая соль этой кислоты  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , которую надо сохранять в твердом виде (в водном растворе она медленно разлагается). Для воспроизведения реакции небольшое количество ее (около 0,5 грамма) растворяют в 2—3 куб. сант. воды и прибавляют к раствору соли калия, не содержащему свободной сильной кислоты. В зависимости от количества реактива образуется или кобальтоазотистокалиевая соль  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  или двойная кобальтоазотистокалиевонатриевая соль  $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ ; обе представляют желтые кристаллические осадки, весьма трудно растворимые в воде (1 ч. приблиз. в 25,000 ч. воды). Несколько капель уксусной кислоты увеличивают чувствительность реакции.

**Кобальтоазотистоаммониевая соль**  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  по своему образованию и свойствам похожа на калиевую соль, но несколько больше растворима в воде; легко разлагается при нагревании с водою. Подобно кислой пиросульфаммоновой соли не употребляется для открытия аммония.

#### § 10. Окрашивание пламени.

При внесении в пламя газовой горелки (или вообще в какое-нибудь бесцветное пламя, напр., спирта, водорода) столь малого количества соли щелочного металла, чтобы она могла воспринять температуру пламени, соль улетучивается. При этом наблюдаются явления окрашивания пламени, — важный качественный признак щелочных металлов.

*Температура в пламени газовой горелки* распределена очень неравномерно. В пламени можно отличить два конуса (см. рис. 6): вну-

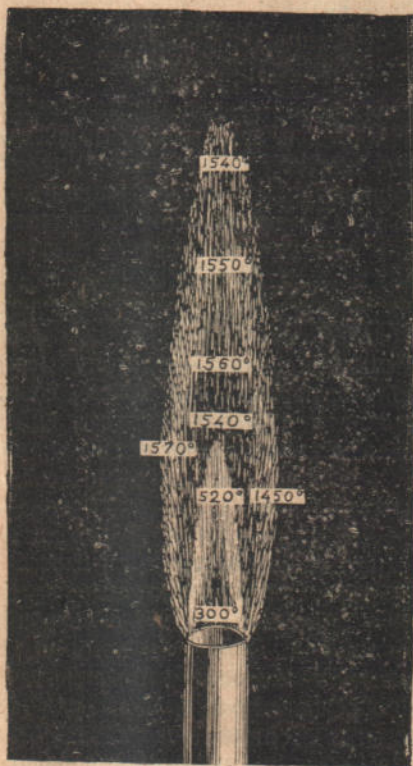


Рис. 6.

тренний темный синий конус с низкой температурой, достаточной лишь для разрушения составных частей светильного газа, и внешний конус, где происходит собственно горение, а следовательно имеется высокая температура,

которая выше всего (около 1570°) между вершиной темного конуса и внешней границей пламени. Сюда вносят при опытах окрашивания испытуемые вещества. Опыты окрашивания пламени спирта, в котором находятся исследуемые вещества, хуже удаются.

*Летучесть солей* щелочных металлов дана в таблице (Бунзена), показывающей скорость улетучивания солей в пламени газовой горелки, причем скорость улетучивания хлористого натрия принята за единицу. Более ровное окрашивание пламени дают сернокислые соли.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,066$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,133$	$\text{NaCl} = 1,000$
$\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,117$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0,114$	$\text{LiCl} = 0,739$
	$\text{K}_2\text{CO}_3 = 0,130$	$\text{KCl} = 1.288$

Трудно летучие или нелетучие соли, напр., силикаты, борнокислые, отчасти фосфорнокислые соли, почти не показывают явления окрашивания пламени. Все летучие соли одного и того же металла, а также и сам металл, производят одинаковое окрашивание потому, что в пламени горелки происходит восстановление металла из солей, так что окрашивание пламени производят расплавленные пары металла (см. III отдел: спектральный анализ). Познакомившись с этими общими положениями, приступим к применению их на опыте.

*Производство опыта.* Испытуемое вещество, раствор или соль в твердом виде, вносится в пламя газовой горелки на тонкой платиновой проволоке, кончик которой загнут в маленькое круглое ушко (рис. 7); для удобства держания ее можно впячать в стеклянную трубочку. С твердыми солями наблюдение удобнее, явление окрашивания продолжительнее, так как вносится больше вещества, чем его может находиться в растворе; потому, при испытании имеющихся растворов следует осторожно выпарить досуха. Соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет, соли натрия — в желтый, соли лития — в карминово-красный (для солей аммония эта реакция не существенна). Окрашивание пламени представляет чрезвычайно чувствительную реакцию на щелочные металлы: достаточно ничтожнейших количеств их для ее воспроизведения. Так, напр., пыль всегда дает желтое окрашивание натрия при внесении в пламя горелки.

Стас обратил внимание на то обстоятельство, что нахождение натрия в пыли, а стало быть вместе с нею и в воздухе, должно видоизменять окрашивание пламени, производимое тем или другим металлом. По опытам этого ученого, окрашивание, производимое солями калия, только потому фиолето-

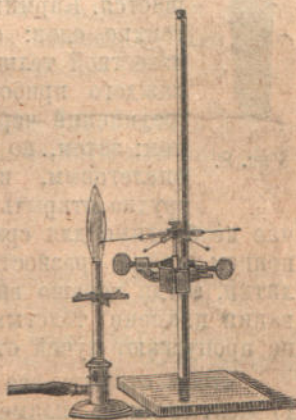


Рис. 7.

вого цвета, что мы производим опыты в воздухе, всегда заключающем хлористый натрий; в воздухе, лишенном пыли, чистые соли калия окрашивают пламя горелки в голубой цвет различных оттенков (см. ниже).

**Исследование цветного пламени.** Цвет пламени, резко отличный для отдельных щелочных металлов, при совместном их присутствии сильно изменяется. Натрий особенно легко маскирует окрашивание от калия: так, если 1 ч. натрия приходится на 200 ч. калия или 1000 ч. лития, то окрашивания от последних уже не видно. Чтобы и в этом случае применить реакции окрашивания для открытия всех их, рассматривают пламя чрез синее стекло или, еще лучше, через синего цвета раствор индиго в серной кислоте, настолько разведенный водою, чтобы заметны были нижеуказанные оттенки пламени. Желтые лучи от натрия вполне поглощаются синею средою, а лучи фиолетовые и карминовокрасные



Рис. 8.

(от калия и лития) проходят. Прибор для производства этого опыта зовется индиговой призмой (Бунзен), дающей постепенно утолщающийся слой синего индигового раствора. При рассматривании через него пламя светильного газа кажется чуть окрашенным в фиолетовый цвет (не смешивать с окраской от калия). Таким же представляется и пламя, окрашенное натрием: даже тонкими слоями индигового раствора желтый цвет вполне поглощается. Карминовокрасный цвет лития виден только через тонкие слои: он меркнет и совершенно исчезает при известной толщине слоя индигового раствора, что для каждого прибора обозначают меткой. Пламя калиевых соединений через тонкие слои индиго представляется синим; затем, по мере утолщения слоя индигового раствора, фиолетовым, наконец — карминово-красным. Наиболее трудно открыть литий в присутствии калия: в этом случае необходимо для сравнения иметь пламя, окрашенное соединением калия; разность в цвете, происходящая от присутствия лития, тогда хорошо видна. Калий открывается при рассматривании пламени толстыми слоями раствора индиго, которые уже не пропускают лучей от лития.

Чтобы открыть все три щелочных металла делают два опыта: 1) желтый цвет пламени указывает на натрий; 2) исследованием пламени призмой открывают калий и литий. Исследование спектра цветного пламени вернее ведет к цели (см. III отд.): это единственный путь для качественного открытия цезия и рубидия.

Должно обратить внимание на то, что по существу реакции окрашивания пламени отличаются от рассмотренных общих реакций. Первые суть реакции отделения, позволяющие по количеству образующихся осадков примерно, на глаз, судить о количестве того или другого металла, бывшего в растворе. Вторые, т.-е. реакции окрашивания пламени, производимые ничтожными количествами вещества, не могут указать, сколько найдется металлов в данном для анализа веществе.

## Частные реакции.

Изучив при общих реакциях способы отделения металлов этой группы, мы при частных реакциях познакомимся с реакциями, удобными для поверочных опытов с солями, полученными при разделении металлов. Таким образом мы убеждаемся, что отделения произведены правильно и полно.

## Калий.

§ 11. Реакции солей калия. Все характерные реакции на соли его уже разобраны; из них мы напомним следующие.

Кислая виннокалиевая соль,  $K_2C_4H_4O_6$  (см. § 7). Кислая виннонатриевая соль в крепком среднем растворе соли калия осаждает на холоду белый кристаллический осадок кислой соли, растворимый в щелочах и кислотах.

Хлороплатинат калия,  $K_2PtCl_6$  (см. § 8).

Кобальтоазотистокалиевая соль,  $K_3Co(NO_2)_6$  (см. § 9). Свеже-приготовленный раствор кобальтоазотистонатриевой соли дает желтый кристаллический осадок, трудно растворимый в воде.

Кремнефтористоводородный калий,  $K_2SiF_6$ . Кремнефтористоводородная кислота, прилитая к среднему или слабо кислому раствору соли калия, дает полупрозрачный осадок соли калия, ясно видимый лишь после того, как он отстоится. При прокаливании он разлагается на фтористый калий и фтористый кремний.

Окрашивание бесцветного пламени (см. § 10) в фиолетовый цвет солями калия—важный качественный признак этого металла.

## Натрий.

§ 12. Реакции солей натрия. При большей растворимости, сравнительно с калиевыми, солей натрия весьма трудно приискание для них характерных реакций. Кислая пиросурьмянокалиевая соль представляет почти единственный реактив, осаждающий соли натрия.

Кислая пиросурьмянонатриевая соль,  $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$  (см. § 9). Белый кристаллический осадок, получающийся при действии кислой пиросурьмянокалиевой соли и образующийся не сразу.

В. Болл (W. Ball, Journ. chem. Soc. 95, 2126; 1909) предлагает для открытия натрия пользоваться двойной азотистовисмутокалиевой солью, раствор которой содержит 1% азотноцезиевой соли; образуется весьма трудно-растворимый в воде желтый осадок состава  $5 Bi(NO_2)_3 \cdot 9 CsNO_2 \cdot 6 NaNO_2$ .

Окрашивание пламени в желтый цвет чрезвычайно характерно для солей натрия. Поступают, как указано в § 10. Реакция в высшей степени чувствительна.

## Аммоний.

§ 13. Реакции солей аммония. Соли аммония вполне сходны с солями калия и натрия; в водном растворе они заключают ион  $\text{NH}_4^+$  и также сильно ионизованы; в кристаллическом состоянии они, в большинстве случаев, изоморфны с солями щелочных металлов, но по весьма легкой летучести от них резко отличаются.

*Летучесть аммониевых солей.* Улетучивание солей аммония происходит уже при невысокой температуре (около  $350^\circ$ ), частью без видимого разложения (хлористый аммоний, сернокислая, углекислая соли), частью при разложении (азотнокислая, фосфорнокислая соли).

Без видимого разложения улетучиваются соли аммония и летучих кислот: выйдя из сферы действия высокой температуры, аммиак и кислота, происходящие при высокой температуре, вновь соединяются. Аммониевые соли нелетучих или трудно летучих кислот, напр., фосфорной, разлагаются при нагревании: аммиак выделяется, остается нелетучая кислота. Это обстоятельство нужно иметь в виду при анализе (см. систематический ход анализа). Наконец, аммониевые соли кислот, заключающих большое число атомов кислорода (азотная, хромовая), вполне разлагаются при прокаливании, напр., азотноаммониевая соль—на закись азота и воду.

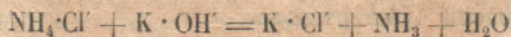
На способности легко улетучиваться основано отделение аммониевых солей от солей щелочных металлов, при качественных и количественных отделениях. При качественном анализе растворы, из которых требуется удалить аммониевые соединения, выпаривают досуха в небольшой фарфоровой чашке, если нужно несколько раз прибавляя в чашку испытуемый раствор, осторожно нагревая чашку горелкой и помещивая стеклянной палочкой, чтобы не было разбрызгивания; затем в той же чашке прокаливают полученный сухой остаток, усиливая пламя горелки. Аммониевые соли улетают в виде густого белого дыма; прекращение выделения дыма указывает, что аммониевые соли улетучились. Опыт должно производить в шкапу с тягую.

Кислая винноаммониевая соль,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (см. § 7), кислая пиросульфурная соль  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (§ 9) и кобальтоазоти-стоаммониевая соль  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (§ 9) не применяются к открытию солей аммония.

Хлороплатинат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (см. § 8).

Аммониевые соли окрашивают газовое пламя в слабо фиолетовый цвет. Эта реакция несущественна.

*Выделение аммиака* из солей аммония. Самый характерный признак аммониевых солей и аммиачных соединений вообще—это способность, при действии щелочей или водных окисей щелочноземельных металлов (баритовая вода, известковое молоко), выделять аммиак:





В растворах аммониевых солей выделение аммиака при действии оснований начинается уже при обыкновенной температуре, но идет медленно и для окончания требует продолжительного времени. Нагревание ускоряет реакцию. К раствору аммониевой соли или к испытываемому раствору, в пробирном цилиндре, прибавляют едкой щелочи или известкового молока и нагревают— выделяется аммиак. Если требуется продолжительное время кипятить жидкость, опыт ведут в колбочке, закрытой пробкой, с газотводной трубкой. Выделяющийся аммиачный газ узнается легко: он обладает весьма характерным запахом; этим, однако, можно воспользоваться лишь при достаточном количестве аммиака. Имеются чувствительные реактивы на аммиак.

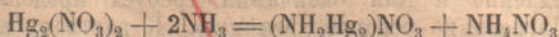
Реакции на аммиак. Растворяясь в воде, аммиак дает раствор с сильно щелочной реакцией. Если смочить водкою лакмусовую бумажку и держать ее над сосудом, в котором производится опыт, то появление щелочной реакции (лакмусовая бумажка синее) укажет на присутствие аммиака в выделяющихся парах. Даже следы аммиака можно доказать по этому способу: сосуд накрывают часовым стеклышком, к нижней стороне которого прикреплена лакмусовая бумажка, и действуют щелочью при обыкновенной температуре или при весьма слабом нагревании. Через более или менее продолжительное время щелочная реакция бумажки появится даже при следах аммиака.

Несмотря на сильную щелочную реакцию, водный раствор аммиака представляет, сравнительно с едкими щелочами, весьма слабое основание: в водном  $\frac{1}{10}$  нормальном (§ 4) его растворе всего 1,3%  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  ионизовано на  $(\text{NH}_4)^+$  и  $\text{OH}^-$ . При аналитических операциях нам придется часто пользоваться этим свойством растворов аммиака, причем в присутствии солей аммония, стало быть при увеличении концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$ , указанный выше процент ионизации может быть значительно понижен. Раствор аммиака в воде включает при обыкновенной температуре лишь небольшое количество окиси аммония  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  (она плавится при  $-80^\circ$  и при более высоких температурах распадается на аммиак и воду).

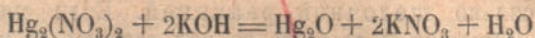
Если к сосуду, из которого выделяется аммиак, поднести стеклянную палочку, смоченную какою-нибудь летучею кислотой (упругость пара которой при обыкновенной температуре достаточно велика, каковы соляная, уксусная, азотная кислоты), то пары кислоты, встречаясь с аммиаком, образуют аммониевую соль, нелетучую при обыкновенной температуре. Образование аммониевой соли видно по белому дыму, который окружает палочку. Для опыта можно посоветовать брать уксусную кислоту — крепкие соляная и азотная кислоты сами дымят в воздухе.

Так же чувствительно открывает аммиак бумажка, смоченная раствором закисной азотнортутной соли. Такая бумажка в парах

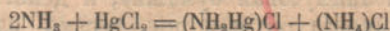
аммиака делается бурюю, почти черною, вследствие образования азотной соли димеркураммония—черного цвета:



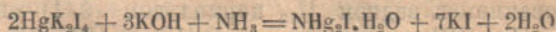
При избытке аммиака эта последняя переходит легко в окисную соль ртути с выделением металлической ртути, причем черный осадок сереет (см. § 58). При этом опыте следует обратить внимание на то, чтобы не попадали на ртутную бумажку брызги кипящей жидкости, иначе щелочь, с помощью которой производится выделение аммиака, попадая на ртутную бумажку, окрасит ее тоже в черный цвет, вследствие выделения ртути (вероятно, из первоначально образующейся закиси ртути):



При обыкновенном ходе анализа для открытия аммиака достаточно вышеприведенных реактивов, но в некоторых случаях (напр., при открытии аммиака в естественных водах) для той же цели употребляют хлорную ртуть,  $\text{HgCl}_2$ . Даже в очень слабых растворах, заключающих свободный аммиак, образуется белый осадок хлористого меркураммония:



Для открытия аммиака в слабых растворах употребляется двойная соль подной ртути и подистого калия  $\text{HgK}_2\text{I}_4$  в присутствии едкого кали (реактив Несслера). Реактив осаждает свободный аммиак или аммониевые соли, образуя краснобурый осадок иодистого меркураммония  $\text{NH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ :



Следы аммиака не дают осадка, но раствор принимает желтый или оранжевый цвет различных оттенков, смотря по количеству аммониевой соли; в избытке ее осадок растворяется.

#### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ.

§ 14. Изучив общие и частные реакции первой группы, приступим к комбинированию их: при следующих группах мы представим это сделать самому занимающемуся.

Сначала обсудим вообще, представляется ли необходимым комбинирование реакций при этой, столь простой группе металлов? Необходимость комбинирования вытекает из недостаточности реакций окрашивания пламени, которые, хотя без предварительного разделения металлов и укажут на присутствие щелочных металлов, но не ответят на все, поставленные анализу, вопросы. Обыкновенно качественный анализ предпринимается для того, чтобы данными его воспользоваться для количественного определения. В этом случае приобретают огромное значение указания на то, много или мало находится в веществе тех или других со-

ставных частей. На эти вопросы реакции окрашивания пламени ответа не дают (см. § 10), а потому при анализе реакциями окрашивания ограничиться невозможно, а лучше всего применять их только, как поверочный опыт к обыкновенному анализу. Вопросы, которые мы поставили, решаются при помощи реакций осаждения, причем по количеству осадка, примерно, на глаз, судят о количестве составной части (много, мало или следы).

Условившись в необходимости выбора реакций осаждения, по сходству в этом отношении металлов щелочей, без комбинирования реакций нельзя обойтись. Мы видели, что винная кислота осаждает соли калия и аммония; хлорная платина дает осадок в солях калия и аммония; кислая пиросульфатная соль осаждает соли натрия и аммония; кроме того, заметим, что в последнем случае, как реактив, употребляется соль калия. Так как каждый из употребляемых нами реактивов осаждает калий и аммоний или натрий и аммоний, то ясно, что открыть все три металла в одном и том же растворе одновременно невозможно; для этого необходимо удалить один из металлов из раствора. Аммоний показывает и реакции калия и реакции натрия; очевидно, поэтому, что его и надо удалить—удаление калия или натрия оставило бы прежнюю неопределенность результатов испытаний. Этот логический вывод подкрепляется и химической необходимостью: на деле мы можем удалить из металлов первой группы вполне только аммоний.

Прежде чем удалять аммоний, нужно вообще узнать, присутствует ли он в данном для анализа веществе, следовательно по необходимости первой операцией для анализа будет открытие аммиака, выделением его в отдельной порции анализуемого вещества, как указано в § 13. Отдельную порцию необходимо взять по той причине, что тогда для выделения аммиака можно употребить всякое основание. Если же мы пожелаем бы работать со всем раствором, то нельзя бы было употребить едких кали или натра, потому что этим ввели бы в раствор те же элементы, которые приходится открывать при последующем ходе анализа. Употребление едкого барита или извести неудобно, так как необходимо потом их удалять: баритовые и кальцевые соли винной и пиросульфатной кислот почти нерастворимы в воде. Все эти трудности обходим, употребляя для открытия аммиака отдельную порцию раствора; этот прием часто употребляется в качественном анализе при аналогичных случаях. Если аммиак открыт, удаляют его соли путем выпаривания раствора и прокаливания полученного сухого остатка, как указано в § 13.

Полученный сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды. Так как аммониевые соли в сухом виде легко вступают при прокаливании в обменное разложение с солями ще-

лочных металлов (см. § 15, приложение 3), то полученный раствор может быть и средним, и щелочным, и кислым. Средний раствор получается, если первоначально в растворе были только соли сильных кислот (галогидные, сернокислые и т. д.). Щелочный раствор—если в числе солей были углекислые или разлагающиеся с образованием углекислой соли при прокаливании. Наконец, кислый раствор может получиться в присутствии не только свободных нелетучих кислот и их кислых солей, но также от большого количества аммониевой соли нелетучей кислоты (фосфорной, борной и т. п., см. § 13).

Испытав реакцию раствора лакмусовой бумажкой и, если нужно, усреднив его в отдельных порциях, действуем кислой виннонатриевой солью (§ 7) или кобальтоазогистонатриевой (§ 9) для открытия калия, пиросурьмянокалиевой солью для открытия натрия (§ 9). Необходимость разделения раствора для этих реакций очевидна: если сначала употребим винную кислоту для открытия калия, то нельзя применить пиросурьмяную соль, так как кислоты разрушают последнюю; если возьмем  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , то лишаемся возможности открыть натрий, так как вводим в раствор соль натрия; обратно, если начать с открытия натрия кислой пиросурьмянокалиевой солью, то не можем открыть калий, так как реактивом является соль калия. Мы обходим эти затруднения реакциями в отдельных порциях.

Мы выбрали винную кислоту для открытия калия в присутствии натрия; разделение этих металлов следует совершать при помощи хлорной платины. Крейдер и Брекенбридж для открытия и отделения калия и натрия предлагают полученный по удалении аммониевых солей раствор испарить с раствором хлорной кислоты, которая вытесняет летучие кислоты, на водяной бане досуха. При извлечении 97% спиртом остается нерастворенною хлорнокалиевая соль  $\text{KClO}_2$ ; пропуская в алкогольный раствор хлористый водород, получают хлористый натрий в осадке.

Вывод хода анализа сделан. Как видно, невозможен иной выбор реакций, невозможно даже, без нарушения правильности анализа, изменить последовательность реакций. Систематический ход анализа не есть только практически выработанный прием анализа, он является необходимым выводом из свойств действующих и происходящих, при избранных реакциях, соединений. Видеть необходимость подобного вывода, уметь его сделать представляется одною из главнейших целей, к которой нужно стремиться при практических занятиях аналитической химией.

Комбинирование реакций совершено, систематический ход анализа выведен. В § 4 введения указаны приемы для проверки и изучения хода анализа на практике: занимающемуся можно посоветовать сначала приготовить самому смесь солей металлов I группы и, сделав верно ее анализ, испытать свои силы на неизвестной смеси металлов этой группы.

## Приложения.

## 1.

## Рубидий, цезий, литий.

## Рубидий, цезий.

§ 15. Реакции солей рубидия и цезия. Щелочные металлы в природе почти всегда (частью в минералах, напр., в ленидолите, частью в источниках) сопровождаются малыми количествами рубидия и цезия. Только в минерале поллучите (силикат алюминия и цезия) находится значительное количество цезия. Металлы эти и соединения их представляют большое сходство с соединениями щелочных металлов. Рубидий плавится при  $38^\circ$ , имеет уд. в. 1,53; цезий имеет т. пл.  $28,5^\circ$ , уд. в. 1,87. Кислые виннокислые соли трудно растворимы (соль цезия легче калиевой). Хлороплатинаты получают в виде желтых осадков при осаждении хлорной платиной, растворимы менее хлороплатината калия (100 ч. воды при  $100^\circ$  растворяют 5,2 ч.  $K_2PtCl_6$ , 0,64 ч.  $Rb_2PtCl_6$  и только 0,077 ч.  $Cs_2PtCl_6$ ), чем и пользуются для отделения цезия и рубидия от щелочных металлов и для разделения Cs и Rb. Для этой цели применяются и квасцы (при  $20^\circ$  100 ч. воды растворяют 13,5 ч.  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , 2,3 ч. рубидиевых и 0,6 ч. цезиевых квасцов). Соли рубидия окрашивают пламя в фиолетовый цвет, соли цезия — в синевато-фиолетовый; спектры их характерны. В 1909 г. В. Болл предложил отделять цезий и рубидий от калия в виде тройных азотистых солей, весьма мало растворимых в воде состава:  $Bi(NO_3)_3 \cdot 2RbNO_3 \cdot NaNO_3$ ; реактивом служит раствор 50 гр.  $NaNO_3$  в 100 куб. сант. воды, к которому прибавлено 10—20 гр.  $Bi(NO_3)_3$  (держать в закупоренной стеклянке). Разделение цезия и рубидия ныне производится также при помощи двойного соединения  $3CsCl \cdot 2SbCl_5$ , в крепкой соляной кислоте нерастворимого (подобно соединению аммония), тогда как соль рубидия  $3RbCl \cdot 2SbCl_5$  растворима. При прокаливании с хлористым аммонием двойных соединений получают хлористые металлы.

## Литий.

Реакции солей лития. Литий (т. пл.  $186^\circ$ , уд. в. 0,53) также спутник щелочных металлов (особенно в минералах ленидолите, сподумене, трифилите). По химическому характеру литий представляет переход от металлов щелочей к металлам второй группы; кислая виннокислая соль легко растворима в воде, а хлороплатинат также в спирте и эфире. Трудная растворимость окиси лития, углекислой и фосфорнокислой солей в воде особенно характерна для лития. Белая углекислая соль осаждается угленатриевой солью в крепком растворе на холоду. Фосфорнокислая соль  $Li_3PO_4 + aq$  осаждается в виде оглего кристаллического осадка при кипячении с фосфорнонатриевой солью. Эта соль, а также растворимость  $LiCl$  и  $LiNO_3$  в спирте и эфире употребляются для отделения лития от щелочей. Окрашивание пламени в карминово-красный цвет — особенно характерная реакция на литий (см. § 10.)

## 2.

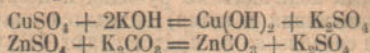
*Анализ соединений щелочных металлов, встречающихся в природе.*

Калий и натрий весьма распространены в природе, главным образом в виде сложных соединений, анализ которых должен быть рассмотрен далее. Так, в силикатах встречаются и калий (полевые шпаты, слюды), и натрий (альбит, лабрадор), равно как и в продуктах, происшедших разложением горных пород, заключающих эти минералы. Калий встречается таким образом в глинах, в почве, в золе растений. Хлористый натрий находится, вместе с небольшим количеством калия, в морской воде, из коей образовались залежи каменной соли. В Стасфурте в верхних слоях залегающей каменной соли находится один из немногих простых минералов калия, карналлит  $KMgCl_3$ . В Чили

встречаются залежи натриевой или калийской селитры. Все эти соединения растворимы в воде. Анализ криолита  $3\text{NaFl} \cdot \text{AlFl}_3$  см. фтор (§ 94).

## 3.

*Применение соединений щелочных металлов при анализе.* — Растворимость водных окисей и солей щелочных металлов в воде делает их весьма часто употребляемыми при анализе для получения нерастворимых в воде соединений (окисей и солей) других металлов. Происходят реакции двойного разложения, напр.:



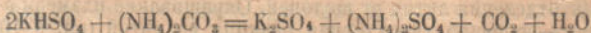
Если получающиеся окислы металлов вступают в соединение со щелочью, то осажденный гидрат окиси растворяется в избытке щелочи. К таким окислам принадлежат:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtO}_2$ . Приведенные реакции едких щелочей и углекислых солей могут служить и для другой цели: из труднорастворимых солей какой-нибудь кислоты можно получить растворимые соли (соли щелочных металлов), например:



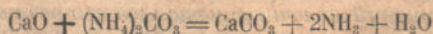
Для этого труднорастворимая соль или кипятится с раствором углещелочной соли, напр., сернокислые соли Ba, Sr, Ca, нерастворимые шавелевые соли, хлористые, бромистые, иодистые металлы, или с нею сплавляется (силикаты, фосфорные, борные соли, сернистые металлы и т. д.). В последнем случае берут смесь углекислых солей калия и натрия, легче плавящуюся, чем отдельные соли. Натриевая соль употребляется при всех этих реакциях предпочтительно пред калиевой, по большей чистоте. Реже углекислые соли употребляются для выделения элементов (напр., ртути), иногда в смеси с углем (медь) или с цианстым калием (висмут, олово, мышьяк, сурьма). — Употребление бертолетовой и азотнокалиевой солей, как окислителей, изложено при соответствующих кислотах. — Соли прочих кислот, будучи почти все растворимы в воде, употребляются для получения нерастворимых в воде солей этих кислот.

Приготовление чистой и дешевой перекиси натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  заводским путем сделало возможным применение этого вещества к реакциям окисления, напр., к переводу окиси хрома в хромовую кислоту, серы сернистых металлов в серную кислоту.

Обладая вообще большим сходством с соединениями щелочных металлов, аммиак и углеаммониевая соль часто заменяют щелочи и углещелочные соли. На летучесть аммониевых солей следует обратить внимание. При определении щелочных металлов в виде сернокислых солей для разложения кислой сернокислой соли употребляют углеаммониевую соль, которая, будучи в парах, легко переводит кислоту соль в среднюю. Образующаяся при этом серноаммониевая соль также легко летуча:



Углеаммониевая соль легко переводит при высокой температуре окиси некоторых металлов (II группы) в углекислые соли:



Для такой же цели и в таких же условиях употребляются и некоторые другие аммониевые соли, напр.,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  для перевода основной азотнокислой соли магния в среднюю и т. д. — Упомянем об употреблении сернистой аммония для осаждения сернистых металлов и о способности его образовывать растворимые в воде тиосоли с сернистыми соединениями олова, мышьяка, сурьмы, золота, платины и др. Применение двойных солей аммония и других металлов, равно как многочисленных, частью растворимых, аммиачно-металлических соединений, будет своевременно указано.

## Вторая группа металлов. ✓

Барий, стронций, кальций, магний.

§ 16. Растворимость сернистых соединений и нерастворимость углекислых солей в воде характеризуют эту группу металлов. Углеаммониевая соль представляет общий реактив для растворимых солей металлов этой группы.

Металлы этой группы образуют в растворах солей двухвалентные катионы, менее сильные, чем ионы щелочных металлов. Гидраты оксидов растворимы менее едких щелочей, но дают значительно понижанные растворы, с щелочной реакцией. Их растворимость, наибольшая для оксидов бария, постепенно уменьшается, переходя чрез оксиды стронция и кальция; оксид магния почти нерастворим. Сернистая, хромовая соли магния хорошо растворимы; растворимость уменьшается для солей кальция и стронция; сернистая и хромовая соли бария нерастворимы. Углекислые соли, относительно легкости выделения угольной кислоты, представляют тот же порядок: от чрезвычайно легко разлагаемой магниевой соли к почти постоянной при белом калении бариевой соли. Азотнокислые соли и хлористые металлы для всех хорошо растворимы в воде, но различно относятся к спирту.

**Определение подгрупп.** Магний резко отличается от трех других металлов тем, что в присутствии солей аммония вообще, или, частнее, в присутствии хлористого аммония и аммиака, углеаммониевая соль не осаждает углемагниевого из раствора солей магния. На этой реакции основано разделение этой группы металлов на подгруппы.

**1-я подгруппа:** барий, стронций, кальций. Осаждаются углеаммониевой солью в виде углекислых солей в присутствии хлористого аммония и аммиака.

**2-я подгруппа:** магний. Не осаждается углеаммониевой солью в присутствии хлористого аммония и аммиака.

## Первая подгруппа II группы металлов.

Барий, стронций, кальций. ✓

Первая подгруппа второй группы характеризуется тем, что при действии углеаммониевой соли, в присутствии аммиака, осаждаются углекислые соли рассматриваемых металлов.

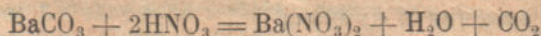
### Общие реакции.

§ 17. При этой группе металлов и, в большей степени, при следующих, реакции делаются сложнее, применение к анализу свойств соединений обширнее. Приступая к изучению свойств соединений, следует предварительно обсудить относительную важность реакций, так как не все они одинаково важны. Мы имеем дело с реакциями, главным образом, двоякого рода: а) качественной характеристики тел и б) отделения целых групп или отдельных металлов. Качественные реакции изучают настолько

чтобы уметь воспроизвести их при всяких условиях, не забывая о том, чтобы все количество взятого соединения участвовало в реакции. При изучении реакций отделения, напротив, необходимо вести реакцию до конца, т. е., чтобы в ней участвовало все наличное количество металла; иначе делать реакции отделения совершенно бесполезно. В полноте отделения всякий раз должно убеждаться поверочным опытом. Этим путем, помимо полного ознакомления с реакцией, занимающийся приобретает доверие к способам отделения. Реакции отделения будут поэтому наиболее важными, их следует изучить особенно старательно. При второй группе металлов указаны и характер реакций, и, где нужно, как делать поверочные опыты; при следующих группах металлов это будет предоставлено сделать занимающемуся. Напомним, что при общих реакциях мы изучаем одноименные соединения, с целью вывода реакций отделения или открытия металлов при их совместном присутствии.

✓ **Углекислые соли.** Реакция отделения I группы металлов от металлов 1-й подгруппы II группы.

Углекислые соли бария, стронция и кальция получают осаждением растворимых солей этих металлов растворами углекислых солей и представляют белые аморфные осадки, переходящие в кристаллические при продолжительном стоянии под водой. Они легко растворяются в кислотах, образующих с металлами II группы растворимые соли, напр., в соляной, азотной, уксусной кислотах:



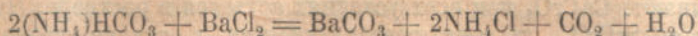
Почти нерастворимые в воде углекислые соли металлов II группы чувствительно растворяются в воде, заключающей свободную углекислоту, так как при этом образуются легче растворимые в воде кислые углекислые соли.

Рассмотрим теперь применение этих солей к разделению металлов I и II групп. По малой растворимости в воде, многие соли металлов II группы могли бы служить для отделения этих металлов. Мы избираем углекислые соли по их нерастворимости в воде <sup>1)</sup>, легкости образования, легкости растворения в кислотах, что дает возможность легко перевести их в желаемую растворимую соль. При отделении необходимо взять углеаммониевую соль для осаждения углекислых солей металлов II группы, так как солей калия и натрия употребить нельзя. Необходимость употребления углеаммониевой соли влечет за собой усложнение

<sup>1)</sup> Мы зовем нерастворимыми солями (таковых не существует) соли, одна часть которых для растворения требует около ста тысяч частей воды или более. По определению электропроводности водных растворов, заключающих углекислые соли металлов II группы, при 8° S. оказалось, что  $\text{BaCO}_3$  требует для растворения 64 тысячи частей воды;  $\text{CaCO}_3$  100 тысяч, а  $\text{SrCO}_3$  127 тысяч.



опыта, вследствие того, что средняя углеаммониевая соль  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представляет весьма непрочное соединение: она, равно как и продажная углеаммониевая соль, при растворении в воде разлагается и дает карбаминвоаммониевую  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  и кислую углеаммониевую соль  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ . Эта последняя, при осаждении углекислых солей металлов II группы, выделяет углекислоту:



Чтобы устранить возможность растворения углекислых солей металлов II группы, вследствие нахождения в растворе карбаминвои кислоты и свободной углекислоты, при отделении производят осаждение в слегка нагретой <sup>1)</sup> жидкости и в присутствии свободного аммиака <sup>2)</sup>. К таким образом подготовленному раствору прибавляют углеаммониевой соли, пока не прекратится образование осадка, для полноты осаждения оставляют с полчаса стоять и затем уже фильтруют и промывают.

При отделении, I группа металлов находится в фильтрате. Поверочный опыт на полноту осаждения, безусловно необходимый, состоит в том, что к фильтрату прибавляют несколько аммиака и углеаммониевой соли и слегка нагревают, причем не должен появляться осадок. Большое количество аммониевых солей, в особенности хлористого аммония, вредит точности отделения.

**Хромовокислые соли.** Рассмотрев отделение металлов I и II групп, приступим к исследованию метода для открытия и разделения металлов II группы. Хромовокислые соли применяются для отделения бария от стронция и кальция.

Хромовокислые соли металлов второй группы имеют состав  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$  и  $\text{CaCrO}_4$ . Они получаются осаждением солей Ba, Sr, Ca растворимыми солями хромовой кислоты.  $\text{BaCrO}_4$  представляет светложелтый осадок, почти нерастворимый в воде (при обыкновенной температуре он требует по Кольраушу 286.000 ч. воды для растворения), очень мало растворимый в уксусной кислоте, хорошо в азотной и соляной. Хромовобариевая соль при прибавлении к  $\text{BaX}_2$  хромовокальциевой соли осаждается немедленно. Хромостронциевая соль представляет кристаллический, не тотчас образующийся, осадок желтого цвета, растворимый, хотя и трудно, в воде (в 4000 ч. кипящей воды); уксусная кислота значительно увеличивает растворимость ее в воде. Малая растворимость хро-

<sup>1)</sup> Карбаминвоаммониевая соль при нагревании раствора до  $60^\circ$  переходит в среднюю углеаммониевую соль. Растворимая карбаминвобариевая (Sr, Ca) соль при  $60^\circ$  вполне разлагается на  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

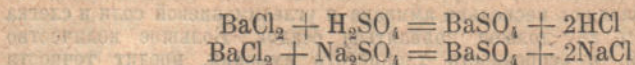
<sup>2)</sup> При введении аммиака и увеличении поэтому в системе числа ионов  $\text{NH}_4$ :

$\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3' + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{CO}_3''$ ;  $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{CO}_3'' + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{CO}_3''$   
мы тем самым уничтожаем ионы  $\text{H} \cdot$  и  $\text{HCO}_3'$ , удерживающие  $\text{BaCO}_3$  в растворе, и за их счет увеличиваем количество ионов  $\text{CO}_3''$ , способствующих в качестве одноименных, осаждению  $\text{BaCO}_3$ .

мовостронциевой соли в воде и значительная в уксусной кислоте делают необходимым при отделении бария держаться следующих условий.

Уксуснокислый раствор, не содержащий минеральных кислот, осаждается прибавлением по каплям раствора хромовокалиевой соли  $K_2CrO_4$  (можно делать осаждение в горячем <sup>1)</sup> растворе).  $BaCrO_4$  получается в осадке; через некоторое время его отфильтровывают.  $CaCrO_4$  при всех условиях остается в растворе. Что же касается  $SrCrO_4$ , то она всегда имеется в осадке хромовобариевой соли, но в приведенных условиях, особенно если брать слабые растворы, лишь в виде следов. Поверочные опыты на Ва необходимы (очень малая растворимость  $BaCrO_4$  в уксусной кислоте обуславливает пробу осадка уксусной кислотой и т. д.— см. частные реакции бария).

✓ § 18. Сернокислые соли. Серная кислота или растворимые сернокислые соли осаждают нерастворимые или трудно растворимые в воде сернокислые соли металлов бария, стронция и кальция в виде осадков белого цвета, делающихся со временем кристаллическими:



Аморфные осадки этих соединений легко проходят чрез поры фильтра. Если требуется после осаждения фильтровать сернокислые соли, их осаждают из горячего раствора, дают вполне отстояться и затем фильтруют.

1. *Растворимость в воде.* Сернобариевая соль почти нерастворима в воде: при 18° 1 часть соли требует 435.000 частей воды для растворения; серностронциевая—8.740 ч., сернокальциевая только 494 ч. воды. Поэтому при осаждении серной кислотой можно открыть следы бария, т.-е. получить осадок сернобариевой соли даже в очень слабых растворах солей бария; для осаждения серностронциевой соли раствор должен быть крепче, еще крепче—для получения осадка сернокальциевой соли: в растворе, где находится более 494 ч. воды, осадка не будет. Раствор серностронциевой соли в воде заключает на одну часть соли 8740 или более частей воды, а потому осаждают сернобариевую соль из солей бария; в солях стронция и кальция не может быть осадка, так как сернокислые их соли растворимы в таком количестве воды, какое уже имеется в реактиве. Раствор же сернокальциевой соли в воде, заключая 494 или более частей воды, осаждают из растворов солей бария и стронция

<sup>1)</sup> Употребление горячих растворов при осаждениях способствует переходу аморфного осадка в кристаллический; переход этот совершается довольно медленно, лучше для этого оставить осадок несколько часов при 60°—70°. Чем слабее реагирующие растворы, тем легче выпадает кристаллический осадок.



щенный раствор фтористого бария может открыть кальций в присутствии бария и стронция. Присутствие иона аммония не вредит чувствительности реакции, но ее понижает хлористый барий (З. Караогланов, Zeit. analyt. Ch. 56 138, 1917).

**Железистосинеродистые соли** допускают открытие кальция в присутствии стронция. Железистосинеродистый кальций,  $\text{Ca}_2\text{FeCu}_6$ , осаждается в виде тяжелого белого кристаллического осадка<sup>1)</sup>, если, в присутствии хлористого аммония и большого количества аммиака, осаждают нагретый до кипения раствор соли кальция насыщенным на холоду раствором железистосинеродистого калия, прибавляя последнего объем, равный объему жидкости. По осаждении кипятят короткое время (осторожно—сильные толчки) и по отстаивании, примерно после 15 минут, фильтруют. Растворы хлористого стронция и слабые растворы, заключающие менее 2% хлористого бария, не осаждаются; более крепкие растворы солей бария дают трудно растворимый железистосинеродистый барий. Поверочный опыт на полноту осаждения совершается тоже с первыми порциями фильтрата. Соль нерастворима в уксусной кислоте, растворяется в соляной кислоте<sup>2)</sup>. Реакция идет и без нагревания, но менее чувствительна.

**Окрашивание пламени.** Летучие в пламени газовой горелки соли металлов II группы (т.-е. хлористые металлы, азотнокислые соли, но не серно- и углекислые соли) окрашивают пламя весьма характерно, см. частные реакции. При совместном присутствии отдельные металлы можно открыть только исследованием пламени при помощи спектроскопа: это единственно применимый прием для открытия малых количеств стронция в присутствии больших количеств кальция или наоборот.

### Ч А С Т Н Ы Е   Р Е А К Ц И И .

При частных реакциях предстоит, главным образом, изучить постановку поверочных опытов с веществами, полученными при вышеописанных общих реакциях, дававших методы разделения металлов.

### Б А Р И Й .

§ 19. Барий—белый металл, удельного веса около 3,75, плавящийся при 850°. Свойства его аналогичны свойствам кальция (§ 21).

<sup>1)</sup> Состав осадка на самом деле гораздо сложнее; он заключает соли:  $\text{Ca}_2\text{FeCu}_6$ ,  $\text{K}_2\text{CaFeCu}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CaFeCu}_6$ . Из двух последних солей  $\text{K}_2\text{CaFeCu}_6$  растворяется при 15°—17° в 244 частях воды,  $(\text{NH}_4)_2\text{CaFeCu}_6$ —в 388 частях воды. Для полноты осаждения кальция выгодно преимущественное образование  $(\text{NH}_4)_2\text{CaFeCu}_6$  как наименее растворимой соли; поэтому и следует прибавлять аммиака и хлористого аммония при этой реакции. Soc. 1907, 1826. J. Brown; Am. Soc. 1907, 728. F. Dains.

<sup>2)</sup> При содержании в реактивном аммиаке углекислоты и в отсутствии кальция при этой реакции может образоваться осадок ( $\text{SrCO}_3$ ). Поверочная реакция (д. уксусной кислоты) позволяет отличить этот осадок от  $\text{Ca}_2\text{FeCu}_6$ .

**Реакции солей бария.** Только немногие соли бария легко растворимы в воде: из употребительных при анализе таковыми будут хлористый барий, азотобариевая соль; они трудно растворимы в крепкой соляной или крепкой азотной кислоте; прибавлением по каплям раствора соли бария к крепкой азотной кислоте получаем кристаллический осадок азотобариевой соли (при прибавлении воды, вместе с разжижением кислоты, осадок, понятно, растворится).

Прибавлением кислот, заключающих тот же анион, как и соли, быстро достигается произведение растворимости (§ 3) в насыщенном растворе и соответствующее количеству прибавленного аниона количество соли выделяется в виде неионизованных частиц. Прибавлением воды насыщенность раствора устраняется, а потому наступает растворение осадка.

Большинство солей бария нерастворимо в воде, что является характерным признаком многих кислот (см. отдел II). Сернокислая и кремнефтористоводородная соли бария нерастворимы в слабых кислотах, что представляется характерным и применяется для поверочных опытов на эти соли.

Углекислая соль,  $\text{BaCO}_3$ . Углекислотные и углеаммониевая соли при слабом нагревании осаждают белый аморфный осадок углекислой соли (см. § 17). Не растворяется в воде, растворяется в слабых кислотах и в хлористом аммонии<sup>1)</sup> (отделение II от I группы, см. § 17).

Хромовобариевая соль,  $\text{BaCrO}_4$ , осаждается средней хромовокалиевой солью в виде бледножелтого осадка. Растворяется в соляной или азотной кислоте, выделяется при усреднении кислоты (отделение бария от стронция и кальция, см. § 17).

Сернобариевая соль,  $\text{BaSO}_4$ , получается в виде белого мелкозернистого осадка осаждением соли бария серной кислотой или растворимыми сернокислыми солями; для полноты осаждения необходим небольшой избыток слабой серной кислоты. Раствор серностронциевой соли через некоторое время осаждают  $\text{BaSO}_4$ ; так же раствор сернокальциевой соли (§ 18, 1). Переходы в углекислую соль указаны в § 18, 3; для поверочных опытов полученную углекислую соль растворяют в разведенной соляной кислоте и делают приведенные в этом § реакции.

Кремнефтористоводородный барий,  $\text{BaSiF}_6$ , трудно растворим в воде (около 4.000 ч.), вполне нерастворим в спирте. Кремнефтористоводородная кислота осаждают эту соль в виде кристаллического, быстро сажающегося на дно, осадка; из слабых ра-

<sup>1)</sup> Поллитра раствора, заключающего 21,4 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , растворяет при 16-часовом кипячении 9,87 гр.  $\text{BaCO}_3$ ; при 53,5 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе то же количество углекислой соли растворяется при 45-минутном кипячении; при 197,4 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворение при кипячении происходит почти мгновенно; 20% раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\frac{1}{2}$  литра) на холоду при весьма продолжительном времени может растворить 1,5 гр.  $\text{BaCO}_3$ . Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в нашатырном растворе раза в 2 меньше; наименее растворима  $\text{SrCO}_3$  (Bull. soc. chim. [3] 31, 282).

створов лишь чрез некоторое время. В водных растворах реакция не представляет чувствительности. Соответствующие соли стронция и кальция легко растворимы (отличие бария от стронция и кальция), но отделение может быть совершенно лишь при очень сложных условиях.

Окрашивание пламени. Летучие соли бария ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) окрашивают пламя в зеленовато-желтый цвет. Фосфорные соли, силикаты бария не дают непосредственно окрашивания; их смачивают соляной кислотой для образования некоторого количества хлористого бария или сплавляют с угленатриевой солью и полученную углебариевую соль действием соляной или азотной кислот переводят в растворимую и летучую соль. Опыт ведут, как описано, при щелочных металлах (§ 10). Зеленое стекло пропускает лучи окрашенного барием пламени с синим цветом.

### Стронций.

§ 20. Стронций представляет белый металл уд. веса 2,54, плавящийся около  $800^\circ$ . Свойства аналогичны свойствам кальция (§ 21).

Реакции солей стронция. Соли стронция весьма близки по свойствам к солям бария: отличие представляют кремнефтористоводородная и хромовая соли по растворимости в воде. Отличие имеем в отношении хлористого стронция к спирту: безводный спирт растворяет эту соль. Азотностронциевая соль почти не растворяется в спирте, еще менее в смеси спирта и эфира (количественное разделение стронция и кальция).

Углестронциевая соль. Белый аморфный осадок, легко растворимый в кислотах, § 17.

Серностронциевая соль—белый кристаллический осадок; соли стронция не осаждаются раствором серностронциевой соли, осаждаются раствором гипса (кроме раствора серностронциевой соли). Несколько растворима в разведенных кислотах (§ 18). Нерастворима в серноаммониевой соли. Для поверочных опытов серностронциевую соль при анализе обрабатывают, как ниже указано.

Окрашивание пламени—весьма характерная реакция: летучие соли стронция сообщают пламени карминовокрасный цвет. Для производства опыта с нелетучими солями употребляют смачивание соляною кислотой или прокалывание с содой, как указано при барие. Сквозь синее стекло окрашенное стронцием пламя представляется розовым. В отличие от других металлов II группы это важная реакция на стронций.

При анализе стронций обыкновенно получают в виде сернокислой соли. За неимением других поверочных опытов, приходится обратиться к реакции окрашивания пламени, для чего сернокислая соль переводится в растворимую соль, как указано

в § 18, 3. Обыкновенно же полученный очень малый осадок серностронциевой соли хорошо промывают и высушивают на воронке вместе с фильтром; высохший фильтр с осадком складывают, обертывают платиновой проволокой, сжигают до полного сгорания угля и прокаливают в светящемся пламени газовой горелки. При этом происходит восстановление серностронциевой соли в сернистый стронций углеродом светящегося пламени. Зола стряхивают в фарфоровый тигелек, смачивают каплей соляной кислоты и на платиновой проволоке вносят осторожно в пламя: окрашивание его обуславливается образовавшимся хлористым стронцием. Для опыта советуем брать фильтр, предварительно обработанный кислотой: чем больше фильтр дает золы при сжигании, тем хуже пойдет опыт открытия стронция, вследствие большего или меньшего маскирования карминовокрасного цвета пламени.

За отсутствием характерных реакций, предыдущие реакции доказывают несомненно стронций лишь тогда, когда производится с растворами, в которых доказана невозможность присутствия другого металла. Это важно заметить. Предоставляем занимающемуся обсудить, удовлетворяем ли мы этому условию при систематическом ходе анализа металлов этой подгруппы?

### К а л ь ц и й.

§ 21. Кальций—белый металл, более твердый, чем барий и стронций, плавящийся при  $800^{\circ}$ ; уд. веса около 1,6—1,8. Легко горит на воздухе и в кислороде (загорается уже при  $300^{\circ}$ ); при температуре красного каления дает с водородом водородистый кальций  $\text{CaH}_2$ . С галогдами реагирует весьма энергично, а также легко соединяется с азотом. Воду кальций разлагает уже на холоду; разведенные минеральные кислоты — с бурным выделением водорода; дымящая серная кислота разлагается с выделением серы и сернистого ангидрида, а концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также и с образованием сероводорода. Вообще, подобно другим щелочноземельным металлам, кальций очень легко вступает в самые разнообразные реакции.

**Реакции солей кальция.** Сходный с предыдущими металлами, кальций приближается и к магнию: гидрат окиси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  более трудно растворим в воде (при  $20^{\circ}$  1 ч.  $\text{CaO}$  в 826 ч. воды), чем гидраты окисей бария, стронция, легко теряет воду прокаливанием; сернокислая соль легче растворима; кремнефтористоводородная и хромовокислая соли легко растворимы. Эти соли, трудно-растворимая железистосинеродистая соль, равно как растворимость хлористого кальция и азотнокальциевой соли в спирте, отличают кальций от бария и стронция.

Щавелевокальциевая соль,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , характерная соль <sup>1)</sup>. Щавелевоаммониевая соль дает белый кристаллический осадок

<sup>1)</sup> Щавелевая кислота  $(\text{OH})\text{OC}-\text{CO}(\text{OH})$  двуосновная кислота.

шавелекальциевой соли, осаждающийся тотчас из крепких растворов или при нагревании, состава  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; из холодных и слабых растворов спустя некоторое время осаждается соль с 3 частицами кристаллизационной воды,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Осаждать лучше из горячих растворов медленным прибавлением раствора шавелевоаммониевой соли. Очень мало растворима в воде (1 ч. в 182.000 ч. воды при  $18^\circ$ ); минеральные кислоты растворяют ее; в уксусной кислоте  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  не растворяется,—это важный признак.

Для отделения кальция от бария и стронция нельзя употреблять эту соль, потому что шавелевобариевая и стронциевая соли также довольно трудно растворимы в воде и так же относятся к уксусной кислоте. По этой причине, и как качественная, эта реакция несомненно доказывает кальций лишь при безусловном отсутствии бария и стронция. Это важно помнить.

Сернокальциевая соль в виде белого осадка осаждается слабою серною кислотою тотчас только из крепких растворов солей кальция (§ 18). Несколько растворяется в крепких растворах аммониевых, а также сернощелочных солей, нерастворима в спирте. Переходит в углекислую соль при кипячении с углекалиевой солью (§ 18, 3). Раствор  $\text{CaSO}_4$  осаждает соли бария и стронция (§ 18, 1).

Углекальциевая соль в виде аморфного объемистого осадка осаждается при действии углещелочных солей; медленно при  $20^\circ$ , быстро при кипячении переходит в кристаллическую. Несколько растворяется в хлористом аммонии (§ 19).

Железистосинеродистокальциевая соль. Условия образования и свойства ее указаны при общих реакциях (§ 18).

*Окрашивание пламени* (не употребляется для открытия кальция) от кальциевых солей оранжевое, при рассматривании через синее стекло—серовато-зеленое.

Систематический ход анализа металлов первой подгруппы второй группы.

§ 22. *Анализ металлов 1-ой подгруппы II группы.* Напомним, что в § 14 мы вывели систематический ход анализа металлов I группы, ответив сначала на следующие вопросы. Какие реакции избрать для открытия изучаемых элементов? Возможно ли применение этих реакций при совместном присутствии металлов данной группы, без отделения их? Выбрать металл, который нужно удалить? Рассмотрим эти вопросы применительно к металлам 1-ой подгруппы II группы. Избрав для ведения анализа металлов II группы реакции хромовокалиевой соли для бария, серной кислоты для стронция, железистосинеродистокалиевой и шавелевоаммониевой солей для кальция, мы тем самым делаем необходимым предварительное разделение металлов первой подгруппы II группы, так как избранные реактивы более или менее сходно действуют на соли всех этих металлов.



Легче всего, без сомнения, отделить барий от стронция и кальция. Поэтому, прежде всего надо открыть барий, для чего применяют к части анализуемой жидкости или реакцию серностронциевой соли (см. сноску 1 § 18), или реакцию хромовокислой соли, в присутствии уксусной кислоты (§ 17). Для той же цели можно было бы применить раствор хромовостронциевой соли. Если барий есть, отделяют его в виде хромовокислой соли по § 17. В фильтрате от хромовобариевой соли осаждают углекальциевую солью углекальциевую и стронциевую соли (чтобы освободиться от хромовой кислоты) и после фильтрования и промывания растворяют осадок в возможно малом количестве соляной кислоты. Для разделения кальция и стронция раствор пересыщают аммиаком, нагревают до кипения и осаждают равным объемом насыщенного раствора железистосинеродистого калия, как указано в § 18. В растворе стронций осаждается серноаммониевой или сернокальциевой солью; для поверочных опытов можно предложить реакцию окрашивания пламени. Поверочные реакции §§ 20 и 21 являются доказательными только при отсутствии других металлов этой группы. Указываем занимающемуся, чтобы он обратил внимание на то, удовлетворено ли это требование при изложенном ходе анализа?

Более точен следующий прием Фрезеннуса. Углекислые соли металлов I подгруппы, хорошо промытые, растворяются в слабой азотной кислоте и раствор выпаривается в маленькой фарфоровой чашке до-суха. Сухой остаток растирают, затем растворяют, прибавляя примерно 10 куб. сантиметров смеси эфира и абсолютного алкоголя в равных объемах. Для растворения можно также применять изоамиловый спирт. Нерастворившийся остаток азотобариевой и азотостронциевой солей фильтруют и промывают смесью спирта и эфира. В фильтрате открывают кальций, а затем барий и стронций обычным путем.

*Металлы I и II групп.* Отделение от I группы. Здесь нам в первый раз приходится комбинировать реакции групп металлов. Щелочные металлы не могут быть открыты без предварительного удаления бария, стронция и кальция, так как эти последние металлы дают нерастворимые соли с винной и пиромаргановой кислотами.

Вторая группа металлов отличается от группы щелочных металлов нерастворимостью углекислых солей. На этом и основано отделение, которое совершается по общей реакции, осаждением солей бария, стронция и кальция углеаммониевой солью в присутствии аммиака при нагревании (см. § 17). Осадок фильтруется (в фильтрате I группа металлов), промывается водою, растворяется в разведенной уксусной кислоте; в полученном растворе металлы второй группы открываются, как указано в начале этого параграфа. Настоятельно нужно убедиться в полноте осаждения металлов II группы—если отделение неполно, то невозможно открыть щелочные металлы. Для поверочного опыта фильтрат от углекислых солей металлов II группы вновь пробуют углеаммониевой солью при слабом нагревании. Осадка быть не должно; тогда только

и можно приступить к открытию щелочных металлов. Сначала удаляют аммониевые соли выпариванием и прокаливанием (§ 13), затем, как при I группе, открывают калий и натрий (§ 14). Необходимо заметить, что для открытия металлов II группы были употреблены аммониевые соли, поэтому аммоний надо открывать в отдельной пробе первоначального раствора выделением его по § 14.

Изучение хода анализа металлов 1 подгруппы II группы на практике следует совершать, как указано в конце § 14 при первой группе металлов, т. е. сначала на известной смеси, затем на неизвестной.

### Вторая подгруппа II группы металлов.

#### Магний.

§ 23. Растворимость сернистого магния, нерастворимость углекислой и фосфорнокислой солей характеризуют магний, как металл II группы. Углемагниева соль не осаждается углеаммониевой солью в присутствии хлористого аммония и аммиака: это свойство отличает магний от металлов 1 подгруппы II группы.

Магний представляет металл серебристобелого цвета, с т. пл.  $633^{\circ}$ , т. к.  $1120^{\circ}$ , весьма легкий (уд. вес = 1,75) и мягкий, легко растворимый в кислотах. Окись магния представляет собою сравнительно слабое основание, едва растворимое в воде.

Соли, которые употреблялись для характеристики металлов 1 подгруппы, — сернокислая, хромовокислая, кремнефтористоводородная, железистосинеродистая — при магнии все легко растворимы, — ни один из соответствующих этим солям реактивов не будет поэтому осаждать соли магния. Нерастворимые соли магния почти все растворимы в слабых кислотах. Соли магния с летучими кислотами разлагаются частью уже при выпаривании, вполне при прокаливании.

Реакции солей магния. Гидрат окиси магния,  $Mg(OH)_2$ , осаждается из солей магния едкими щелочами в виде белого, аморфного осадка, лучше при нагревании; легко переходит в безводную окись  $MgO$  при прокаливании. Для осаждения гидрата окиси магния употребляют также более его растворимые гидраты окисей бария и кальция:



Аммиак при действии на средний раствор соли магния производит неполное осаждение гидрата окиси магния. При действии на кислый раствор соли магния, или, что то же, в присутствии аммониевых солей, аммиак не осаждает солей магния. Гидрат окиси магния растворяется в растворах солей аммония.

Прежде это объясняли образованием двойных солей магния и аммония, напр.,  $MgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ , не разлагающихся от действия аммиака; но исследо-

ванья Ловена, Гредвеля, Герца и Муса (Z. anorg. Ch. 11 404, 37 326, 38 138; 1896, 1903) показали, что в растворе не образуется таких двойных солей (ср. § 3). При осаждении солей магния аммиаком мы имеем случай равновесия обратимой реакции, напр.,  $MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ . Очень мало растворимый в воде гидрат окиси магния в растворе почти нацело диссоциирован на ионы; следовательно, здесь произведение растворимости (§ 3) постоянно и велико. Образующаяся соль аммония дает много ионов  $NH_4$ , а потому у мало ионизованного основания  $NH_4OH$  уменьшается концентрация гидроксильных ионов в такой степени, что произведение растворимости гидрата окиси магния не достигается—и осадок последнего перестает образоваться: осаждение неполное. По этой же причине осаждения  $Mg(OH)_2$  вовсе не происходит, если аммиак прибавлять к раствору соли магния в присутствии соли аммония. В присутствии солей аммония щелочи выделяют гидрат окиси магния неполно лишь при большом избытке, легче при кипячении.

Углемагниева соль. Как образованная слабой кислотой и довольно слабым основанием, углемагниева соль  $MgCO_3$  очень легко подвергается гидролизу (§ 3), сопровождающемуся выделением свободной углекислоты и образованием основных (ср. § 26) солей. Такой гидролиз происходит при осаждении солей магния углещелочными солями: получается основная соль (состав зависит от крепости растворов и темп. осаждения) и выделяется углекислота; а так как углемагниева соль значительно растворяется в содержащей  $CO_2$  воде, то осаждение неполное. При действии углеаммониевой соли (Z. anal. Ch. 55, 389, 1916) сперва осадка не образуется, затем очень медленно выделяется  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (скорее в присутствии аммиака). При очень большом избытке углеаммониевой соли в присутствии аммиака может получиться трудно растворимая двойная соль ( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. В присутствии же солей аммония углеаммониевая соль вовсе не осаждает солей магния; углемагниева соль растворяется в растворах аммониевых, меньше—натриевых солей.

Существование основных углемагневых солей нельзя считать доказанным; возможно, что они представляют собою смесь углемагниевой соли и гидрата окиси магния. Как бы то ни было, в растворе над таким осадком кроме ионов  $Mg^{++}$  имеются еще ионы  $CO_3^{--}$  и  $OH^-$ . При прибавлении раствора соли аммония вводятся ионы  $NH_4^+$ , которые уменьшают концентрацию ионов  $OH^-$ : произведение растворимости осадка уменьшается, и он переходит в раствор. При действии углеаммониевой соли на смесь солей магния и аммония мы несколько увеличим концентрацию ионов  $CO_3^{--}$ , но произведение растворимости углемагниевой соли все-таки не достигается и осадок совсем не будет образовываться.

Свойствами углеаммониевой соли пользуемся для отделения магния от 1-й подгруппы, что достигается действием аммиака и углеаммониевой соли в присутствии достаточного, но не слишком большого, количества хлористого аммония (см. § 24).

*Винномагниева соль*  $MgC_2H_3O_6$  в воде растворяется мало (при 18,3° в 99 ч. воды), но хорошо растворяется в растворе винной кислоты.

<sup>1)</sup> Полное осаждение магния в виде этой соли достигается по Гучу и Эдди (Z. anorg. Ch. 58 427, 1908) применением реактива, состоящего из насыщенного раствора углеаммониевой соли в смеси 180 куб. сант. аммиака, 800 куб. сант. воды и 900 куб. сант. безводного спирта.

Фосфорноаммониевомагниева соль. Фосфорнокислые соли  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $MgHPO_4$ , представляющие белые аморфные осадки, не применяются для анализа, но аммониевомагниева соль фосфорной кислоты  $Mg(NH_4)PO_4$  характерна для магния. При комнатной температуре белый кристаллический осадок ее имеет состав  $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6 H_2O$ , растворимый в 10.000 ч. воды и в 30.000 ч. слабого водного аммиака (Бубе); в кислотах, даже уксусной, легко растворяется и отсюда осаждается при усреднении кислоты аммиаком. Эта соль получается при осаждении магниевых солей фосфорнонатриевой солью, или, лучше,  $Na(NH_4)HPO_4$ <sup>1)</sup>, в присутствии аммиака и хлористого аммония, прибавляемого для того, чтобы от аммиака не осел гидрат окиси магния. Аммиак необходим для образования этой трехметаллической фосфорнокислой соли и уменьшает ее растворимость в воде. На практике приливают к магниевой соли хлористого аммония и аммиака настолько, чтобы раствор чувствительно им пахнул, прибавляют сначала две, три капли фосфорной соли и взбалтывают. При соблюдении этих условий осаждается мелкозернистый кристаллический (занимающийся должен особенно обращать внимание на этот признак) осадок фосфорноаммониевомагниевои соли. Затем, если требуется, прибавлением реактива осаждают сполна изучаемую соль.

#### Систематический ход анализа II группы металлов.

§ 24. *Магний и металлы 1-й подгруппы* (барий, стронций и кальций). Необходимость для открытия магния получить характерную фосфорноаммониевомагниевою соль не допускает открытия его без полного предварительного отделения металлов 1-й подгруппы, так как и последние образуют нерастворимые фосфорнокислые соли. Для отделения лучше всего воспользоваться действием углеаммониевой соли в присутствии хлористого аммония и аммиака (§§ 17, 19 и 23). К отдельной пробе раствора приливают столько хлористого аммония, чтобы прибавленный затем аммиак не произвел осадка. Прибавлением нескольких капель углеаммониевой соли определяют, присутствуют ли металлы 1-й подгруппы; если они имеются, то приливают к остальному раствору хлористого аммония и аммиака и осаждают небольшим избытком углеаммониевой соли при слабом нагревании (не до кипения). В осадке находятся углекислые бариевая, стронциевая и кальциевая соли; в растворе остается весь магний (также следы бария и кальция). И здесь, как и в § 22, напомним, что необходимо убедиться в полном осаждении бария, стронция и кальция прибавлением раствора углеаммониевой соли к первым

<sup>1)</sup> Применять фосфорноаммониевою соль  $(NH_4)_2HPO_4$  для осаждения солей магния нельзя, так как при употреблении этой соли, в условиях опыта, выпадает кристаллический осадок  $(NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$ , который, при отсутствии магния, может быть принят за фосфорноаммониевомагниевою соль.

частям фильтрата от углекислых солей бария, стронция и кальция: при правильном ходе анализа осадка вновь быть не должно. В промытом осадке углекислых солей металлы 1-й подгруппы открывают по § 22. Раствор, полученный при фильтровании, исследуется на магний осаждением фосфорнонатриевой солью (§ 23). Обращаем внимание занимающегося вновь на то, что только по кристаллическому осадку, полученному при этой реакции, можно заключить о присутствии магния.

При точных анализах необходимо обратить внимание на следы бария и кальция, которые могут быть в растворе вместе с магнием, вследствие их растворения в хлористом аммонии (см. сноску § 19). Выделение следов этих металлов имеет важность, когда магния находится весьма мало: тогда барий предварительно удаляют серной кислотой (3—4 капли), кальций возможно малым количеством щавелевоаммониевой соли. Отфильтровав осадки, приступают к открытию магния.

*Металлы I и II групп.* Мы рассмотрели отделение бария, стронция и кальция от магния; в присутствии щелочных металлов выведенный ход анализа не изменяется. Нам нужно, значит, рассмотреть только отделение магния от щелочных металлов. Невозможность открыть щелочные металлы в присутствии магния (виннокислая и пиросурьмяная соли магния в воде трудно растворимы) делает необходимым его удаление. Магний отличается от щелочных металлов нерастворимостью окиси, углекислой и фосфорнокислой солей. При качественном анализе удобнее <sup>1)</sup> производить отделение магния в виде окиси.

Как указано в начале §, после отделения бария, стронция и кальция, в растворе остаются магний и щелочные металлы. В отдельной порции раствора фосфорнонатриевой солью открывают магний. Если он присутствует, к остальному количеству раствора, из которого предварительно выпариванием и прокаливанием удалены аммониевые соли, прибавляют избыток известкового молока и кипятят четверть часа в колбе или фарфоровой чашке; если известковое молоко было в избытке, то куркумовая бумажка должна после кипячения показывать бурое окрашивание (щелочную реакцию) при смачивании раствором. Осадок, заключающий гидрат окиси магния и избыток употребленной едкой извести, фильтрованием отделяют от раствора, в котором находятся соли щелочных металлов вместе с образовавшеюся солью кальция. Для открытия магния необходимо удалить известь из осадка. Осадок растворяют в соляной кислоте, по усреднении аммиаком осаждают избытком щавелевоаммониевой соли (в осадке щавелевокальциевой соли могут быть следы щавелевоаммониевомагниевои соли) и дают осадку отстояться (иначе фильтрат будет мутным). Отфильтровав щавелевокальциевую соль (отделение кальция должно быть полное), в растворе магний открывается

<sup>1)</sup> Отделение магния в виде фосфорноаммониевомагниевои соли затрудняется необходимостью удаления избытка фосфорной кислоты; отделение в виде двойной углеаммониевомагниевои соли более сложно.

осаждением фосфорнонатриевой солью.—Раствор, в котором получились щелочные металлы (см. выше), также обрабатывается избытком щавелевоаммониевой соли для удаления кальция, фильтруется и выпаривается до-суха. После удаления аммониевых солей щелочные металлы открывают по § 14.

Известковое молоко для выделения окиси магния весьма удобно заменить баритовой водою, ее прибавляют до сильно щелочной реакции и, вскипятив, фильтруют. Осадок гидрата окиси магния растворяют в соляной кислоте, барий удаляют серною кислотою и открывают магний по предыдущему; из раствора щелочных металлов барий выделяют серной кислотой и, по удалении аммониевых солей прокаливанием, открывают щелочные металлы по § 14. Проверка полноты отделения Ba и Mg, конечно, необходима.

Для открытия аммония употребляют отдельную порцию первоначального раствора (см. § 14).

В 1906 году А. Маковецкий предложил вести анализ I группы и магния так. По прибавлении крепкой соляной кислоты, выпаривают и прокалывают для удаления солей аммония. Если, по растворении в воде, проба покажет присутствие магния, то, открыв в отдельной порции калий при помощи  $\text{NaNH}_2\text{O}_2$  (соли магния *кислой* виннонатриевой солью не осаждаются), в другой порции едким кали осаждают водную окись магния (необходимо полное осаждение) и в фильтрате делают пробу на натрий при помощи кислой пиротурьянокальцевой соли.

В. Брэй (J. am. Soc. 31 611, 1909) анализирует металлы I и II групп так. Раствор выпаривают до объема ок. 10 куб. сант., прибавляют 30 к. с. реактива Гуча (§ 23) и 30 к. с. 95%-ного спирта; через полчаса, после частого взбалтывания, осаждение закончено. Осадок углекислых солей Ba, Sr, Ca и  $\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  по отфильтровании промывается реактивом Гуча; в фильтрате первая группа. Осадок растворяется в уксусной кислоте, Ba в горячем растворе отделяется в виде  $\text{BaCrO}_4$ ; к фильтрату прибавляют аммиака до пожелтения раствора, доводят водою до 60 куб. сант. и при взбалтывании приливают 50 к. с. 95%-ного спирта: осаждается  $\text{SrCrO}_4$ , в растворе остаются хромовые соли Ca и Mg. Для их разделения фильтрат от  $\text{SrCrO}_4$  доводят водою до 200 к. с., нагревают до кипения и осаждают щавелевоаммониевой солью; после отфильтрования  $\text{Ca}_2\text{CO}_4$  магний открывается по образованию фосфорноаммониевомагниевого соли.

## Приложения к II группе металлов.

### 1.

*Анализ естественных соединений металлов II группы.* Барий, стронций, кальций встречаются в природе главным образом в виде серно-кислых и углекислых солей. Сернокислые соли: бария (тяжелый шпат), стронция (целестин) и кальция (типс, ангидрит) нерастворимы в воде и кислотах; их переводят в растворимое состояние сплавлением с углещелочными солями. Углекислые соли: бария (витерит), стронция (стронцианит), кальция (известковый шпат, мрамор) растворимы в кислотах; витерит лишь при нагревании. Кальций встречается также в виде фосфорной соли (апатит, фосфориты и др.), фтористого кальция (плавиковый шпат), а также в силикатах. Магний представляет составную часть многих силикатов (авгит, роговая обманка, серпентин, тальк, оливин и др.), анализ которых см. II отдел. Магний, кроме того, встречается в виде углекислой соли (магнезит, биттершпат, доломиты). Названные минералы растворимы в кислотах. В воде растворимы карналлит

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  и некоторые другие двойные соли магния и калия (напр., серно-кислые), находящиеся в верхних слоях залегающей каменной соли в Стассфурте.

2.

*Применение соединений металлов II группы при анализе.* Соединения бария и кальция применяются при анализе. Окиси употребляются в тех же случаях, как и едкие щелочи, с тем преимуществом, что первые легко удалить из раствора. Осаждение окиси магния, выделение аммиака окисью бария или кальция было уже применено в §§ 24 и 13. Укажем на употребление едкого барита для поглощения углекислоты; на анализ силикатов сплавлением с окисями, углекислыми солями или хлористыми соединениями бария и кальция (см. II отд. первой части). Углебариевая соль, кроме того, употребляется для осаждения окисей формулы  $R_2O_3$  (§ 28).

3.

*Радий.* Этот элемент, открытый супругами Кюри в 1898 году, принадлежит ко второй аналитической группе. Он широко распространен в природе, добывается же лишь из немногих минералов, заключающих более значительное количество его, напр., смоляной руды. За исключением своих радиоактивных свойств, радий химически почти тождествен с барием, но соли радия меньше растворяются в воде.

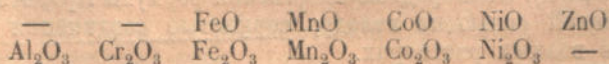
### Третья группа металлов.

Алюминий, хром, железо, марганец, цинк, никкель, кобальт (бериллий, иттрий, дидим, лантан, цирконий, торий, титан, тантал, ниобий, уран, индий, таллий).

§ 25. Кроме первых двух металлов (а также большей части металлов, помещенных в скобках), в водных растворах не образующих сернистых соединений, сернистые соединения остальных металлов, общей формулы  $RS$ , растворимы в кислотах, а потому из кислого раствора сероводород их не осаждает. Сернистые соединения металлов этой группы осаждаются сернистым аммонием (или другим растворимым сернистым металлом), значит, сероводородом в щелочном растворе. Сернистый аммоний—общий реактив на эту группу металлов: алюминий, хром (и большая часть редких металлов) осаждаются при действии сернистого аммония в виде гидратов окисей формулы  $R(OH)_3$ .

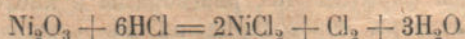
*Определение подгрупп.* Третья группа металлов совмещает металлы различного химического характера. Свойства металлов, применяемые при анализе, делают возможным разделение всей группы на подгруппы химически сходных металлов. Для такого разделения нужно ознакомиться с некоторыми свойствами их кислородных и сернистых соединений.

Кислородные соединения рассматриваемых металлов весьма разнообразны: для нашей цели достаточно ознакомиться с окисями и окисями.



В верхней строке стоят кислородные соединения общей формулы RO, закиси. Двухвалентные металлы этой строки дают легко соли, которые в отличие от окисных солей зовутся закисными, напр.,  $RCl_2$ ,  $RSO_4$ . Для алюминия неизвестно подобной степени окисления. Для хрома известны соединения, сюда принадлежащие (напр.  $CrCl_2$ ), но они весьма непостоянны и при обыкновенных условиях быстро переходят в окисные соли. В растворах закисных солей имеются двухвалентные ионы соответствующих металлов.

Нижний ряд кислородных соединений—окиси; общая формула их  $R_2O_3$ . Такой окиси неизвестно только для цинка. Их дают трехвалентные металлы, резко различающиеся по способности образовывать соли. Окиси (из коих некоторые очень непрочны) обладают все свойством осаждаться от углекислотной соли из растворов солей трехвалентных ионов металлов на холоду. Окисных солей алюминия, хрома и железа, напр., хлорное железо  $FeCl_3$ , серно-железная соль  $Fe_2(SO_4)_3$ , известно весьма много; они постоянны; для алюминия это единственно известные. Хлорный марганец  $MnCl_3$  соединение очень непостоянное; окисных солей марганца с кислородными кислотами известно тоже немного. Хлорный кобальт  $CoCl_3$  существует только в растворе на холоду (впрочем, кобальтиаки и окисная азотистокобальтовая соль сравнительно постоянны). Солей, отвечающих окиси никкеля  $Ni_2O_3$ , почти не имеется. Как следствие различного постоянства хлорных соединений, является неодинаковое отношение окисей к соляной кислоте. Окиси алюминия, хрома и железа не выделяют из нее хлора,—образуются постоянные хлорные металлы, остальные же окиси—марганца, кобальта, никкеля—выделяют хлор, причем получаются закисные соли, напр.:



Выводом изучения кислородных соединений будет выделение алюминия, хрома и окисных соединений железа в особую подгруппу (1-я подгруппа): для первых двух металлов, равно как для трехвалентного железа, сернистые соединения в водных растворах не образуются.

Оставшиеся металлы разбиваем на подгруппы по неодинаковому отношению сернистых соединений их к разведенным кислотам. Сернистые соединения железа (закисного), марганца и цинка легко растворяются в соляной кислоте с выделением сероводорода и образованием хлористых металлов. Сернистые никкель и кобальт почти нерастворимы в разведенной соляной кислоте.

Третья группа металлов разделяется, таким образом, на три подгруппы:

*1-я подгруппа.* Алюминий, хром, железо (окисные соединения). Кислородные соединения формулы  $R_2O_3$  осаждаются углекислотной солью на холоду; сернистые соединения не образуются в водных растворах.



**2-я подгруппа.** Железо (закисные соединения), марганец, цинк. Закисы формулы RO не осаждаются углебариевой солью, не имеется основных уксуснокислых солей; сернистые соединения RS растворимы в разбавленных кислотах.

**3-я подгруппа.** Никкель, кобальт. Закисы формулы RO не осаждаются ни углебариевой солью, нет основных уксуснокислых солей; сернистые соединения RS нерастворимы в разбавленных кислотах.

### Первая подгруппа III группы металлов.

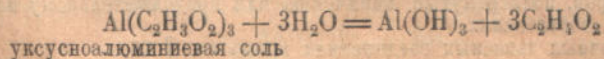
Алюминий, хром, железо (окисные соединения).

По неосаждаемости сероводором из кислого раствора и по действию сернистого аммония, дающего гидраты окисей алюминия и хрома и сернистое железо, эти металлы представляются принадлежащими к III группе. Признаки металлов 1-й подгруппы в частности будут: окиси состава  $R_2O_3$  и способность их осаждаться на холоду углебариевой солью; алюминий и железо дают нерастворимые в воде основные уксуснокислые соли.

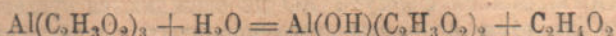
§ 26. Соединения металлов первой подгруппы. Эту подгруппу составляют металлы, в высокой степени сходственные по химическому характеру, дающие весьма разнообразные соединения.

Соли образованы трехвалентными ионами этих металлов; среди них неизвестны сернистые соединения, серноватисто-кислые, сернисто-кислые соли; углекислые соли имеются, но только основные. Действие растворимых солей поименованных кислот на соли металлов этой группы весьма важно и рассмотрено при общих реакциях. С сильными кислотами металлы образуют хорошо определенные средние соли. Уксуснокислые, азотнокислые, серно-кислые соли хорошо растворяются в воде. Растворы этих солей имеют кислую реакцию, вследствие гидролитического разложения (§ 3). Сернокислые соли,  $R_2(SO_4)_3$ , образуют с сернокислыми солями щелочных металлов и аммония двойные соли, называемые, квасцами, напр.,  $KAl(SO_4)_2$ ,  $KCr(SO_4)_2$ ,  $KFe(SO_4)_2$ ; серномарганцовая окисная соль дает также такое соединение. Хлорные соединения, формулы  $RCl_3$ , растворимы в воде. Нерастворимы в воде: окиси, фосфорнокислые соли и основные соли многих кислот, средние соли которых растворимы; все эти соединения, кроме немногих, растворяются в кислотах.

Основные соли. Так как окиси металлов этой подгруппы представляют слабые основания, то соли, образуемые ими, легко подвергаются гидролизу и теряют кислоту spolна или отчасти. При полном разложении водою образуются гидраты окисей металлов, напр.:



При неполном же разложении образуется основная соль, напр.:



Формулы простейших по составу основных солей будут отвечать гидрату окиси  $\text{R}(\text{OH})_3$ , в котором постепенно водные группы замещаются кислотными остатками:  $\text{R}(\text{OH})_2\text{X}$  и  $\text{R}(\text{OH})\text{X}_2$ ; сюда принадлежит написанная выше основная уксусноалюминиевая соль. Несколько частиц основной соли, путем выделения воды, могут образовать бесконечный ряд более сложных основных солей. Для примера приведем простейший случай:



Часто для основных солей, образующихся при анализе, нельзя дать определенной формулы, — состав осаждающейся соли вполне зависит от условий опыта: температуры, количества действующей воды и т. д. Они нередко выделяются в коллоидальном состоянии; при наличии определенных условий они в воде нерастворимы, но легко растворяются в кислотах <sup>1)</sup> с образованием средних солей. Понятно поэтому, что при получении основных солей не должно быть свободных кислот.

Соединения с основаниями. Окиси алюминия и хрома способны с основаниями давать соединения различного, в зависимости от условий образования, состава, напр., алюминат калия  $\text{Al}(\text{OK})_3$  и  $\text{AlO}_2\text{K}$ , такой же алюминат натрия, соединение окиси хрома с окисью цинка  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Кислоты разрушают эти соединения. Железо не дает таких соединений (по крайней мере определенных).

При всем сходстве свойств металлов 1-й подгруппы III группы, имеют место и некоторые отличия между ними, которые и применяются для их качественного различия и количественных отделений. Отличия обуславливаются тем, что для алюминия известна только одна степень окисления, для железа и хрома по несколько. Хром дает высшие степени окисления (хромовый ангидрид,  $\text{CrO}_3$ , и надхромовые соединения), что допускает и отличать, и отделять его; для хрома потому будут важны реакции окисления. Железо, кроме окиси, дает еще закись железа и соединения, ей соответствующие, чем отличается от алюминия и хрома <sup>2)</sup>. Для окисных соединений железа поэтому будут важны реакции восстановления.

Приступаем к изучению соединений алюминия, хрома и железа, применяющихся для анализа, и сначала остановимся на общих реакциях, употребляющихся для отделения металлов.

<sup>1)</sup> Труднее растворяемы в кислотах основные соли, выделившиеся из горячих растворов, подвергнутые кипячению или продолжительному нагреванию после их образования.

<sup>2)</sup> О непрочных закисных соединениях хрома см. § 25.

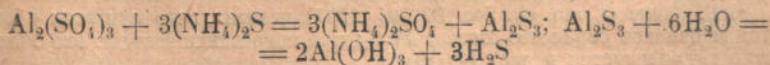
## ОБЩИЕ РЕАКЦИИ.

Обращаем внимание на то, что сказано в начале § 17 об изучении общих реакций вообще, на необходимость предварительно обсудить степень важности их и соответственно важности изучить их.

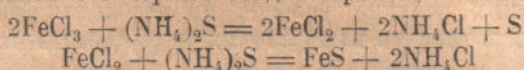
§ 27. Гидраты окисей, общей формулы  $R(OH)_3$ , наиболее важны как для качественного, так и для количественного анализов. Гидраты окисей нерастворимы в воде, легко растворяются в кислотах с образованием солей, осаждаются в виде студенистых, объемистых, трудно промываемых осадков. Гидрат окиси алюминия белого цвета; гидрат окиси хрома или сероватозеленого, или сероватофиолетового цвета; гидрат окиси железа красноватобурого цвета. Известны также растворимые гидраты окисей, коллоидальные растворы которых и при нагревании и в присутствии солей дают осадки гидратов окисей. Как было указано, кроме обычных реакций для получения нерастворимых гидратов окисей, т. е. осаждения едкими щелочами или аммиаком, рассматриваемые гидраты окисей алюминия и хрома, и в некоторых случаях гидрат окиси железа, по неспособности в водных растворах давать соответствующие соли, будут осаждаться также растворами углекислых, сернистоокислых, серноватистоокислых солей и растворами сернистых металлов, а также углебариевой солью. Мы рассмотрим каждую из этих реакций образования гидратов окисей.

Условия для полноты осаждения гидратов окисей. Приведенные реактивы в некоторых случаях или не вполне, или вовсе не осаждают гидратов окисей. Нелетучие органические кислоты, напр., винная, лимонная, щавелевая и др., могут делать осаждение неполным, а при достаточном количестве препятствовать осаждению гидратов окисей. Объяснение этого явления лежит в том, что соли этих органических кислот, напр., виннокислые и лимоннокислые окисные соли алюминия и хрома, легко растворимы в воде; они не осаждают гидратов окисей при действии едкого кали, аммиака или углекислых солей, но образуют растворимые комплексные соли, двойную соль алюминия и калия и т. п., напр., виннокислую соль  $KAl(C_2H_3O_4)_2$  и др. Не только органические кислоты, но и другие органические вещества, напр., сахар, клетчатка, делают осаждение, особенно гидрата окиси алюминия, неполным. И здесь вероятная причина—образование растворимых двойных соединений. Для полноты осаждения окисей необходимо разрушить, если присутствуют, органические вещества.

§ 28. Образование гидратов окисей. а. Действие сернистого аммония. Сернистый аммоний получается насыщением сероводородом водного раствора аммиака: такой раствор, в большинстве случаев, содержит смесь  $(NH_4)_2S$  и  $(NH_4)HS$ . Действие его на соли алюминия и хрома сопровождается выделением  $H_2S$ —образующиеся сперва сернистые металлы водю разлагаются и дают гидраты окисей:



Для окислых солей железа, при действии сернистого аммония, происходит восстановление: образовавшаяся закисная соль дает с избытком его черный осадок сернистого железа,  $\text{FeS}^1$ ):



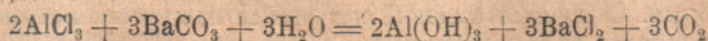
Реакция сернистого аммония применяется для отделения этой подгруппы от металлов II и I групп. К раствору, к которому для полноты осаждения прибавлено несколько хлористого аммония, приливают сернистого аммония, пока не кончится образование осадка, и после некоторого времени (1 час), сохраняя жидкость в закрытой пробкою колбе, фильтруют. Осаждение полное и отделение точное, если сернистый аммоний не заключает аммиака или углеаммониевой соли, так как в этих условиях могут осесть  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и углекислые соли металлов II группы, или серноаммониевой соли, так как в таком случае осадят сернокислые соли металлов второй группы. Как поступают дальше с осадком и фильтратом, выведем при систематическом ходе анализа.

Хлористый аммоний благоприятствует осаждению, как электролит: электролиты облегчают высаживание содержащихся в растворе коллоидных веществ и взвешенных мутей. Как относительно хороший растворитель углекислых солей второй группы,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  парализует вредное действие содержащейся в сернистом аммоние углеаммониевой соли и препятствует увлечению в осадок металлов второй группы.

В водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  мы имеем ионы не только  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ , но и  $\text{OH}^-$  (от примеси аммиака и от гидролиза  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ); введением в этот раствор хлористого аммония, т.е. лишних ионов  $\text{NH}_4^+$  и происходящим от этого понижением концентрации  $\text{OH}^-$  ионов, мы предотвращаем выпадение вместе с третьей группой осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и, вместе с тем, способствуем полноте осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , на который гидроксильные ионы действуют растворяющим образом.

При работах с сернистым аммонием должно соблюдать возможную осторожность и все работы с ним (осаждение, фильтрование, промывание осадков и мытье посуды) производить исключительно в назначенном для того месте. Фильтраты для дальнейшего исследования, если пахнут сероводородом, должно сохранять в колбах, закрытых пробкой.

**6. Реакция углебариевой соли.** Отделение 1-й подгруппы от 2-й и 3-й подгрупп этой группы. Действие углебариевой соли на соли рассматриваемых металлов выражается таким равенством, напр., для соли алюминия:



Реакция углебариевой соли употребляется исключительно для отделения металлов этой подгруппы от металлов 2-й и 3-й подгрупп, а потому нужно рассмотреть условия для выполнения отделения и условия полноты осаждения.

<sup>1)</sup> Г. Стокс (J. am. ch. Soc. 29 304, 1907) показал, что при этом образуется и окисное сернистое железо  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ; при нагревании с водою оно очень быстро гидролизуется и дает  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Условия применимости реакции. Испытуемый раствор не должен заключать серной кислоты, т.-е. сернокислых солей. Так, для серноникелевой соли имеем:



откуда видно, что при реакции образуется нерастворимая угленикелевая соль, которая была бы в осадке вместе с гидратами окисей металлов 1-й подгруппы <sup>1)</sup>. Отделение в этих условиях невыполнимо: открытие и удаление серной кислоты необходимо. При полном анализе металлов III группы это выполняется попутно (при осаждении сернистым аммонием); при изучении же реакции, так как в лабораториях обыкновенно имеются квасцы (наиболее доступные соли алюминия и хрома), предлагаем перевести их в хлористые металлы осаждением гидратов окисей углеаммониевой солью и растворением промытого горячею водою осадка при нагревании в разведенной соляной кислоте, без употребления избытка последней.

Обращаем, кроме того, внимание занимающегося на то, что углебариевая соль осаждает все окиси состава  $\text{R}_2\text{O}_3$  и следовательно  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (см. § 25). Необходимо уяснить себе, почему, тем не менее, реактив этот употребляется для отделения 1-й подгруппы. Укажем для решения этого вопроса, что при условиях анализа, в присутствии соляной кислоты, не может быть в растворе окисных солей марганца, никкеля и кобальта, а доказать это предоставляем занимающемуся.

Условия для полноты осаждения. Так как реакция происходит между твердым телом и раствором, то углебариевая соль должна представлять возможно большую поверхность, т.-е. быть свежесожденной, не высушенной, но размешанной с водою (молоко). Нужно поэтому самому готовить углебариевую соль, действием аммиака и углеаммониевой соли на хлористый барий (см. § 17), и вполне, т.-е. до полного удаления углеаммониевой соли <sup>2)</sup>, промыть ее водою. Раствор, в котором осаждаются гидраты окисей, должен иметь среднюю или слабо-кислую реакцию, иначе потеряется много углебариевой соли понапрасну для усреднения кислоты. Кислый раствор усредняют угленатриевой солью, приливая раствор ее по капле и взбалтывая жидкость: сначала появившийся осадок растворяется при взбалтывании, затем остается постоянная муть, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Затем прибавляют размешанной с водою углебариевой соли и оставляют стоять на холоду <sup>3)</sup>, т.-е. без

<sup>1)</sup> Направление двух вышеприведенных реакций ясно из того, что растворимость  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{BaSO}_4$  гораздо меньше, чем  $\text{BaCO}_3$ .

<sup>2)</sup> Углеаммониевая соль осаждает также металлы 2-й и 3-й подгруппы.

<sup>3)</sup> Углебариевая соль при нагревании во многих случаях действует иначе, чем на холоду; так, напр., на соли цинка на холоду она не действует, при кипячении же осаждается окись цинка.

нагревания, не менее  $\frac{1}{2}$  часа. Должно обратить внимание, что при недостатке углебариевой соли осаждение не будет полным. Хромовые растворы осаждаются гораздо медленнее растворов солей алюминия и железа. Дальнейшая обработка осадка при анализе изложена при описании отделения 2-й подгруппы от первой, в § 40, б. При изучении с каждым из металлов реакция должна быть проделана отдельно; предоставляем занимающемуся самому придумать и сделать проверочный опыт на полноту осаждения каждой окиси.

Реакция углебариевой соли на соли металлов 1-й подгруппы протекает сложнее, чем в уравнении, приведенном выше: кроме гидратов окисей (это большая часть), образуются частью основные углекислые соли, частью основные соли кислот, соли которых имелись при опыте; в осадке заключается также избыток взятой и не подействовавшей углебариевой соли.

в. *Реакция едких щелочей.* Образование гидратов окисей при этой реакции и отношение их к избытку щелочи представляют важность и как качественные реакции и отчасти как реакции отделения. Гидраты окисей алюминия и хрома растворимы в едком кали; гидрат окиси железа в нем не растворяется. Качественное применение этих реакций мы рассмотрим при частных реакциях.

Что касается применений реакции к отделениям, то должно указать, что при совместном присутствии солей металлов этой подгруппы отношение их к едким щелочам на холоду изменяется. В присутствии гидратов окисей хрома и железа едкое кали с одной стороны не растворяет всего количества хромовой окиси, с другой — в раствор переходит некоторое количество окиси железа.

Еще хуже идет растворение хромовой окиси в присутствии окисей свинца, цинка, магния, кальция, закисей никкеля, кобальта и др., вследствие образования соединений этих окислов с окисью хрома, сходных с алюминатами, напр.  $ZnCr_2O_4$  (хромистый железняк  $FeCr_2O_4$ , есть подобное же соединение), нерастворимых в едком кали. Нерастворимость этих соединений в едком кали особенно наглядно видна при следующем опыте. Окись цинка растворяется в едком кали: при приливании этого раствора к раствору окиси хрома в едком кали, осаждается нерастворимый в едком кали зеленый осадок соединения обеих окисей,  $ZnCr_2O_4$ . Не говоря уже о присутствии окисей металлов других групп, даже в присутствии одной окиси хрома нельзя применить реакцию едких щелочей для разделения окисей алюминия и железа.

Только при доказанном отсутствии хрома эта реакция может быть употреблена для отделения гидрата окиси алюминия от гидрата окиси железа. Напомним, кроме того, что если для отделения гидратов окисей алюминия и железа пользовались углебариевой солью, то целесообразно предварительное отделение от гидратов окисей Al и Fe избытка углебариевой соли. Выбрать способ отделения предоставляем занимающемуся. Полученные затем окиси обрабатывают в стаканчике едким кали на холоду и фильтруют; гидрат окиси железа остается на фильтре, в филь-

трате имеем алюминат калия, откуда гидрат окиси алюминия выделяют, как указано при частных реакциях. Если требуется промыть полученный осадок гидрата окиси железа, нужно это делать сначала декантацией, так как едкое кали действует на клетчатку фильтра, вследствие чего фильтрование идет очень медленно, или же фильтровать весьма разбавленные водою растворы.

Разделение алюминия и окисного железа по способу Ф. Барбье (Bull. [4] 7, 1027—1910): к усредненному раствору их солей приливают небольшой избыток уксуснонатриевой соли (действие ее на холоду см. § 30). Затем прибавляют понемногу 10% раствора гидросернистого натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  до исчезновения красного цвета раствора и нагревают жидкость до кипения; оседает гидрат окиси алюминия, в растворе остается железо.

г) Действие углекислых солей калия, натрия и аммония. Образование основных солей или, вернее, гидратов окисей и основных углекислых солей сопровождается выделением углекислоты:

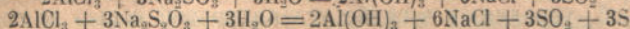


Избыток угщелочной соли переходит в двууглекислую соль.

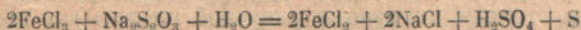
Основная углеалюминиевая соль не растворяется в избытке углеаммониевой соли.

д) Реакция аммиака. Аммиак, при действии на соли алюминия, хрома и окисные железа, осаждает гидраты окисей. Гидрат окиси алюминия в аммиаке едва растворим, гидрат окиси хрома несколько легче растворяется. Гидрат окиси железа вовсе не растворяется (см. частные реакции).

е) Сернисто- и серноватистокислые соли натрия,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , также осаждают гидраты окисей алюминия и хрома, так как сернисто- и серноватистокислые соли этих металлов не существуют; выделяется сернистая кислота и сера при серноватистокислых солях:



Растворы окисных солей железа не осаждаются, раствор делается темнофиолетовым, выделяющаяся сернистая кислота, переходя в серную кислоту, восстанавливает окисные соединения железа в закисные (см. § 34, б):



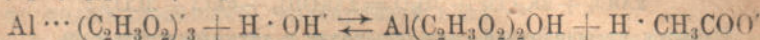
§ 29. Безводные окиси алюминия, хрома и железа во многом отличаются от гидратов; при анализе они получают обыкновенно при прокаливании гидратов окисей. Окись алюминия, смотря по степени прокаливания, представляет или порошок белого цвета, или массу, спекшуюся в кусочки (т. пл. ок. 2050°). Окись хрома—темнозеленый порошок (т. пл. ок. 2100°), окись железа—бурый порошок (т. пл. ок. 1550°). Безводные окиси, даже слабо прокаленные, крайне трудно растворимы в кислотах. Для перевода сильно прокаленной окиси железа в раствор, достаточно обработки соляной кислотой, в которой растворено немного брома. Глинозем обрабатывают при нагревании крепкою серною кислотой (3 ч. серной кислоты, 1 ч. воды), потом действуют водою. Можно также сплавить его в платиновом тигле с пиро-сернокислой солью до получения в тигле прозрачной жидкости (в вытяжном шкафу!), или с едким кали (в серебряном тигле), или с угленатриевой солью; образуются алюминаты. Окись хрома лучше всего переводится в раствор сплавлением с угленатриевой солью и селитрой, причем образуются легко растворимые хромовощелочные соли (см. частные реакции, § 32).

§ 30. Уксуснокислые соли <sup>1)</sup>. Средние окисные уксуснокислые соли алюминия, хрома и железа, общей формулы  $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ,

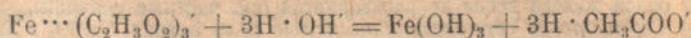
<sup>1)</sup> Уксусная кислота,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OH}$ , одноосновная кислота.

легко растворимы в воде (образование красной окисной уксусно-железной соли, как качественная реакция на трехвалентное железо, описано в § 34). Основные уксуснокислые соли для алюминия и железа при некоторых условиях нерастворимы в воде (хром не дает, в тех же условиях, нерастворимой основной уксуснокислой соли) и применяются для отделения алюминия и железа от металлов 2-й подгруппы III группы. При отсутствии хрома реакция ведется, как будет ниже описано.

Не излишне сказать несколько слов об этой сложной реакции, представляющей случай образования основных солей (§ 26), от гидролитического действия воды на растворы средних уксуснокислых солей. Состав нерастворимой основной соли алюминия, образующейся в этих условиях, выражается формулой  $Al(C_2H_3O_2)_2OH + H_2O$ :



Реакция, однако, усложняется тем, что из уксуснокислых растворов могут выделяться коллоидные растворимые гидраты окисей алюминия и железа, переходящие при кипячении в нерастворимые в воде гидраты окисей:



Поэтому состав полученных при анализе осадков очень сложный: для железа он, главным образом, состоит из  $Fe(OH)_3$ .

Практически реакция делается так. Раствор, сильно разбавленный, усредняют в колбе угленатриевой солью до появления мути, не исчезающей при взбалтывании, растворяют эту муть в 1—2 каплях кислоты, разбавляют горячей водой, приливают значительное количество раствора уксусонатриевой соли (для понижения степени ионизации уксусной кислоты) и непродолжительное время кипятят. Образуются осадки основных солей (краснобурый в солях железа, белый в солях алюминия). Фильтруют горячие растворы, при промывании прибавляют к воде несколько уксусонатриевой соли для воспрепятствования перехода гидрата окиси железа в коллоидное растворимое состояние. Дальнейшая обработка осадка при анализе изложена в ходе анализа, § 35, а; прибавим лишь, что едкое кали разлагает эти соли, причем избыток его растворяет образующийся гидрат окиси алюминия.

### Частные реакции.

#### Алюминий.

§ 31. Алюминий белый легкий металл, часто применяемый в технике; уд. в. 2,6, т. пл. 658,7°, т. кип. 1800°; не разлагает воды даже при кипячении. В соляной кислоте он легко растворим, трудно в серной и азотной (в разведенной азотной легче, чем в крепкой; повышение температуры повышает растворимость).



Щелочи, в особенности едкое кали, легко растворяют алюминий с выделением водорода и образованием алюминатов:



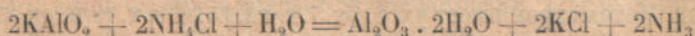
Соли алюминия см. § 26. Перевод в раствор нерастворимых соединений алюминия см. § 29.

Реакции солей алюминия. Почти все свойства солей алюминия, применимые к аналитическим целям, изложены выше (§ 26—30).

*Гидрат окиси алюминия*  $\text{Al}(\text{OH})_3$  представляет студенистый белый осадок, нерастворимый в воде, растворимый в кислотах, трудно промываемый водою. Выделяется из солей алюминия при следующих реакциях:

Аммиак дает осадок гидрата окиси (вместе с основной солью), несколько растворимый в очень большом избытке реактива (аммониевые соли, понижая концентрацию ионов  $\text{OH}'$  в растворе, уменьшают растворимость  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в аммиаке). Такое отношение к аммиаку нужно всегда иметь в виду при открытии небольших количеств алюминия. При продолжительном кипячении аммониевая соль может растворить немного гидрата окиси алюминия.

Едкие щелочи (см. § 28 б). Гидрат окиси алюминия легко растворяется в избытке едкой щелочи, образуя растворимый алюминат калия или натрия. Как качественный признак солей алюминия, важны условия выделения окиси алюминия из такого раствора. Раствор алюмината не разлагается при кипячении, и осаждение гидрата окиси из него основано на усреднении щелочи, что можно достигнуть действием кислот, даже сероводорода и углекислоты: в сернистом калии или углекалиевой соли гидрат окиси алюминия не растворяется. Употребить прямо кислоту, напр. соляную, серную, неудобно, так как избыток ее вновь растворит гидрат окиси алюминия. Поэтому для уничтожения щелочи употребляют аммониевые соли, обыкновенно хлористый аммоний. Приливают его к алюминату до прекращения выделения аммиака, образующегося от разложения хлористого аммония едким кали, осаждение полнее при кипячении. Гидрат окиси алюминия при этом осаждается более плотный, легче промываемый, состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_2\text{Al} - \text{O} - \text{Al}(\text{OH})_2$ :



Действие едких щелочей представляет наиболее характерную реакцию солей алюминия. Осадок гидрата окиси получается отчетливо только при работе с крепкими растворами.

Продажные едкие кали и натр редко бывают чисты, а потому при описанных реакциях может выделиться из них кремнезем, почти всегда в них находящийся, как примесь.

Угщелочные соли (см. § 28) осаждают гидрат окиси алюминия вместе с основной углекислой солью; полностью при кипячении.

Углебариевая соль (см. § 28) на холоду осаждает  $Al(OH)_3$ . Сернистый аммоний осаждает гидрат окиси алюминия. Прибавлять хлористого аммония при осаждении (с целью отделения, см. § 28).

Образование гидрата окиси алюминия при осаждении сернистой или сернистой солью употребляется для отделения алюминия от железа.

Органические нелетучие кислоты, напр. винная, лимонная, при достаточном количестве вполне мешают осаждению гидрата окиси алюминия названными реактивами (объяснение см. § 27). Другие органические вещества, напр. сахар, клетчатка, делают это осаждение неполным.

*Безводная окись алюминия* обладает иными свойствами, см. § 29.

Безводная окись алюминия, после смачивания каплей раствора азотно-кобальтовой соли при прокаливании на платиновой проволочке получает голубой цвет, особенно заметный по охлаждении, вследствие образования алюмината кобальта  $CoOAl_2O_3$  (Тенарова синь). Эту же реакцию показывают и некоторые другие соединения алюминия, предварительно прокаленные. Реакция эта, впрочем, никогда не может быть вполне убедительной относительно присутствия алюминия, так как многие другие вещества, напр. кремнезем, при прокаливании с азотнокобальтовой солью показывают подобное же окрашивание. См. работы И. Гедваля, *Zeit. anorg. Ch.* 86, 222; 93, 301; 93, 315 96, 71 (1914—1916).

Фосфорноалюминиевая соль осаждается в уксуснокислом растворе при прибавлении фосфорнонатриевой соли в присутствии уксусонатриевой соли; она растворима в минеральных кислотах.

Основные уксусноалюминиевые соли см. § 30. Они важны исключительно для отделений.

*Морин*—чрезвычайно чувствительный реактив на алюминий (Гоппель-средер). Реактив—спиртовый раствор вытяжки из желтого дерева (*Morus tinctoria*); к испытуемому раствору—среднему—прибавляют несколько капель реактива; в присутствии алюминия получается желтый раствор с *резкой зеленой флуоресценцией*; в отсутствии алюминия флуоресценции нет. Реакция хорошо видна лишь при дневном свете.

## Хром.

§ 32. Металл хром имеет уд. в. ок. 7, т. пл.  $1520^\circ$  и т. кип. ок.  $2200^\circ$ . На воздухе постоянен, растворяется в разведенных соляной и серной кислотах, но не в азотной. В технике применяются сплавы, напр. феррохром, сплав с кобальтом (стеллит, имеет свойства быстрорежущей стали).

Хром отличается от алюминия и железа, как уже было упомянуто, главным образом по способности давать высшие кислородные соединения; на этом свойстве основаны реакции отделения хрома. При хrome потому требуется рассмотреть окись хрома и ее производные, затем хромовую кислоту, ее соли и переходы окиси в хромовую кислоту и обратно.

**Оксидные соли хрома.** К ним относится все сказанное в § 26. Безводный хлорный хром,  $\text{CrCl}_3$  летуч, фиолетового цвета, не растворяется в воде и кислотах; образуется только в отсутствии воды. Гидрат окиси хрома, однако, хорошо растворяется в соляной кислоте, причем в растворе образуется гидрат хлорного хрома. Оксидные соли хрома замечательны тем, что почти все известны в двух видоизменениях — зеленом и фиолетовом. Гидрат окиси хрома также известен в нескольких видоизменениях.

*Зеленые и фиолетовые растворы оксидных солей хрома.* В реакциях этих видоизменений хромовых солей отличий немного, если не говорить о цвете осадков; из зеленых растворов осаждаются осадки серовато-зеленого, из фиолетовых — серовато-фиолетового цвета. Некоторое отличие заметно по образованию фосфорнохромовой оксидной соли из того и другого раствора; фосфорно-натриевую соль фиолетовые растворы осаждают тотчас, зеленые — спустя некоторое время. Укажем еще на одно важное обстоятельство: в зеленом растворе сернохромовой оксидной соли соли бария не осаждают всего количества (только  $\frac{2}{3}$ ) серной кислоты в виде сернобариевой соли; в зеленом растворе хлорного хрома серебряные соли не осаждают всего количества хлора в виде хлористого серебра (при  $0^\circ$  только  $\frac{1}{3}$ ); фиолетовые растворы осаждаются вполне. Оба видоизменения могут переходить одно в другое. Фиолетовые растворы переходят в зеленые: от времени сами по себе постепенно — при нагревании быстро; обратно, зеленые при кристаллизации переходят в фиолетовые. Для хлорного хрома имеется два зеленых и одно фиолетовое видоизменения.

В лабораториях для опытов имеется обыкновенно раствор хромовых квасцов. Приготовленный на холоду, раствор фиолетовый; с течением времени он переходит в зеленый, но для полного перехода требуется продолжительное время, напр. 40—50 дней для раствора, заключающего не больше 20%  $\text{CrCl}_3$ .

Водная окись хрома способна через уплотнение давать целый ряд оснований общей формулы  $n\text{H}_3\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , которые являются водными окисями комплексных ионов, заключающих хром и кислород, чем и обуславливается переход фиолетовых растворов в зеленые, электропроводность которых менее фиолетовых. Рекура показал далее, что окись хрома с многоосновными кислотами образует комплексные кислоты, напр. комплексные хромовосерные кислоты различного состава, которые не показывают ни реакций хрома, ни находящейся в них кислоты, так как не заключают ни трехвалентного иона хрома, ни кислотных ионов, которые входят в состав комплексных ионов.

**Реакции оксидных солей хрома,** как то было при алюминии, сводятся на получение гидрата окиси различными путями (см. § 28).

*Гидрат окиси хрома.* Студенистый осадок серовато-зеленого или серофиолетового цвета, смотря по тому, который из растворов оксидных солей хрома осаждается; нерастворим в воде, растворим в кислотах. Важнейшие случаи образования (реакции) следующие.

Едкие щелочи осаждают гидрат окиси хрома, который растворяется в избытке щелочи и дает изумрудно-зеленый коллоидальный раствор. Упоминаем, что присутствие многих других окисей сильно изменяет растворимость гидрата окиси хрома в едком кали (см. § 28), а потому это свойство не может быть применено для отделения хрома от других металлов. При продолжительном кипячении гидрат окиси хрома вполне осаждается из калийного раствора. Для выделения гидрата окиси хрома можно употребить и действие солей аммония.

Аммиак осаждает гидрат окиси, который несколько растворим в избытке, образуя фиолетовую жидкость. При кипячении полное осаждение.

Углекислая соль на холоду вполне осаждает гидрат окиси, вместе с основной солью. Условия реакции см. § 28, б.

Сернистый аммоний также осаждает гидрат окиси (см. § 28). В некоторых условиях (часто, напр., при работе с желтым сернистым аммонием) при анализе получается содержащий Cr чрезвычайно типичный гранатового цвета раствор сернистого аммония. Такой раствор для выделения из него гидрата окиси хрома достаточно вскипятить один раз в фарфоровой чашке. Осадок отчетливый.

Органические кислоты и др. делают неполными или совершенно препятствуют осаждению гидрата окиси хрома (§ 27).

*Безводная окись хрома* получается при прокаливании гидрата окиси хрома. Нерастворима в кислотах; перевод в раствор см. § 29, путем окисления см. ниже.

Так как ход анализа металлов этой подгруппы зависит от присутствия или отсутствия хрома, указываем следующую важную реакцию, позволяющую это определить. Безводная окись хрома растворяется (подобно окисям многих других металлов) в сплавленных «фосфорной» соли (т. е. фосфорнонатриевоаммониевой соли  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4$ ), или буре,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и образует изумруднозеленое стекло. Опыт ведется следующим образом: кончик тонкой платиновой проволоки загибают в маленькое ушко (для буры круглое; фосфорная соль легкоплавка и лучше держится в продолговатом ушке, рис. 9). Накалив ушко до-красна, его опускают в стлянку с бурой или фосфорной солью и вносят оставшуюся в ушке водную соль в пламя газовой горелки. Сначала улетучивается кристаллизационная вода, потом получается прозрачный сплавленный шарик, или, как говорят, стекло буры или фосфорной соли. На шарик кладется окись хрома и он вновь вносится в пламя газовой горелки: происходит растворение окиси хрома в расплавленной соли, и по охлаждении стекло становится изумруднозеленым. Не только сама окись хрома, но и вообще производные трехвалентного

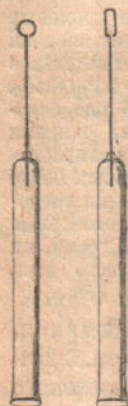
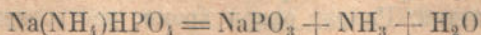


Рис. 9.

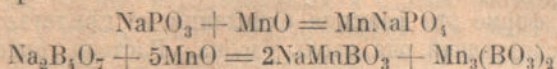
хрома дают такие же стекла. Хотя реакция с бурой чувствительнее, чем с фосфорной солью (бура окрашивается еще в зеленый цвет, если на 14000 частей ее приходится 1 часть хрома; при фосфорной соли чувствительность вдвое меньше), но лучшие результаты дает последняя. Фосфорнонатриевое стекло, окрашенное хромом, как в окислительном, так и в восстановительном пламени имеет по охлаждении характерный зеленый (синезеленый) цвет; железное стекло, полученное в окислительном пламени, на холоду имеет бурожелтый цвет, а в восстановительном пламени—по охла-

ждении — почти бесцветно: поэтому в фосфорнонатриевом стекле можно легко и ясно отличить хром от железа. Наоборот, борное стекло для этой цели менее удобно, так как для хрома в окислительном пламени можно получить стекло сбивчивого желтозеленого цвета, а в восстановительном для железа — еще более сбивчивое, синезеленое, очень похожее на хромовое стекло. Во всех случаях надо наблюдать вполне остывшее стекло, так как при остывании стекло часто проходит целую гамму цветов.

Необходимо разобрать теорию этой реакции. При нагревании фосфорной соли получаем шарик метафосфорнонатриевой соли:



Бура не изменяет состава  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при прокаливании, теряет лишь кристаллизационную воду. И метафосфорная соль, и бура, как соли ангидрогидратных кислот, соединяются с основаниями и дают ортосоли (фосфорно-, борнокислые), сплавленные в условиях опыта. Напр.:



Способностью образовать нормальные средние соли и объясняется то обстоятельство, что в сплавленной буре или метафосфорной соли растворяются только основные окислы. Кислотные окислы, напр. кремнезем, окись олова, в них нерастворимы. Огнепостоянство борной кислоты, значительная степень огнепостоянства фосфорной кислоты способствуют вытеснению других кислот из их соединений и делают возможным производить опыты получения окрашенных стекол не только с окисями металлов, но и со многими другими их соединениями.

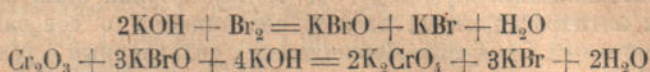
*Примечание.* Если металл дает несколько степеней окисления, смотря по условиям, можно получать различно окрашенные стекла. В § 10 отчасти уже рассмотрены свойства пламени газовой горелки (по отношению к распределению температуры); обращаемся к другим свойствам его (см. рис. 6). Если уменьшить приток воздуха, в пламени, кроме 1) внутреннего (темного) и 2) наружного конусов, над темным конусом можно отличить 3) слегка блестящий язычок. Вершина темного конуса и особенно блестящий язычок заключают несгоревший еще светильный газ и в то же время имеют достаточно высокую температуру, а потому производят многие реакции восстановления. Эти обе части пламени зовут восстановительным пламенем. Наружный конус пламени заключает продукты горения газа и воздух; в этой части пламени происходят явления окисления, это окислительное пламя. Для опытов получения окрашенных стекол в окислительном пламени стекло выносят в наружный слой внешнего конуса, где температура наиболее высока. Для опытов восстановления стекло помещается на границе верхней части внутреннего и внешнего конусов. Как уже сказано, для некоторых металлов, смотря по тому, в которой части пламени получено стекло, окрашивание может быть различно. Так, марганец в окислительном пламени дает стекло аметистового цвета, в восстановительном — оно бесцветно. О стеклах см. ст. О. Е. Луца (Z. anal. Ch. 1908, 1).

*Окисление окисного хрома в хромовую кислоту* — характерная качественная реакция, отличающая хром от алюминия и же-

леза. Хром мешает открытию и отделению алюминия от железа, и при качественном и количественном анализах удаляется окислением, переводом в хромовую кислоту.

1. Окисление перекисью натрия (в растворе). Растворы окисных солей хрома или гидрат окиси хрома, покрытый водою, при прибавлении перекиси натрия дают хромовонатриевую соль: реакция обуславливается действием перекиси водорода на окись хрома в щелочном растворе. Марганец дает при этом перекись марганца.

2. Окисление бромом (бромной водою). Отделение хрома от железа и алюминия. Гидрат окиси хрома, растворенный в едком кали, легко окисляется хлором или бромом (или, правильнее, образующейся бромноватистой солью) в хромовую кислоту:



В такой форме эта реакция окисления не прилагается к анализу, но в следующей она очень удобна. Раствор окисной соли хрома разбавляют уксусонатривой солью, прибавляют бромной воды и слегка нагревают. В среднем растворе окисление быстро наступает, что видно по изменению зеленого цвета раствора в желтый. Кислые растворы предварительно усредняют содой и, если нужно, поддерживают среднюю реакцию и во время окисления, прибавлением по каплям раствора соды. В присутствии марганца реакцию эту нельзя применить — образуется перекись марганца. Окисление перекисью водорода окиси хрома в хромовую кислоту совершается в тех же условиях, как и бромом, но для отделений в присутствии 2-й и 3-й подгрупп реакция неприменима.

3. Окисление крепкою азотною кислотою и бертолетовой солью. Отделение хрома от 1-й, 2-й и 3-й подгрупп III группы. Влажный гидрат окиси хрома, как он получается на фильтре после фильтрования и полного стока промывных вод, растворяется в крепкой азотной кислоте в колбочке. По прибавлении нескольких кристалликов бертолетовой соли раствор осторожно нагревают в шкафу с тягой; получается темно-бурый раствор. Реакцию кончают, когда несколько капель жидкости, по разбавлении водою, дают желтый раствор (хромовощелочной соли).

4. Окисление селитрой и безводной содой. Берут смесь этих солей (1 ч.  $\text{KNO}_3$  и 2 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в шесть раз более сухой окиси хрома, растирают и смешивают в ступке. Затем накалывают в тигле, пока не прекратится вспучивание и масса не сплавится. Сплав обрабатывают кипящею водою.



5. При окислении хрома содой и бертолетовой солью условия те же, как при употреблении селитры; смесь должна заключать не менее 6 ч. соды на 1 ч. бертолетовой соли, иначе будет взрыв.

6. Гемпель советует для окисления сухой окиси хрома взять 2 ч. перекиси натрия и производить сплавление в серебряном тигле.

§ 33. Реакции хромовой кислоты и ее солей. Хромовая кислота  $H_2CrO_4$  в свободном состоянии неизвестна. Ангидрид ее,  $CrO_3$ , кристаллизуется в красных иглах. Из солей хромовой кислоты растворимы соли металлов I и отчасти II групп (§ 17), остальные в воде нерастворимы, но некоторые растворяются в кислотах. Двухвалентный анион хромовой кислоты  $CrO_4^{2-}$  окрашен в желтый цвет. Перевод нерастворимых солей в растворимые сводится на перевод первых в соли щелочных металлов сплавлением с угленатриевой солью; для многих солей даже при кипячении с раствором соды. Реакции на хромовую кислоту состоят в получении характерных нерастворимых солей ее или в реакциях окисления.

Хромовобариевая соль (при  $18^\circ$  1 ч. растворяется в 31000 ч. воды). Соли бария дают желтый осадок с растворимыми солями хромовой кислоты. Растворяется в соляной и азотной кислотах: из раствора выделяется при усреднении (см. § 17).

Хромовосвинцовая соль (при  $18^\circ$  ч. растворяется в 833000 ч. воды) желтый осадок, нерастворимый в слабой азотной кислоте, растворимый в едком кали, выделяющийся из такого раствора кислотами. Весьма чувствительная реакция на хромовую кислоту.

Закисная соль ртути,  $Hg_2CrO_4$ , представляет осадок кирпичного цвета; серебряная соль—темнокрасный осадок. Обе растворимы в азотной кислоте.

Перекись водорода представляет чувствительный и характерный реактив на хромовую кислоту. Эта последняя при действии перекиси водорода окисляется и переходит в надхромовые кислоты, окрашенные в синий цвет,  $H_2CrO_5 \cdot 2H_2O$ ,  $HCrO_5$  и другие.

Для опыта обычно разлагают перекись бария весьма разбавленной соляной кислотой на холоду и в полученный раствор вносят на палочке каплю раствора хромовой соли: получается синее окрашивание от надхромовых кислот, более яркое по прибавлении этилового эфира и взбалтывании жидкости; синий эфирный раствор легче воды и всплывает наверх. Так как избыток хромовой кислоты вредит реакции, то каплю разбавленного испытуемого раствора следует вводить после приливания эфира.

*Восстановление хромовой кислоты в окись хрома* (реакции окисления, производимые хромовой кислотой) применяется для поверочных опытов, так как при получении хромовой кислоты при анализе обыкновенно присутствуют хлористые металлы, маскирующие образование приведенных выше характерных хромовых солей.

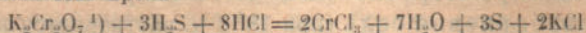
Наи чаще употребляют для восстановления в присутствии серной или соляной кислот винный спирт  $C_2H_6O$ , окисляющийся кислородом хромовой кислоты в альдегид— $C_2H_4O$ ; хромовая же кислота восстанавливается и дает хлорный хром или иную окисную соль, если была взята не соляная, а другая кислота:



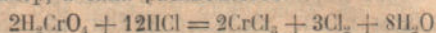
Опыт ведут таким образом, что к крепкому раствору хромовой соли (имеющиеся растворы, если нужно, сгущают) прибавляют крепкой соляной кислоты и спирта. Восстановление быстро происходит, если нагреть жидкость: оно заметно, так как желтый раствор принимает зеленый цвет. При этом выделяется удушливый запах альдегида.

Альдегид при дальнейшем окислении переходит в уксусную кислоту. Поэтому иногда получают не зеленый раствор, но фиолетовый раствор окисной уксуснохромовой соли.

Из других реакций восстановления упомянем о таких. Сероводород восстанавливает хромовую кислоту с выделением серы; в кислом растворе образуется окисная соль хрома:



При общем ходе анализа выделение серы без образования иного осадка есть признак хромовой кислоты (и окисного железа). Сернистый аммоний из кислого раствора хромовой кислоты осаждает окись хрома и бурую перекись  $CrO_2$ . Хромовая кислота, легко отдавая свой кислород, действует на крепкую соляную кислоту вообще, как перекись (см. § 25); при нагревании выделяет из нее хлор, а сама раскисляется:

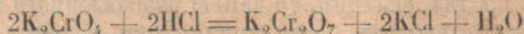


Также восстанавливают хромовую кислоту летучие органические кислоты.

*Двуххромовая и полихромовые кислоты.* Двухосновная хромовая кислота дает многочисленные неполные ангидриды или ангидрогидратные кислоты. Простейшую из них будет двуххромовая кислота:



В теории, ряд этих кислот бесконечен и состав членов этого ряда будет выражаться общей формулой  $HO - [CrO_2 - O]_n - CrO_2 - OH$ . Кроме двуххромовых солей, известны соли три- и четыреххромовые. Двуххромокалиевая соль,  $KO - CrO_2 - O - CrO_2 - OK$ , легко образуется из хромокалиевой соли  $KO - CrO_2 - OK$  при действии минеральных кислот на раствор этой соли:



Анион двуххромовой кислоты  $Cr_2O_7^{--}$  имеет красно-оранжевый цвет в водных растворах. Хотя полихромовые кислоты дают самостоятельные соли, но действием едких щелочей легко переводятся в соли хромовой кислоты, по свойствам которых и открываются при анализе.

Железо (окисные соединения).

§ 34. Свойства металлического железа рассмотрятся при 2-й подгруппе металлов этой группы. Здесь мы исключительно займемся окисными соединениями железа, от соединений алюминия

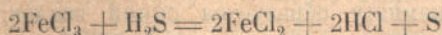
<sup>1)</sup> Хромовокислые соли от прибавления к раствору кислоты переходят в двуххромовокислые соли (см. конец § 33).



и окисных хрома отличающимися восстановляемостью в закисные соединения.

а. *Окисные соли железа.* К ним относится все, что сказано в § 26. Растворы окисных солей железа желтого или бурого цвета; они более или менее легко распадаются гидролитическим действием воды на гидрат окиси железа и кислоту; особенно легко распадается хлорное железо (коллоидная окись железа остается в растворе). При кипячении водных растворов большая часть окисных солей железа дает нерастворимые основные соли.

*Реакции окисных солей железа.* Гидрат окиси железа бурого цвета, легко растворяется в кислотах; безводная окись железа растворяется в кислотах труднее гидрата. Едкие щелочи и аммиак осаждают гидрат окиси железа; он не растворяется в избытке реактива (см. § 28). Органические кислоты препятствуют образованию осадка (§ 27). Углебариевая соль весьма легко осаждает гидрат окиси и основную соль на холоду. Условия и прием см. § 28, б. Сернистый аммоний дает черный осадок закисного сернистого железа,  $\text{FeS}$  (§ 28, а). Сероводород при действии на раствор окисной соли железа восстанавливает ее с выделением серы:



*Уксуснокислые соли.* При прибавлении уксусонатриевой соли к холодному раствору окисной соли железа появляется красное окрашивание от образующейся средней уксуснокислой соли,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . При кипячении такого раствора выделяется краснобурый осадок основной соли, нерастворимый в воде, растворимый в соляной кислоте, см. § 30 и § 35, а.

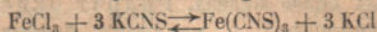
*Фосфорножелезная соль*—желтоватый осадок, образующийся при действии фосфорнатриевой соли в уксуснокислом растворе в присутствии уксусонатриевой соли. Растворяется в минеральных кислотах.

Все предыдущие реакции не представляют характерных, чувствительных качественных реакций, каковы далее описанные.

*Родановое железо*  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  представляет соль, растворимую в воде с темнокрасным цветом. Образуется при действии на раствор окисных солей железа роданистого калия: при малых количествах железной соли употребляют большой избыток роданистого калия. Реакция чрезвычайно чувствительная. Если окрашивание слабо, смотрят, подложив белую бумагу, в пробирный цилиндр сверху, чтобы иметь возможно больший слой раствора для наблюдения. Употребление эфира также удобно: в эфире родановое железо растворяется с красным цветом; красный эфирный раствор всплывает над бесцветною жидкостью. Большое количество свободной азотной кислоты разрушает родановое железо и вредит реакции; с другой стороны, крепкая азотная кислота сама по себе дает с роданистым калием розовое окрашивание.

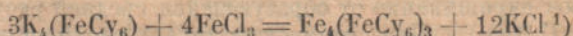
В присутствии уксуснонатриевой соли реакция заметна лишь при большом количестве соляной кислоты (уксуснокислая соль при этом разрушается). Сода разлагает родановое железо (см. § 47). Вообще присутствие большого количества солей вредит чувствительности реакции. Заметим, что закисные соли железа не показывают подобной реакции.

Реакция роданистого калия на хлорное железо принадлежит к числу обратимых реакций или химических равновесий: с одной стороны хлорное железо образует родановое железо и хлористый калий, с другой стороны последние две соли опять могут дать хлорное железо и роданистый калий:



Поэтому, при открытии трехвалентного железа следует употреблять сравнительно большой избыток роданистого калия. Окрашивание от роданового железа исчезает при стоянии, так как происходит восстановление  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  в  $\text{Fe}(\text{CNS})_2$ ; эта реакция исследована Филипом и Брэмлеем (Journ. Chem. Soc. 103, 795, 1913).

Берлинская лазурь. Железистосинеродистая окисная соль железа образуется в виде синего осадка, осаждением избытка окисных солей железа железистосинеродистым калием,  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ . Реактив чувствительный. При следах окисной соли железа, равно как и при избытке  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ , получается зеленая жидкость, из которой понемногу образуется синий осадок; при реакциях потому прибавляют желтой соли к железному раствору по капле. В очень слабых растворах реакция идет медленно. Приблизительная схема образования берлинской лазури:



При промывании водою осадка берлинской лазури происходит растворение последней (растворимая коллоидальная берлинская лазурь), как только удалены из осадка электролиты.

Берлинская лазурь характеризуется нерастворимостью в соляной кислоте и выделением гидрата окиси железа при действии едкого кали. Последняя реакция аналогична действию едкого кали вообще на окисные соли железа. При этом опять образуется железистосинеродистый калий,  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ :



При пробах на присутствие окисной соли железа не следует оставлять стоять на воздухе кислых растворов, заключающих желтую соль, так как в этом случае может образоваться осадок берлинской лазури от разложения железистосинеродистоводородной кислоты.

Обращаем внимание на то, что в желтой и красной синильной солях, хотя заключающих железо, все приведенные реактивы не указывают железа и открывают его только после разрушения

<sup>1)</sup> Состав берлинской лазури сложное; если мало окисной соли железа, получается смесь  $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$  с соединениями  $\text{KFe}(\text{FeCy}_6)$  и  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$  Мюллер, Journ. prakt. Chem. 84. 353—1911 и след.).

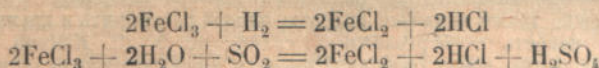
железосинеродистых соединений (крепкой серной кислотой, см. § 97.) Необходимо производить эти реакции в отдельных пробках раствора.

Железистосинеродистый калий  $K_4(FeCy_6)^{IV}$ , и железосинеродный калий,  $K_3(FeCy_6)^{III}$ , в растворах распадаются на  $K^+$  и комплексные ионы  $(FeCy_6)^{IV}$  и  $(FeCy_6)^{III}$ , следовательно не заключают ионов железа.

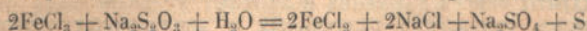
Железосинеродный калий, красная соль  $K_3(FeCy_6)$ , не производит осадка в солях окиси железа—жидкость делается темнубурою.

Танин дает с окисными солями железа в среднем растворе черный осадок (чернила); избегать прибавления избытка реактива.

**6. Восстановление окисных соединений железа в закисные.** Эти реакции применяются главным образом в количественном анализе. Обыкновенно восстановление производится цинком и соляной кислотой при нагревании, значит, водородом в момент выделения. При действии раствора сернистой кислоты в воде, восстановление идет на счет водорода воды, кислород которой переводит сернистую кислоту в серную:



Вместо  $SO_2$  для восстановления можно взять серноватистую соль:



сперва происходит темнофиолетовое окрашивание, при нагревании жидкость делается опаловидною от осаждения серы; в кислом растворе, при избытке серноватистой соли, выделяется и сернистая кислота (в количественном анализе реакция применяется для отделения алюминия и железа). Окисные соли железа восстанавливаются и хлористым оловом:



Систематический ход анализа металлов 1-й подгруппы III группы.

§ 35. Руководствуясь приемами для комбинирования реакций, изложенными в §§ 15, 22, 24, полагаем, что занимающийся будет в состоянии вывести систематический ход анализа этой подгруппы. Ниже потому лишь кратко указан ход анализа. Если прием вывода хода анализа покажется все еще трудным, предлагаем поступить несколько иначе: обсудить и доказать необходимость выбора тех реакций и применения их в той последовательности, которая приведена ниже.

**а. Металлы 1-й подгруппы III группы.** Открытие металлов этой подгруппы требует их предварительного отделения, анализ же основан на свойствах окисей. Раствор осаждают аммиаком, избегая избытка его, затем нагревают, фильтруют и промывают гидраты окисей (при анализе всей III группы и при отделенных осаждают сернистым аммонием, см. ниже). Так как ход анализа зависит от присутствия или отсутствия

хрома (§ 28, в), то из полученных гидратов готовят фосфорное или борное стекло (§ 32). Если есть хром, то его удаляют переводом в хромовую кислоту. Рассмотрим, как лучше вести анализ в присутствии хрома и при его отсутствии.

В присутствии хрома. 1. Раствор оксидов в соляной кислоте, или же прямо испытуемый раствор с металлами 1-й подгруппы, усредняют содой, прибавляют избыток уксуснонатриевой соли, затем бромной воды (§ 32) и нагревают, поддерживая среднюю реакцию прибавлением соды. В растворе получается хромовощелочная соль, в осадке основные уксуснокислые соли алюминия и железа (§ 30); по промывании осадок их растворяется в соляной кислоте, из раствора осаждаются гидраты оксидов алюминия и железа, которые и разделяются при помощи едкого кали (§ 28). Если окисление производится перекисью натрия, то гидрат оксидов железа получается в осадке; гидрат оксидов алюминия после подкисления уксусной кислотой осаждается аммиаком; в растворе остается хромовонатриевая соль. Мы уже указывали, что оба эти метода неприменимы в присутствии марганца и кобальта.

2. Можно также влажные гидраты оксидов растворить в крепкой азотной кислоте и нагреть с бертолетовой солью по § 32. Кончив окисление, испаряют большую часть свободной кислоты и осаждают аммиаком, соблюдая предосторожности, указанные выше. В растворе хромовощелочная соль, в осадке гидраты оксидов алюминия и железа.

3. Сложнее сплавление полученных и высушенных оксидов с содой и селитрой (§ 32). Сплав обрабатывают водой. Смотря по количеству взятой соды, часть или вся окись алюминия может быть в растворе в виде алюмината с хромовокислой солью. Раствор подкисляют азотной кислотой и выделяют гидрат оксидов алюминия аммиаком. В растворе хромовокислая соль. Нерастворившаяся в воде часть сплава заключает безводные оксиды железа и алюминия; их растворяют в соляной кислоте (см. § 29) и разделяют, как указано в § 28.

При отсутствии хрома или когда хром уже удален, во всех случаях алюминий и железо отделяют обработкой гидратов оксидов едким кали на холоду, по § 28; необходимы поверочные опыты (§ 31 и § 34).

б. *Металлы I, II групп и 1-й подгруппы III группы.* Для отделения металлов 1-й подгруппы от первых двух групп употребляют осаждение сернистым аммонием. Условия указаны в § 28, а (убедиться в полноте осаждения). Если все-таки над отстоявшимся осадком раствор красного цвета, то, по отфильтровании осадка, из фильтрата выделяют, как это было указано в § 32, неосевший хром. Оба осадка вместе, состоящие из гидратов оксидов алюминия и хрома и сернистого железа,  $FeS$ , хорошо промываются, исследуются при помощи фосфорного стекла и растворяются в разбавленной соляной кислоте. Железо переходит в раствор в виде закисного соединения, которое переводят в окисное кипячением раствора и прибавлением по каплям крепкой азотной кислоты; условия см. § 37, б. Открытие металлов 1-й подгруппы затем производится, как выше. Металлы I и II групп находятся

в отфильтрованном от 1-й подгруппы растворе. Избыток употребленного сернистого аммония разлагают при подогревании соляной кислотой, прибавляя ее до исчезновения щелочной реакции раствора; затем кипятят полученный раствор, чем облегчают последующую операцию: отфильтровывание осевшей при реакции серы. В прозрачном фильтрате открытие металлов I и II групп сводится к приемам, изложенным в § 24. Аммоний должен быть открыт в отдельной порции первоначального раствора.

### Вторая подгруппа III группы металлов.

Железо (закисные соединения), марганец, цинк.

§. 36. Металлы этой подгруппы характеризуются следующими признаками: 1) сернистый аммоний осаждает гидраты сернистых металлов, легко растворимые в кислотах; 2) закиси формулы  $RO$  не осаждаются на холоду углекислой солью; 3) металлы не дают нерастворимых основных уксуснокислых солей (отличие от 1 подгр.).

Большая часть солей, напр., азотнокислые, сернокислые соли, хлористые металлы, легко растворяются в воде. Нерастворимые в воде соли в большинстве случаев растворяются в кислотах. Цинк отличается от железа и марганца тем, что в условиях анализа не дает высших степеней окисления.

#### ОБЩИЕ РЕАКЦИИ.

Закисные соединения железа всегда переводятся при анализе в окисные, так что отделение железа сводится к разобранному уже при 1-й подгруппе III группы случаю.

а. Сернистые металлы встречаются при анализе или в виде гидратов, или безводными. И способы образования, и свойства тех и других совершенно различны, потому необходимо разобрать их порознь.

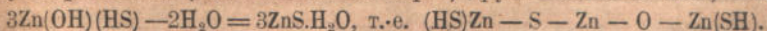
*Гидраты*<sup>1)</sup> *сернистых соединений* образуются почти исключительно осаждением растворов сероводородом или сернистым аммонием: они, как уже указано, нерастворимы в воде, легко растворяются в сильных кислотах (см. далее) и крайне легко окисляются. Состав гидратов различен для сернистых соединений рассматриваемых металлов и зависит от условий образования.

Сероводород с двухвалентными металлами  $Me^{++}$  может давать соли:

$MeS$ , среднюю соль—безводные сернистые металлы;

$Me(HS)_2$  или  $MeS \cdot H_2S$ , кислую соль (такие с точностью неизвестны);

$Me(OH)(HS)$  или  $MeS \cdot H_2O$ , гидраты сернистых металлов, т.е. основные соли сероводорода. Из нескольких частиц этой соли при выделении воды могут образоваться (бесчисленные по теории) другие основные соли, напр.:



<sup>1)</sup> В дальнейшем изложении, говоря о сернистых металлах, мы всюду будем подразумевать «гидраты сернистых металлов».

Цвет гидратов сернистых соединений важен, как качественный признак соответствующих металлов. Сернистое железо представляет черный осадок, на воздухе буреет вследствие окисления в окись железа (с выделением серы). Сернистый марганец розоватый осадок, на воздухе быстро буреет, вследствие окисления в закись-окись  $Mn_2O_3$  (с выделением серы). Сернистый цинк представляет белый осадок, нерастворимый в едком кали; на воздухе постоянно преыдуших.

При аналитических операциях нужно иметь в виду, что гидраты сернистого цинка и сернистого марганца известны также в растворимом коллоидальном состоянии, достаточно постоянном только при низкой температуре и при отсутствии солей. По этой причине гидраты сернистых металлов нужно промывать водою, содержащею сернистый аммоний.

Реакцию образования гидратов сернистых соединений, действие сероводорода и сернистого аммония необходимо рассмотреть подробнее.

Действие сернистого аммония. В средних растворах при этой реакции происходят осадки гидратов сернистых металлов (отделение от I и II групп). Полноты отделения достигают так: кислые растворы усредняют аммиаком, к средним прибавляют несколько хлористого аммония (§ 28<sup>1</sup>) и осаждают сернистым аммонием в колбе, которую по прилитии сернистого аммония закрывают пробкой и оставляют некоторое время стоять (чем дольше, тем полнее осаждение — полное осаждение чрез 24 часа, ср. также § 28, *a*). Осадок<sup>2</sup>) фильтруют и промывают, прибавляя к промывной воде сернистого аммония. Дальнейший ход анализа см. § 40. Эта же реакция применяется в частности и при отделении марганца и цинка, так как гидрат сернистого марганца растворим в уксусной кислоте, а сернистого цинка — нет. Осадок сернистых металлов смывают после промывания с фильтра в стаканчик и обрабатывают уксусной кислотой при нагревании. Нерастворившийся сернистый цинк отфильтровывают от раствора уксусномарганцовой соли. Поверочные опыты см. ниже.

Действие сероводорода. Сероводород из растворов средних солей минеральных кислот этих металлов, напр., серно-кислых, хлористых металлов и т. д., или вовсе не осаждает гидратов сернистых соединений, или осаждает малое количество: освобождающаяся при реакции кислота растворяет образующийся сернистый металл и препятствует дальнейшему осаждению; поэтому осаждения нет и в присутствии кислот. Только на средние уксуснокислые соли действие сероводорода иное: в соли марганца осадка не происходит, из соли железа выделяется небольшое количество сернистого железа, в цинковой же соли осаждение полное,

<sup>1</sup>) Если при ходе анализа была употреблена соляная кислота, то по усреднении аммиаком нет надобности прибавлять хлористый аммоний.

<sup>2</sup>) Так как в сернистом аммонии может быть серноаммониевая соль, то с металлами III группы в осадке могут быть и следы Ba, Sr, Ca.

весь цинк в осадке в виде сернистого цинка. В присутствии свободной уксусной кислоты цинковые соли осаждаются вполне, раствор же солей железа и марганца вовсе не осаждается. Это будет реакция отделения цинка от марганца.

Мы указали, что из средних солей сероводород осаждает лишь немного сернистого металла, напр., цинка: количество металла, остающегося в растворе, определяется природой кислоты. По теории, равновесие между раствором и осадком сернистого цинка определяется произведением концентраций ионов цинка и серы. Так как сероводород представляет слабую кислоту, то концентрация ионов серы обратно пропорциональна концентрации свободных водородных ионов кислоты, выделенной из средней соли цинка. По ограниченной растворимости сероводорода в воде концентрация его может быть принята за постоянную. Чем менее диссоциирована кислота и чем крепче раствор соли цинка, тем полнее осаждение: отсюда применение уксусной кислоты, малая ионизация которой еще уменьшается уксусонатриевой солью.

Для этого раствор усредняют угленатриевой солью, если он кислый, прибавляют достаточное для обменного разложения с солями цинка и марганца количество уксусонатриевой соли и уксусной кислоты и обрабатывают сероводородом (см. § 57) нагретый градусов до 70° раствор. Осаждается белый гидрат сернистого цинка. При общем ходе анализа металлов III группы отделение марганца и цинка должно совершаться по этому методу; в растворе всегда имеются следы никкеля и кобальта, в присутствии которых только при помощи сероводорода и можно получить белого цвета сернистый цинк, что составляет его характерный признак. По первому методу отделения цвет сернистого цинка обыкновенно маскируется черным цветом сернистых никкеля и кобальта.

Не можем не заметить, что, несмотря на указанные предосторожности, обыкновенно выпадает с сернистым цинком весьма малое количество сернистого кобальта. Полное разделение достигается приливанием аммиака к раствору, прибавлением монохлоруксусной кислоты,  $C_2H_3ClO_2$ , до растворения осадка и пропусканием сероводорода в нагретый до 50° раствор. Фильтровать немедленно по осаждении.

*Безводные сернистые металлы* при качественном анализе не применяются. Они обладают иными свойствами, чем гидраты, постоянны, на воздухе не окисляются. Сернистое железо имеет металлический блеск. Сернистый марганец или зеленого (образуется и в растворах, если осаждают марганцевые соли в присутствии большого избытка аммиака и очень медленным прибавлением сернистого аммония), или почти черного цвета, или красного, образующегося при медленном пропускании сероводорода в очень слабо подкисленный уксусной кислотой концентрированный раствор соли марганца: это — непрочное видоизменение, переходящее в зеленую форму при растирании (В. М. Фишер, Ж. Р. Х. О. 46 1481, 1914). Сернистый цинк — белый или желтоватый порошок. Безводные сернистые металлы применяются в количественном анализе. К таким же безводным сернистым соединениям принадлежат колчеданы, напр.,  $FeS_2$  и др. (см. приложение).

Полнота осаждения закисей, углекислых солей и отчасти сернистых металлов 2-й подгруппы достигается только при отсутствии летучих органических кислот. Это объясняется и здесь образованием комплексных солей органических кислот металлов этой подгруппы и калия, натрия, аммония, напр.,  $K_2Mn(C_2O_4)_2$  и др. (ср. § 27).

## Ч А С Т Н Ы Е Р Е А К Ц И И.

## Железо (закисные соединения).

§ 37. Металлическое железо плавится при  $1530^{\circ}$  (сплавленное оно белого цвета с сильным блеском), кипит около  $2450^{\circ}$ . На воздухе в присутствии влажности окисляется, ржавеет. Нагретое до белого каления горит на воздухе. Железо растворяется в кислотах с выделением водорода и образованием закисных солей, если кислота, в которой растворяют железо, неспособна производить реакций окисления; азотная кислота и при действии на металл образует окисную соль. При действии железа на соли тяжелых металлов происходит выделение соответствующего металла и образование железной соли, напр.:



Сталь и чугун. В совершенно чистом виде железо может быть приготовлено только восстановлением водородом его соединений или электролизом. Самое чистое железо в обиходе (мягкое железо, фортепианная проволока) заключает около 0,3% углерода. Сталь более богата углеродом (от 0,9%—1,9%), чем мягкое железо; с тем вместе она тверда (железо мягко). Чугун еще богаче углеродом, количество которого может доходить до 7%; углерод находится в нем частью в соединении с железом, частью в виде графита. При растворении чугуна в кислотах графит остается нерастворенным в виде черной массы; углерод, химически соединенный, образует углеводороды, придающие выделяющемуся водороду неприятный запах. При растворении чугуна или стали в металлических солях, медном купоросе, хлорной ртути и др., весь углерод (соединенный и несоединенный химически) остается в нерастворимом остатке, где могут быть и иные вещества, напр., углеродистый титан состава TiC.

Сплавы железа. Техника применяет многочисленные сплавы железа, большую часть растворимые в кислотах. Ферроманганамы называют сплавы, заключающие более 25% марганца, даже до 80%; марганцовая сталь имеет меньше марганца. В феррохроме последний металл встречается в различных количествах, иногда весьма значительных. Ферроалюминий обыкновенно заключает 10% алюминия. Применяются также сплавы с вольфрамом (количество которого доходит до 80%), с никелем (до 45%; коэффициент расширения такого сплава в 20 раз меньше, чем для стали). Молибденовые стали, имеющие свыше 10% Cr и 5% Mo, нерастворимы в кислотах, а сплав 60% Cr, 35% Fe и 5% Mo—даже в парской водке при кипячении. Для быстрорежущих инструментов применяются ванадиевые стали, заключающие V, Cr и W: они даже при нагревании до  $500^{\circ}$  сохраняют закалку. Упомянем еще о ферросилиции, сплаве железа с кремнием, содержащем обычно и углерод и применяемом для введения кремния в сталь.

**а. Реакции закисных солей железа.** Закисные соединения железа, имеющие двухвалентное железо, большую частью легко растворяются в воде или кислотах, причем водные растворы их имеют кислую реакцию. В растворе, даже в сухом виде, при доступе воздуха они не прочны, поглощают кислород и переходят в окисные соли.

Для отделения от других металлов железо всегда переводится в более постоянные окисные соединения, потому, рассмотрим качественные реакции закисных соединений железа, ближе познакомимся с переводом этих соединений в окисные.



Гидрат закиси железа осаждается едкими щелочами и аммиаком в виде белого осадка, мгновенно делающегося, вследствие окисления, зеленым, затем бурым. В избытке едкого кали гидрат закиси железа не растворяется, при кипячении получается черная магнитная окись,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В присутствии аммониевых солей или органических кислот (§ 36) осаждение неполное (аммиак даже вовсе не осаждает); с течением времени, окисляясь, растворы осаждают гидрат окиси железа.

Сернистое железо. Черный гидрат осаждается сернистым аммонием как из закисных, так и окисных солей; в последнем случае происходит восстановление окисных соединений (см. § 34). Гидрат сернистого железа легко окисляется на воздухе; в кислотах легко растворяется. Очень слабые растворы железа от сернистого аммония окрашиваются в зеленый цвет и лишь при продолжительном стоянии образуется черный осадок. Хлористый аммоний содействует полноте осаждения. В каких условиях осаждает сероводород сернистое железо указано в § 36.

Железистосинеродистый калий,  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ , осаждает белый осадок комплексной соли, быстро окисляющийся на воздухе; при этом он синее и переходит в окисное соединение, в берлинскую лазурь. Это—очень чувствительная реакция на железо, особенно в присутствии избытка разведенной соляной кислоты (Форлендер, В. 46 181, 1913).

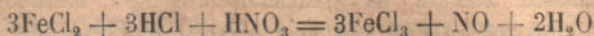
Железосинеродный калий,  $\text{K}_2(\text{FeCy}_6)$ , красная синильная соль, дает синий осадок (Турбулеву синь очень сложного состава), по цвету не отличающийся от берлинской лазури и обладающий такими же свойствами, напр., нерастворимостью в соляной кислоте. Схема реакции:  $3\text{FeCl}_2 + 2\text{K}_2(\text{FeCy}_6) = \text{Fe}_3(\text{FeCy}_6)_2 + 6\text{KCl}$ . Предосторожности для реакции, указанные в § 34 при окисных солях железа, должны быть соблюдены и в этом случае. Характерная реакция закисных солей железа.

Считаем великим указать, что красная и желтая синильные соли с большинством металлов дают нерастворимые соли, а потому для отделения железа эти реакции неприменимы; они служат только для открытия железа. О комплексных ионах их см. § 34.

**б. Перевод закисных солей железа в окисные соли.** Непрочность закисных соединений железа не позволяет воспользоваться ими для отделения железа от других металлов; необходимо поэтому при анализе перевести их в окисные и уже в виде последних соединений удалить железо. Реакции окисления закисных солей железа представляются по этой причине весьма важными. Окисление может быть совершено различными способами: для целей качественного анализа удобнее пользоваться хлором или азотной кислотой.

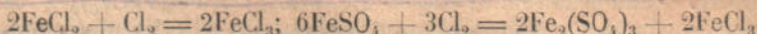
1. Окисление азотной кислотой. К кипящему раствору закисной соли железа прибавляют по каплям крепкой азотной кислоты, пока цвет жидкости не сделается бурожелтым

(цвет растворов окисных солей). Часть азотной кислоты разлагается с выделением окиси азота. Окисление азотной кислотой ведется в присутствии какой-нибудь другой свободной кислоты (серной или соляной):

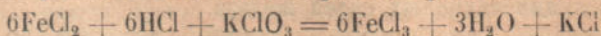


Чем слабее раствор железной соли, тем окисление идет медленнее: слабые растворы необходимо сгустить выпариванием. Присутствие свободной кислоты необходимо, так как трехвалентное железо относительно более требует кислоты для образования средней соли, чем двухвалентное, что видно из сопоставления формул, напр., закисной серножелезной соли,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ , и такой же окисной соли,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Если свободной кислоты нет, при окислении образуются основные окисные соли железа, обыкновенно нерастворимые. Так, напр., при окислении железного купороса азотной кислотой, без прибавки серной кислоты, получается растворимая окисная соль  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и нерастворимая в воде основная окисная соль  $\text{Fe}_4\text{SO}_9 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ .

2. Окисление хлором. Окисление совершается при пропускании хлора в раствор закисной соли или прибавлением хлорной (бромной) воды. При качественном анализе поступают так: раствор закисной соли железа, если нужно сгущенный выпариванием, подкисляют крепкой соляной кислотой, нагревают и бросают в раствор бертолетову соль,  $\text{KClO}_3$  (два-три кристалла—не больше). Соляная кислота при действии на хлорноватокалиевую соль выделяет хлорноватую кислоту, разлагающуюся при нагревании по равенству:  $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$ . Появившийся запах хлора свидетельствует об окончанном окислении:



Полная реакция окисления выразится равенством:



*Закисные и окисные соединения железа*, при совместном присутствии, требуют для открытия двух опытов: 1) с красною солью  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  на закисную соль железа; 2) с желтою солью  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  на окисную. Образование синего осадка при том и другом опыте свидетельствует о присутствии и закисных и окисных соединений железа. Условия опытов указаны в §§ 34 и 37, а.

#### МАРГАНЕЦ.

§ 38. Марганец красноватосерый блестящий металл, плавящийся при  $1260^\circ$  и кипящий около  $1900^\circ$ . Он дает весьма разнообразные ряды соединений, из коих многие применяются при анализе.

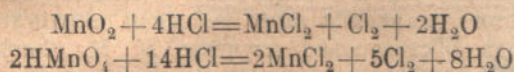
Закисные соединения марганца главным образом важны для количественного определения марганца; высшие степени окисле-

ния представляют особенно характерные качественные реакции марганца и, в то же время, как соединения, отличающие марганец от многих других металлов, часто применяются как количественные реакции отделения марганца. Мы ближе изучим только реакции закисных соединений марганца, т.-е. двухвалентного иона марганца, и не будем изучать реакции соединений высших степеней окисления марганца, так как в условиях анализа последние не могут находиться в растворе; они переходят при этом, как указано ниже, в соединения двухвалентного марганца. Поэтому, изучив лишь соединения двухвалентного марганца, мы тем не менее можем открыть марганец, в каком бы виде он ни встретился при анализе.

Закисные соли марганца, растворимые в воде, не окисляются на воздухе; двухвалентный ион марганца слабо розового цвета.

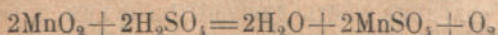
Высшие степени окисления марганца, весьма характерные, легко образуются из соединений двухвалентного марганца; это лучшие качественные реакции на марганец. Для того, чтобы эти реакции были понятны и для уяснения сказанного выше о невозможности присутствия соединений высших степеней окисления марганца при анализе, должно предварительно обратить внимание на отношения их к кислотам.

Соляная кислота при нагревании разлагает все высшие степени окисления; выделяется хлор и образуется хлористый марганец, напр.:

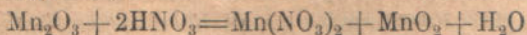


На холоду окись марганца,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , не разлагается соляной кислотой; хлорный марганец,  $\text{MnCl}_3$ , может быть в растворе при низкой температуре.

Серная кислота (крепкая) разлагает при нагревании все окислы марганца (кроме закиси), с образованием серномарганцевой соли и выделением кислорода, напр.



Азотная кислота, не содержащая азотистой кислоты, не разлагает двуокиси марганца и марганцовой кислоты: последние образуются из закисных солей марганца или при действии, или в присутствии азотной кислоты. Окись и закись-окись марганца при действии азотной кислоты распадаются на закисную соль и двуокись марганца:



По способности легко отдавать кислород при действии кислот, двуокись марганца и марганцовая кислота представляют сильные окисляющие вещества. Реакции окисления марганцовой кислотой, которую обыкновенно употребляют в виде калиевой соли (хамелеона), применяются часто.

**Реакции закисных солей марганца.** Гидрат закиси марганца,  $Mn(OH)_2$ , осаждается действием щелочей и аммиака. Белый осадок быстро буреет на воздухе, окисляясь в закись-окись,  $Mn_3O_4$ ; при кипячении со щелочами растворения не происходит. В присутствии хлористого аммония реакция иная (см. ниже). Аммиак в присутствии аммониевых солей, напр., хлористого аммония, не производит осадка: гидрат закиси марганца (не побуревший на воздухе) легко растворяется в них; при избытке аммиака на воздухе из этого раствора выделяется бурый осадок закись-окиси марганца.

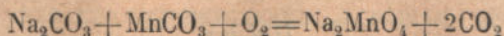
Углемарганцовая соль  $MnCO_3$ , белый осадок; в присутствии хлористого аммония осаждение неполное.

**Сернистый марганец.** Сернистый аммоний осаждает гидрат сернистого марганца розового или телесного цвета, на воздухе делающегося бурым от окисления. Характеризуется легкостью растворения в кислотах (на легкой растворимости в уксусной кислоте основано отделение от цинка, см. § 36, а). При избытке свободного аммиака и очень медленном приливании сернистого аммония розовый сернистый магний иногда переходит в зеленый гидрат, состав коего изменяется от  $MnS \cdot H_2O$  до  $2MnS \cdot H_2O$ . Для полноты осаждения сернистым аммонием присутствие хлористого аммония необходимо; кроме того, необходимо оставить раствор некоторое время постоять. Сероводород не дает осадка в растворах солей марганца, подкисленных сильными кислотами и большим количеством уксусной кислоты. Условия образования разных форм сернистого марганца при действии сернистого аммония и сероводорода обстоятельно изучены В. М. Фишером (Ж. Р. Х. О. 46. 1481; 1914).

При анализе марганец выделяется в виде сернистого марганца; поверочные опыты приходится производить с раствором закисной уксусномарганцовой соли, полученной растворением сернистого марганца в уксусной кислоте. Из такого раствора удобнее всего угленатриевой солью выделить углемарганцовую соль и, промыв, растворить ее в разбавленной соляной или азотной кислоте, сохранив часть для опытов сухим путем. Характерными частными реакциями на марганец будет образование высших степеней окисления марганца.

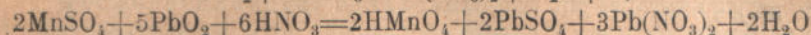
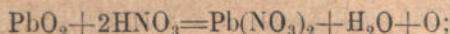
**Окись марганца,  $Mn_2O_3$ .** Гидрат закиси марганца, осажденный избытком едкого кали из закисных солей марганца и побуревший при взбалтывании, заключает уже закись-окись. При прибавлении к такому раствору щавелевой кислоты, раствор принимает розовый цвет от образования щавелевомарганцовой соли (окисной) и щавелевокалиевой. При нагревании происходит окисление щавелевой кислоты в угольную кислоту и воду, цвет пропадает (при избытке щавелевой кислоты осаждается белый кристаллический осадок трудно растворимой закисной щавелевомарганцовой соли  $MnC_2O_4$ ). Для проверочных опытов лучше такие реакции.

Марганцовистая кислота,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ . Прокаливая в пламени газовой горелки на платиновой пластинке (или даже на проволоке) какое-нибудь соединение марганца, хорошо смешанное с 2—3 ч. обезвоженной соды и небольшим количеством селитры или перекиси натрия, получаем синевато-зеленую массу марганцовистокалиевой и натриевой солей:



Чувствительная качественная реакция на марганец. На воздухе (от действия углекислоты и влажности) масса может принять коричневый оттенок: зеленый оттенок вновь появляется при прокаливании.

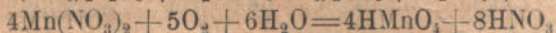
Марганцовая кислота,  $\text{HMnO}_4$ . Реакция В. Крума (L. Ann. 55, 219, 1845). К азотной кислоте (уд. в. 1,2) прибавляют немного двуокиси свинца или сурика, нагревают почти до кипения и прибавляют несколько капель разбавленного водю раствора соли марганца: образуется марганцовая кислота малинового цвета:



Окрашивание раствора заметно лишь после того как отсыдет избыток двуокиси свинца; фильтровать через бумагу растворы марганцовой кислоты нельзя, кислота окисляет клетчатку и цвет раствора исчезает. Присутствие восстановителей (уксусной кислоты, других органических веществ, сероводорода), значительных количеств соляной кислоты или ее солей мешает реакции. Для успеха опыта необходимо, кроме того, прибавлять очень немного закисной соли марганца: при избытке ее марганцовая кислота дает двуокись марганца и окрашивания не будет:  $3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$ .

По Дырмонту (Ж. Р. Х. О. 48, 1807, 1916) азотную кислоту в этой реакции можно заменить разведенной серной кислотой.

Реакцию можно сделать по Г. Маршаллю (Chem. News, 83 76, 1901): к небольшому количеству надсерноаммониевой соли приливают разведенной азотной кислоты и несколько капель азотносеребряной соли, действующей каталитически, нагревают почти до кипения, прибавляют затем 2—3 капли разбавленного водю раствора азотно или серномарганцовой соли и продолжают нагревать. Появляется малиновое окрашивание от образовавшейся марганцовой кислоты:



Отсутствие  $\text{AgNO}_3$  и избыток марганца ведут к образованию перекиси марганца. Когда испытуемый раствор содержит ионы хлора, азотносеребряной соли следует брать несколько больше.

Фосфорномарганцовая соль растворима в уксусной кислоте и минеральных кислотах, нерастворима в воде.

Стекло буры (чувствительность: 1 ч. Mn в 18000 ч. буры) или фосфорной соли (показывает 1 ч. Mn в 1200 ч. соли) от марганца при нагревании в окислительном пламени дает пурпурнофиолетовое окрашивание; в восстановительном пламени получается бесцветное стекло.

### Ц и н к.

§ 39. Цинк плавится при  $419,4^{\circ}$ , кипит при  $940^{\circ}$ ; растворяется в щелочах и кислотах с выделением водорода (в азотной кислоте, смотря по ее крепости, происходит образование закиси или окиси азота и азотноаммониевой соли). Совершенно чистый цинк почти нерастворим в кислотах (объяснение см. алюминий, § 31); для этого необходимы следы других металлов. Цинк является только двухвалентным в солях, большинство которых легко растворимо в воде; нерастворимые в воде соли обычно растворяются в минеральных кислотах. Цинк выделяет многие металлы из раствора их солей (применение этой реакции к анализу см. при меди, сурьме и пр.).

Реанции солей цинка. Сернистый цинк. Сероводород выделяет белый сернистый цинк из средних растворов солей далеко не вполне; полное осаждение из уксуснокислой соли. В присутствии минеральных кислот осаждение сероводородом или вовсе не происходит, или только отчасти. Сернистый аммоний осаждает вполне соли цинка (в присутствии хлористого аммония). При пропускании сероводорода через щелочной раствор окиси цинка от первых же пузырьков  $H_2S$  образуется характерный белый осадок гидрата сернистого цинка, что позволяет хорошо отличить такой раствор от алюминатов:  $H_2S$  в растворе алюминатов образует осадок  $Al(OH)_3$  только через некоторое время после насыщения щелочи. Нерастворимость в едком кали и уксусной кислоте — характерные свойства гидрата сернистого цинка; в минеральных кислотах легко растворим. Отделение от марганца, см. § 36, а.

При анализе цинк получается в виде сернистого цинка. Константировав характерный белый цвет, его растворяют в азотной кислоте, чтобы сделать опыт образования соединения окисей цинка и кобальта.

Гидрат окиси цинка. Осаждается при действии едких щелочей в виде белого студенистого осадка; растворяется в избытке щелочи, образуя  $K_2ZnO_2$ . Если калийный раствор крепок, то при кипячении он не изменяется; в слабом же растворе почти вся окись цинка выделяется при этом. Растворимость окиси цинка в едком кали изменяется в присутствии других окисей; напр., при окиси хрома на холоду происходит нерастворимое в едком кали соединение окисей хрома и цинка. Щелочной раствор окиси цинка сперва осаждается хлористым аммонием,

затем, при дальнейшем прибавлении, осадок окиси цинка вновь растворяется. Аммиак также осаждает гидрат окиси цинка, растворимый в избытке реактива и вполне выделяющийся только из слабого аммиачного раствора при кипячении. Аммониевые соли делают осаждение едкими щелочами неполным, аммиак в присутствии аммониевых солей не дает осадка (см. действие  $\text{NH}_3$  на  $\text{Mg}$  § 23).

Окись цинка при прокаливании с окисью кобальта дает твердый раствор (причем, может быть, образуется и цингат кобальта) характерного сине-зеленого цвета. При анализе применяют это свойство при поверочных опытах на цинк: полоску бумаги, смоченную испытуемым раствором, к которому прибавлено азотнокобальтовой соли, высушивают и сжигают, причем зола в присутствии цинка окрашивается в зеленый цвет.

Углекислотная соль. Угленатриевая или углеаммониевая соль осаждает белый осадок основной углекислотной соли,  $2\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , растворимый в избытке углеаммониевой соли (отличие от алюминия). Большой избыток аммониевых солей препятствует образованию осадка.

Фосфорноцинковая соль осаждается при действии раствора фосфорнонатриевой соли; хорошо растворима в кислотах и аммиаке, чем отличается от фосфорноалюминиевой соли, осаждающейся в уксуснокислом растворе.

Железосинероднокалиевая соль,  $\text{K}_3\text{FeCu}_6$ , образует буроватый осадок соответственной цинковой соли;  $\text{K}_3\text{FeCu}_6$ —белый осадок. Напомним, что алюминий с ними не дает осадков.

Синеродистый цинк. Синеродистый калий производит в солях цинка белый осадок синеродистого цинка,  $\text{ZnCu}_2$ , легко растворяющийся в избытке реактива. Из этого раствора при действии сернистого калия осаждается тотчас сернистый цинк; сероводород и сернистый аммоний действуют хуже.

Систематический ход анализа металлов 2-й подгруппы III группы.

§ 40. а. Металлы 2-й подгруппы III группы. Открытие марганца и цинка требует удаления закисных соединений железа, которые в противоположность окисным соединениям железа не обладают свойствами, пригодными для их отделения. Убедившись в отдельной порции раствора действием красной соли  $\text{K}_3\text{FeCu}_6$  в присутствии закисных соединений железа (и их количестве по § 37, а), остальную часть раствора окисляем по § 37, б. Отделение железа сводится, таким образом, на отделение металлов 1-й подгруппы III группы и рассмотрено ниже. Здесь остается только произвести отделение марганца и цинка. Наиболее простой, но в то же время точный прием отделения основан на свойствах их сернистых соединений (см. § 36). Полученный после осаждения сернистым аммонием, хорошо промытый, влажный осадок обрабатывается уксусной кислотой (если были никкель и кобальт, следует, разбавив усредненный содой раствор достаточным

количеством уксуснонатриевой соли и уксусной кислоты, осадить сернистый цинк сероводородом при нагревании до  $70^\circ$ , по § 36). С разделенными металлами проделывают проверочные опыты: для этого сернистый цинк растворяют в азотной кислоте (реакция едкого кали и др.); марганец из уксуснокислого раствора осаждают угленатриевой солью (реакции с содой, двуокисью свинца и др.).

**б. Металлы 2-й и 1-й подгрупп III группы.** Первый опыт будет состоять в открытии присутствия закисных и окисных соединений железа при помощи красной и желтой солей и, если имеются закисные соединения, в их окислении, как указано в начале этого §; затем идет проба на хром при помощи борного или фосфорного стекла (см. § 32, примечание).

В присутствии хрома наиболее точно будет воспользоваться реакцией углебариевой соли и вести ее (в предварительно усредненном растворе) по § 28, а. Осадок, заключающий избыток углебариевой соли и гидраты окисей железа, алюминия, хрома, растворяется в соляной кислоте, барий удаляется осаждением нагретого раствора серною кислотой. Отфильтровав, в растворе по § 35, а, открывают железо, хром и алюминий. Марганец и цинк имеются в фильтрате от окисей, осажденных углебариевой солью. По удалении образовавшегося при реакции хлористого бария слабою серною кислотой эти металлы открывают, как указано выше <sup>1)</sup>.

При отсутствии хрома алюминий и железо часто отделяют в виде основных уксуснокислых солей. Раствор усредняют содой и осаждают уксуснонатриевой солью при кипячении, как указано в § 30. Осадок основных уксуснокислых солей (растворяется в соляной кислоте) анализируется по § 35, а. Марганец и цинк в растворе открывают, как указано в начале параграфа. Этот путь анализа не отличается точностью. Уксусноцинковая соль не только в средних, но и в слабо кислых растворах при кипячении может дать осадок основной соли: поэтому после отделения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  цинк может частью оказаться в щелочном растворе вместе с Al. Для его отделения и отличения от Al придется воспользоваться сероводородом, углеаммониевой солью, смесью аммиака с хлористым аммонием и другими, указанными в § 39, реактивами, а также при помощи фосфорнокислых солей (см. § 31 и § 39). По этой причине при систематическом ходе анализа во всех случаях следует предпочесть отделение первой подгруппы от второй углебариевой солью.

Для анализа 1 и 2 подгрупп III группы иногда применяют способ К. Майра. Раствор, заключающий Fe, Al, Cr, Mn и Zn, выпаривают до объема в 2—3 куб. сант., нагревают до кипения, окисляют крепкой азотной

<sup>1)</sup> Считаем бесполезным указать, что нельзя употреблять для отделения реакцию окисления хромовой окиси бромом в присутствии уксуснонатриевой соли, так как вместе с основными уксуснокислыми солями оседа бы двуокись марганца.



кислотой (брать не более 1 к. с.), прибавляют 20 к. с. 30% раствора NaOH, кипятят 3 минуты и по разбавлении 20-ю к. с. воды фильтруют. В осадке  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , в растворе Al и Zn. Осадок растворяют в возможно малом количестве крепкой HCl, по разбавлении горячей водою прибавляют раствора нашатыря, нагревают до кипения и сейчас же осаждают небольшим избытком аммиака: в растворе остается Mn, в осадке— $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , которые анализируются обычным путем. Щелочный раствор, заключающий алюминий и цинк, подкисляют соляной кислотой и осаждают аммиаком: осаждается гидрат окиси алюминия, а цинк остается в растворе и доказывается обычными реакциями.—При этом способе анализа часть цинка может увлекаться осадком гидрата окиси хрома (ср. § 39).

*в. Металлы 1-й и 2-ой подгрупп III группы и II и I групп.* Для отделения обеих подгрупп III группы от I и II групп употребляется сернистый аммоний. При осаждении необходимо соблюдать условия, указанные в § 28, а и § 36, а. Осадок промывается как можно лучше, растворяется в соляной кислоте и анализуется по а и б этого параграфа (окисление железа, если оно есть, действие  $\text{BaCO}_3$  и т. д.). Так как в этом случае соединения железа сначала восстанавливаются (действием сернистого аммония), затем окисляются, необходимо первоначальный раствор испытать на закисные и окисные соединения железа железоз- и железисто-синеродистокалиевой солями (в отдельных пробах раствора).

Металлы I и II групп находятся в фильтрате от осадка, полученного действием сернистого аммония; исследование и открытие металлов I и II групп изложены в § 35, б и в § 24.

### Третья подгруппа III группы металлов.

#### Никкель и кобальт.

§ 41. Третья подгруппа металлов III группы, кроме общей для всей группы характеристики—осаждаемости сернистым аммонием—в частности характеризуется: 1) нерастворимостью сернистых металлов в разбавленной соляной кислоте на холоду; 2) неспособностью образовать нерастворимые основные уксуснокислые соли; 3) неосаждаемостью закисных соединений металлов на холоду углелбариевой солью.

Соли двухвалентных ионов никкеля и кобальта почти все легко растворимы в воде: соли никкеля дают растворы зеленые, соли кобальта—розовые, по цвету ионов этих металлов. Если присутствуют оба металла в растворе, цвет последнего зависит от преобладающего по количеству металла, но раствор смеси одной частицы кобальтовой соли на три частицы никкелевой бесцветен: для объяснения напомним, что розовый цвет представляется дополнительным зеленого. Цвет получаемых при анализе растворов, поэтому, не позволяет делать выводы о присутствии исключительно того или другого металла. Недиссоциированные соли кобальта окрашены обыкновенно в синий цвет: некоторые случаи образования синих растворов солей кобальта будут указаны ниже. Хотя по химическому характеру своему

никкель и кобальт очень схожи, но имеются характерные отличия, выражающиеся, главным образом, в большей способности кобальта к окислению (и образованию соединений трехвалентного кобальта), сравнительно с никкелем.

Л. Мюнд открыл удивительную способность никкеля, полученного восстановлением закиси водородом, при обыкновенной температуре вступать в соединение с окисью углерода и образовать легко летучее жидкое соединение, никкелькарбонил,  $Ni(CO)_4$ . Кобальт же реагирует с окисью углерода лишь при давлении в 160 атм. и при  $150^{\circ}$ — $200^{\circ}$ ; кобальтокарбонил,  $Co(CO)_4$ , представляет оранжевые кристаллы, плавящиеся при  $51^{\circ}$ .

### Общие реакции.

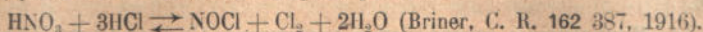
§ 42. Сернистые металлы. Сернистые никкель и кобальт известны в виде гидратов и в безводном состоянии. Гидраты представляют черные, аморфные осадки, на воздухе окисляющиеся, мало растворимые на холоду в разведенных минеральных кислотах и в уксусной кислоте. В царской водке они растворяются с выделением сероводорода и образованием хлористых металлов; растворимы и в крепкой азотной кислоте. Они получают осаждением сероводородом или сернистым аммонием.

Действие сернистого аммония. Реакция эта, как и при предыдущих подгруппах, есть реакция отделения от I и II групп. Опыт ведут, как было указано в § 36, а. Для полноты осаждения присутствие небольшого количества хлористого аммония необходимо; если усредняли раствор в соляной кислоте аммиаком, прибавлять хлористого аммония не нужно. Сернистый аммоний не должен заключать свободного аммиака (и многосернистого аммония), так как в этом случае часть никкеля остается в растворе (что узнается потому, что раствор делается бурым, см. § 46). Осаждение сернистым аммонием производят в теплом растворе. Сернистые соединения никкеля и кобальта фильтруют и промывают.

При отделении никкеля и кобальта от 1 и 2 подгрупп, промытый осадок сернистых металлов и гидратов окисей смывается с фильтра в стаканчик и обрабатывается на холоду при взбалтывании очень разбавленной соляной кислотой ( $4$ — $8\%$  HCl, избегать ее избытка). Сернистые соединения никкеля и кобальта почти не растворяются (§ 46); примерно чрез 30 мин. фильтруют; в фильтрате находятся соли металлов 1 и 2 подгрупп. Этот метод отделения не представляется точным; следы никкеля и кобальта переходят в раствор (при осадке сернистых никкеля и кобальта может также остаться сернистый цинк, иногда и железо, на что обращаем внимание). При дальнейшем ходе анализа сернистые никкель и кобальт обливаются смесью 2 об. крепкой соляной и 1 объема крепкой азотной кислоты (царская водка) и слегка нагреваются до растворения, причем образуются хлористые металлы. Обыкновенно при этом выделяется сера, иногда окра-

шенная в темный цвет следами сернистых металлов (особенно, если сера сплавилась), и полного растворения нельзя достигнуть. Присутствие в нерастворившейся части осадка одной серы узнается при сжигании части остатка на крышке фарфорового тигля: сера сгорает вполне. Проще переводить сернистые никкель и кобальт в раствор так: обливают их крепкой соляной кислотой, нагревают до кипения и прибавляют понемногу хлорноватокалиевой соли (ср. § 37). Дальнейшая обработка полученного раствора выяснится далее.

Царская водка выделяет хлор по реакции:

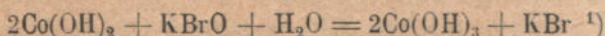


*Действие сероводорода.* Сероводород из средних растворов солей никкеля и кобальта или не осаждает сернистых металлов (в солях сильных минеральных кислот), или производит неполное осаждение. Только из средних уксуснокислых солей никкеля и кобальта при действии сероводорода происходит полное осаждение сернистых металлов (из кипящего раствора уксусной соли при этом часто вместе с черным аморфным осадком гидратов осаждаются блестящие блестки желтого цвета, вероятно, безводных сернистых соединений). В присутствии свободной очень разведенной минеральной или уксусной кислоты сероводород при нагревании осаждает некоторое количество сернистых металлов. В качественном анализе реакция применяется при открытии цинка, см. § 36. Вильье указывает, что в присутствии винной кислоты и избытка едкого натра сероводород (пропускать до насыщения) вполне осаждает сернистый кобальт; если его тотчас по окончании осаждения отфильтровать, то присутствие никкеля показывает черный цвет раствора.

§ 43. Кислородные соединения никкеля и кобальта. Применяемые при анализе следующие.

*а. Закиси никкеля и кобальта.* Гидрат,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , зеленый осадок, постоянный на воздухе;  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , розового цвета, в присутствии щелочи легко окисляется на воздухе и буреет от образования гидрата окиси кобальта,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Их условия образования см. §§ 46 и 47.

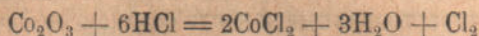
*б. Окиси никкеля и кобальта.* Гидраты окисей никкеля и кобальта,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  и  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , образуются из закисных солей этих металлов действием хлора или брома в присутствии едких щелочей (т. е. хлорноватистых или бромноватистых солей), напр.:



Гидрат окиси никкеля черного цвета, гидрат окиси кобальта чернуборого, — характерны. Различие цвета свежее осажденных окисей ясно видно только под микроскопом и может служить хорошим отличительным признаком их. Соли трехвалентного никкеля не образуются, некоторые соли трехвалентного кобальта хотя известны, но не получаются действием кислот на гидрат окиси.

<sup>1)</sup> Полученные этим путем окиси кобальта и никкеля заключают больше кислорода, чем требует формула  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Окись кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  получается при кипячении закисной соли кобальта с перекисью водорода в присутствии едкого кали; никкель в этих условиях дает закись никкеля.

Соляная кислота разлагает окиси никкеля и кобальта с выделением хлора и образованием закисной соли:



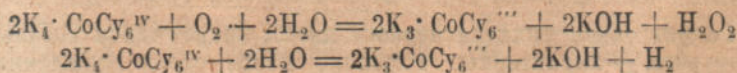
Немногие известные соли трехвалентного кобальта получают иным путем. Образование их обуславливает возможность отделения никкеля от кобальта при анализе, так как никкель остается в виде закисной соли. Окисные соли (трехвалентного) кобальта будут: кобальтосинеродный калий и кобальтоазотистокалиевая соль. Применение их к анализу рассмотрится в следующих параграфах.

§ 44. Комплексные синеродистые соединения. Синеродистый калий в растворах солей никкеля дает зеленоватого цвета осадок синеродистого никкеля,  $\text{NiCu}_2$ , а в солях кобальта желтовато-белый осадок синеродистого кобальта,  $\text{CoCu}_2$ . В избытке реактива происходит растворение осадков синеродистых металлов, вследствие образования комплексных солей состава  $\text{K}_2 \cdot \text{NiCu}_4^{IV}$  и  $\text{K}_4 \cdot \text{CoCu}_6^{IV}$ . Эти соли разлагаются слабой соляной кислотой и выделяют осадки синеродистых никкеля или кобальта. Различие между солями проявляется в том, что соль кобальта, при нижеописанных реакциях окисления, переходит в растворимую соль трехвалентного кобальта, кобальтосинеродный калий,  $\text{K}_3 \cdot \text{CoCu}_6^{III}$ ; никкель не дает аналогичной соли.

Соли кобальта соответствуют солям железа:  $\text{K}_4 \cdot \text{CoCu}_6^{IV}$ , кобальтосинеродистый калий, отвечает  $\text{K}_4 \cdot \text{FeCu}_6^{IV}$ , желтой соли, а  $\text{K}_3 \cdot \text{CoCu}_6^{III}$ , кобальтосинеродный калий, отвечает  $\text{K}_3 \cdot \text{FeCu}_6^{III}$ , красной соли. По электропроводности эти соли являются комплексными двойными солями, имеющими в водных растворах ионы  $\text{K}$  и четырех- или трехвалентные анионы  $\text{CoCu}_6$ , не показывающие реакций ионов кобальта и цинка.

*Образование и свойства кобальтосинеродного калия.* Кобальтосинеродный калий образуется окислением первоначально полученной соли  $\text{K}_4 \cdot \text{CoCu}_6^{IV}$ . Окисление можно вести различно.

1. Кипячением в водном растворе. При доступе воздуха окислителем является кислород воздуха, причем образуется перекись водорода; при кипячении без доступа воздуха разлагается вода, кислород которой производит реакцию окисления, а водород выделяется:



Образовавшийся кобальтосинеродный калий при действии слабой соляной кислоты не дает осадка, так как при этом образуется растворимая в воде кобальтосинеродоводородная кислота,  $\text{H}_3\text{CoCu}_6$ :



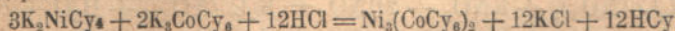
Применяют эту реакцию к отделению от никкеля, который и после кипячения раствора синеродистого никкеля в синероди-

стом калие находится в виде комплексной соли  $K_2NiCu_4$ , разлагаемой соляной кислотой, причем выделяется зеленоватый осадок синеродистого никкеля и образуется синильная кислота:



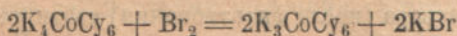
Теперь рассмотрим практические приемы этой реакции. Раствор соли никкеля и кобальта, не заключающий много свободной кислоты, осаждается свежеприготовленным раствором синеродистого калия. Осадок растворяется в небольшом избытке реактива. Жидкость подвергается кипячению (опыт ведется непременно в вытяжном шкапу) в продолжение получаса. Полезно до начала кипячения прибавить 2—3 капли соляной кислоты. По окончании окисления, раствору дают охладиться и приливают разведенной соляной кислоты: образование зеленоватого осадка свидетельствует о присутствии никкеля. Этот способ представляет то неудобство, что нет внешнего признака для окончания кипячения. По этой причине следующий способ, окисление галоидами, предпочтительнее.

Действие кислот на синеродистые соединения не есть реакция отделения кобальта и никкеля; состав осадка зависит от количества присутствующих металлов. Если соли были в необходимых частичных количествах, весь никкель и кобальт будут в осадке, в виде никкелевой соли кобальтосинеродоводородной кислоты:

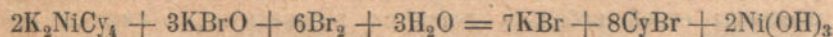


При других отношениях может частью остаться кобальт в растворе, или никкель осесть в виде  $NiCu_2$ , но во всяком случае в осадке будет находиться никкель.

2. Окисление бромом. При действии хлора или брома (бромной воды, раствора  $Br$  в 10% растворе  $KBr$ ) на первоначальную комплексную синеродистую соль кобальта, происходит также кобальтосинеродный калий:



Если действию брома и едкого кали подвергается комплексная соль никкеля,  $K_2NiCu_4$ , то она выделяет черный осадок гидрата окиси никкеля (образующийся бромистый циан ядовит):



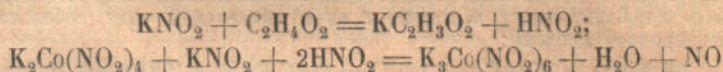
Таким образом кобальт остается в растворе, никкель находится в осадке. При применении этой реакции раствор, предварительно выпаренный для удаления свободных кислот, обрабатывают свежим раствором синеродистого калия (избегают избытка его) до растворения осадка, прибавляя его к концу растворения по капле. К раствору прибавляют едкого кали и затем бромной воды, пока не перестанет исчезать цвет брома, и слегка нагревают окрашенный бромом в бурый цвет раствор, для осаждения черного гидрата окиси никкеля. Весь кобальт остается в растворе. Реакция требует некоторого практического навыка, так как удача

опыта зависит от того, чтобы прилито было нужное количество едкого кали и брома. Для поверочных опытов промытый осадок растворяют в соляной кислоте и с раствором проводят реакции на никкель.

Необходимо помнить, что все эти работы с синеродистым калием должно обязательно делать в шкапу с тягой.

Метод синеродистых соединений допускает удобно открыть никкель действием брома на комплексные синеродистые соединения. Для открытия кобальта эти соединения неудобны, так как в кобальтосинеродном калие, комплексной двойной соли, можно открыть кобальт лишь после разрушения комплексного иона (как железо в красной и желтой синильных солях, § 34).

§ 45. Соли кобальтоазотистоводородной кислоты. Азотистокалиевая соль в средних растворах солей никкеля и кобальта дает комплексные закисные соли:  $K_4Ni(NO_2)_6$  и  $K_2Co(NO_2)_4$ ; соль никкеля легко растворима. В уксуснокислом растворе при действии избытка азотистокалиевой соли для кобальта происходит желтый, кристаллический осадок—калиевая соль кобальтоазотистоводородной кислоты,  $K_3Co(NO_2)_6$  (§ 9); никкель подобной комплексной соли не образует. Реакцию можно представить так:



Реакцию следующим образом применяют при анализе. К среднему раствору соли кобальта (усреднять кислые растворы раствором соды) прибавляют довольно много уксусной кислоты (реакция раствора должна быть кислою) и осаждают избытком крепкого раствора азотистокалиевой соли. Если осаждение не произошло сразу, раствор оставляют стоять (лучше в теплом месте). Полнота осаждения может быть доказана только новой обработкой раствора (после фильтрования) азотистокалиевой солью (снова оставить стоять достаточное время). Никкель остается в растворе. Реакция применяется только для открытия кобальта.

Аммиачные соединения. При действии аммиака или углеаммиачной соли в сильно кислом растворе осадков не образуется, но растворы солей кобальта делаются розоватыми, а никкеля синими. Получающиеся аммиачные соединения кобальта легко при поглощении кислорода воздуха переходят в кобальтиани, комплексные соединения трехвалентного кобальта.

## Частные реакции.

### Никкель.

§ 46. Никкель представляет блестящий, серого цвета, весьма твердый металл, с темп. пл.  $1452^\circ$ , уд. веса = 8,9. В азотной кислоте легко растворяется с выделением водорода, труднее в со-

ляной или серной кислоте. Водные соли никкеля зеленого цвета, безводные соли обыкновенно желтого цвета, дают в воде зеленые растворы.

Сплавы никкеля весьма разнообразны: в никкелевых монетах имеем сплав его с 3 частями меди; нейзильбер или аргентан есть сплав никкеля, меди и цинка; никкелевая сталь, метеорное железо—сплавы железа с различными количествами никкеля (от 5% до 45%). Большинство этих сплавов растворяется в азотной кислоте.

**Реакции солей никкеля.** Сернистый никкель (см. § 42). Сернистый аммоний (при некоторых условиях и сероводород) осаждает гидрат сернистого никкеля черного цвета, на холоду мало растворимый в разбавленных водою минеральных кислотах; растворяется при нагревании в царской водке. В сернистом аммоние, заключающем свободный аммиак (или многосернистый аммоний), дает бурый раствор, что служит качественным признаком солей никкеля. Из подобного раствора сернистый никкель выделяется вместе с серой после усреднения аммиака и разложения сернистого аммония достаточным количеством уксусной кислоты (но не соляной или азотной), при нагревании.

По исследованиям А. Тилля и Г. Гесснера (Z. anorg. Ch. 86 1—58, 1914) сернистый никкель немедленно по осаждении легко растворяется в разведенной соляной кислоте, но это видоизменение быстро переходит, особенно под влиянием кислот, напр., слабой уксусной, или воздуха, в трудное растворимое видоизменение, а затем в третье, почти совершенно нерастворимое при кипячении в разведенной НСl, видоизменение; последние два кристаллические. При условиях аналитических осадений образуются все 3 формы (обозначаемые буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ): поэтому после осаждения надо дать раствору постоять, чтобы  $\alpha$  форма могла перейти в менее растворимые формы  $\beta$  и  $\gamma$ .

Закись никкеля,  $Ni(OH)_2$ , и углениккелевая соль  $NiCO_3$  получаются в виде зеленоватых осадков, первая при осаждении растворов солей едкими щелочами, вторая углекалиевой или натриевой солью.

Окись никкеля,  $Ni(OH)_3$ , получается действием на закись никкеля в присутствии едкой щелочи хлора, брома, но не йода. Черный осадок, растворим в соляной кислоте с выделением хлора (§ 43).

Синеродистый никкель зеленого цвета,  $NiCu_2$ , осаждается синеродистым калием, в избытке его растворяется с образованием комплексной соли  $K_2NiCu_4$ , при кипячении на воздухе не окисляющейся; при действии едкого кали и хлорной или бромной воды выделяет черную окись никкеля, при действии слабых кислот синеродистый никкель (§ 44).

Двойные аммиачные соединения. Аммиак и углеаммониевая соль кислых растворов солей никкеля не осаждают. В средних растворах сначала образуются осадки; растворяющиеся в избытке того или другого реактива с голубым цветом. Едкое кали вполне выделяет закись никкеля из раствора в аммиаке.

Комплексное соединение никкеля и диметилглиоксима наиболее характерно для никкеля (реакция Л. А. Чугаева). Для воспроизведения ее к раствору соли никкеля, в присутствии избытка аммиака, прибавляют немного диметилглиоксима,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$  в порошке, нагревают недолго до кипения: тотчас оседает красивый карминовокрасный осадок состава  $\text{NiD} \cdot \text{DH}_2$  ( $\text{DH}_2$  обозначает диметилглиоксим), если никкеля не очень мало. При очень незначительных количествах  $\text{Ni}$  красное соединение выделяется через несколько минут по охлаждении. Реакция крайне чувствительна: она удаётся с растворами, заключающими 1 часть никкеля в 400.000 частях воды. В присутствии больших количеств солей кобальта нужно предварительно несколько раз взболтать раствор с избытком аммиака: кобальт переходит при этом в кобальтпакки, не препятствующие реакции с диметилглиоксимом. При таком ходе опыта можно доказать присутствие 1 части никкеля в 5.000 частей кобальта. Способ Л. А. Чугаева допускает и количественное определение никкеля. Диметилглиоксим можно брать и в виде спиртового раствора, по каплям прибавляемого к испытуемой жидкости. Обращаем внимание на то, что диметилглиоксим дает красное окрашивание и с закисными солями железа (Ж. Р. Х. О. 46, 1874; 1914).

По Миддлтоу и Миллеру (Middleton, Miller, Chem. News, 115 102, 1917) в присутствии очень больших количеств кобальта лучше открывать никкель по способу Чугаева так: к испытуемому раствору прибавляют до растворения осадка синеродистого калия, нагревают его и взбалтывают для получения соли  $\text{K}_2\text{CoS}_4$  (§ 44). Затем разбавляют водою до 50 к. с., прибавляют 1 к. с. 1%-ного раствора диметилглиоксима в спирте и осаждают при помешивании прибавлением по каплям раствора  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{K}_2\text{NiS}_4$ , дает при этом белое синеродистое серебро, а  $\text{K}_2\text{CoS}_4$  — белое же соединение  $\text{Ag}_2\text{CoS}_4$ ; этот белый осадок в присутствии  $\text{Ni}$  окрашен в розовый цвет.

### Кобальт.

§ 47. Металлический кобальт во всех отношениях сходен с никкелем, темп. плавл.  $1467^\circ$ ; уд. в. 8,8. При растворении в кислотах выделяется водород и образуются соли двухвалентного кобальта, изменяющие весьма характерно цвет в растворах. Растворы солей кобальта розового цвета от цвета иона кобальта, но при выпаривании часто (напр.,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) происходит переход цвета в синий. Синий же раствор получается при растворении закиси кобальта или углекислой соли в крепкой азотной кислоте; синий цвет указывает на присутствие в растворе не-ионизованной соли. Различие в цвете показывают соли кобальта и в твердом виде: заключающие кристаллизационную воду, напр., кристаллы хлористого кобальта, азотнокобальтовой соли, — розового цвета; при выделении воды происходит изменение цвета в синий, характерный для безводной соли. Одно из немногих исключений в этом отношении представляет сернокобальтовая соль, она водная и безводная розового цвета.



**Реакции солей кобальта.** Сернистый кобальт (см. § 42) по свойствам аналогичен сернистому никкелю. Гидрат черного цвета осаждается сернистым аммонием (при немногих случаях и сероводородом). Мало растворим в разведенных минеральных кислотах, растворяется в царской водке с образованием хлористого кобальта.

**Закись кобальта и углекобальтовая соль.** При действии едких щелочей образуется сначала синий осадок основной соли той кислоты, соль которой взята для опыта. При кипячении этого осадка с избытком едкой щелочи образуется гидрат закиси кобальта,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , розового цвета. Цвет осадка почти всегда буроватый вследствие окисления в окись кобальта. В присутствии спирта в щелочном растворе происходит полное осаждение и образование бурого гидрата закись-окси кобальта. Углекалиевая и угленатриевая соли дают фиолетовый осадок основной углекобальтовой соли.

**Окись кобальта,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,** получается действием хлора, брома и иода (отличие от никкеля) на закись кобальта в присутствии едкой щелочи. Черный осадок; отношение к кислотам см. § 43; нерастворим в хлористом аммонии и аммиаке.

**Аммиачные соединения.** Аммиак и углеаммониевая соль в кислотном растворе не дают осадков: в среднем растворе образующиеся осадки растворяются в избытке реактивов; аммиачные растворы на воздухе окисляются, буреют. Едкое кали из аммиачного раствора осаждает лишь часть кобальта в виде синей основной соли; из вполне окислившегося раствора осадка не происходит.

**Комплексные синеродистые соли  $\text{K}_4 \cdot \text{CoCu}_6^{\text{IV}}$  и  $\text{K}_3 \cdot \text{CoCu}_6^{\text{III}}$ ,** см. § 44. Синеродистый кобальт,  $\text{CoCu}_2$ , легко растворим в избытке KCN, с образованием соли  $\text{K}_4 \cdot \text{CoCu}_6^{\text{IV}}$ , при действии разведенных минеральных кислот выделяющей обратно  $\text{CoCu}_2$ . Подкисленный уксусною кислотою раствор с азотистокалиевой солью дает кровавокрасное, в слабых растворах—розовое окрашивание (образование нитрокобальтосинеродного калия). Переходы в кобальтосинеродный калий,  $\text{K}_3 \cdot \text{CoCu}_6^{\text{III}}$ , см. § 44.

**Калиевая соль кобальтоазотистоводородной кислоты,  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 + \text{aq}$ ,** желтый кристаллический осадок, см. § 45 и § 9.

**Комплексная кобальтороданисто-аммониевая соль,  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ .** Очень чувствительная реакция на кобальт Фогеля и Циммермана; даже в присутствии больших количеств Ni можно открыть 0,00002 гр. Со. К испытываемому раствору приливают крепкий раствор роданистого аммония,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , немного этилового эфира и амилового спирта; по взбалтывании и отстаивании получается характерный голубой слой, плавающий над водным раствором. Если окраска замаскирована  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , то прибавлением одной-двух капель раствора соды разрушаем это соединение. Присутствие других элементов, напр., хрома, меди, маски-

рует эту реакцию. KCNS и NaCNS тоже дают такие же комплексные соли с роданистым кобальтом синего цвета.

Кобальтовые соединения с бурой или фосфорной солью (см. § 32) дают темное стекло, не изменяющееся в восстановительном пламени. Реакция показывает: с бурой 1 часть кобальта в 34.000 ч. соли, с  $\text{NaPO}_3$ —лишь в 3.600 ч. Присутствие никеля маскирует реакцию: если на 1 ч. Co приходится 7 ч. Ni, стекло зеленоватобурое; при 30 ч. Ni по стеклу кобальта нельзя открыть.

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ 3-Й ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ.

§ 48. а. *Никкель и кобальт.* При систематическом анализе (см. ниже б) никкель и кобальт получают в виде гидратов сернистых соединений, после обработки осадка от сернистого аммония разведенной соляной кислотой на холоду. Часть промытых, не высушенных, сернистых соединений можно испытать на кобальт борным стеклом (§ 47). Сернистые металлы растворяют в царской водке (см. § 42) в фарфоровой чашечке, выпаривают избыток кислоты и прибавляют немного воды. Раствор делят на две части; в одной отщипывают никкель по способу Л. А. Чугаева (§ 46) или по § 44 (в вытяжном шкафу!), получают черную окись никкеля. Для поверочных опытов ее растворяют в соляной кислоте и с раствором проделявают реакции на соли никкеля. Другую часть раствора, для открытия кобальта усредняют угленатриевой солью и при соблюдении нужных условий (§ 45) осаждают азотисто-калиевой солью в присутствии уксусной кислоты, или производят реакцию роданистого аммония (§ 47).

б. *Металлы III, II и I групп.* Раствор усредняют аммиаком (если он кислый), причем избегают прибавлять избыток аммиака, и, прилив несколько хлористого аммония, осаждают сернистым аммонием (условия см. §§ 36 и 42), пока реактив этот не перестанет давать осадка. При присутствии никкеля и кобальта это осаждение лучше производить в нагретом (почти кипящем) растворе. Вся III группа в осадке, частью в виде сернистых соединений, частью в виде гидратов окисей, в растворе остаются металлы II и I групп. Осадок соединений металлов III группы, промытый водою, смывается промывалкою с фильтра в стакан и обрабатывается разведенною соляною кислотою (4—8% HCl) на холоду (см. § 42). Не растворяются NiS и CoS, которые промываются и далее исследуются, как показано в начале параграфа.

Отфильтрованный от этих сернистых металлов, сгущенный выпариванием раствор исследуется по § 40, а и б. Если опыт указал на присутствие железа, окисляют азотною кислотою или хлорноватокалиевой солью и соляной кислотой, осаждают углебариевой солью и т. д., как в указанном параграфе. Предлагаемый

ход анализа III гр. пы применим во всех случаях; занимающийся может и должен прискаать возможные пути для отделения; при всех должно остаться, как главный пункт, первоначальное разделение трех подгруппы III группы.

Металлы II и I групп, оставшиеся в фильтрате после осаждения сернистым аммонием, исследуются по § 35, а и § 24, для чего раствор следует предварительно слустить выпариванием.

### Приложения к III группе металлов.

#### 1.

#### § 49. Анализ естественных соединений металлов III группы.

Алюминий представляет одну из главных составных частей многих сложных силикатов (полевые шпаты, слюды, глины); дистен, топаз, хвостолит и др. представляют настоящие силикаты алюминия. Криолит имеет состав  $AlNaF_4$ . Здесь мы рассмотрим анализ более простых соединений алюминия. Глинозем встречается в природе водный (гипсит, диаспор, боксит) и безводный (корунд, сапфир, рубин); анализ этих соединений сводится на сказанное в § 29. Видоизменения гидратов глинозема переводятся в раствор сплавлением с кислот сернокалиевой солью; для безводного глинозема лучше применить сплавление с едким кали. Хром встречается, главным образом, в виде хромистого железняка,  $FeCr_2O_4$ . Минерал прямо не окисляется в хромовую кислоту; его сначала сплавляют с бурью или кислот сернокалиевой солью и затем окисляют по § 32.

Железо, марганец и цинк встречаются в природе в виде сернистых, кислородных соединений и углекислых солей. Анализ сернистых соединений: серного или железного колчедана,  $FeS_2$ , цинковой обманки  $ZnS$ , описан далее (см. II отдел: сера). Углекислые соли: шпатовый железняк  $FeCO_3$ , марганцовый шпат  $MnCO_3$ , галмей  $ZnCO_3 + ZnSiO_3$ , а также все кислородные соединения: железный блеск, красный железняк  $Fe_2O_3$ , бурый железняк, водная  $Fe_2O_3$ , магнитный железняк  $Fe_3O_4$ , браунит и манганит (окись марганца водная и безводная), двуокись марганца растворимы в кислотах, а потому их анализ сводится на вышеизложенные приемы. Безводные соединения (железный блеск, магнитный железняк, браунит) трудно и медленно растворяются в кислотах при нагревании. Полный анализ этих соединений по сложности других составных частей не может быть изложен здесь.

Наиболее распространенные руды кобальта и никкеля представляют соединения их с серой или мышьяком: шпейсовый кобальт ( $CoAs$ ), купферниккель ( $Ni_2As$ ), кобальтовый блеск ( $CoAs$ ,  $CoS_2$ ), никкелевый блеск ( $NiAs$ ,  $NiS_2$ ). Аналогичный этим рудам состав имеет шпейс ( $CoNiAs$ ), продукт переработки кобальтовых руд на голубую краску, смальту. Кобальт и никкель - постоянные взаимные спутники в рудах; все названные руды заключают оба металла, название руде дается от большего по количеству металла. В этих рудах, кроме того, встречаются и другие металлы: Fe, Sb, Cu, Bi и др. Анализ всех этих соединений основан на переводе серы и мышьяка в серную и мышьяковую кислоты: употребляют сплавление с содой и селитрой или обработку хлором (см. V гр., мышьяк и II отдел, сера). При первом приеме (после обработки водою) получают окиси, которые растворяются в кислотах, во втором случае никкель и кобальт получают в виде хлористых металлов; те же соединения получают, если минералы обрабатывались царской водою. Отделка металлы IV группы сероводородом (см. IV гр.), для отделения металлов III группы употребляются приемы, изложенные в общем описании. Менее важны руды: кобальтовые и никкелевые цветы (мышьяковые соли) и черный кобальт (окиси кобальта и марганца), растворимые в кислотах.

## 2.

§ 50. Соли фосфорной и других кислот, могущие заключаться вместе с металлами III группы в осадке от сернистого аммония.

В осадке от сернистого аммония (полученном из кислого раствора) вместе с металлами III группы могут находиться нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах, соли фосфорной, борной, кремневой и фтористоводородной кислот. Соединения эти осаждаются вместе с металлами III группы, так как сернистый аммоний усредняет кислоту, в которой были растворены эти соли. Следующие признаки указывают на присутствие этих кислот вместе с металлами III группы: присутствие кислоты в растворе и особенно присутствие металлов II группы (бария и др.) в осадке вместе с металлами III группы. Металлы II группы могут быть в осадке только в виде солей названных кислот. Качественные реакции этих кислот описаны во втором отделе (§ 99); там же даны указания о ходе анализа первых трех групп в присутствии фосфорной кислоты.

## 3.

Бериллий, иттрий, эрбий, иттербий, скандий, цирконий, торий, церий, лантан, празеодим, неодим, титан, ниобий, тантал, индий, галлий, уран, таллий.

§ 51. По неосаждаемости сероводородом в кислом растворе и осаждаемости сернистым аммонием (в виде окислов или сернистых соед.) эти элементы (редкие металлы) принадлежат к III аналитической группе. Химические свойства их чрезвычайно разнообразны; они принадлежат ко многим группам (химическим) элементов. Индий, уран, таллий, осаждающиеся сернистым аммонием в виде сернистых соединений, по свойствам и составу окислов близки к алюминию, железу (в окисных соединениях), отчасти и к хрому. Прочие элементы, осаждающиеся сернистым аммонием в виде окислов разного состава, частью близки к металлам магниевои группы, частью представляют, до некоторой степени, аналоги кремния, олова. Редкие элементы во многих отношениях еще не последованы удовлетворительно.

Мы познакомимся лишь с некоторыми из этих элементов, которые можно разделить на ряд подгрупп. Сернистый аммоний осаждаёт в виде окислов различного состава (при выделении сероводорода) бериллий, иттрий (эрбий), цирконий, торий, церий (лантан, дидим), титан, тантал, ниобий. Для распределения этих металлов в подгруппы мы воспользуемся различными химическими свойствами кислородных соединений и неразрывно с ними связанными аналитическими приемами. Нужно прибавить, однако, что по сходству отдельных металлов для некоторых строгого разделения достигнуть невозможно. 1) Титан, тантал, ниобий дают окислы  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ , которые зовутся титановой, танталовой, ниобовой кислотами. Окислы прочих металлов—основания, которые с кислотами дают соли. Указанное отличие применяется при анализе: минералы, заключающие эти металлы, при анализе обрабатываются серною кислотой (или кислой сернокалиевой солью) или фтористоводородною (или кислым фтористым калием,  $KHF_2$ ). В первом случае не растворяются малоосновные окислы, Ta, Nb (титан растворяется, см. ниже); другие образуют растворимые сернокислые соли. Во втором случае не растворяются фтористые металлы (кроме циркония), соответствующие основным окислам, а растворяются титан, тантал, ниобий в виде двойных солей с фтористым калием  $TiK_2F_6$ ,  $TaK_2F_7$ ,  $NbOK_2F_3$ . Действием едких и углекислых щелочей точно также будем переводить в раствор Ti, Ta, Nb, другие останутся в виде углекислых солей (кроме циркония). На основании вышеизложенного, титан, тантал, ниобий выделяются в особую подгруппу. Оставшиеся основные окислы особенно характеризуются образованием двойных сернокислых солей с сернокалиевой солью; средняя

сернокалиевая соль—реагент, употребляемый при анализе их. Растворимые в насыщенном растворе  $K_2SO_4$  двойные соли дают: 2) бериллий, иттрий (эрбий); 3) нерастворимы двойные соли: циркония, тория, церия (лантана, нео- и празеодима). Наконец, 4) уран, вандий, таллий осаждаются сернистым аммонием в виде сернистых соединений. Подробное описание современного состояния химии редких земель можно найти в книгах: P. Browning, Introduction to the rarer elements. New-York 1917, и R. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren. Stuttgart, 1912. S. Levy, The rare earths. London, 1915.

### Бериллий.

§ 52. Бериллий встречается в минералах фенаките, бериле, эвклазе и др. Металл серого цвета, пл. около  $1280^\circ$ , уд. в. 1,84, при нагревании горит на воздухе и легко растворяется в кислотах. Соли бериллия по свойствам близки к солям алюминия. Хлористый бериллий сублимируется и дает характерный спектр.

*Реакции солей бериллия.* Гидрат окиси бериллия,  $Be(OH)_2$ , белый осадок, получается действием аммиака, сернистого аммония на растворы солей бериллия. В едком кали растворяется; из слабого раствора осаждается уже при кипячении, а также хлористым аммонием, но при продолжительном кипячении с ним растворяется, образуя хлористый бериллий. Винная кислота мешает осаждению едким кали. Водная окись растворяется в горячем  $10\%$  растворе двууглекислотной соли; этой реакцией можно отделить бериллий от алюминия и железа.

Углекислая соль (основная) получается при действии углекислотной (или аммониевой) соли в виде белого осадка; растворяется в большом избытке реактива; выделяется при кипячении.

Отрицательные признаки солей бериллия будут—неосаждаемость щавелевою кислотой, необразование основной уксуснокислой соли.

*Анализ берилла* (силикат алюминия и бериллия). Берил сплавляется со смесью углекислотной и натриевой солей; отделяется кремнекислота (см. II отдел). Из раствора избытком углекислотной соли осаждается несколько раз глинозем (способ не очень точен). После фильтрования и удаления аммониевых солей окись бериллия осаждается аммиаком.

### Скандий, иттрий, лантан, церий.

§ 53. Эти металлы принадлежат к так-называемым гадолиниевым (Y) и цериевым (Sc, La, Ce) металлам, еще мало исследованным. Химические признаки их близки; они трехвалентны, окислы— $R_2O_3$ ; лишь для немногих (напр., церия) известны и высшие окислы. Из солей характерны нерастворимые щавелевокислые соли, равно как двойные сернокислые соли с щелочными металлами (§ 51). Растворы солей нередко дают спектры поглощения (см. III отдел). Изучение спектров позволяет различать весьма сходные между собою редкие элементы.

*Церий.* Церий и спутники его, лантан, нео- и празеодим встречаются в церите, ортите и др. минералах. Церий—металл, т. пл.  $635^\circ$  и уд. в. 7. Для него известны закись  $Ce_2O_3$ , при прокаливании переходящая в окись  $CeO_2$ . Соли известны для трех- и четырехвалентного церия; последние мало постоянны.

*Реакции закисных солей церия.* Эти соли постоянны, почти все бесцветны. Хлористый церий,  $CeCl_3$ , не летуч (отличие от циркония, бериллия, тория).

*Закись церия.* Гидрат,  $Ce(OH)_3$ , осаждается едкими щелочами, аммиаком и сернистым аммонием в виде желтоватого осадка, нерастворим в избытке реактива; желтеет на воздухе (вследствие окисления) и при действии окислителей, напр., перекиси водорода, становится оранжевокрасным от выделения окиси церия  $CeO_2$ .

Углекислая соль,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ , белый осадок, мало растворимый в большом избытке углеселочных солей.

Двойная сернокислая соль,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ , получается при осаждении избытком насыщенного раствора сернокислой соли.

Щавелевокислая соль,  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , белый кристаллический осадок, нерастворимый в избытке щавелевой кислоты. Растворяется при кипячении в щавелевоаммониевой соли; выделяется по разбавлении водою и холоду.

Серноватисто-натриевая соль и сероводород не производят осадка.

Оксид церия. Гидрат окиси церия слабое основание желтого цвета, разлагает соляную кислоту с выделением хлора и закисной соли. Желтая окисная азотнокислая соль,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ , образуется при кипячении соотв. закисной соли с сурником и азотной кислотой (чувствительная реакция на церий).

*Разделение церитовых земель.* Монацитовые пески ныне в больших размерах перерабатываются на торий. По удалении его церитовые металлы остаются в виде щавелевых солей. Их прокачивают и растворяют полученные окиси в соляной кислоте. Сюда прибавляют большой избыток КОН для осаждения окисей, разбавляют водою и медленно пропускают хлор, до уничтожения щелочной реакции. Весь церий находится в темножелтом осадке в виде  $\text{CeO}_2$ , а в раствор перешли окиси лантана и дидима, из коего последние осаждаются щавелевой кислотой. Щавелевые соли промываются, высушиваются и прокачиваются. Половина образовавшихся окисей растворяется в возможно малом количестве теплой разбавленной азотной кислоты и к этому раствору прибавляется вторая половина окисей. После хорошего перемешивания дают остыть и холодную массу извлекают водою: лантан переходит в раствор, дидим остается в осадке. Способы разделения редких земель подробно описаны в статье Б. Браунера (Основы химии Д. И. Менделеева, 8 издание, стр. 649).

#### Торий и цирконий.

§ 54. Торий встречается в минералах: торите, оранжите, монаците и др. Торий дает один оксид  $\text{ThO}_2$ , отвечающие ему кислые соли постоянны: хлористый торий летуч, сернокислая соль,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , при кипячении осаждает  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (в холодной воде вновь растворяется). Оксид тория (с 1% окиси церия) при накаливании издает зеленоватый свет.

*Реакции солей тория.* Оксид тория,  $\text{ThO}_2$ . Едкие щелочи, аммиак, сернистый аммоний дают нерастворимый в избытке белый гидрат, легко растворимый в кислотах. Безводная окись в них не растворима.

Углекислая соль,  $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$ , осаждается углеселочной солью, растворима в избытке реактива (выделяется при кипячении).

Двойная серноториевая соль,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ , получается действием сернокислой соли. Осаждение медленное, но полное.

Щавелевокислая соль,  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , осаждается щавелевой кислотой, не растворяется в избытке реактива, растворяется в щавелевоаммониевой соли и в уксусноаммониевой соли.

Фтористый торий,  $\text{ThF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Фтористый калий дает осадок. Двойная соль  $\text{K}_2\text{ThF}_6$  нерастворима в воде.

Цирконий (т. пл. 2350°, у. в. 6,4) встречается во многих минералах, но лишь в цирконе (силикат циркония) его много. Цирконий дает только одну окись  $\text{ZrO}_2$  и по свойствам близок к кремнию. Дает соли с кислотами: сернокислая соль трудно растворима;  $\text{ZrCl}_4$  летуч;  $\text{ZrF}_4$  растворим в воде (отличие от тория). Но окись циркония также дает натриевое соединение (цирконат), трудно растворимое в воде.

*Реакция солей циркония.* Гидрат окиси циркония осаждается едкими щелочами, аммиаком и сернистым аммонием; в избытке их и хлористом аммонии при кипячении не растворяется.

Углекислая соль характеризуется растворимостью в углеселочной соли, из которой выделяется при кипячении гидрат окиси циркония.

Щавелевая соль растворима при нагревании в избытке щавелевой кислоты; растворяется в щавелевоаммониевой соли, а также в соляной кислоте (отличие от тория).

*Анализ цирконя.* Циркон сплавляют с содой, сплав обрабатывают водой, растворяющей натриевой силикат и разлагающей цирконат. Последний растворяют в соляной кислоте, из раствора окись циркония осаждается аммиаком. От железа окись циркония отделяется осаждением серноватисто-натриевой солью.

#### Титан, ниобий, тантал.

§ 55. Титан, ниобий, тантал во многих отношениях отличны от описанных металлов. Высшие степени окисления их кислоты: для перевода соединений этих металлов в раствор сплавляют их с углещелочной солью, образуются щелочные соли титановой, танталовой и ниобовой кислот. На способности этих металлов соединяться с фтористым калием, с образованием растворимых двойных солей, основан другой прием анализа: сплавление с кислотным фтористым калием.

Титан встречается в виде  $TiO_2$  (рутил, анатаз), солей ее (титанит и др.). Титан (т. пл. ок.  $1795^\circ$ ) при нагревании на воздухе горит, растворяется в теплой соляной кислоте, азотная кислота окисляет его в титановую кислоту. Титан образует много степеней окисления от  $TiO$  до  $TiO_3$ . Хлористый титан,  $TiCl_3$ , жидкость, кипящая при  $136^\circ$ .

*Реакции солей титановой кислоты* или гидрата окиси  $Ti(OH)_4$ . Эти соли, непрочные, образуются как сильными кислотами, так и сильными основаниями. В растворе они постоянны только на холоду; при кипячении происходит полное выделение метатитановой кислоты, не растворимой в кислотах. Все видоизменения титановой кислоты растворяются в фтористоводородной кислоте; при сплавлении с кислотным фтористым калием образуется трудно растворимая двойная соль,  $K_2TiF_6$ .

Едкие щелочи, аммиак, сернистый аммоний, углебариевая соль выделяют белый гидрат  $Ti(OH)_4$ , избыток реактивов его не растворяет. Вивная кислота препятствует осаждению. При кипячении вся титановая кислота выделяется из раствора в кислотах.

Фосфорнонатриевая соль из раствора титановой кислоты в соляной осаждает белую основную фосфорнотитановую соль  $(TiO)HPO_4$ .

Перекись водорода окрашивает кислотный раствор титановой кислоты в желтый цвет (образование  $TiO_3$ ).

Цинк (или олово) при действии на кислотный раствор титановой кислоты, даже при  $HCl$  (отличие от ниобия), дает синий раствор (образование  $Ti_3O_5$ ), образующий с едкими щелочами синий осадок.

*Анализ рутила.* Минерал сплавляют с кислотной сернокислотной солью (6 ч. по весу). Сплав измельчают, растворяют в холодной воде и осаждают титановую кислоту сернистым аммонием (осадок разбалтывают в воде и обрабатывают сернистым газом для отделения железа). Отделение кремниевой кислоты (напр. в титаните) лучше всего совершать обработкой фтористоводородной кислотой.

Тантал встречается (с ниобием) в колумбите, танталите и др. Тантал ковкий, белый металл; темп. плавл.  $2900^\circ$ , уд. в. 16,6; на холоду растворяется только во фтористоводородной кислоте. С кислородом он дает несколько соединений, наиболее известное—танталовая кислота,  $Ta_2O_5$ . Хлористый тантал,  $TaCl_5$ , вполне разлагается водой.

*Реакция танталовой кислоты.* Танталовая кислота соединяется и с кислотами, и с основаниями. При сплавлении с едким натром получается натриевая соль  $NaTaO_4$ , растворимая в воде. Гидрат  $H_2TaO_4$  не растворяется в кислотах соляной и серной, растворяется в фтористоводородной кислоте: этот раствор с фтористым калием дает трудно растворимую соль  $K_2TaF_7$ . Соляная кислота осаждает водный раствор танталовонатриевой соли; осадок растворяется в избытке кислоты. Из такого раствора аммиак и сернистый

аммоний выделяют или гидрат  $\text{H}_3\text{TaO}_4$ , или танталовоаммониевую соль. Цинк не восстанавливает в кислом растворе (слабое голубое окрашивание быстро исчезает), что отличает тантал от ниобия и титана. Перекись водорода не действует.

Ниобий встречается (вместе с танталом) в колумбите, самарските, епините и др. Ниобий—металл, очень похожий на тантал, т. пл.  $1950^\circ$ , уд. вес около 7, весьма постоянен. Он дает несколько соединений с кислородом: выше  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ниобовая кислота (восстанавливается водородом в черную двуокись ниобия  $\text{NbO}_2$ ). Хлористый ниобий,  $\text{NbCl}_5$ , кипит при  $240^\circ$  (плавится при  $194^\circ$ ); известна и хлорокись ниобия,  $\text{NbOCl}_3$ .

*Реакции ниобовой кислоты* и свойства совершенно такие же, как танталовой кислоты, но ниобовая кислота легко дает растворимую двойную соль  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ . При восстановлении цинком в кислом растворе получается синее окрашивание, переходящее в бурое. Чувствительные реакции на ниобий указаны П. Мельниковым и Е. Ельчаниновым (Ж. Р. Х. О. 1905. 99). Ниобовая кислота растворяется в HF, в присутствии KF образуется соединение  $\text{NbOF}_3 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . По прибавлении перекиси водорода выпаривают; получается фторонадниобовый калий,  $\text{NbO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ . Эта соль смачивается водою, прибавляется  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 капля) и крепкая  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; получается резко желтый раствор. Также в желтый цвет окрашивается в водном концентрированном растворе от действия  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60—70%) и калиевая соль надниобовой кислоты. Тантал не показывает таких реакций.

*Анализ колумбитов и танталитов.* Сплавление производят с кислым фтористым калием, слав измельчается и извлекается кипящей водою, содержащей немного HF. После упаривания жидкости до небольшого объема по охлаждению сперва выделяется  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , потом при концентрации раствора фторонадниобовый калий.

#### Уран, индий, галлий, таллий.

§ 56. Сернистый аммоний осаждает из растворов солей этих металлов низшие сернистые соединения  $\text{Ti}_2\text{S}$ ,  $\text{InS}$  и  $\text{UO}_2\text{S}$ , легко растворимые в кислотах. Высшие соединения с серой  $\text{Ti}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  разлагаются водою. Производные трехвалентных таллия и индия восстанавливаются при этом. Для индия и урана, окисные соли почти единственно известные; таллий, кроме окисных солей  $\text{TiR}_3$ , дает прочные закисные соли  $\text{TiR}$ .

Уран. Уран находится в минералах, напр., в урановой смолке. Металл похож на железо, уд. в. 18,6. С кислородом уран соединяется во многих отношениях. Главнейшие будут закись урана  $\text{U}_2\text{O}$ , окись урана  $\text{UO}_2$ , промежуточная окись  $\text{U}_3\text{O}_5$ . Закись и окись урана вступают в сочетания с кислотами с образованием солей.

*Реакции закисных солей урана* (легко переходят в соли окисные).

Щелочи, аммиак и сернистый аммоний дают светлозеленый гидрат закиси, быстро бурящийся от окисления; винная кислота препятствует образованию осадка. Двууглекислотная соль дает зеленоватый осадок, растворяющийся в избытке реактива.

*Реакции солей уранила.* В окисных соединениях уран находится в виде сложной группы  $\text{UO}_2$  (уранил), напр., гидрат окиси  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  и т. д., окисные соли восстанавливаются в закисные. Гидрат окиси урана дает соединения с основаниями, напр.,  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (уранаты).

Сернистокись урана,  $\text{UO}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , при действии сернистого аммония ( $\text{H}_2\text{S}$ ): темнотурый осадок, не растворимый в избытке реактива.

Уранаты. Едкие щелочи и аммиак дают желтые, в избытке нерастворимые осадки  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Углекислая соль. Угщелочные и аммониевые соли дают желтую двойную углекислую соль  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ ; растворяется в избытке реактива.

Железистосинеродистый уран,  $(\text{UO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Желтая соль дает почти черный осадок. Реакция весьма чувствительная.



Соли урана в окислительном пламени дают желтое, в восстановительном — зеленое стекло.

*Получение урановых соединений из урановой смолки.* Минерал разлагается серною кислотю и обрабатывается водою (остаются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{VAsO}_4$ ), из раствора сероводород осаждает металлы IV и V групп. Отфильтровав и окислив азотною кислотю, осаждают избытком аммиака (в растворе Ni, Co, Zn, Mg); в осадке окись железа и уранат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ , (вместе с некоторыми из металлов). От железа отделяют нагреванием с углеаммониевою солюю; из раствора кристаллизуется двойная углекислая соль урана и аммония.

*Таллий.* Таллий встречается в колчеданах, крукезите и др.; металл плавится при  $285^\circ$ , быстро окисляется при нагревании, не действует на воду, дает два окисла, прочную закись  $\text{Tl}_2\text{O}$  и окись  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . В соединениях закисных таллий очень близок к щелочным металлам. Закись (гидрат  $\text{TlOH}$ ) растворима в воде и спирте; углекислая соль также несколько растворима в воде; едкие щелочи и углещелочные соли не осаждают закисных солей таллия. При кипячении с царской водкой последние переходят в окисные соли. Соли таллия окрашивают пламя в яркозеленый цвет; спектр его характерен.

*Реакции закисных солей таллия.* Сернистый таллий,  $\text{Tl}_2\text{S}$ . Сероводород только из уксуснокислой соли выделяет его; сернистый аммоний осаждает черный  $\text{Tl}_2\text{S}$ , быстро окисляющийся на воздухе (в сернокислую соль) и легко растворимый в кислотах.

Галоидные соединения. Особенно характерны белый  $\text{TlCl}$  и желтый  $\text{TlI}$ , нерастворимые в воде; осаждаются соляною кислотю или подкислым калием. Хлороплатинат  $2\text{TlCl.PtCl}_4$ .

Хромовоталлиевая соль,  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ , нерастворима в воде.

*Окисные соединения таллия* мало изучены. Лиловая окись  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (гидрат бурый) нерастворима в воде, при прокаливании дает закись; хлорный таллий  $\text{TlCl}_3$  растворяется в воде, при нагревании дает  $\text{TlCl}$ .

*Получение соединений таллия:* камерная пыль кипятится с водою и серною кислотю; в полученном растворе осаждают хлористый таллий соляною кислотю.

### Четвертая группа металлов.

Серебро, ртуть, медь, кадмий, свинец, висмут (палладий, родий, осмий, рутений).

Эту группу металлов характеризуют: 1) осаждаемость солей в кислом растворе сероводородом, т. е. нерастворимость сернистых металлов в разведенных кислотах, и 2) нерастворимость сернистых соединений в сернистом аммонии.

Мы их не разделяем на подгруппы.

#### Общие реакции.

§ 57. *Сернистые металлы.* Сернистые соединения, соответствующие всем степеням окисления, известны не для всех металлов этой группы; так, напр., полусернистая ртуть,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , соответствующая закиси ртути, неизвестна (при действии сероводорода в закисных солях ртути образуется металлическая ртуть и сернистая ртуть  $\text{HgS}$ ). Действием сероводорода на окисные медные соли получается смесь  $\text{CuS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , при прокаливании переходящая в полусернистую медь,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Сернистые металлы представляют

аморфные черные осадки, за исключением сернистого кадмия, имеющего иногда желтый, иногда почти оранжевый цвет; они почти все постоянны на воздухе, только сернистый свинец и сернистая медь немного окисляются.

а. *Образование* сернистых металлов почти исключительно сводится на осаждение растворов металлических солей сероводородом или сернистым аммонием; действие серноватистонатриевой соли применяется редко.

*Осаждение сероводородом*— важная реакция для отделения металлов этой группы от предыдущих. Полнота осаждения сернистых металлов требует соблюдения многих условий. Осаждение вполне зависит от крепости и отчасти от качества присутствующей кислоты. Так как сернистые соединения растворимы в крепких кислотах, осаждение сероводородом необходимо вести в присутствии кислот, сильно разбавленных водою<sup>1)</sup>: В условиях реакции с сероводородом разбавлением, напр., солянокислого раствора, мы понижаем концентрацию ионов соляной кислоты  $H \cdot Cl$  при постоянной или даже растущей концентрации  $S''$  и  $HS'$  и, таким образом, способствуем осаждению. С другой стороны (при реакциях отделения от металлов III группы) должно взять, однако, большой избыток разведенной кислоты, чтобы не осели небольшие количества сернистых соединений металлов III группы, преимущественно сернистого цинка. Для удержания  $ZnS$  в растворе нужно, чтобы насыщаемая сероводородом жидкость содержала приблизительно 1% кислоты, напр.,  $HCl$ . Такой раствор, когда насыщение сероводородом уже закончилось, обычно разбавляют водою еще вдвое, чтобы вместе с  $ZnS$  не остался в растворе также и  $CdS$ . Для подкисления берут соляную кислоту и лишь где это невозможно (напр., если не желают получить осадок хлористого металла), употребляют азотную кислоту, но также весьма разведенную. Реакция сероводорода на соли металлов IV группы, будучи реакцией отделения, должна быть изучена так, чтобы уметь *сплена* осаждать металлы рассматриваемой группы. Эта реакция протекает для некоторых металлов с первоначальным образованием сложных соединений; так, из растворов солей свинца и окисных солей ртути в первый момент сероводородом осаждаются  $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$  или  $PbCl_2 \cdot PbS$  (смотри §§ 62 и 66), которые лишь при дальнейшем действии сероводорода вполне переходят в сернистые металлы. Кроме того, осаждение последних происходит постепенно для различных металлов, так что поверочный опыт на полноту осаждения необходим: его производят пробой фильтра от сернистых металлов прибавлением сероводородной воды. Применение таковой потому выгодно, что неполнота осаждения сернистых соединений происходит или от слишком кислого раствора,

<sup>1)</sup> При разбавлении водою соли висмута могут дать нерастворимый осадок (см. § 67), что, впрочем, не вредит реакции сероводорода.

или от недостатка сероводорода: сероводородная вода в том и в другом случае действительна.

Для получения сероводорода в лабораториях употребляют различной формы приборы. При осаждении занимающийся приносит свою трубку, которую прикрепляет к каучуковой трубке прибора. Необходимо, чтобы сероводород сравнительно медленно проходил в жидкость, примерно так, чтобы можно было считать пузырьки входящего газа. С прибором для сероводорода должно обращаться осторожно; особенно важно не забывать закрывать зажим по окончании осаждения. Необходимо помнить, что сероводород ядовит; при неосторожном вдыхании его может случиться обморок, которому обыкновенно предшествует притупление обоняния относительно запаха сероводорода. Как работы, так и мытье посуды после работ с сероводородом должно производиться в особой сероводородной комнате. О содержании  $H_2S$  в воздухе лабораторий см. Z. anal. Ch. 50, 1 (1911).

Полученные сернистые металлы IV группы фильтруются и промываются. Так как при промывании чистой водою, после того как большая часть солей отмыта, могут наступить явления растворения сернистых соединений (образование коллоидных сернистых соединений, напр., для сернистой меди), причем фильтрат делается окрашенным в темный цвет, советуем к промывной воде, кроме сероводорода, прибавить очень немного уксусной кислоты и аммиака.

*Сернистый аммоний* вполне осаждает сернистые металлы IV группы; из них сернистая медь несколько растворима в желтом сернистом аммонии. В присутствии металлов V группы, при обработке сернистым аммонием, при следах меди, она легко может быть в растворе вместе с металлами V группы (см. § 80, б).

*Действие серноватистонатриевой соли.* Подкисленные соляной или серной кислотой растворы солей: окисных ртути, серебра, висмута и меди при нагревании с серноватистонатриевой солью дают сернистые металлы; не дают соли свинца и кадмия. Эта реакция применяется только для отделения кадмия от меди. Серноватистонатриевая соль прибавляется к кислому раствору понемногу до обесцвечивания голубого медного раствора: происходит закисная соль меди  $KCuS_2O_3$  (приводим формулу более простой калиевой соли). Нагревают до кипения, причем получается черный осадок сернистой меди. Весь кадмий остается в растворе, если было достаточно соляной кислоты (см. в).

Подобно медным солям ведут себя по отношению к серноватистонатриевой соли и соли висмута, что позволяет отделять кадмий одновременно от меди и висмута (см. § 68).

б. *Отношение сернистых соединений к азотной кислоте.* Сернистые соединения, кроме сернистой ртути, растворяются в азотной кислоте при кипячении с образованием азотиокислых солей и с выделением сероводорода. Напр.:



Сернистый свинец при этом частью окисляется в сернокислую соль. Реакция предпринимается для отделения ртути от других

уксусно  
кислоты

✓

✓

металлов IV группы: сернистые металлы кипятят несколько минут в колбочке с крепкой азотной кислотой (уд. в. 1,2). По окончании реакции, до фильтрования нужно прибавить воды и фильтровать холодный раствор. Так как сероводород из закисных солей ртути выделяет металлическую ртуть, то отделение сернистой ртути при действии азотной кислоты на сернистые металлы можно предпринять только после того, как металлическая ртуть осадка вновь переведена в сернистую (многосернистым аммонием, см. § 61), или, что проще, когда закисные соединения ртути удалены (§ 58). По этой причине, при систематическом ходе анализа металлов IV группы, реакции осаждения сероводородом предпосылают реакцию осаждения закисных ртутных соединений соляной кислотой. По растворении сернистых соединений других металлов в азотной кислоте, сернистую ртуть фильтруют и промывают; для поверочных опытов растворяют ее в царской водке, причем образуется хлорная ртуть,  $\text{HgCl}_2$ .

Реакция азотной кислоты на самом деле не так проста, как выше описано, так как азотная кислота окисляет некоторые соединения и продукты реакции. Сероводород окисляется азотной кислотой и выделяет серу, обыкновенно окрашенную в темный цвет (сера окисляется в серную кислоту не может в этих случаях); она остается по растворении сернистых металлов и ее легко принять за сернистую ртуть. Кроме того, сернистый свинец может окисляться в белую серносвинцовую соль; затем часть сернистой ртути может дать нерастворимое соединение (белого цвета)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ . Таким образом, всегда необходимы проверочные опыты, чтобы доказать присутствие сернистой ртути в нерастворившемся в азотной кислоте осадке сернистых металлов. Сернистая ртуть, если осадок состоит исключительно из нее, узнается растворением в царской водке и затем по реакциям на ртуть § 62; если же сернистой ртути мало (остаток мал), она открывается прокаливанием части сухого осадка с обезвоженной содой по § 61. Серносвинцовая соль доказывается по растворимости в винноаммониевой соли по § 66. Если же в осадке только одна сера, при сжигании (в фарфоровом тигельке, предварительно высушит) она сгорает без остатка. Можно также к осадку в пробирке прибавить около 2 куб. сант. бензола или сероуглерода и взбалтывать: сера в бензоле растворяется, сернистые металлы — нет.

*в. Отношение сернистого кадмия к соляной кислоте.*

Если сернистая ртуть представляется сернистым соединением наиболее трудно растворимым в кислотах, то сернистый кадмий представляется наиболее легко растворимым, в особенности в присутствии хлористого натрия, чем можно воспользоваться при отделении кадмия от меди. Около 2 куб. с. раствора металлов подкисляют разведенною соляною кислотой, прибавляют 20 куб. с. насыщенного раствора поваренной соли, раствор несколько нагревают и пропускают сероводород до полного выделения сернистой меди. Раствор фильтруют чрез сухой фильтр и собирают в сухую пробирку. Малейшее прибавление воды к фильтрату уже вызывает образование осадка сернистого кадмия; пуская по краю пробирки каплю воды, мы получаем желтое кольцо сернистого кадмия, если присутствует этот металл. Применение этой реакции требует предварительного удаления других металлов этой группы (Кушман).

§ 58. Хлористые металлы. Растворимость хлористых соединений в воде различна для металлов этой группы. Хлористое серебро и хлористая ртуть  $Hg_2Cl_2$  совершенно нерастворимы в воде; хлористый свинец  $PbCl_2$ —трудно, а прочие хлористые металлы этой группы легко растворяются в воде. Только нерастворимые хлористые металлы подлежат обсуждению здесь, так как образование их применяется к отделению серебра, закисных соединений ртути и отчасти свинца от прочих металлов. Реакция осаждения нерастворимых хлористых металлов при систематическом ходе анализа предшествует (по причине, изложенной в § 57, *б*) действию сероводорода (см. § 68). Хлористое серебро,  $AgCl$ , представляет белый осадок, при взбалтывании собирающийся в хлопья (на свете становится слегка фиолетовым). Хлористая ртуть,  $Hg_2Cl_2$ , и хлористый свинец,  $PbCl_2$ , представляют кристаллические белые порошки. Здесь мы рассмотрим только условия их образования и отличающие их реакции, применяемые при анализе; свойства же их будут изучены далее (в § 60 и § 61).

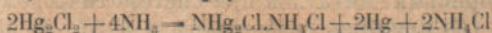
*Условия образования* этих хлористых металлов главным образом сводятся на осаждение соляною кислотою (реже растворимыми хлористыми металлами) растворов солей серебра, свинца и закисных солей ртути. При осаждении необходимо соблюдать следующие условия. Крепкая соляная кислота несколько растворяет хлористое серебро и хлористую ртуть; при осаждении необходимо употреблять соляную кислоту, несколько разбавленную водою (при употреблении весьма разведенной кислоты может осесть хлорокись висмута). Необходим поверочный опыт на полноту осаждения. Отфильтровав и промыв осадок холодною водою, к которой прибавлено немного соляной кислоты, для открытия серебра, ртути и свинца делают следующие опыты.

*Отношение к воде и аммиаку.* В кипящей воде хлористый свинец довольно хорошо растворяется (см. § 66; в присутствии соляной кислоты растворимость в воде уменьшается); поэтому, после многократного кипячения с водою полученного осадка хлористых металлов,  $PbCl_2$  извлекается сполна и может быть легко доказан в отфильтрованном от осадка водном растворе (если нужно, сгущенном выпариванием, см. § 66). Должно заметить, что при небольших количествах хлористого свинца он может весь оказаться в воде, употребленной для промывания хлористых металлов.

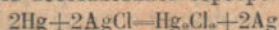
Для отделения хлористого серебра от закисных соединений ртути, осадок на фильтре обрабатывают небольшими количествами аммиака, пока в аммиачном фильтрате перестанет образоваться осадок хлористого серебра от прибавления азотной кислоты (до кислой реакции), в которой  $AgCl$  нерастворимо. На фильтре остается черное соединение в случае, если присутствовала закисная соль ртути. Отделение очень не точно: серебро остается в черном осадке и, смотря по условиям (см. ниже),

может быть вполне при ртутном соединении, если действие избытка аммиака на хлористые соединения происходило продолжительное время. Поэтому в случае, если прямой опыт не указывает на присутствие серебра, необходимо черный осадок промыть и, обработав азотной кислотой, искать в азотнокислом растворе серебро осаждением соляной кислотой.

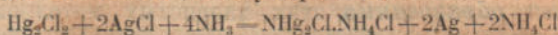
Теория процесса такова, что в присутствии аммиака хлористая ртуть непосредственно дает окисную соль ртути  $\text{NH}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl}$  (так называемый белый преципитат) с выделением ртути:



Выделявшаяся ртуть восстанавливает серебро из хлористого серебра:



При промывании аммиаком на фильтре полученного при анализе осадка хлористых металлов, около 1,5% серебра остаются в черном осадке; если же количества хлористого серебра и хлористой ртути находятся в частных отношениях и на полученные хлористые соединения избыток аммиака может действовать достаточное время, то все серебро будет в осадке при ртутном соединении и сообщает ему серый цвет:



Для разделения хлористых серебра и ртути Н. Цвейгберг (Zeit. anorg. Ch. **93** 320, 1915) предлагает к смеси их прибавить хлорной или бромной воды, при чем хлористая ртуть окисляется в хлорную и переходит в раствор, где и может быть доказана, а хлористое серебро остается в осадке.

§ 59. а. **Синеродистые соединения и комплексные их соли с синеродистым калием.** Синеродистые соединения отвечают всем степеням окисления металлов этой группы: так, для закисной ртути соединение  $\text{Hg}_2\text{Cu}_2$  неизвестно. Из синеродистых соединений металлов IV группы растворима в воде одна синеродистая ртуть; прочие представляют нерастворимые соединения белого цвета, образующиеся при действии синеродистого калия. При анализе применяются синеродистые соединения, которые растворяются в синеродистом калие с образованием комплексных соединений, т.-е. синеродистые соединения серебра, меди, кадмия и ртути; синеродистые свинец и висмут нерастворимы в синеродистом калие. Комплексные соли с синеродистым калием образуются при растворении в нем синеродистых и кислородных соединений, углекислых солей, хлористых металлов, а для меди (что характерно) также при растворении сернистой меди и имеют состав:  $\text{K}_3\text{CuCu}_2$ ;  $\text{K}_2\text{CdCu}_2$ ;  $\text{KAgCu}_2$ ;  $\text{K}_2\text{HgCu}_4$ . Все они заключают комплексные ионы и довольно прочны, особенно медные соединения. Образование этих соединений применяется только для отделения меди от кадмия. Растворы их солей осаждаются синеродистым калием и полученные осадки синеродистых металлов растворяются в избытке его. При действии сероводорода на этот раствор осаждается желтый сернистый кадмий, а сернистая медь, растворимая в синеродистом калие, остается в растворе в виде

комплексного синеродистого соединения, где может быть открыта только по разложению его крепкою серною кислотою. Вследствие этого, для разделения меди и кадмия лучше применить действие серноватистонатриевой соли (см. § 57).

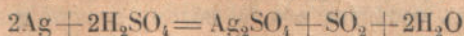
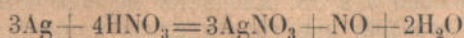
**б. Аммиачные соединения.** По способности давать комплексные аммиачные соединения, металлы четвертой группы распадаются на два отдела. Серебро, ртуть, медь, кадмий дают подобные соединения; свинец и висмут не дают их. Из первых, ртуть дает нерастворимые соединения; серебро, медь и кадмий — растворимые. Соединения эти образуются при действии аммиака на средние растворы солей названных металлов; состав их разнообразен: напр.,  $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NH}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ . Соединения серебра и ртути рассмотрим в частных реакциях соответствующих металлов, а здесь несколько остановимся на комплексных аммиачных соединениях меди и кадмия, применяемых для разделения этих металлов и для отделения обоих от висмута (см. § 68). Они происходят при действии на растворы солей меди как аммиака, так и углекислой соли; при кадмие же — только аммиака. Аммиачные соединения меди дают растворы темносинего цвета (это признак присутствия меди), кадмия — бесцветные. Для разделения Cu и Cd раствор смеси солей их обрабатывают избытком аммиака, чтобы растворить образующиеся сначала осадки. Синий раствор осторожным прибавлением синеродистого калия обесцвечивается, образуются комплексные синеродистые соединения, отделение меди и кадмия затем сводится на осаждение сернистого кадмия сероводородом, как указано выше.

**в. Сернокислые соли.** По нерастворимости в воде, сернокислая соль особенно характерна для свинца, менее для закисной ртути, несколько растворимой в воде: сернокислые соли прочих металлов легко растворимы. Применяется серносвинцовая соль для отделения свинца от других металлов (§ 66).

### Ч А С Т Н Ы Е Р Е А К Ц И И.

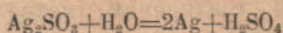
#### СЕРЕБРО.

§ 60. Серебро металл белого цвета, уд. веса 10,57, плавится при  $960^\circ$ , кипит при  $1955^\circ$ ; растворяется в азотной или серной кислотах, без выделения водорода. Образование растворимых серебряных солей в этом случае сопровождается разложением этих кислот, выделением окиси азота из азотной кислоты, сернистой кислоты — из серной:

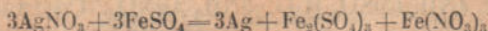


Дельное серебро, равно как монетный металл, — сплавы с медью, которые при анализе растворяются в азотной кислоте.

*Восстановление серебра мокрым путем из солей.* Соли серебра характеризуются легкостью, с которою выделяется серебро из их растворов. Выделение серебра из большинства солей происходит при действии света, что сказывается потемнением их. Для кислот, легко окисляющихся, напр., для фосфористой или сернистой, серебряные соли, при приготовлении, выделяют серебро, кислоты же окисляются в фосфорную или серную кислоту:



Сернистокаллевая соль в растворах серебряных солей сначала дает белый осадок, при избытке ее быстро чернеющий, особенно при нагревании, от выделения серебра. Вещества, способные окисляться, напр., закисная серножелезная соль, также восстанавливают серебро из солей, при чем образуется окисная серножелезная соль:



К веществам, восстанавливающим соли серебра в щелочном растворе, принадлежит, напр., сурьмянистая кислота.

*Аммиачные соединения.* Все обычные соединения серебра, за исключением немногих (напр.,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) весьма легко растворяются в аммиаке, что обуславливается образованием комплексного иона, заключающего на один атом серебра две частицы аммиака. В кислых растворах серебряных солей избыток аммиака не дает осадка. В средних растворах первоначально образующийся осадок в избытке аммиака растворяется: образуется аммиачное соединение, напр.,  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .

*Реации солей серебра.* Хлористое серебро. Соляная кислота и растворимые хлористые металлы осаждают из серебряных солей аморфный белый осадок хлористого серебра, при взбалтывании легко делающийся творожистым, при стоянии на свете фиолетовым. В слабых растворах серебряных солей соляная кислота сначала производит муть, затем постепенно образуется осадок хлористого серебра. При реакциях образования этого соединения следует употреблять разбавленную (5—10%  $\text{HCl}$ ) соляную кислоту: избыток крепкой соляной кислоты несколько растворяет хлористое серебро (1 литр  $\text{HCl}$  уд. в. 1,19 растворяет 5 гр.  $\text{AgCl}$ ); из такого раствора оно осаждается прибавлением воды. Как важные его свойства приведем: нерастворимость в разведенной азотной кислоте, растворимость в аммиаке. Из раствора в аммиаке азотная кислота, прибавленная до кислой реакции, вновь осаждают хлористое серебро. Трудная растворимость в воде хлористого серебра (1 ч. при  $18^\circ$  растворяется в 746.200 ч. воды) делает возможным, в виде этого соединения, отделять серебро от большей части других металлов; применение этого свойства к анализу изложено в § 58. Хлористое серебро есть самое важное из соединений серебра: при ходе анализа применяются почти все указанные здесь свойства его, а потому можно дальнейших поверочных опытов не делать.

Все следующие соединения хотя характерны, но для открытия серебра менее важны, чем хлористое серебро. Они более



важны для соответствующих кислот, где и рассмотрятся по мере надобности.

Бромистое серебро осаждается при действии бромистых металлов в виде бледножелтого осадка, нерастворимого в воде и азотной кислоте, постоянного на свете и трудно растворимого в аммиаке.

Иодистое серебро,  $\text{AgI}$ . Иодистый калий осаждает иодистое серебро в виде желтого осадка; оно постоянно на свете, нерастворимо в воде, азотной кислоте и аммиаке. При действии последнего осадок белеет.

Синеродистое серебро,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , белый осадок. Нерастворимо в азотной кислоте, растворяется в аммиаке и избытке синеродистого калия, с образованием комплексной соли (см. § 59, а).

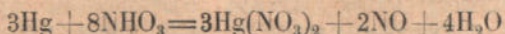
Хромовосеребряная и фосфорносеребряная соли,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , см. § 33 и § 99.

Сернистое серебро,  $\text{Ag}_2\text{S}$  (см. § 57). Сернистый аммоний и сероводород осаждают аморфное черное сернистое серебро, нерастворимое в слабых кислотах (также сернистом аммонии, сернистом калие и синеродистом калие), легко растворимое в азотной кислоте.

Оксид серебра,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , серобурого цвета, получается при действии щелочей (в избытке нерастворима) и аммиака (в избытке растворима).

## Р т у т ь.

§ 61. Ртуть имеет темп. плавления  $-39,6$  и темп. кипения  $360^\circ$ . Не растворяется в соляной кислоте, растворяется в азотной и серной кислотах с выделением окиси азота и сернистого ангидрида, и образованием, смотря по условиям, закисных или окисных солей, напр.



Ртуть растворяет некоторые металлы с образованием амальгам, при прокаливании выделяющих ртуть. Они к кислотам относятся как сама ртуть; амальгамы щелочных металлов разлагают воду.

При прокаливании большая часть ртутных соединений разлагается; выделенная ртуть улетучивается.

Сначала рассмотрим общую для всех соединений ртути важную качественную реакцию выделения металлической ртути.

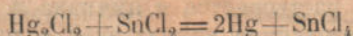
*Выделение ртути из ее солей (окисных и закисных).*

1. Безводной угленатриевой солью. При нагревании смеси сухой ртутной соли с безводной угленатриевой солью в стеклянной трубке, запаянной с одного конца, выделяется металлическая ртуть, которая, улетучиваясь и затем сгущаясь, садится на холодных стенках трубки, несколько выше нагреваемого места. При малом количестве ртути образуется металлическое зеркало; при большом также и металлические кали. Для удаи опыта

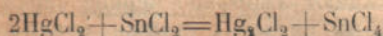
должно хорошо высушить взятые для опыта вещества и не употреблять ртутных соединений, летучих без разложения.

2. Медью. Если поместить каплю ртутного раствора (средне-го или слабо-кислого) на блестящую медную пластинку, получается белое металлическое пятно (выделяется ртуть). При нагревании пластинки ртуть улетучивается, и пятно исчезает. Реакция эта уступает следующей по удобству.

3. Хлористым оловом,  $\text{SnCl}_2$ . Закисные соли ртути, при действии избытка хлористого олова, выделяют серую металлическую ртуть:



Окисные соединения ртути, в присутствии соляной кислоты, сначала (пока хлористого олова недостаточно) дают белый осадок хлористой ртути:

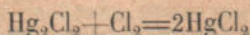


При дальнейшем прибавлении хлористого олова выделяется металлическая ртуть, как выше указано.

*Закисные соли ртути* заключают одновалентный ион ртути. Закисная азотнортутная соль,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , из которой получают почти все закисные соединения ртути, образуется при действии азотной кислоты на избыток металлической ртути на холоду. Закисные соли ртути получают восстановлением окисных солей и обратно легко переходят в последние, при чем половина соли дает металлическую ртуть: такое разложение происходит при действии высокой температуры, при нагревании или кипячении с водою, иногда очень быстро, напр., для закиси ртути, подистой ртути:



При нагревании с азотной кислотой или при действии хлора, закисные соли ртути переходят на-цело (без выделения ртути) в окисные:



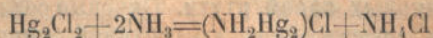
В ряду закисных соединений ртути неизвестно некоторых, напр., сернистой ртути,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , синеродистой  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ ; при попытке получать их образуются окисные соединения  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и выделяется ртуть.

**Реакции закисных солей ртути.** Закись ртути,  $\text{Hg}_2\text{O}$  (смесь  $\text{Hg}$  и  $\text{HgO}$ ?) образуется действием едкой щелочи в виде черного осадка.

Хлористая ртуть,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , каломель. Соляная кислота и растворимые хлористые металлы дают в закисных солях ртути кристаллический белый осадок хлористой ртути, в воде и в разбавленных кислотах весьма мало растворимой. При кипячении

с азотной кислотой или царской водкой переходит в хлорную ртуть (растворяется). Соляная кислота действует таким же образом, но при этом выделяется металлическая ртуть. Облитая водным аммиаком хлористая ртуть чернеет (см. ниже).

Аммиачные соединения. Аммиак дает с закисными солями ртути (растворимыми и нерастворимыми) нерастворимые в воде комплексные соединения, характерные по черному цвету (отделение в виде них закисной ртути, см. § 58):



Эти соединения весьма непрочны: хлористый димеркурамоний уже на воздухе теряет аммиак и опять дает каломель; вообще существование аммиачных закисных соединений ртути несколько сомнительно (ср. § 58), но действие аммиака на закисные соли ртути все-таки характерная качественная реакция.

Сернистая ртуть (закисная),  $\text{Hg}_2\text{S}$ , неизвестна. Сероводород в закисных солях ртути дает черный осадок, представляющий смесь сернистой ртути,  $\text{HgS}$ , и металлической ртути.

Для открытия ртути при анализе важно рассмотреть свойства этого осадка. При кипячении с крепкой азотной кислотой образуется белое соединение (осадок белеет), нерастворимое в азотной кислоте,  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . В царской водке осадок растворим, образуется хлорная ртуть. При действии многосернистого аммония ртуть осадка переходит в сернистую: поэтому, если при анализе закисные соли ртути осаждены сероводородом, то по обработке осадка сернистым аммонием невозможно уже открыть их (получилась окисная сернистая ртуть). Отсюда ясно, что при ходе анализа закисные соединения ртути необходимо удалить из раствора до осаждения сероводородом, иначе нельзя будет вполне отделить ртуть в виде сернистой ртути (см. § 57, б); удаление производится осаждением соляною кислотою.

Иодистая ртуть,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , получается при действии иодистого калия в виде зеленоватого осадка, легко разлагающегося на ртуть и иодную ртуть,  $\text{HgI}_2$ . Хромовортутная соль  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  осаждается из закисных солей ртути хромовокалиевой солью; кирпично-красный осадок (см. § 33).

Сернортутная соль,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , трудно растворима в воде (при  $25^\circ$  1 ч. в 20.000 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ), белый кристаллический осадок.

Выделение металлической ртути (особенно действие  $\text{SnCl}_2$ ), а также образование хлористой ртути и черного амидного соединения представляют наиболее характерные реакции на закисную ртуть.

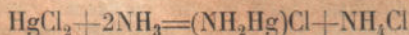
§ 62. *Окисные соли ртути.* В солях кислородных кислот двухвалентной ртути явления ионизации представляются нормальными, хотя степень ее меньше, чем у солей других металлов. В растворах их замечаются гидролиз и образование основных солей, так как окись ртути—слабое основание. Соли галоидоводородных кислот прочны, весьма мало ионизованы в растворе; раствор цианистой ртути почти не проводит тока. Этим объясняются так называемые ненормальные реакции ртутных солей.

Для окисных солей ртути исходным соединением служит хлорная ртуть  $\text{HgCl}_2$  (сулема), растворимая в воде. Азотнокислая соль образуется при действии избытка азотной кислоты на ртуть (при нагревании). Окисные соли ртути легко образуются из закисных. При нагревании большая часть солей разлагается; только хлорная, бромная и иодная ртуть улетучиваются без разложения. При восстановлении окисные соли ртути переходят в закисные, напр., при действии  $\text{SnCl}_2$  (§ 61).

**Реакции окисных солей ртути.** Окисные соли ртути особенно характеризуются неосаждаемостью соляной кислотой (хлорная ртуть растворима) и образованием аммиачных соединений белого цвета.

Окись ртути,  $\text{HgO}$  (гидрата не дает). Едкое кали в солях ртути осаждает бурый осадок основной соли, которая при дальнейшем прибавлении реактива переходит в желтую окись ртути (в избытке реактива осадок не растворяется). В присутствии аммониевых солей получаются белые осадки аммиачных соединений ртути (см. ниже).

Аммиачные соединения. Аммиак и углеаммониевая соль осаждают из растворов окисных солей ртути белые осадки нерастворимых в воде соединений, по цвету отличающихся от соответствующих закисных соединений; состав их виден по равенству:



Сернистая ртуть,  $\text{HgS}$ . Сероводород в растворе хлорной ртути или азотнортутной соли сначала, когда сероводорода недостаточно, дает белые осадки  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ , при долгом действии сероводорода или сернистого аммония переходящие в черную сернистую ртуть. Полное осаждение сероводородом сернистой ртути из кислого раствора достигается только при сильном разбавлении его водою. Сернистая ртуть нерастворима в азотной кислоте при кипячении (характерный признак). Царская водка растворяет сернистую ртуть при нагревании; получается хлорная ртуть. Сернистая ртуть в присутствии едких щелочей растворяется в сернистом калие (и натрие) (сернистый аммоний не растворяет ее); на воздухе не окисляется. (См. §§ 57 и 61).

Иодная ртуть, иодистый калий осаждает красную  $\text{HgI}_2$ ; в избытке реактива образуется комплексная растворимая соль,  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ .

Выделение ртути из окисных соединений (характерная реакция) описано в начале в § 61; указываем и здесь на реакцию  $\text{SnCl}_2$ .

Закисная и окисная ртуть, находясь вместе, легко узнаются по различию свойств хлористых соединений,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{HgCl}_2$ ; соляная кислота осаждает закисные соли, не осаждает окисных солей.

## М е д ь.

§ 63. Медь металл уд. в. 8,8, плавится при  $1084^{\circ}$ , кипит при  $2310^{\circ}$ , легко растворяется в азотной кислоте, хуже—в серной; соляная кислота почти не растворяет ее. При действии кислот водород не выделяется (исключая действие иодистоводородной кислоты); образуются окисные соли меди, дающие при восстановлении закисные соли, а при некоторых условиях и металлическую медь.

*Выделение меди из соединений.* При действии угленатриевой соли (безводной) и угля, при достаточно высокой температуре (во внутреннем пламени), медные соединения восстанавливаются. Опыт удобно вести на угле, с помощью паяльной трубки (см. отдел III). Если продукт плавления растереть с водою в агатовой ступочке, отмучить избыток угля, на дне ступочки остаются металлические блестящие медь. Реакции восстановления меди обычно не применяются.

*Закисные соли меди.* Закись  $\text{Cu}_2\text{O}$  и закисные соли образуются при восстановлении окисных солей меди. Безводная закись меди (красная медная руда), красный кристаллический порошок, получается восстановлением окисной соли меди. Для этого к раствору винной кислоты прибавляют большой избыток едкого натра, затем по каплям медного купороса и взбалтывают для растворения первоначально образующегося осадка. Полученный синий раствор нагревают до кипения и прибавляют понемногу раствора виноградного сахара: образуется красная закись меди. Закисные соли меди известны, напр.,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , водою разлагающаяся на окисную соль и металлическую медь. Серная и азотная кислоты при действии на  $\text{Cu}_2\text{O}$  дают окисные соли. Крепкая соляная кислота растворяет закись меди (из раствора вода осаждает белый осадок хлористой меди,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ); с этим раствором и продельвают реакции. Некоторые соединения меди известны только для одновалентной меди, напр., довольно прочные соединения  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuCuS}$ , двойные серноватистоокислые соли (см. ниже, § 64). Немногие важные в анализе закисные соединения меди получают из раствора хлористой меди в соляной кислоте; они почти все мало постоянны и при действии кислорода, также хлора и азотной кислоты, переходят в окисные соли меди.

Реакции закисных солей меди, т.-е. реакции на раствор хлористой меди в соляной кислоте:

Гидрат закиси меди,  $\text{Cu}(\text{OH})$ , осаждается при действии едких щелочей и углещелочных солей, желтого цвета, быстро окисляется.

Аммиачное соединение эмпирического состава  $\text{CuClNH}_3$ , растворимое в воде, происходит при действии аммиака или углеаммониевой соли. Бесцветный раствор получается только при употреблении прокипяченных растворов (не заключающих растворенного кислорода воздуха). Медь при действии аммиака (без доступа воздуха) дает также аммиачное соединение. На воздухе раствор синее вследствие окисления.

Полусернистая медь,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , черный осадок при действии  $\text{H}_2\text{S}$ . В заключение прибавим, что синеродистая медь  $\text{CuCN}$  и роданистая медь  $\text{CuCNS}$  будут рассмотрены в § 64.

Имея в виду, что закисные соединения меди редко встречаются при анализе, мы не примем их во внимание при составлении систематического хода анализа металлов IV группы.

§ 64. *Окисные соли меди.* Окисные соли меди образуются растворением меди в кислотах; хлорная медь — действием на медь царской водки. Окисные соли меди дают растворы синего или зеленого цвета; такого же цвета и кристаллы водных медных солей: синего цвета ион двухвалентной меди. Соли эти вообще ионизованы незначительно, и зеленый цвет обусловлен синим цветом медного иона и желтым цветом неионизованной соли. Безводная серномедная соль белого цвета. Водные растворы окисных солей меди показывают кислую реакцию. Фосфорноватистая кислота (полученная действием слабой серной кислоты на фосфорноватистобариевую соль) восстанавливает раствор медных солей (отсутствие хлористых металлов необходимо): при кипячении получают темноокрашенные хлопья меди (отличие от кадмия).

Реакции окисных солей меди. Окись меди. Едкий натр осаждает объемистый голубой осадок гидрата окиси меди,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; при нагревании в растворе переходит в черный гидрат  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{O}$ . Присутствие аммониевых солей изменяет реакцию (см. ниже). В присутствии достаточного количества винной кислоты (или некоторых других кислот) едкие щелочи с раствором медной соли дают синий раствор. Окись меди может образовать коллоидальные растворы.

Углемедная соль. Основная соль,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , образуется в виде сначала голубого, затем зеленого осадка при осаждении угленатриевой солью: при кипячении переходит в черный гидрат окиси. Растворяется в синеродистом калие. Влияние аммониевых солей см. ниже.

Сернистая медь черного цвета, переменного состава (см. Е. Позняк, *J. an. ch. Soc.* 36 2475, 1914), общей формулы  $x\text{Cu}_2\text{S} \cdot y\text{CuS}$ , осаждается сероводородом или сернистым аммонием (действие серноватистонатриевой соли см. § 57). Окисляется на воздухе, растворится в синеродистом калие (также несколько в желтом сернистом аммонии) и в крепких кислотах. При осаждении сероводородом, по этой причине, кислые растворы разбавляют водою. Совершенно нерастворима в бесцветном водном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ , чем пользуются при отделении  $\text{Cu}$  от металлов V группы.

Если при систематическом ходе анализа отделение меди совершалось в виде сернистой меди действием серноватистонатриевой соли, то для проверочных опытов растворяют сернистую медь в царской водке, проделывают реакцию аммиака и желтой соли (в слабо кислом растворе).

Аммиачные соединения (см. § 59). Аммиак и углеаммониевая соль в растворах окисных солей меди дают голубой

осадок основной соли, легко растворяющийся в избытке реактива с образованием синих аммиачных соединений. Из серномедной соли образуется  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; из хлорной меди  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В присутствии кислот аммиак прямо дает синий раствор. Чтобы сделать эту реакцию возможно чувствительной, приливают испытуемый раствор по каплям к аммиаку, находящемуся в стакане, стоящем на белой бумаге. Каждая капля медного раствора производит в стакане синее облако. Синеродистый калий обесцвечивает синий раствор (образуются растворимые синеродистые соединения). Применение к анализу, см. § 59, б.

Железистосинеродистая медь,  $\text{Cu}_2\text{FeCu}_6$ . Желтая соль,  $\text{K}_4\text{FeCu}_6$ ,—чувствительный и характерный реактив: в растворах окисных солей меди она производит краснобурый осадок железистосинеродистой меди более сложного состава, чем приведенная формула. В слабых растворах происходит только красное окрашивание. Слабые кислоты не разлагают этого соединения, щелочи его разлагают (желтая соль не может служить для отделения меди от других металлов этой группы, все они осаждаются этим реактивом).

Синеродистая медь,  $\text{CuCu}$ , и роданистая медь,  $\text{Cu}(\text{CNS})$  (закисные соединения), представляют белые осадки, нерастворимые в слабых кислотах, образующиеся действием синеродистого или роданистого калия на окисные соли меди, в присутствии сернистой кислоты. Соответствующие окисные соединения меди и в отсутствие восстановителя переходят в закисные соли,  $\text{CuCu}_2$ —очень быстро, тогда как  $\text{Cu}(\text{CyS})_2$  лишь постепенно переходит в  $\text{CuCuS}$ . Синеродистая медь растворяется в синеродистом калие, образуется комплексная соль,  $\text{K}_3\text{CuCu}_4$ ; она же получается растворением окиси меди, углемедной соли, сернистой меди в синеродистом калие. Образование комплексного иона  $\text{CuCu}_4$  объясняет, почему при действии сероводорода на раствор  $\text{K}_3\text{CuCu}_4$  не выделяется сернистой меди (применение для открытия меди и кадмия, см. § 59).

Медные соли (а также медь и сплавы меди), внесенные на платиновой проволоке в бесцветное пламя, окрашивают его в зеленый цвет. Получение в окислительном пламени борного стекла синезеленого цвета характерно для меди; в восстановительном пламени при прибавлении станивола (листовое олово) получается бесцветное стекло, при охлаждении краснеющее. Борное стекло окрашивается 1 ч. меди на 4700 ч. соли в окислительном и на 9400 ч. соли в восстановительном пламени.

### К а д м и й.

§ 65. Кадмий белого цвета металл, плавится при  $321^\circ$ , кипит около  $815^\circ$ . При растворении в кислотах выделяет водород (отличие от других металлов этой группы); наилучше растворяется в азотной кислоте. По химическим свойствам близок к цинку.

Реакции солей кадмия. Окись кадмия. Едкий натр производит в солях кадмия белый осадок гидрата окиси,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , нерастворимый в избытке реактива.

Сернистый кадмий—желтого или оранжевого цвета (отличие от других сернистых металлов этой группы). Получается действием сероводорода или сернистого аммония<sup>1)</sup>. При осаждении кислого раствора солей кадмия сероводородом нужно раствор сильно разбавить водою, так как кислоты растворяют сернистый кадмий; особенно легко соляная кислота в присутствии насыщенного раствора хлористого натрия (см. § 57, е). Сернистый кадмий нерастворим в синеродистом калие (см. § 59). Характерное соединение кадмия. Серноватистонатриевая соль не дает  $CdS$ , но таковой осаждается при кипячении, если было прибавлено мало соляной кислоты.

Аммиачные соединения кадмия происходят исключительно при действии аммиака, образующего белый осадок, растворимый в избытке. Углеаммониевая соль не дает таких соединений (§ 59, б).

Углекадмиевая соль осаждается при действии угленатриевой или углеаммониевой солей в виде белого осадка, нерастворимого в избытке реактива. Аммониевые соли вредят осаждению. В присутствии свободного аммиака осаждения не происходит. Синеродистый калий растворяет осадок.

Синеродистый кадмий,  $CdCu_2$ , легко растворяется в избытке синеродистого калия и дает комплексную соль,  $K_2CdCu_4$ , которую сероводород осаждает (сравни медь и § 59, а).

Роданистый кадмий растворим в воде.

### С в и н е ц.

§ 66. Свинец изотопный элемент (радиоактивный свинец имеет атомный вес от 206,08 до 207,90 и удельный вес 11,27—11,34), плавится при  $322^\circ$ , кипит при  $1525^\circ$ , не растворяется в разбавленных серной или соляной кислотах; азотная кислота его растворяет с выделением окиси азота. Обычны сплавы свинца, напр., типографский металл или гарт (сплав с сурью), припой (сплав с оловом).

При растворении свинца в кислотах получаются окисные соли двувалентного свинца—наиболее прочные; в крепкой азотной кислоте остается белый кристаллический остаток азотносвинцовой соли, который растворяется прибавлением воды. Кроме окиси свинца,  $PbO$ , известно еще несколько кислородных соединений:  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$ , двуокись свинца, соответствующих которым солей не образуется (двуокись свинца соединяется с некоторыми основаниями); соляная кислота при действии на них выделяет хлор. Действием хлора на хлористый свинец получен четыреххлористый свинец,  $PbCl_4$ , в водных растворах опять дающий хлор

<sup>1)</sup> При промывании сернистого кадмия, полученного действием сернистого аммония (отчасти в нем растворим), он несколько проходит чрез фильтр (иметь в виду при анализе металлов V группы).



и  $PbCl_2$ . Относительно азотной кислоты постоянна двуокись свинца (ср. § 38). При анализе, в растворах, таким образом, имеем дело исключительно с соединениями двухвалентного свинца, а потому мы изучим реакции только их. Почти все они растворяются в едком кали при нагревании, кроме сернистого свинца.

Реакции окисных солей свинца. Наиболее характерны для свинца серносвинцовая соль и хлористый свинец. Напоминаем, что свинец не дает растворимых синеродистых соединений и аммиачных.

Окись свинца. Щелочи и аммиак производят в свинцовых солях осадки основных солей, растворимых в едких щелочах (нерастворимых в аммиаке). Гидрат окиси свинца,  $Pb(OH)_2$ , образуется, если приливать раствор свинцовой соли к едкой щелочи.

Серносвинцовая соль,  $PbSO_4$ , характерна по малой растворимости в воде (при  $18^\circ$  1 ч. в 25000 ч. воды). Серная кислота и растворимые сернокислые соли осаждают белую серносвинцовую соль, медленно из слабых растворов, особенно в присутствии свободных кислот. Чувствительность реакции увеличивается, если действовать избытком разведенной серной кислоты или в присутствии спирта. В серной кислоте (и в спирте) растворимость серносвинцовой соли меньше, чем в воде, в соляной и азотной кислотах—больше: 100 гр. соляной кислоты уд. в. 1,14 растворяют 2,11 гр., 100 гр.  $HNO_3$  уд. в. 1,25—0,78 гр.  $PbSO_4$ . При нагревании с едким кали серносвинцовая соль растворяется. Характерно также растворение ее при взбалтывании на холоду в растворах уксусно- или винноаммониевой соли (при опытах лучше употреблять аммиак, почти вполне усредненный уксусной или винной кислотой); из этих растворов сероводород осаждает сернистый свинец. При систематическом ходе анализа опыты эти делают при исследовании остатка после растворения сернистых металлов в азотной кислоте (см. § 57, б). Серносвинцовая соль употребляется для отделения свинца от прочих металлов (кроме закисных соединений ртути).

Для открытия очень небольших количеств свинца В. Н. Иванов (Ж. Р. Х. О. 46, 418; 1914) предлагает свежее приготовленный 2%-ный раствор кислой сернистонаатриевой соли,  $NaHSO_3$ , которого берут объем на объем испытуемого раствора: образуется белая муть основной соли, при следах свинца—через несколько минут. Необходимо отсутствие бария и олова.

Хромовосвинцовая соль,  $PbCrO_4$ , осаждается хромово-калиевую соль. Желтый осадок растворим в едком кали (см. § 33).

Углесвинцовая соль (основная) белый осадок, осаждается угленатриевой, углеаммониевой солью (полнее в присутствии аммиака).

Сернистый свинец,  $PbS$  (см. § 57), осаждается в виде черного осадка, действием сероводорода или сернистого аммония, при чем сероводород в присутствии соляной кислоты образует первоначально краснобурый осадок,  $PbCl_2 \cdot PbS$ , при избытке сероводорода переходящий в черный  $PbS$ . Сернистый свинец легко

растворяется при нагревании в азотной кислоте, отчасти с окислением в  $PbSO_4$ .

Хлористый свинец,  $PbCl_2$ . Соляная кислота и растворимые хлористые металлы осаждают белый осадок хлористого свинца. В холодной воде мало растворим (при  $15^\circ$  1 ч. на 110 ч. воды), при кипячении растворяется легко, 1 ч. в 30 ч. воды (см. § 58).

Иодистый свинец,  $PbI_2$ . Иодистый калий осаждает иодистый свинец, желтого цвета, растворимый в уксусной кислоте при кипячении и осаждающийся из раствора при охлаждении в виде золотистых блесток.

Синеродистый свинец, белый осадок, нерастворим в избытке синеродистого калия.

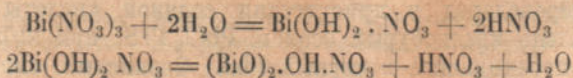
### В и с м у т.

§ 67. Висмут—розоватый, хрупкий, металл с темп. плавл.  $269^\circ$ , т. кип.  $1420^\circ$ . Азотная кислота легко его растворяет (с выделением окиси азота); соляная кислота—едва; разведенная серная кислота вовсе не растворяет его. Висмут образует с кислотами один ряд солей—окисные соли трехвалентного висмута, с которыми только и будем иметь дело при анализе. Кроме окиси,  $Bi_2O_3$ , висмут дает еще высшее соединение, висмутовую кислоту  $HBiO_3$ , к соляной кислоте относящуюся как двуокись марганца (выделение хлора, переход в окисную соль). Висмут входит в состав многих легкоплавких сплавов.

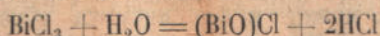
**Реакции окисных солей висмута.** Важнейшими являются: действие воды и выделение висмута.

Действие воды на окисные соли висмута заключается в образовании нерастворимых в воде основных солей: выделяющаяся при реакции кислота удерживает в растворе часть соли, чем более свободной кислоты в растворе, тем менее полно может происходить образование осадка основной соли. Необходимо потому, если при анализе осаждаем основную азотновисмутую соль, удалить избыток кислоты выпариванием или осторожным усреднением. Еще лучше, вместо основной азотнокислой соли, всегда осаждают основную хлористый висмут, т. е. хлорокись висмута. Рассмотрим подробнее эти оба случая.

Азотновисмутовая соль,  $Bi(NO_3)_3$ , растворяется в разведенной азотной кислоте без изменения. При прибавлении воды осаждается белый творожистый осадок (переходящий часто в кристаллический). Смотря по количеству воды, могут образоваться два соединения. Первоначальное кристаллическое соединение (*magisterium bismuthi*),  $Bi(OH)_2NO_3$ , при дальнейшем действии воды переходит в соль  $(BiO)_2 \cdot OH \cdot NO_3$ . Выделяющаяся при реакции азотная кислота удерживает часть висмутовой соли в растворе:



Хлористый висмут вполне осаждается водою, висмута не остается в растворе, причем единственным продуктом гидролиза является хлорокись висмута, белый, нерастворимый в воде осадок:



Хлорокись висмута растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием комплексных кислот  $\text{H}(\text{BiCl}_4)$  и  $\text{H}_2(\text{BiCl}_5)$  (Am. Soc. 39 2526, 1917).

Формулы основных солей висмута, как и всех других, производятся от гидрата окиси висмута  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , неполным замещением водных остатков остатками кислот. Такова, напр., соль  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ . Хлорокись висмута  $\text{BiOCl}$ , равно как соли, заключающие висмутит, как зовут группу  $\text{BiO}$ , произошли путем выделения воды из основных солей, напр.,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl}$ , а потому и они представляют основные соли. Более сложная соль  $(\text{BiO})_2(\text{OH})\text{NO}_3$  есть производное ангидрогидрата  $2\text{Bi}(\text{OH})_3 - 2\text{H}_2\text{O} = (\text{BiO})_2(\text{OH})_3$ .

При анализе IV группы висмут получается в виде азотно-кислой соли, из которой нужно получить хлорокись висмута, так как осаждение совершается легче и полнее в виде этого соединения. К сгущенному раствору прибавляют (можно на часовом стекле) хлористого натрия (азотная кислота раствора переходит к натрию—двойное разложение) и затем воды; получается осадок хлорокиси висмута.

Окись висмута. Едкое кали и аммиак осаждают белый осадок гидрата окиси висмута,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , нерастворимого в избытке реактивов; растворяется в очень крепких  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  при нагревании.

Сернистый висмут,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Сероводород (в растворе, насколько возможно разбавленном водою) и сернистый аммоний осаждают черный осадок гидрата сернистого висмута, нерастворимый в сернистом аммонии, легко растворимый в кипящей азотной кислоте.

Синеродистый висмут в момент осаждения водою разлагается с образованием  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ .

Иодистый висмут,  $\text{BiI}_3$ —черный осадок, в избытке иодистого калия дает бурый раствор комплексной соли  $\text{K}(\text{BiI}_4)$ ; при разбавлении его водою комплексная соль разлагается, сперва выделяется черный иодистый висмут, а затем—при дальнейшем прибавлении воды—иодокись висмута,  $\text{BiOI}$ , краснобурого цвета.

Восстановление висмута. При действии избытка раствора хлористого олова ( $\text{SnCl}_2$ ) в едком кали на соли висмута, получается черный осадок металлического висмута:



Соль висмута прибавляют понемногу к щелочному раствору хлористого олова <sup>1)</sup>. Характерная и чувствительная реакция на

<sup>1)</sup> Так как обычно раствор хлористого олова содержит свободную соляную кислоту, то к нему приливают раствора  $\text{KOH}$  до тех пор, пока перестанет образовываться осадок.

висмут, равно как на закисные соединения олова, при которых мы еще раз вернемся к рассмотрению этой реакции; вести ее необходимо на холоду, так как при нагревании, а также со слишком крепким КОН, может и без висмута образоваться черный осадок металлического олова или SnO.

#### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.

§ 68. *Металлы IV группы.*—При разнообразии свойств этих металлов, многие из реакций могут быть применены для их открытия. Сходство реакций большинства металлов требует систематизации реакций для последовательного выделения металлов; без отделения открытие их невозможно. Предоставив занимающемуся составить возможные пути отделения их, указываем на следующий, как на удобный.

Имеющийся раствор осаждают соляной кислотой средней крепости (очень разведенная кислота может осадить хлорокись висмута), фильтруют и промывают осадок. Условия осаждения раствора, исследования осадка и открытия Ag, Hg (закисной) и Pb указаны в § 58. Отфильтрованный раствор, сильно разбавленный водою, осаждается сероводородом (условия, указанные в § 57 а, должны быть точно соблюдены). Если от воды получается осадок (хлорокись висмута), испытывают часть его, растворяется ли он в соляной (5—10% HCl) кислоте; при растворении обрабатывают сероводородом раствор с осадком. На полное осаждение сернистых металлов сероводородом должно быть обращено особенное внимание. Полнота осаждения сероводородом должна быть доказана поверочным опытом. Сернистые металлы, хорошо промытые, обрабатываются азотной кислотой при кипячении (открытие и выделение Hg, см. § 57, б). Раствор, по удалении избытка азотной кислоты выпариванием, осаждается избытком разбавленной серной кислоты до полного удаления свинца (свойства PbSO<sub>4</sub>, удаление и открытие свинца см. § 66). Отфильтровав серносвинцовую соль, к кислому раствору прибавляем серноватистонариевую соли и кипятим до получения осадка сернистой меди и сернистого висмута (условия см. § 57). Отфильтровав, в растворе открываем кадмий осаждением сероводородом: желтый осадок показывает присутствие кадмия (см. ниже). Промытый осадок сернистых соединений висмута и меди растворяется в азотной кислоте при слабом нагревании и осаждается избытком аммиака. В осадке гидрат окиси висмута (поверочные реакции с раствором промытого осадка в соляной кислоте § 67). В синем аммиачном растворе находится медь; поверочные опыты на нее § 64. Само собою поверочные опыты должны быть произведены для каждого из выделяемых металлов.

Другой путь, более сложный, для разделения меди, кадмия и висмута состоит в осаждении избытком аммиака: осадок—

гидроокись висмута. Аммиачный раствор (синий цвет его—признак меди) обрабатывается синеродистым калием до растворения первоначального осадка, к раствору прибавляется сернистый аммоний; осаждается сернистый кадмий. Фильтрат необходимо испарять в тяге, прибавляя серной кислоты до прекращения выделения синильной кислоты (опыт вести с возможною осторожностью); в нем открывают медь. Поверочные опыты как и раньше.

*Металлы IV и III, II и I групп.* Отделение металлов IV группы от предыдущих групп металлов совершается по данной выше схеме. Раствор сначала подкисляют соляной кислотой (если был осадок, его исследуют по § 58), затем разбавляют водою и отделяют металлы IV группы сероводородом (опять упоминаем о необходимости соблюдать условия, указанные в § 57, а, и сделать поверочный опыт на полноту осаждения). Промыв хорошо водою осадок сернистых металлов, его исследуют, как сказано в начале параграфа. В фильтрате находятся прочие группы металлов. Из фильтрата удаляют сероводород кипячением и, по сгущении его, осаждают сернистым аммонием, в нужных для этого условиях; затем анализ ведется по § 48 и др.

## Приложения.

### 1.

*Анализ соединений металлов IV группы.* Металлы этой группы входят в состав как естественных соединений, так и многочисленных сплавов. Многие находятся как таковые в природе (висмут и медь—реже серебро и ртуть). Сернистые металлы представляют наиболее встречающиеся руды свинца (свинцовый блеск часто содержит серебро), ртути (киноварь), также серебра (часто в соединении с сернистыми сурьмой, ртутью, медью, свинцом, мышьяком—блеклые руды), меди (медный колчедан) и кадмия (гринокит). Анализ этих соединений ведется весьма разнообразно: свинцовый блеск обыкновенно азотной кислотой переводят в серосвинцовую соль, киноварь растворяют в соляной или азотной кислотах, прибавляя бертолетовой соли; анализ блеклых руд, один из самых сложных анализов, совершается обыкновенно обработкой соединений хлором. Для свинца и меди в природе встречаются и углекислые соли (белая свинцовая руда, малахит), растворимые в кислотах. Медь встречается также и в виде закиси—красная медная руда.

### 2.

*Употребление соединений металлов IV группы при анализе.* При анализе употребляют, главным образом, соединений ртути и свинца. Разлагаемость ртутных соединений при нагревании, летучесть ртути делают эти соединения крайне полезными и удобными для количественных аналитических работ, так, напр., производится выделение окиси магния (при количественном отделении от щелочей) окисью ртути. При прокаливании ртути и остальные летучие составные части удаляются, взвешивается оставшаяся нелетучая окись магния. Кроме того, окись ртути, отдавая легко кислород, может служить и для окисления: так, сернистая сурьма при прокаливании с окисью ртути дает закись-окись сурьмы (см. V группу, сурьма).—Легкая разлагаемость (отдача кислорода) делает высшие степени окисления свинца, главным образом двуокись свинца, удобными при

анализе, как вещества окисляющие: таково, напр., окисление хромовой окиси в хромовую кислоту, окисление закиси марганца в марганцовую кислоту (§ 38).—Окись меди употребляется при органических анализах (сожжениях).

## 3.

## Палладий, родий, рутений и осмий.

§ 69. Платиновые металлы делят на две группы: платина, иридий, осмий составляют первую, палладий, родий, рутений — вторую группу. Платиновые металлы дают низшие окислы с слабо выраженными основными свойствами; высшие же для осмия, рутения, менее для родия, представляют настоящие кислоты. Высшие хлористые соединения платиновых металлов,  $\text{RCl}_4$  ( $\text{R} = \text{металл}$ ), соединяются с другими хлористыми металлами (напр., хлорплатинаты), легко теряют хлор и переходят в низшие, напр.,  $\text{PtCl}_2$ , также способные вступать в соединение с хлористыми металлами. Хлорные металлы  $\text{RCl}_4$ , а также  $\text{RCl}_2$ , способны соединяться с аммиаком и давать разнообразные ряды аммиачных производных (напр., платиново-аммиачные соед.). Все эти соединения, также, как и другие (напр., синеродистые, азотнокислые), встречаются при анализе. По аналитическим признакам мы отделяем вышеназванные металлы от сходственных с ними металлов V группы, платины и иридия, потому и свойства платиновых металлов сделаются окончательно ясными после изучения платины и иридия. Платиновые металлы находят себе обширное применение в технике.

**Палладий.** Палладий встречается частью в металлическом виде и как спутник платины, его т. п.  $1541^\circ$ , уд. в. ок. 11,8. Металл при действии водорода дает водородистый палладий; в азотной кислоте трудно растворим, в серной — при кипячении, легко в царской водке и после сплавления с кислотой сернокислотной солью. Палладий дает закись  $\text{PdO}$ , окись  $\text{PdO}_2$  и другие окислы. Хлорный палладий,  $\text{PdCl}_2$ , получается при действии царской водки на палладий, соединяется с хлористыми металлами, напр.,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , легко теряет хлор и переходит в хлористый палладий,  $\text{PdCl}_2$ , которому соответствуют другие кислые соли. Соединения палладия при прокаливании в большинстве случаев разлагаются и дают металлический палладий и легко восстанавливаются ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ).

**Реакции закисных солей палладия.** Закись палладия,  $\text{PdO}$ . При действии едкого кали получается темнубурый осадок, растворимый в избытке, при продолжительном кипячении осаждается бурый гидрат закиси.

Палладоаммиачные соединения. Аммиак в растворе хлористого палладия дает мясокрасный осадок  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ , хлористого палладоаммиака, растворяющийся в избытке; при действии соляной кислоты на раствор получается желтый осадок,  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{Cl})_2$ .

Цианистый палладий,  $\text{PdCy}_2$ , белый осадок, образуется осаждением цианистой ртутью, нерастворим в слабых кислотах, растворяется в аммиаке, синеродистом калие (образуя  $\text{K}_2\text{PdCy}_4$ ).

Иодистый палладий,  $\text{PdI}_2$ , черного цвета, осаждается иодистым калием, растворяется в избытке реактива.

Сернистый палладий,  $\text{PdS}$ , черного цвета, растворяется в соляной кислоте и царской водке, нерастворим в сернистом аммиаке.

**Родий.** Родий — спутник платины, плавится труднее ее, уд. в. ок. 12; не растворяется в кислотах, в царской водке растворяется только в сплаве с платиной или медью, а также в кислотной сернокислотной соли с образованием окисной соли, напр.,  $\text{RhK}_2(\text{SO}_4)_3$ . Легче других платиновых металлов подвергается действию хлора; в присутствии  $\text{NaCl}$  образуется растворимая соль  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ . Родий дает несколько окислов; безводная окись  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  и гидрат  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  не растворяются в кислотах, гидрат  $\text{Rh}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  — легко. Растворимые соли родия дают малиновые или краснубурные растворы.

**Реакции окисных солей родия.** Сернистый родий,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , осаждается сероводородом на холоду, из горячего раствора получается  $\text{Rh}_2(\text{SH})_6$ .

Гидрат окиси. Едкое кали производит сначала желтый  $\text{Rh}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ , растворимый в избытке реактива. При кипячении выделяется студенистый, темнубурый  $\text{Rh}(\text{OH})_3$ .

Двойная азотистая соль. Азотистокалиевая соль при нагревании дает оранжевый осадок  $\text{K}_2\text{Rh}_6(\text{NO}_2)_{12}$ , нерастворимый в спирте.

Реакции восстановления. Соединения родия водородом восстанавливаются до металла, что характерно; из раствора родий выделяется цинком.

Рутений. Рутений тоже спутник платины, трудноплавок, уд. в. ок. 12, едва растворим в царской водке. Не растворяется в  $\text{KHSO}_4$ ; растворяется при сплавлении с едким кали, лучше в присутствии селитры; образуется рутенистокалиевая соль,  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ , из которой кислоты осаждают гидрат окиси. Хлор в присутствии хлористого калия и при высокой температуре дает  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$ . Рутений соединяется с кислородом во многих отношениях. Рутеновый ангидрид,  $\text{RuO}_4$ , при обыкновенной температуре твердое, легко летучее соединение; кислоты и щелочи его разлагают. Безводная окись,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , нерастворима в кислотах; гидрат растворяется легко в соляной кислоте.  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  образует соли  $\text{RRuO}_4$ . Растворимыми солями будут его двойные хлористые соединения, напр.  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$  и  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ ; хлористые соединения имеют состав  $\text{RuCl}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_4$ .

Реакции солей рутения. Едкое кали дает черный гидрат окиси. Сернистый рутений: сероводород сначала не производит осадка, через некоторое время жидкость синеват, происходит бурый осадок (сернистый аммоний тотчас осаждают). Азотистокалиевая соль не осаждают солей рутения; прибавление сернистого аммония к такому раствору дает малиновое окрашивание (восстановление). Цинк выделяет металлический рутений, раствор предварительно синеват.

Осмий. Осмий встречается в платиновых рудах и в виде осмистого припая, весьма трудноплавок, уд. в. около 21—22, легко окисляется. Осмий дает два соединения с хлором  $\text{OsCl}_2$  и  $\text{OsCl}_4$ , способных соединяться с хлористыми металлами и др. Кислородных соединений много. Осмиевый ангидрид,  $\text{OsO}_4$ , образующийся и из низших окислов, со щелочами дает соли, легко переходящие в осмисто-кислые соли (напр.,  $\text{K}_2\text{OsO}_4$ ) при кипячении с едкими щелочами (с выделением осмиевого ангидрида, что характерно) и при восстановлении. Водный раствор осмиевой кислоты обесцвечивает индиго; выделяет под из водистого калия; окисляет спирт в алдегид; легко восстанавливается. Сероводород осаждают из раствора осмиевой кислоты чернубурый сернистый осмий только в присутствии сильной кислоты. Металлический осмий легко получается и из растворов, и из твердых соединений при действии цинка, муравьиной кислоты, при прокаливании осмиевых соединений в струе водорода. Осажденный осмий растворяется в растворе хлорноватисто-натриевой соли. Качественные реакции на осмий и родий описаны у Альвареса (С. R. 140, 1254 и 1341).

Ход качественного анализа при открытии платиновых металлов по Милиусу и Дитцу (Ber. 31, 3187). Предположим, что платина, палладий, иридий, родий, рутений и осмий находятся вместе с золотом, ртутью и самыми разнообразными другими металлами в среднем или кислом растворе, заключающем хлор. К раствору прибавляют слабую азотную кислоту и нагревают в реторте до кипения; пары собирают в едкий натр. Появление в последнем желтого окрашивания указывает на перешедший с парами осмиевый ангидрид,  $\text{OsO}_4$  (при подкисления соляной кислотой замечается его запах). Освобожденный от осмия, охлажденный раствор взбалтывается (если требуется, три раза) с эфиром, растворяющим хлорное золото, остающееся при выпаривании отделенного при помощи делительной воронки раствора в осадке (реакция см. § 84). Водный раствор по прибавлении уксусноаммониевой соли несколько часов кипятится с обратноставленным холодильником с муравьиной кислотой; благородные металлы должны при этом осадиться, как таковые. Черный осадок по отфильтровании и промывании прокаливается в струе водорода, чтобы испарилась ртуть. Металлический осадок извлекается теплой

соляной кислотой (для удаления олова и других тяжелых металлов), сухой смешивается с хлористым натрием и при слабом накаливании в фарфоровой ложечке обрабатывается два раза влажным хлором; продукт растворяется в небольшом количестве воды. Если остается нерастворившийся остаток, то он исследуется на иридий и рутений. Не вполне насыщенный раствор осаждается насыщенным раствором нашатыря до тех пор, пока образуется осадок, заключающий платину, иридий и рутений: в растворе остаются палладий и родий. Его отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве теплой воды, прибавляют немного хлористоводородного гидроксилamina, восстанавливающего Ir и Ru до  $\text{IrCl}_2$  и  $\text{RuCl}_2$ , оставляют охладиться и снова осаждают нашатырем: осаждается платиновоаммониевая соль. Гидроксилaminный маточный раствор с Ir и Ru выпаривают, осадок прокалывают в струе водорода и сплавляют с едким кали и селитрой. Охлажденный сплав растворяют в воде; растворяется рутеновокалиевая соль  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ , остается  $\text{Ir}_2(\text{OH})_6$ . Раствор, заключающий родий и палладий, медленно выпаривают до-суха с избытком аммиака и выкристаллизовывают остаток из возможно малого количества теплого слабого аммиака (нерастворимые темные хлопья, которые по большей части состоят из рутения, отфильтровываются); по охлаждении родий выделяется в виде хлоропурпуреосоли в желтоватых кристаллах, а палладий остается в растворе. При этом часть платиновых металлов переходит в маточные растворы и осадки, в таком образом не поддается отделению. В сомнительных случаях собранные осадки снова подвергают вышеописанной переработке. Точные способы анализа предложены Девиллем, Дебром и Стасом.

См. новейшую статью Миллуса и Мазухелли (F. Mylius, A. Mazzuchelli. Zeit. anorg. Ch. 89, 1—38, 1914.

### Пятая группа металлов.

Олово, сурьма, мышьяк, золото, платина (иридий, молибден, вольфрам, германий, ванадий, селен, теллур).

§ 70. Металлы этой группы характеризуются нерастворимостью сернистых соединений в разбавленных кислотах: сероводород осаждают сернистые соединения их в кислом растворе. От сернистых соединений металлов IV группы сернистые соединения металлов V группы отличаются растворимостью в растворимых в воде сернистых металлах—сернистом аммонии, натрие, кальции и др.: образуются тиосоли.

Определение подгрупп. Металлы V группы по свойствам резко отличаются друг от друга: сурьма, мышьяк и олово легко дают постоянные при высокой температуре высшие степени окисления, образующие мышьяковую, оловянную, сурьмяную кислоты: соли этих кислот получают сплавлением с угленатриевой солью и селитрой многих соединений этих металлов. Кислородные соединения золота и платины (как и большая часть соединений их) при нагревании распадаются на кислород и металл; при реакции сплавления, приведенной выше, получают золото и платина. Легкая выделяемость золота и платины из соединений вызывает для открытия их применение иных реакций, отличных по существу от тех, которые применяются при анализе соединений мышьяка, сурьмы и олова. На практике золото и платина, как



в чистом состоянии, так и в сплавах, редко заключают олово, мышьяк или сурьму. На основании вышесказанного разделяем V группу на подгруппы:

1-я подгруппа: олово, сурьма, мышьяк.

2-я подгруппа: золото, платина.

### Первая подгруппа V группы металлов.

олово, сурьма, мышьяк.

Олово, сурьма и мышьяк дают по два ряда производных. Низшие степени окисления—закись олова,  $\text{SnO}$ , сурьмянистая окись,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , мышьяковистый ангидрид,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Высшие кислородные соединения: окись олова,  $\text{SnO}_2$ , сурьмяный ангидрид,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , и мышьяковый ангидрид,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . В ряду низших степеней окисления закись олова сравнительно легко дает с кислотами соли; труднее их дает сурьмянистая окись, но все же таковые известны, напр.: виннокислые соли, рвотный камень  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ; мышьяковистая кислота имеет уже ясные, хотя и слабые, кислотные свойства и солей с кислотами почти не образует. Высшие степени окисления, за исключением окиси олова, дающей с немногими кислотами соли (в то же время дающая с основаниями оловяннокислые соли), сурьмяная и особенно мышьяковая кислоты, представляют уже несомненные кислотные свойства. Как вывод из сказанного, важно отметить, что соединения металлов V группы могут быть при анализе и в среднем (соли кислот), и в кислом (обыкновенный случай), и в щелочном растворе (растворы в едких щелочах, тиосоли).

Соответственно кислородным соединениям, для металлов V группы известны два ряда сернистых соединений: низшие  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и высшие— $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Эти соединения представляют те же различия в характере (кислотности), на которые указано при рассмотрении кислородных соединений: по преимуществу высшие соединения дают тиосоли, соединяясь с сернистыми металлами предыдущих групп. Это происходит потому, что они являются тиоангидридами тиокислот, (напр.,  $2\text{H}_3\text{AsS}_4 = \text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{H}_2\text{S}$ ). Низшие хлористые соединения будут  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ , высшие— $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  и  $\text{AsCl}_5$ , причем последний существует только ниже— $28^\circ$  (плавится при  $-40^\circ$ , Ам. Soc 24 1070, 1902), а при более высоких температурах разлагается на хлор и  $\text{AsCl}_3$ .

Характеристика рассматриваемых металлов, как принадлежащих к V группе (по сернистым соединениям) и к 1 подгруппе ее (по кислородным соединениям), уже дана выше; из нее видно, что сернистые и кислородные соединения наиболее важны для аналитических целей.

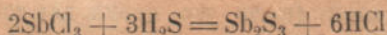
## ОБЩИЕ РЕАКЦИИ.

§ 71. Сернистые соединения и тиосоли. Для каждого металла известно по два соединения с серой:  $\text{SnS}$  и  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Цвет их характерен: сернистые соединения мышьяка и двусернистое олово желтого цвета, соединения сурьмы оранжевого цвета; односернистое олово бурого цвета. Обращаемся к их образованию и свойствам.

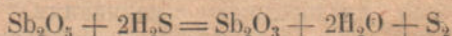
а. *Действие сероводорода.* Соединения металлов этой подгруппы могут быть в щелочном (тиосоли), в среднем (растворимые соли кислот, образуемых этими металлами) и в кислом растворе. При действии сероводорода на щелочные и средние растворы, образования сернистых соединений не происходит, так как получаются растворимые тиосоли (см. § 71, б), напр.:



Только в кислых растворах сероводород в условиях, которые определим ближе несколько далее, может образовать сернистые соединения, при чем получаются все перечисленные выше сернистые соединения. Так, оловянные соединения (закисные и окисные) дают  $\text{SnS}$  или  $\text{SnS}_2$ ; из соединений трехвалентных сурьмы и мышьяка получаются  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ , напр.:

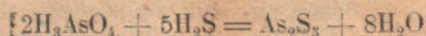


Для производных сурьмяной кислоты при действии сероводорода происходит отчасти восстановление, они переходят в соединения трехвалентной сурьмы, причем выделяется сера (ср. действие сероводорода на окисные соли железа, § 34, на хромовую кислоту, § 33):



Сурьмяная кислота восстанавливается не вполне, а потому в растворе ее производных сероводород осаждает пятисернистую сурьму,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , и в то же время серу и трехсернистую сурьму,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , из сурьмянистой кислоты, образовавшейся восстановлением сурьмяной кислоты.

При действии быстрого тока сероводорода при обыкновенной температуре на сильно подкисленный соляной кислотой раствор мышьяковой кислоты или ее солей, медленно, но вполне, образуется пятисернистый мышьяк:



При слабом токе сероводорода и нагревании, особенно при небольшом количестве соляной кислоты, происходит отчасти восстановление, при чем  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  переходит в  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , распадающаяся далее на  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и серу; из мышьяковистой кислоты образуется трехсернистый мышьяк.

Раствор мышьяковистой кислоты в воде, не заключающий других солей или кислот, хотя и представляет кислую реакцию, но не осаждается сероводородом, так как образуется коллоидный растворимый трехсернистый мышьяк. Нагревание раствора в присутствии солей или кислот, напр., соляной, выделяет сернистый мышьяк из раствора.

Познакомимся теперь с условиями реакции осаждения сероводородом, вытекающими из отношения сернистых соединений к кислотам (см. ниже, г). Сероводород в присутствии крепких минеральных кислот не вполне осаждает сернистые соединения (то же было и при сернистых соединениях IV группы); поэтому надо применять сильно разбавленные водой кислоты. Для подкисления лучше всего брать разбавленную соляную кислоту: азотная кислота вредит полноте осаждения. В этих условиях осаждение сероводородом происходит хотя довольно медленно, но вполне, особенно если применить, для облегчения восстановления, нагревание раствора примерно до 70°. Чтобы ускорить осаждение мышьяка, можно предварительно восстановить As<sup>v</sup> в As<sup>iii</sup> кипячением с сернистой кислотой (иметь в виду, что AsCl<sub>3</sub> летуч с соляной кислотой, см. § 78). Поверочный опыт на полноту осаждения сернистых соединений необходим, так как мышьяковая кислота трудно осаждается сероводородом и при неточной работе может быть пропущена. От ошибки предохранит осторожная, неторопливая работа и соблюдение вышеприведенных условий.

Промывание сернистых соединений заслуживает упоминания. Покуда в стекающем растворе имеются в достаточном количестве кислоты или соли, промывание идет хорошо, но когда названных веществ осталось мало, сернистые соединения могут давать растворимые коллоидные формы, раствор фильтруется мутный. По этой причине кончать промывание следует раствором какой-нибудь соли, не препятствующей открытию металлов, напр., уксусноаммониевой соли.

6. Отношение сернистых металлов к сернистому аммонiu. Тиосоли. Промытые сернистые соединения при анализе растворяются в сернистом аммоние. Образование растворимых тиосолей, как реакция отделения металлов V группы от металлов IV группы, заслуживает особого внимания. Как уже было сказано, высшие сернистые соединения: SnS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, как тиоангидриды тиокислот, соединяются с сернистыми металлами и образуют тиосоли, напр.:



Состав сурьмяной соли будет (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. Если припомнить, что соли оловянной и мышьяковой кислот имеют формулы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SnO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, то тиосоли будут как бы соли этих кислот, в которых кислород замещен серой. Растворимые тиосоли образуются

только для металлов I и II групп, и только эти сернистые металлы растворяют высшие сернистые соединения олова, сурьмы и мышьяка. Соли тиокислот металлов III и IV групп нерастворимы.

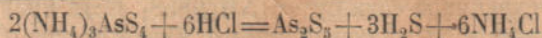
Состав известных мышьяковых тиосолей в большинстве случаев сложнее вышеприведенных формул солей щелочных металлов; он отвечает ряду тиосолей, напр.,  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7$ . Нерастворимые в воде тиосоли, особенно мышьяковоцинковая или медная, могут образоваться при осаждении сероводородом раствора, заключающего мышьяковую кислоту и цинк или медь. Вероятно, при анализе образуются и другие подобные соли, напр.  $\text{PbSnS}_3$ , даже может быть получается тиосоль от соединения  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с  $\text{SnS}_2$  (бурого цвета). Раствор тиоловянной соли растворяет сернистые соединения железа, ртути и кадмия.

Низшие сернистые соединения металлов V группы относятся к растворимым сернистым металлам различно. Односернистое олово не дает соединений и не растворяется. Трехсернистая сурьма растворяется, но образующиеся соединения весьма непрочны. Для  $\text{As}_2\text{S}_3$  эти соединения лучше известны, хотя тоже непрочны, и имеют, напр., формулы  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{As}_2\text{S}_5$ . При анализе с этим рядом соединений не встречаемся, так как употребляем многосернистый аммоний, заключающий свободную серу: сначала низшее сернистое соединение соединяется с серой многосернистого аммония и переходит в высшее соединение, напр.,  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2 = \text{As}_2\text{S}_5$ , затем получается тиосоль, отвечающая высшему соединению.

Практически реакция многосернистого аммония для полноты растворения высших сернистых соединений V группы (особенно олова) производится так, что осажденные сероводородом сернистые металлы, промытые на фильтре, смываются с него водою промывалки в колбочку, в которой и обрабатываются некоторое время сернистым аммонием при слабом (до  $40^\circ - 50^\circ$ ) нагревании. Слив раствор, прибавляют свежего многосернистого аммония и повторяют обработку еще один или два раза. В присутствии металлов только IV и V групп можно, без предварительного осаждения сероводородом, прямо действовать сернистым аммонием при соблюдении сказанного выше. В присутствии металлов III группы так вести анализ нельзя.

Для того, чтобы в раствор не переходили сернистая медь (растворяется в многосернистом аммонии) и сернистая ртуть (растворяется в многосернистом натрии) Вельч и Вебер (J. am. Soc. 33 1011, 1916) предлагают прибавлять к многосернистому аммонии 5% едкого натра.

Осаждение тиосолей кислотами. При анализе по отфильтровании сернистых соединений металлов IV группы раствор тиосолей разбавляют водою и обрабатывают кислотами; происходит разрушение тиосолей и, при выделении сероводорода, осаждаются сернистые соединения олова, сурьмы, мышьяка, напр.:



Так как тиосоли, как мы видели, образованы только высшими сернистыми соединениями, то понятно, что при этой реакции

в осадке будут исключительно  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Тиоислоты, которые нормально должны были бы выделиться при действии соляной кислоты, распадаются на сероводород и сернистые соединения, т.-е. тиоангидриды тиоислот, напр.,  $\text{H}_2\text{SnS}_3$ —на  $\text{SnS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Сернистые соединения лучше фильтровать, когда они отдели; их промывание см. § 71а. В осадке всегда находится много серы, получающейся при действии соляной кислоты на многосернистый аммоний<sup>1)</sup>. Так как по цвету этого осадка часто невозможно заключить о присутствии в нем сернистых соединений, надо его исследовать по § 57, б, или нагреть небольшое количество его с 15—20 куб. сант. аммиака почти до кипения: все высшие сернистые соединения в аммиаке растворяются (выделяются из раствора при подкислении); сера—нет. При анализе полученные сернистые соединения металлов V группы подвергаются различным реакциям, которые основаны на характерных свойствах этих сернистых металлов. Все работы с ними надо делать в сероводородной.

Заметим, что при качественном анализе, кроме открытия металла, требуется определить и степень окисления его. Сероводород восстанавливает мышьяковую кислоту (мы не можем, значит, ее открыть); многосернистый аммоний, наоборот, переводит низшие сернистые соединения в высшие, поэтому степень окисления должна быть определена в первоначальном растворе (см. частные реакции).

**в. Отношение сернистых металлов к щелочам и аммиаку.** Едкие щелочи растворяют все сернистые соединения с образованием кислот, кислотород которых отчасти земещен серой, напр.,  $\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$ . Аммиак растворяет хорошо  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ , а также  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{SnS}_2$  (при нагревании); не растворяет  $\text{SnS}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Углеаммониевая соль растворяет  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ , отчасти и  $\text{SnS}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; поэтому не следует отделять сернистые соединения мышьяка от сернистых олова и сурьмы действием углеаммониевой соли.

**г. Отношение к соляной кислоте** необходимо разобрать более подробно.

Дымящая соляная кислота (1,19) при темп. около  $100^\circ$  не растворяет сернистых соединений мышьяка, очень легко растворяет  $\text{SnS}$  и  $\text{SnS}_2$  (образуются  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ ), несколько труднее  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  (по реакции  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{S} + 2\text{SbCl}_3$ ). Эта реакция применяется для отделения  $\text{As}_2\text{S}_3$  от  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{SnS}_2$ : промытые сернистые металлы, осажденные из тиосолей и заключающие возможно меньше воды, обрабатываются в вытяжном шкафу дымящей  $\text{HCl}$  в течение 10—15 минут на кипящей водяной бане

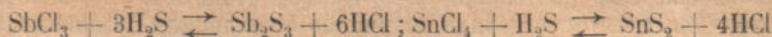
<sup>1)</sup> Красный многосернистый аммоний содержит в себе большой избыток серы; с другой стороны, обыкновенный сернистый аммоний почти всегда бывает желтым (вследствие окисления) и заключает в себе серу. Многосернистый аммоний лучше готовить каждый раз самому. Для этого испытывают, растворяется ли односернистое олово при слабом нагревании в обыкновенном желтом сернистом аммонии. Если растворение неполно, то к сернистому аммоню приливают немного красного многосернистого аммония, пока не получится реактив, вполне растворяющий  $\text{SnS}$ .

(лучше не кипятить на голом огне, так как при этом часть  $As_2S_5$  может перейти в  $As_2S_3$ , очень немного растворимый в соляной кислоте). Оставшийся нерастворенным  $As_2S_5$  после отфильтрования и промывания небольшим количеством воды для проверочных опытов (безусловно необходимых) переводится в раствор действием соляной кислоты и хлорноватокалиевой соли по § 72.

На основании сказанного понятно, что сернистый мышьяк будет осаждаться при действии сероводорода из раствора соединений мышьяка в дымящей соляной кислоте, но из такого раствора не будут осаждаться соединения сурьмы и олова. При постепенном разбавлении его водою мы сперва получим ту степень разбавления соляной кислоты, при которой будет осаждаться сернистая сурьма, но не олово; наконец, при еще большем разбавлении, будет образоваться и сернистое олово.

Нойс и Брей (J. am. Soc. 29 137, 1907) разделяют таким образом  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  и  $SnS_2$ , полученные после разложения тиосолей. Сернистые металлы обрабатывают, как выше указано, 10-ю куб. сант.  $HCl$  1,20, затем прибавляют 5 к. с. воды, идущей в фильтрат. Последний доводят до 50 к. с. прибавлением воды, нагревают до  $90^\circ$  и пропускают 5 мин.  $H_2S$ ; если осадка нет, прибавляют еще 5 к. с. воды и снова пропускают при  $90^\circ$   $H_2S$ . Олово при этом не осаждается. Осадок  $Sb_2S_3$  отфильтровывается и по растворении в крепкой  $HCl$  при нагревании служит для проверочных опытов. Фильтрат разбавляют 20-ю к. с. воды и пропускают на холоду  $H_2S$ ; если осадок образуется, олово есть. Тогда жидкость с осадком выпаривают до 5—10 к. с. и выделяют олово цинком, как описано в § 73. — Способ этот дает хорошие результаты только при тщательной работе и точном соблюдении всех указаний.

При осаждении сероводородом соединений олова и сурьмы в солянокислом растворе мы имеем обратимые реакции, напр.:



От степени разбавления водою соляной кислоты зависит направление реакций. Для полноты осаждения необходимо достигнуть произведения растворимости наиболее растворимого из сернистых металлов, т. е. сернистого олова; отсюда и вытекают условия реакции осаждения сероводородом, приведенные в а этого §.

д. Действие азотной кислоты см. следующий параграф.

§ 72. Кислоты оловянная, сурьмяная и мышьяковая. Для характеристики металлов, равно как для проверочных опытов, необходимо изучить способы образования (преимущественно из сернистых соединений) и свойства кислот, образуемых металлами V группы.

Окисление азотной кислотой. Сами металлы, их сплавы (и многие их соединения) легко окисляются азотной кислотой уд. в. 1,2—1,3; сначала реакция ведется при обыкновенной температуре, если металл хорошо измельчен, а под конец—на водяной бане. Так обыкновенно и ведут анализ сплавов.

Дымящая азотная кислота берется для окисления сернистых соединений, которые должны быть свободны от серы (ее удаляют бензолом или сероуглеродом), иначе может произойти вспышка; следует предварительно их смочить

азотной кислотой уд. в. 1,3, потом уже действовать дымящею, сперва при обыкновенной температуре, потом — на водяной бане. При окислении получается белый осадок, заключающий всю оловянную и сурьмяную кислоту (отчасти); мышьяковая кислота остается в растворе, но в присутствии оловянной кислоты может быть и в осадке, в виде мышьяковооловянной соли, а потому лучше применять реакцию окисления хлором.

Окисление хлором для растворения сернистых соединений очень удобно. Они обрабатываются крепкою соляною кислотою в колбочке, куда при нагревании бросают кристаллы бертолетовой соли, пока не произойдет растворения. Обращаем внимание на то, что часто остатки серы упорно не растворяются: признав, что нерастворяющийся остаток есть сера, реакцию можно остановить. Получаются в растворе мышьяковая кислота, пятихлористая сурьма и хлорное олово (действие  $KClO_3$  и  $HClO$ , см. § 37, 2).

Сера сернистого соединения при действии хлора сначала дает  $S_2Cl_2$ , полухлористая сера в присутствии воды дает серу и сернистый газ, при избытке хлора окончательно переходящих в серную кислоту.

Окисление окисью меди. Промытые сернистые соединения в фарфоровой чашке растворяются в возможно малом количестве раствора сернистого натрия, прибавляется несколько едкого натра, и при кипячении (5—10 мин.) вносится порошок окиси меди. Фильтруют горячий бесцветный раствор, по охлаждении прибавляют от  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{3}$  объема спирта и оставляют стоять до полного осаждения пиросульфатонатриевой соли: фильтрат от нее кипятится для удаления спирта и по прибавлении крепкого раствора хлористого аммония обрабатывается сероводородом. Если осадка нет, опыт прекращают, если же образуется осадок, сероводород пропускают до его растворения. К раствору (если нужно — фильтрованному) прибавляют  $\frac{1}{3}$  объема аммиака и осаждают мышьяковоаммониевомагниевою солью. После часового отстаивания фильтрат от нее осаждают соляной кислотой и получают осадок сернистого олова. Этот способ разделения точнее прежде описанных, но сложен.

§ 73. Свойства металлов и способы их выделения. Изучаемые металлы обладают в свободном состоянии настолько характерными свойствами, особенно по отношению к соляной кислоте, что их весьма часто выделяют при качественном анализе для отделения олова от сурьмы. Переведа по § 72 сернистые соединения в раствор, в полученный кислый раствор помещаем кусочек листового цинка, наблюдая, чтобы выделение водорода не было слишком сильно (характерная реакция на сурьму, см. частные реакции, § 76). Полное осаждение происходит через несколько часов; выделенный черный порошок металлов обрабатывают при кипячении соляной кислотой. Олово переходит в раствор в виде хлористого олова,  $SnCl_2$ , и доказываетя характерными свойствами этого соединения, см. § 74. Сурьма почти совсем не растворяется в соляной кислоте, ее собирают на фильтр и делают поверочные опыты по § 76. Способ не точен. Для этой же цели нередко употребляют чистую железную проволоку: сурьма садится медленно, но нацело, олово же не осаждается (предварительно выпарить избыток соляной кислоты).

Из рассматриваемых металлов только мышьяк летуч, что в связи с легкостью и характерными явлениями, которыми сопровождается улетучивание, представляет одну из лучших реакций на мышьяк. Олово, после

сплавления, дает королек ковкий; сурьма при сплавлении дает хрупкий королек. Для исследования только-что приведенных свойств As, Sn, Sb употребляются различные реакции восстановления сухим путем. Синеродистый калий при высокой температуре восстанавливает вследствие способности соединиться (в этих условиях) с кислородом или серой и переходить в циановокислый, KCNO, или в роданистый калий, KCNS, напр.,  $As_2O_3 + 3KCy = 2As + 3KCyO$  (см. частные реакции).

### ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ.

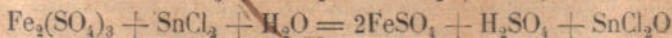
#### Олово.

§ 74. Олово имеет т. пл.  $232^\circ$ , т. кип.  $2270^\circ$ ; «белое» (обыкновенное) олово устойчиво выше  $20^\circ$ , «серое» видоизменение—ниже этой температуры. Расплавленный металл не окисляется, при более высокой темп. переходит в окись. Олово растворяется в крепкой соляной кислоте при кипячении, образуя хлористое олово,  $SnCl_2$ ; в царской водке или при действии хлора дает хлорное олово,  $SnCl_4$ . Крепкая азотная кислота окисляет олово в метаоловянную кислоту  $SnO(OH)_2$ ; слабая растворяет в виде закисной азотнооловянной соли. Олово дает сплавы с большинством металлов. Сплав с медью представляет бронзу, припой есть сплав со свинцом, все легкоплавкие сплавы заключают олово, жесть содержит железо и олово. Все сплавы олова для анализа обрабатываются азотной кислотой. Олово растворяется в крепких щелочах.

*Выделение металлического олова* (см. § 73). В растворе соединений олова, подкисленном соляною кислотой, цинк выделяет олово в виде металлических листочков или в виде серой, губчатой массы (из среднего раствора); на платиновой пластинке не получается черного пятна. Медные стружки в кипящем солянокислом (1,19) растворе хлорного олова восстанавливает его в  $SnS_2$ , что дозволяет открыть Sn в присутствии  $SbCl_3$  по характерным реакциям восстановления хлористого олова.

Олово дает два ряда производных: закисные и окисные производные.

*Закисные соли олова.* Хлористое олово, из которого получают другие закисные соединения олова, образуется растворением олова в крепкой соляной кислоте; при растворении без нагревания в слабой азотной кислоте олово дает закисную азотнокислую соль (при чем не выделяется красных паров окиси азота). Закисные соединения олова мало прочны: кислород воздуха окисляет их растворы; в таких условиях окисляется, напр., хлористое олово в хлорокись олова,  $SnCl_2O$ . Окислители (крепкая азотная кислота, царская водка и хлор) переводят закисные соединения олова в метаоловянную кислоту или производные оловянной кислоты. Многие другие вещества, способные восстанавливаться, окисляют закисные соли олова; при этом последние соединяются с кислородом, хлором и т. п. и переходят в окисные соединения, напр.:





Закисные соединения олова, таким образом, легко производят реакции восстановления; некоторые из этих реакций будут особенно характерными качественными реакциями вообще на олово и в частности на его закисные соединения.

**Реакции закисных солей олова.** Закись олова. Белый гидрат,  $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$  или  $(\text{OH})\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}(\text{OH})$ , осаждается при действии на раствор хлористого олова едких щелочей, аммиака, углещелочных солей, в избытке едкого кали растворяется: этот раствор представляет очень сильное щелочное восстанавливающее вещество и заключает вероятно  $\text{Sn}(\text{OK})_2$ . Применение его к открытию олова дано ниже (см. также §§ 61 и 67).

Односернистое олово ( $\text{SnS}$ ) (см. § 71). Гидрат бурого цвета получается осаждением сероводородом раствора закисной соли олова, сильно разбавленного водою, в бесцветном сернистом аммонии (и сернистом натрие) почти нерастворим, растворяется в желтом сернистом аммонии с образованием тиосоли (см. § 71, б). В аммиаке односернистое олово нерастворимо; при кипячении с крепкой соляной кислотой растворяется (выделение сероводорода). Крепкая азотная кислота дает метаоловянную кислоту; при действии соляной кислоты и бертолетовой соли получается хлорное олово,  $\text{SnCl}_4$ .  $\text{SnS}$  не осаждается из щавелевокислых растворов, а также содержащих фосфорную кислоту.

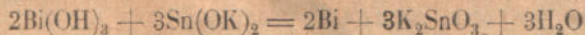
Реакции восстановления, производимые закисными солями олова как в кислом, так и в щелочном растворах, весьма характерны и служат для поверочных опытов на этот металл.

Быть может, нелишне указать, что нижеприведенные реакции восстановления производятся не только закисными солями олова, но и другими веществами, способными производить реакции восстановления, а потому доказать присутствие олова могут только в растворах, которые, как, напр., полученные при анализе, кроме олова, другого металла содержать не могут. Эти соображения должно иметь в виду также при реакциях низших степеней окисления сурьмы и мышьяка.

1. Хлорная ртуть  $\text{HgCl}_2$ , при действии небольшого количества хлористого олова, дает белый осадок хлористой ртути,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; при избытке хлористого олова осадок делается серым от выделения металлической ртути (см. § 61). Реакция чувствительная; соляная кислота не вредит.

2. Хлорное железо,  $\text{FeCl}_3$ , не дает осадка с красной синильной солью,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ . От хлористого олова, прилитого к такому раствору,  $\text{FeCl}_3$  переходит в  $\text{FeCl}_2$  и тотчас получается синий осадок Турнбулевой сини (см. § 37, а). Реакция чувствительная и идет в присутствии соляной кислоты.

3. При прибавлении к раствору закиси олова в едком кали понемногу азотновисмутовой соли, получают черный осадок висмута (§ 67):



при этом закись олова окисляется в оловяннокашчевую соль.

4. Хлорное золото,  $\text{AuCl}_3$ , дает Касснев пурпур (§ 84), представляющий окись олова, окрашенную золотом.

§ 75. *Соли оловянных кислот (окиси олова)*. Безводной окиси олова,  $\text{SnO}_2$ , отвечают гидраты—оловянная и метаоловянная кислоты, при прокаливании вновь дающие одну и ту же окись олова. Хлорное олово,  $\text{SnCl}_4$  (жидкость, кипит при  $115^\circ$ ), или его кристаллический гидрат  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , имеется только в содержащих 50% и больше  $\text{SnCl}_4$  растворах хлорного олова. В более же слабых растворах  $\text{SnCl}_4$  оно переходит постепенно в метахлорное олово. Галоидные соединения олова дают многочисленные двойные соединения с галоидными металлами.

Метаоловянной кислотой зовут то видоизменение оловянной кислоты, которое получается действием крепкой азотной кислоты на металлическое олово (или на закисные соединения олова) при нагревании (см. ниже). При этой реакции получается белый, почти нерастворимый в азотной кислоте, порошок метаоловянной кислоты. При нагревании с крепкой соляной кислотой, хотя метаоловянная кислота на вид не изменяется, образуется гидрат метахлорного олова, нерастворимый в крепкой соляной кислоте; если слить кислоту с осадка и прибавить воды, получаем метахлорное олово в растворе. С фосфорной кислотой дает нерастворимое в азотной кислоте соединение—комплексную фосфорнооловянную кислоту.

Исходным соединением для получения производных обыкновенной оловянной кислоты будет хлорное олово, растворимое в воде (и соляной кислоте). Из него осаждением угленатриевой солью получается гидрат оловянной кислоты, легко растворимый в разведенной соляной или азотной кислоте. Растворением в щелочах получают оловяннокислые соли. Природная оловянная кислота, оловянный камень, нерастворима в кислотах; при сплавлении с едким кали дает растворимую оловянную соль.

Переходы одной кислоты в другую. Приведенные способы получения оловянных кислот не дают их чистыми. Из окисной соли олова,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ , может образоваться действием воды обыкновенная оловянная кислота. Окисная соль нерастворима в азотной кислоте и образует белый осадок, при высушивании которого образуется метаоловянная кислота; она получается в этих же условиях и из обыкновенной оловянной кислоты. Отношения оловянных и метаоловянных соединений до сих пор не выяснены вполне; возможно, что метасоединения суть уплотненные обыкновенные (α) оловянные соединения.

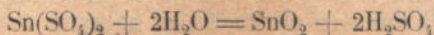
Отличия оловянных и метаоловянных соединений. Выше было приведено отношение к соляной кислоте хлорного и метахлорного олова. Раствор метахлорного олова, при действии хлористого олова,  $\text{SnCl}_2$ , дает желтое окрашивание, не образующееся с хлорным оловом. Осаждение гидратов из раствора происходит также различно, см. далее.

Реакции солей оловянной кислоты (окиси олова) сводятся к осаждению оловянной кислоты при различных условиях; обе оловянные кислоты во многих случаях показывают тождественные реакции. Как обладающая крайне слабыми основными и кислотными свойствами оловянная кислота из растворов выделяется и основаниями, и кислотами, и многими средними солями. Последнее обстоятельство находится в связи со способностью оловянной кислоты образовывать коллоидные растворы.

Едкие щелочи, аммиак, угленатриевая и угдеаммониевая соли дают белый осадок гидрата оловянной или метаоловянной кислоты. В едких щелочах оловянная кислота растворяется;

большой избыток щелочей (особенно едкого натра) осаждает из раствора оловяннонатриевую соль; метаоловянная кислота трудно растворяется в едких щелочах (особенно в едком натре, в нем метаоловяннонатриевая соль не растворяется). В присутствии винной кислоты аммиак осаждает метаоловянную кислоту, но не оловянную.

Серная кислота, разведенная, легко осаждает метаоловянную кислоту на холоду из растворов метаклорного олова. В растворе обыкновенного хлорного олова осадок образуется только в сильно разбавленных водою растворах: при нагревании полное осаждение оловянной кислоты. Реакцию можно объяснить первоначальным образованием окисной сернооловянной соли, разлагающейся водою на окись олова и серную кислоту:



Средние соли щелочных металлов. Насыщенные на холоду растворы сернонатриевой или азотноаммониевой соли осаждают оловянную и метаоловянную кислоту; осаждение полное в усредненном аммиаком растворе при нагревании. Это характерные реакции:



Вероятно, и здесь сперва образуется окисная сернооловянная соль, затем разлагающаяся водою. Свойство оловянной кислоты образовывать растворимое коллоидное видоизменение способствует реакции осаждения средними солями.

Двусернистое олово,  $\text{SnS}_2$  (см. § 71). Сероводород осаждает желтый осадок двусернистого олова (в растворе хлорного олова сначала образуется беловатый осадок, который затем переходит в желтый); полное осаждение только в присутствии весьма разведенной соляной кислоты; при небольшом нагревании осаждение ускоряется. Сернистый аммоний (сернистые щелочные металлы) легко растворяет  $\text{SnS}_2$ , образуя тиосоли. Едкие щелочи и аммиак (при нагревании) также растворяют его. В кипящей соляной кислоте растворяется, при обработке азотной кислотою дает метаоловянную кислоту. В присутствии большого избытка щавелевой кислоты сероводород не осаждает  $\text{SnS}_2$ .

Фосфорнонатриевая соль дает с оловянными соединениями белые осадки комплексных фосфорнооловянных кислот (ср. § 99).

Реакции выделения олова, которые также могут служить качественными реакциями, приведены в §§ 73 и 74.

*Закисные и окисные соединения олова*, при совместном присутствии, открываются: закисные соединения по их реакциям восстановления (действие на  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.); окисные — по осаждаемости их сернонатриевой солью и др. При олове, первом из металлов V группы, не излишне остановиться на условиях для

определения степени окисления металлов этой группы. Мы уже знаем, что это нужно делать с первоначальным веществом (§ 71); только после открытия всех металлов, в нем заключающихся, можно сказать, возможно ли или нет применение вышеуказанных реакций, возможно или нет определение степеней окисления металла этой группы. Как указано в § 74, особенно для открытия низших степеней окисления, не всегда будут налицо благоприятные условия для опыта.

#### Сурьма.

§ 76. Сурьма (известно несколько видоизменений) имеет темп. пл.  $630^{\circ}$  и темп. кип.  $1440^{\circ}$ ; при нагревании на воздухе выше т. плав. загорается и дает белый дым (сгущающийся в кристаллы) окиси сурьмы. В кислоте соляной без доступа воздуха при кипячении сурьма нерастворима, но несколько растворяется при доступе воздуха, как и в серной кислоте. При действии азотной кислоты, смотря по условиям реакции, получается нерастворимая в азотной кислоте окись сурьмы или сурьмяная кислота. Растворяется в царской водке. Многие сплавы сурьмы применяются в технике; отношение их к азотной кислоте такое же, как и сурьмы.

*Реакции выделения сурьмы.* 1. Цинк в кислом растворе сурьмяных соединений выделяет, при отсутствии свободной азотной кислоты, черный порошок сурьмы. Несколько капель сурьмяного соединения, подкисленного соляной кислотой (не азотной), помещают на платиновую пластинку и кладут кусочек цинка: даже при очень слабых растворах сейчас же выделяется сурьма и образует на пластинке черное пятно, пропадающее при нагревании с азотной кислотой (образуется сурьмяная кислота). Также выделяет сурьму железо, но не медь. Реакция в высшей степени чувствительная.

2. Разложение сурьмянистого водорода. При действии цинка на кислые растворы соединений сурьмы образуется сурьмянистый водород,  $SbH_3$ . Зажженный газ горит голубоватым пламенем и сильно дымит (образуется окись сурьмы). Вставленная на короткое время в пламя фарфоровая чашка покрывается пятнами сурьмы (если долго держать чашку в пламени на одном месте, пятна исчезнут вследствие улетучивания и окисления сурьмы). Пятна матовочерные, без блеска; они не исчезают при смачивании раствором хлорноватистонатриевой соли,  $NaClO$  (не окисляются, см. другие реакции в приложениях). Мышьяк дает сходную реакцию; в частных реакциях на мышьяк (§ 78) описано, как должно производить опыт. Реакция весьма чувствительная, но в присутствии мышьяка простыми приемами трудно отличить пятна сурьмы от мышьяка, мы потому не вводим этого приема в ход анализа.

3. Сода и синеродистый калий. Условия описаны при мышьяке, § 78; в стеклянной трубочке сурьму получают обыкновенно в виде черного порошка. Перед паяльной трубкой при этой реакции получают королек сурьмы, хрусткий, при нагревании выделяющий белый дым окиси; уголь покрывается белым налетом.

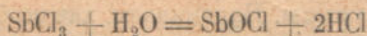
Сурьма образует два ряда производных: соли сурьмянистой кислоты, производные окиси сурьмы, где сурьма трехвалентна, и производные сурьмяной кислоты, пятивалентной сурьмы.

*Соединения трехвалентной сурьмы.* Представителями этого ряда сурьмянистых соединений будут: окись сурьмы,  $Sb_2O_3$ , треххлористая сурьма,  $SbCl_3$  (мало летучая с парами соляной кислоты) и некоторые сурьмянистые соли кислот, где сурьма обычно находится в виде одновалентной группы  $SbO$  (стибил), особенно характерные для винной кислоты. Последняя легко растворяет окись сурьмы хлорокись (см. ниже) и многие другие соединения и дает виннокислую соль,  $(SbO)_2C_4H_4O_6$ , а в присутствии едкого кали двойную соль,  $K(SbO)C_4H_4O_6$ , рвотный камень; в этих солях окись сурьмы, как увидим, показывает несколько иные реакции, чем треххлористая сурьма. Мы рассмотрим преимущественно реакции сурьмы в кислом растворе; наиболее обыкновенный при анализе раствор есть раствор треххлористой сурьмы в соляной кислоте. Как основные свойства сурьмянистой кислоты, так и кислотные свойства ничтожны: она растворяется в щелочах и, напр., дает с едким натром соединение  $NaSbO_2$ , с сильной щелочной реакцией.

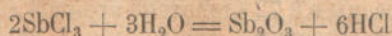
**Реакции солей сурьмянистой кислоты** (на трехвалентную сурьму) заключаются большею частью в реакциях восстановления, причем сурьмянистая кислота переходит в сурьмяную.

Сурьмянистая кислота. Гидрат  $SbO - OH$ , осадок белого цвета, получается осаждением раствора треххлористой сурьмы едкими щелочами, аммиаком, или угленатриевой, углеаммониевой солями. Осаждение раствора рвотного камня этими реактивами идет неполно и медленно. Осадок растворяется в избытке едкого кали, но не аммиака. Легко растворяется в соляной и серной кислотах, но не в азотной.

Хлорокись сурьмы. Вода осаждает соляно-кислые растворы сурьмы; получается густой, белый, творожистый осадок хлорокиси сурьмы (иногда кристаллический):



При большом избытке воды и продолжительном действии ее образуется окись сурьмы:



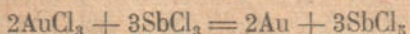
Большое количество свободной кислоты, особенно соляной, вредит реакции воды; соляная кислота легко растворяет лишь свежеосажденную хлорокись сурьмы.

Реакция воды при сурьме отличается от реакции воды на соли висмута (см. § 67) тем, что в присутствии винной кислоты осадка не происходит, так как образуется растворимая виннокислая соль. Понятно, что вода не осаждает виннокислой соли стибила или раствора рвотного камня, но соляная кислота дает  $\text{SbOCl}$ .

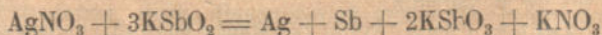
Трехсернистая сурьма,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (см. § 71). Сероводород в растворе, подкисленном разведенною соляною кислотой, осаждает оранжевый осадок гидрата трехсернистой сурьмы (переходит в черную безводную  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  при нагревании). Желтый сернистый аммоний растворяет ее (предварительно переводя в  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ); из раствора тиосоли кислоты осаждают пятисернистую сурьму. Едкие щелочи растворяют трехсернистую сурьму (см. § 71); кислоты из раствора осаждают трехсернистую сурьму. Аммиак, углеаммониевая соль не растворяют ее. В кипящей крепкой соляной кислоте трехсернистая сурьма растворяется с выделением сероводорода; если растворение происходит в присутствии бертолетовой соли, образуется сурьмяная кислота (см. § 72). Присутствие больших количеств щавелевой кислоты и винной кислоты не препятствует осаждению  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Реакции восстановления основаны на переходе сурьмянистой кислоты в сурьмяную (треххлористой сурьмы в пятихлористую). Значение этих реакций восстановления для доказательства присутствия трехвалентной сурьмы таково же, как и при закисных солях олова; см. § 74 и 75.

1. Хлорное золото на холоду постепенно выделяет темнобурый осадок золота, при действии треххлористой сурьмы (в присутствии большого избытка соляной кислоты):



2. Азотосеребряная соль, при действии на раствор сурьмянистой кислоты в едком кали, дает темно-бурый осадок окиси серебра и металлических серебра и сурьмы; последние видны только после обработки осадка аммиаком, растворяющим окись серебра:



Характерная реакция для отличия сурьмянистой кислоты от сурьмяной.

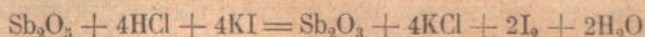
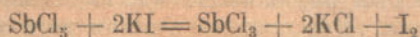
Выделение сурьмы. Напоминаем, как особенно характерную реакцию, действие цинка, а также и другие реакции выделения сурьмы.

§ 77. *Соли сурьмяной кислоты.* Случаи образования сурьмяной кислоты приведены в § 72 (действие крепкой азотной кислоты на сурьму или на производные сурьмянистой кислоты); она трехосновная кислота, дает подобно фосфорной кислоте, кроме солей орторяда, и соли рядов пиро и мета. Из них характерна кислая пиросурьмянонатриевая соль  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (§ 8), применимая исклю-

чительно для отделения сурьмы, а не для качественной характеристики ее, по трудности образования из большинства сурьмяных соединений. Наконец к соединениям пятивалентной сурьмы относится пятихлористая сурьма или вообще раствор сурьмяной кислоты в соляной кислоте, что чаще всего встречается на практике; поэтому мы главным образом им и займемся. Реакции солей сурьмяной кислоты рассмотрятся попутно.

**Реакции солей сурьмяной кислоты.** Сурьмяная кислота получается в виде белого осадка  $SbO_2(OH)$  при действии едких щелочей, аммиака, углещелочных солей (и воды) на кислые растворы пятихлористой сурьмы, а также при осаждении кислотами растворов сурьмянокислых солей.—Сурьмяная кислота растворяется в избытке едких щелочей и в кислотах. Особенно характеризует эту степень окисления сурьмы следующая реакция.

Иодистый калий, при кипячении с сурьмяной кислотой и соляною, разлагается с выделением иода, дающего в образовавшейся иодистоводородной кислоте бурый раствор; при кипячении выделяется фиолетовый пар иода. Сурьмяная кислота восстанавливается и переходит в сурьмянистую кислоту. Реакция особенно удобна для отличия сурьмяной кислоты от сурьмянистой кислоты и может быть выражена равенствами:



Пятисернистая сурьма. Сероводород осаждает из кислого раствора (средние растворы подкисляют) оранжевый осадок—смесь пяти- и трехсернистой сурьмы и серы (см. § 71, а). Растворяется в желтом сернистом аммоние: из раствора тиосоли кислоты выделяют оранжевого цвета пятисернистую сурьму. Свойства ее вполне сходны со свойствами  $Sb_2S_3$  (§ 76).

Сурьмяносеребряная соль. Азотносеребряная соль в растворе сурьмянокислой соли дает белый осадок серебряной соли, растворимой в аммиаке (в растворах пятихлористой сурьмы образование хлористого серебра маскирует реакцию). Эта реакция приводится для сравнения с таковою же реакциею сурьмянистой кислоты.

Выделение сурьмы. Реакция цинка и др. приведены в начале § 76.

*Соединения сурьмянистой и сурьмяной кислот,* будучи вместе, узнаются проделыванием в отдельных порциях: 1) на сурьмянистую кислоту — реакции азотносеребряной соли на раствор ее в едком кали, 2) на сурьмяную кислоту — реакции иодистого калия в присутствии соляной кислоты. Обращаем внимание на то, что было сказано по поводу открытия степеней окисления олова (§§ 74, 75).

## Мышьяк.

§ 78. Мышьяк — один из наиболее характерных металлов, белого цвета; это обыкновенное видоизменение, от которого отличаются серый мышьяк. Мышьяк на воздухе довольно постоянен; при нагревании легко летит и превращается в пар, не плавясь. Под давлением плавится при  $830^{\circ}$ . Если операция ведется при доступе воздуха, при этом (вследствие окисления?) является характерный чесночный запах. В соляной кислоте мышьяк не растворяется; в крепкой серной образуется мышьяковистая кислота. Азотная кислота растворяет и окисляет его; смотря по условиям, образуются мышьяковистая и мышьяковая кислоты. Мышьяк встречается в природе самородным, а также в виде мышьяковистых металлов, напр., NiAs, и в виде сернистого мышьяка.

*Реакции выделения мышьяка.* Перечисленные выше свойства самого мышьяка делают реакции выделения мышьяка особенно характерными качественными реакциями для открытия его в соединениях. Эти реакции, общие всем производным мышьяка, ведут различно, смотря по тому, которое из свойств мышьяка хотят применить для его открытия: характерный вид, с которым мышьяк сгущается из паров, запах или выделение его из мышьяковистого водорода. При систематическом ходе анализа эти реакции не употребляются, но при предварительных испытаниях веществ (см. III отд.), равно как для скорого ответа на вопрос: имеется ли мышьяк в данном веществе, они весьма пригодны. Мышьяк выделяется:

1. Содою и синеродистым калием (см. § 73). Опыт ведут в стеклянной трубке, конец которой выдут в шарик. Вполне сухое мышьяковое соединение (опыт лучше удается с кислородными соединениями мышьяка) кладут в шарик прибора и насыпают совершенно сухой смеси соды и синеродистого калия (в 6 раз более взятого вещества). На высушивание должно обратить внимание, так как удача опыта вполне от этого зависит. Нагревают сначала осторожно, удаляя бумагой выделяющуюся воду (происходящую от неполного высушивания); затем сильно накалывают. Мышьяк, сгущаясь, садится на стенки трубки, над нагреваемым местом, в виде металлического зеркала: наиболее близко к нагреваемому месту получается серебристо-белый металлический налет; далее от нагреваемого места мышьяк садится в виде бархатно-черного налета, который образован менее прочным черным видоизменением мышьяка. При нагревании в струе угольной кислоты (причем, однако, требуется несколько иное расположение прибора), реакция, уже сама по себе чувствительная, делается еще чувствительнее.

2. Восстановление углем. Кислородные соединения мышьяка восстанавливаются содою и углем и даже просто углем.



Восстановление содою ведут пред паяльной трубкой на угле, восстановленный мышьяк частью сгорает вполне (белый дым), причем выделяется характерный чесночный запах. Восстановление углем можно вести и в стеклянной трубке с вытянутым узким кончиком (реакция эта, однако, менее обща, чем предыдущая). Маленький кусочек мышьяковистого ангидрида (с ним лучше всего идет опыт) помещают в кончике стеклянной трубки, над ним кладут кусочек прокаленного древесного угля. При нагревании места трубки, где лежит уголь, пары мышьяковистого ангидрида, проходя над раскаленным углем, восстанавливаются, мышьяк отлагается в виде зеркала того же вида, как указано в 1.

3. Выделение цинком. Цинк выделяет мышьяк из раствора его соединений в соляной кислоте. Мышьяк, не растворяющийся в соляной кислоте, выделяется. При этом всегда образуется также мышьяковистый водород, а потому реакцию цинка лучше вести, как в 4.

4. Разрушение мышьяковистого водорода,  $AsH_3$ , образующегося в тех же условиях, как и сурьмянистый водород. В виду трудности отличия мышьяковистого водорода и сурьмянистого водорода (см. приложение, § 81) эту реакцию не вводим в ход качественного анализа. Для открытия этим путем мышьяка опыт ведут в колбочке, емкостью в 50 куб. с., закрытой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из них проходит газоотводная трубка, загнутая под прямым углом, конец которой оттянут; чрез другое отверстие пробки вставляют воронку, доходящую до дна колбы. В колбочку кладут чистого цинка, приливают совершенно чистой 15% серной кислоты <sup>1)</sup> и ждут 10—15 минут, пока водород вытеснит воздух из прибора. Тогда зажигают на конце газоотводной трубки выделяющийся водород; если недостаточно ждали, при зажигании будет взрыв от образующегося гремучего газа <sup>2)</sup>. Затем приливают весьма немного исследуемого раствора; если прибавить много раствора сразу, выделение водорода будет так сильно (выделяющийся мышьяк с цинком составляют гальваническую пару), что он выбросит жидкость из сосуда. Опыт лучше идет с кислородными соединениями (кислотами мышьяка или их солями). Пламя водорода по прилитию небольшого количества мышьякового соединения делается голубоватым, сильно дымит (образование мышьяковистого ангидрида). Вставляя в пламя фарфоровую чашку, получаем пятна (при нагревании одного и того же места чашки, пятна

<sup>1)</sup> Совершенно чистые цинк и кислота почти не вступают во взаимодействие; для ускорения выделения водорода надо к кислоте прибавить раствор чистого медного купороса или применить силас цинка и меди.

<sup>2)</sup> Небольшим усложнением прибора можно избежать возможности взрыва. Газоотводную трубку прибора разрезают на двое и концы вставляют в несколько более толстую, короткую стеклянную трубку, в которой находится столбик из кружков металлической сетки.

улетучиваются, исчезают). Пятна мышьяка буровато-черного цвета, с сильным металлическим блеском (отличие от сурьмы). В пункте 1 этого параграфа рассмотрены составные части мышьякового зеркала: бурые оттенки цвета пятен отвечают бурому твердому мышьяковистому водороду,  $AsH$ . Раствор хлорноватистонатриевой соли тотчас растворяет пятна. Это одна из самых чувствительных реакций на мышьяк (см. прибор Марша, § 81). Опыты с мышьяковистым водородом должно производить с возможною осторожностью; газ этот представляет весьма сильный яд.

Мышьяк образует две степени окисления: мышьяковистый ангидрид,  $As_2O_3$ , и мышьяковый ангидрид,  $As_2O_5$ .

*Мышьяковистая кислота и соли ее.* Мышьяковистый ангидрид,  $As_2O_3$ , стекловидный, фарфоровидный, трудно растворим в воде; легче, особенно при нагревании, в соляной кислоте. Мышьяковистая кислота — слабая кислота; соли, из которых растворимы в воде только соли щелочных металлов, бывают трехметаллические,  $R_3AsO_3$ , и однометаллические,  $RH_2AsO_3$ . Хлористый мышьяк,  $AsCl_3$ , легко летуч как сам по себе, так и в растворе в соляной кислоте, при перегонке такого раствора он может нацело перейти в перегон, при этом пропускать через раствор струю хлористого водорода. Точно так же перегоняется мышьяк и из раствора мышьяковистой кислоты в соляной кислоте.

**Реакции солей мышьяковистой кислоты** состоят или в получении ее характерных солей, или в реакциях восстановления, которые она производит, окисляясь в мышьяковую кислоту.

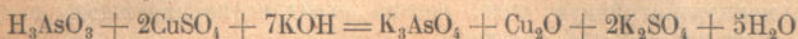
Трехсернистый мышьяк,  $As_2S_3$ . Сероводород только из кислого (слабокислого) раствора осаждает желтый осадок трехсернистого мышьяка; средние и щелочные растворы не осаждаются. Условия осаждения см. § 71. В бесцветном сернистом аммонии не растворяется; растворим в желтом сернистом аммонии, образуя тиосоли; кислоты из раствора тиосоли осаждают пятисернистый мышьяк. Трехсернистый мышьяк растворяется также в едких щелочах, аммиаке и углеаммониевой соли. В соляной и серной кислотах трехсернистый мышьяк почти не растворяется при кипячении (ср. § 71). При действии крепкой азотной кислоты, соляной кислоты и бертолетовой соли, или при сплавлении с содой и селитрой, переходит в мышьяковую кислоту; при действии хлора образуется  $AsCl_3$ .

Из солей мышьяковистой кислоты рассмотрим серебряную и медную соли: для первой характерно восстановление в серебро, для второй восстановление в закись меди. Значение этих реакций восстановления для открытия мышьяка рассмотрено при закисных солях олова.

Серебряная соль,  $Ag_3AsO_3$ . Азотносеребряная соль в растворе мышьяковистой соли дает бледножелтый осадок этой соли. Серебряная соль растворяется в азотной кислоте, также в азотно-аммониевой соли и аммиаке: в последнем, повидимому, лишь в присутствии азотноаммониевой соли, что затрудняет выделение

серебряной соли из раствора в азотной кислоте при усреднении аммиаком. При долгом кипячении раствора мышьяковистосеребряной соли в аммиаке получается черный осадок серебра, мышьяковистая кислота переходит в мышьяковую.

Медная соль. Медный купорос в растворе мышьяковистой соли дает желтоватозеленый осадок медной соли. Если же к раствору мышьяковистой соли прибавить довольно много едкого кали, затем приливать по каплям медного купороса и взбалтывать, получается голубой раствор, осадка не происходит. При нагревании голубого раствора выделяется оранжевый осадок закиси меди, а жидкость обесцвечивается (мышьяковистая кислота переходит в мышьяковую):



Выделение мышьяка. Реакции приведены в начале параграфа.

§ 79. Мышьяковая кислота и соли ее. Мышьяковая кислота,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , по свойствам близка к фосфорной кислоте (соли той и другой изоморфны). Растворимы только соли щелочных металлов; другие не растворяются в воде, но растворимы в кислотах, как соответствующие фосфорные соли: окисные соли железа, алюминия не растворяются в уксусной кислоте, но в минеральных кислотах растворимы; ртутная, оловянная, молибденовоаммониевая и висмутовая соли нерастворимы в азотной кислоте. В качественном (и количественном) отношении наиболее характерна аммониевомагниева соль (как и при фосфорной кислоте).

Реакции солей мышьяковой кислоты. Реакции на мышьяковую кислоту состоят в получении характерных солей ее. От мышьяковистой кислоты она отличается отсутствием реакций восстановления: в растворе в соляной кислоте уд. в. 1,1 не летит при нагревании, в более крепкой—происходит небольшое улетучивание, так как частью переходит в  $\text{AsCl}_3$ .

Пятисернистый мышьяк  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Сероводород дает в кислом растворе осадок пятисернистого мышьяка (см. § 71, а). Щелочные и средние растворы не осаждаются—необходимо подкисление соляной кислотой. В подкисленных растворах реакция идет крайне медленно, в первое время нет вовсе осадка; он хорошо образуется в присутствии веществ, восстанавливающих мышьяковую кислоту, напр., раствора сернистой кислоты или сернистонариевой соли: получается трехсернистый мышьяк. Если этого приема употребить нельзя, сероводородом осаждают при нагревании (до  $70^\circ$ ), но и здесь реакция медленная. При анализе потому нужно вести реакцию осаждения весьма долго (обращаем на это внимание занимающегося).  $\text{As}_2\text{S}_5$  получается из тлосоли, см. § 71, при осаждении кислотами. Свойства пятисернистого мышьяка совершенно сходны с приведенными в § 78 свойствами трехсернистого мышьяка; цвет пятисернистого мышьяка бледножелтый.

Аммониевомагниева соль,  $Mg(NH_4)AsO_4$ , самая характерная соль мышьяковой кислоты. Соли магния в присутствии хлористого аммония и аммиака дают в солях мышьяковой кислоты (условия как при фосфорноаммониевомагниевои соли, см. § 23) белый кристаллический осадок аммониевомагниевои соли. Осадок мало растворим в воде (при  $15^\circ$  1 ч. соли в 7.150 ч. воды), легко в кислотах. От соответствующей соли фосфорной кислоты отличается тем, что (в кислом растворе) при действии сероводорода осаждается желтый сернистый мышьяк, а также по действию азотносеребряной соли на раствор в азотной кислоте: при прибавлении аммиака получается мышьяковосеребряная соль красноватого цвета. Прибавим, что и мышьяковистая кислота дает аммониевомагниевоу соль, весьма сходную по наружному виду с мышьяковокислой солью.

Серебряная соль,  $Ag_3AsO_4$ , красноватого цвета, образуется при действии азотносеребряной соли, растворяется в азотной кислоте, в аммиаке и азотноаммониевои соли. Из раствора в большем количестве азотной кислоты аммиак не осаждает обратно этой соли; из раствора в аммиаке осаждается при подкислении уксусной кислоты. При кипячении аммиачного раствора не выделяется металлического серебра (отличие от серебряной соли мышьяковистой кислоты). При помощи серебряных солей можно качественно отличить мышьяковистую от мышьяковой кислоты, имея смесь этих кислот. Растворив испытуемую серебряную соль в возможно меньшем количестве азотной кислоты и осторожно (по каплям) усредняя аммиаком, сначала наблюдаем осаждение бурой мышьяковосеребряной соли, затем уже желтой мышьяковосеребряной соли.

При общем ходе анализа, если сернистый мышьяк окисляли соляной кислотой и бертолетовой солью, выделение хлористого серебра будет препятствовать применению реакции образования серебряной соли.

Мышьяковомолибденовоаммониева соль по получению и свойствам близка к фосфорномолибденовоаммониевои соли (§ 99).

Реакции выделения мышьяка, приведенные в начале § 78, вполне применимы к соединениям мышьяковой кислоты.

*Соединения мышьяковистой и мышьяковой кислот различаются по следующим реакциям: 1) мышьяковистая кислота по реакциям восстановления серебряной и медной солей; 2) мышьяковая кислота по аммониевомагниевои, серебряной, молибденовоаммониевои солям и по отсутствию реакций восстановления. Касательно возможности производства этих опытов при анализе, напомним сказанное в конце статьи об олове.*

Ход качественного анализа 1-й подгруппы V группы металлов.

§ 80 а. Металлы 1-й подгруппы V группы. Рассматриваемые металлы могут быть: 1) в кислом растворе—растворы

кислот и др. в соляной кислоте, царской водке и т. д.; 2) в среднем растворе—растворимые (щелочные) соли этих кислот; 3) в щелочном растворе, напр., раствор тиосолей. Во всех трех случаях первой операцией анализа будет получение сернистых соединений, но приемы во всех трех случаях будут различные, а потому мы разберем каждый случай отдельно. Анализ начинают исследованием раствора лакмусовой бумажкой.

1. Кислые растворы разбавляют водою, не обращая внимания, образовался ли при этом осадок или нет, и обрабатывают сероводородом до полного осаждения (см. § 71). Мы опять сделаем замечание, что в присутствии мышьяковой кислоты может сразу не быть осадка; для полного убеждения реакцию нужно вести, как указано в § 79.

2. Средние растворы пред осаждением подкисляются соляной кислотой до явственно кислой реакции. При этом может уже образоваться осадок, напр., если был рвотный камень, осадок основной сурьмяной соли; но и здесь он не мешает последующему осаждению сероводородом.

3. Щелочные растворы подкисляют, как указано в предшествующих пунктах. Если были тиосоли, при подкислении выделяется сероводород (§ 71) и образуется осадок сернистых металлов; соляная кислота прибавляется до полного разложения тиосоли. Обязательно следует, однако, попробовать осадить сероводородом отфильтрованный от сернистых соединений раствор.

Для дальнейшего хода анализа мы воспользуемся действием соляной кислоты. Хорошо промытый осадок сернистых соединений помещается в колбочку и кипятится под тягой с дымящей соляной кислотой, пока не прекратится запах сероводорода (см. § 71 г.). Отфильтрованный и промытый водою, сернистый мышьяк обрабатывают соляной кислотой и бертолетовой солью (см. § 72) и с полученным раствором (очень часто при этом выделяется некоторое количество серы) делают характерные реакции на мышьяковую кислоту. Полученный растворением сернистых соединений в соляной кислоте раствор олова и сурьмы исследуется на сурьму. Взяв каплю раствора, делают реакцию выделения сурьмы цинком на платиновой пластинке (§ 76): быстрое появление черного пятна есть признак сурьмы. В присутствии сурьмы, для отделения ее от олова, из раствора осаждают металлы цинком (олово и сурьму, см. § 73). Выделенные металлы, по промывании декантацией, растворяют в соляной кислоте при кипячении, раствор сливают и проделывают реакции на олово (действие  $HgCl_2$ , также  $FeCl_3$  и красной соли, см. § 74); нерастворимый черный порошок металлической сурьмы после промывания служит для поверочных опытов по § 76.

Вельч и Вебер (J. am ch. S. 38 1011, 1916) для разделения сурьмы и олова предлагают воспользоваться способом Клерка, показавшего, что

олово не осаждается сероводородом из щавелевокислого раствора. По обработке осадка сернистых As, Sb и Sn 10-ю к. с. соляной кислоты у. в. 1,2 и отфильтровании  $As_2S_3$ , фильтрат разбавляют водою до 70 к. с. и насыщают сероводородом: образование чернубурого осадка указывает присутствие Sn и Sb. Тогда прекращают ток  $H_2S$ , нагревают до удаления избытка его и для растворения образовавшегося осадка прибавляют несколько капель бромной воды, затем—5-10 грам. щавелевой кислоты. В нагретый почти до кипения раствор пропускают  $H_2S$  до охлаждения раствора: выделяется красный осадок  $Sb_2S_3$ . В фильтрате открывают Sn выделением металлического олова.

Ган (Zeit. anorg. Ch. 92 168, 1915) предлагает смесь  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  и  $SnS_2$  на холоду обработать 5% сернистым натрием: остается нерастворившейся сера. По отфильтровании от нее прибавляют 10% раствора едкого натра (вдвое более взятого  $Na_2S$ ), затем перекиши водорода и нагревают: выделение кислорода показывает, что ее прибавлено достаточно. В присутствии сурьмы кристаллизуется  $Na_2H_2Sb_2O_7$ —осаждение полное, если прибавить  $\frac{1}{4}$  объема спирта; по отфильтровании и нагревании для удаления спирта, осаждают оловянную кислоту твердой азотноаммониевой солью или насыщенным раствором ее при кипячении, пока не прекратится выделение аммиака. Остающаяся в растворе мышьяковоаммониевая соль доказывается по образованию осадка  $NH_4MgAsO_4$ .

Реакции на степени окисления металлов V группы, в тех случаях, когда это возможно, должны быть проделаны с первоначальным раствором, после открытия металлов, см. § 77 и § 79.

*б. Металлы 1-й подгруппы V группы и металлы IV, III, II и I групп.* Ход анализа, как в предыдущем случае; он, однако, усложняется в присутствии металлов других групп.—Первая операция и здесь будет подкисление соляной кислотой, те же три случая (подкисление кислого, среднего, щелочного раствора) могут и здесь иметь место.

1. Из кислого раствора образуется осадок хлористого серебра, хлористой ртути; хлористый свинец, как известно, осаждается не вполне. Осадок этот фильтруется, промывается и исследуется, как в § 68. Понятно, что в этом случае соляной кислоты прибавляют до полного осаждения этих хлористых соединений.

2. В среднем и щелочном растворе может быть при подкислении осадок (если осадок растворится при кипячении, при исследовании на него не обращают внимания). Если происходит выделение сероводорода—были тиосоли, при подкислении получится осадок сернистых металлов V группы,—этот осадок подлежит дальнейшей обработке, как ниже указано (сернистым аммонием и т. д.).

При подкислении соляной кислотой, последней следует брать такое количество, чтобы в растворе ее содержалось 4—5%. Осаждение сероводородом ведут при нагревании (напомним, что сказано в § 79 об осаждении мышьяковой кислоты). Когда большая часть сернистых металлов осядет, разбавлением водою доводят крепость кислоты, приблизительно, до 1% и продолжают осаждать, как указано в § 57, применяя в конце операции сероводородную воду. Осадок сернистых металлов должен быть вполне

промыт. Фильтрат идет на открытие металлов III, II и I групп по § 49 и др.—Влажный осадок сернистых металлов IV и V групп смывается в колбочку и обрабатывается сернистым аммонием (два раза, как указано в § 71), при слабом нагревании. Нерастворившиеся сернистые металлы IV группы фильтруются, хорошо промываются и исследуются по § 68. Раствор тиосолей разбавляется водою и осаждается соляною кислотою, прибавляемой понемногу; осадок сернистых металлов V группы исследуется, как указано в начале этого параграфа. В присутствии меди можно обработку сернистым аммонием заменить обработкой бесцветным сернистым натрием, причем необходимо отсутствие ртути (см. § 57, а) и закисных соединений олова (§ 74); нерастворившаяся сернистая медь отфильтровывается, в фильтрате находятся металлы V группы в виде натриевых тиосолей.

В заключение укажем, что при анализе, прежде чем проделывать все эти реакции, лучше пробовать их предварительно в отдельных порциях растворов или осадков. Так как редко все металлы какой-нибудь группы совместно будут находиться при одном анализе, то предварительными пробами, которые исключают необходимость проделывания многих опытов, выигрывается время.

## Приложения.

### 1.

*Анализ естественных соединений олова, сурьмы и мышьяка.* Олово в природе встречается исключительно в виде оловянного камня (оловянной кислоты), минерала, нерастворимого в кислотах; анализ его совершается сплавлением с едким кали. При извлечении водою растворяется оловяннокалиевая соль. Мышьяк встречается часто самородный, главным же образом в виде мышьяковистых металлов. О них было упомянуто частью при кобальте и никкеле (куперниккель, кобальтовый блеск и др., см. § 49); приведем еще мышьяковистый колчедан, FeSAs. Большая часть этих соединений нерастворима в кислотах; их переводят в раствор сплавлением с содой и селитрой, обработкою хлором. Нужно упомянуть еще о сернистых соединениях мышьяка: реальгаре, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, и оперменте, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, анализ которых основан на свойствах вообще сернистых соединений и переводе их в мышьяковую кислоту, см. § 72. Для сурьмы наиболее важная руда, трехсернистая сурьма, растворима в соляной кислоте с выделением сероводорода. Соединение сернистой сурьмы с другими сернистыми металлами (напр., бурнонит, цинкениит и др.) в большинстве случаев разложимы соляной кислотою (иногда при содействии бертолетовой соли).

### 2.

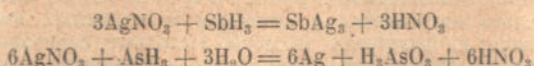
*Употребление металлов этой подгруппы при анализе.* При анализе применяются, главным образом, закисные соединения олова для производства реакций восстановления. Хлористое олово применяется для восстановления хромовой кислоты, окисных солей меди (§ 63), ртутных соединений (§ 61). Раствор закиси олова в едком кали производит, повидимому, еще сильнее реакции восстановления: применение этого реактива к анализу приведено при солях меди (§ 63) и висмута (§ 67). При объемном анализе применяются реакции восстановления, производимые мышьяковистой кислотою.

§ 81. Прибор Марша для получения и исследования сурьмянистого и мышьяковистого водорода состоит из прибора для выделения водорода. Выделяющийся газ осушается трубкою, наполненною сплавленным хлористым кальцием и соединенною с стеклянной трубкой, в которой будет производиться исследование; она в нескольких местах сужена и оканчивается вытянутым кончиком. Когда прибор полон водорода и он зажжен при выходе из трубки, пробуют употребленные для опыта материалы относительно их чистоты; поверочный опыт ведется так же, как тотчас будет описано само исследование. Проверив чистоту материалов (цинка и 15% серной кислоты), употребленных для получения водорода, и обратив внимание на стекло трубки, которое может заключать мышьяк, приливают в водородный аппарат весьма немного раствора исследуемого вещества. Замечают изменение цвета пламени водорода, на которое уже было указано при частных реакциях на мышьяк. Пятен не получают;  $AsH_3$  и  $SbH_3$  разлагают иначе, действием высокой температуры: места трубки, входящие непосредственно пред сужениями, накаливаются горелкой. Проходя по накаленной трубке, мышьяковистый и сурьмянистый водороды разлагаются: выделенные металлы, летучие в струе водорода, отлагаются в суженных местах в виде зеркала. Зеркал получают несколько, для чего трубка сужена в нескольких местах. Зеркала металлов различны: сурьмяное зеркало серебристо-белое, отлагается непосредственно у нагреваемого места трубки; близ нагреваемого места мышьяк дает также серебристо-белое зеркало, затем идет бурое кольцо твердого мышьяковистого водорода,  $AsH_3$ , и далее следует черное кольцо легче летучего черного мышьяка. Кроме внешнего вида зеркала различно летучи: мышьяковое зеркало при нагревании в струе водорода легче сползается с одного места на другое, причем характерно, что мышьяк улетучивается, не плавясь предварительно; сурьмяное зеркало не сползается: сурьма только плавится, расплавленные шарики видны при рассматривании лупой. Этого всего, однако, недостаточно для отличия зеркал, необходимо химическое исследование их, основанное на неодинаковой летучести сернистых соединений мышьяка и сурьмы в струе сероводорода и на переводе сернистой сурьмы хлористым водородом в хлористую сурьму (сернистый мышьяк не изменяется при этой операции). Заменяв водородный прибор прибором для выделения и осушения сероводорода (предварительное испытание сероводорода на возможное содержание мышьяка необходимо), продолжая нагревать зеркала, пропускают над ними сухой сероводород; зеркала исчезают, получают сернистые соединения, неодинаковые и по цвету, и по летучести. Трехсернистый мышьяк легче летуч, он желтого цвета; трехсернистая сурьма нелетуча и оранжевого (даже черного) цвета. Как летучий, трехсернистый мышьяк отседет далее от нагреваемого места; сернистая сурьма останется на месте сурьмяного зеркала, так что различие цветов желтого и оранжевого становится заметным. Получив налет сернистых металлов, приступают к главному опыту. Отняв сероводородный прибор, заменяют его прибором для получения хлористого водорода, высушенный газ пропускают над сернистыми соединениями при нагревании. Сернистая сурьма переходит в хлористую сурьму, легко летучую в струе хлористого водорода; если нужно, ее собирают в приемник (с водой и винной кислотой), прикрепленный к трубке, в которой производится опыт. Сернистый мышьяк не изменяется от хлористого водорода и желтый налет его остается в трубке.

Другой путь химического исследования мышьяковистого и сурьмянистого водорода основан на различии в действии их на раствор азотносеребряной соли. Опыт требует предварительного очищения водородистых соединений. Их пропускают чрез раствор уксусноцинковой соли, причем удаляются хлористый водород (если водород выделялся из цинка и соляной кислоты) и сернистый водород (иногда образуется при получении водорода из цинка и серной кислоты). Очистив газы, их пропускают в крепкий раствор азотносеребряной соли: сурьмянистый водород выделяет черное сурьмянистое се-



ребро, или, вернее, смесь сурьмы и серебра; мышьяковистый водород выделяет металлическое серебро, окисляется и переходит в мышьяковистую кислоту:



Отфильтровав и промыв осадок, сурьму отделяют от серебра растворением осадка при кипячении с водой и винной кислотой (в растворе она может быть открыта по § 76). В фильтрате мышьяк, находящийся в виде мышьяковистого серебра в азотнокислом растворе, открывается осторожным усредненным аммиаком (см. § 78) — осаждается желтое мышьяковистое серебро; требуются поверочные опыты на мышьяк (см. § 78).

## 4.

Германий, ванадий, молибден, вольфрам, селен и теллур.

Сернистые соединения осаждаются из кислого раствора сероводородом, растворяются в виде тиосолей в сернистом аммиаке.

## Германий.

§ 82. Германий. Находится в аргеродите ( $4\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2$ ), канфильдите,  $4\text{Ag}_2\text{S}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_2$ , и др. минералах.

Германий плавится ок.  $900^\circ$ ; на воздухе не окисляется, растворяется в царской водке; азотная кислота дает белую окись германия,  $\text{GeO}_2$ . Кроме окиси, известна закись,  $\text{GeO}$ , которым отвечают сернистые соединения  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$ . Последнее белого цвета, выделяется сероводородом из кислого раствора. Характерной реакции для германия не найдено. При получении из аргеродита, германий в виде тиосоли находится с тиосолями V группы в растворе; по усреднению серной кислотой его фильтруют, выпаривают и по прибавлении аммиака и сернистого аммония подкисляют серной кислотой и насыщают сероводородом: образуется сернистый германий.

## Ванадий, молибден и вольфрам.

Металлы эти, аналоги частью фосфора (ванадий), частью серы (молибден и вольфрам), находятся почти только в виде производных кислот: ванадиевой,  $\text{H}_2\text{VO}_4$ , молибденовой,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , вольфрамовой,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , постоянных при высокой температуре и поэтому подходят под определение 1-й подгруппы V группы. Сероводород осаждает сернистые соединения, образующие растворимые тиосоли с растворимыми сернистыми металлами.

Ванадий встречается довольно часто в железных и медных рудах, а также в карнотите и иных минералах. Металл плав. при  $1720^\circ$ , уд. в. 5,5; окисляется медленно на воздухе, быстро при нагревании. Ванадий дает пять степеней окисления:  $\text{V}_2\text{O}$  бурого цвета,  $\text{V}_2\text{O}_2$  серого,  $\text{V}_2\text{O}_3$  черного,  $\text{V}_2\text{O}_4$  голубого и  $\text{V}_2\text{O}_5$  красноватого цвета. При красном калении соединяется с азотом, — образуется  $\text{VN}$ . Ангидрид  $\text{V}_2\text{O}_5$  наиболее стоек, мало растворим в воде, хорошо в щелочах и углекислых солях, с образованием желтых солей ванадиевых кислот: орто  $\text{R}_3\text{VO}_4$ , пиро  $\text{R}_4\text{V}_2\text{O}_7$  и мета  $\text{RVO}_3$ , растворимых в сильных кислотах, нерастворимых (кроме солей  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ ) в воде.

*Реакции ванадиевой кислоты и солей.* 1. Реакции ванадиевой кислоты в кислом растворе состоят в восстановлении ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) ее, причем желтый цвет раствора переходит в синий. Борное стекло зеленое.

2. Реакции ванадиевых солей состоят в получении характерных ванадиевых солей ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ba}$ ), растворимых в  $\text{HNO}_3$ .

Сернистокись ванадия,  $\text{V}_2\text{S}_5\text{O}_2$ . Сернистый аммоний дает черный раствор тиосоли; соляная кислота осаждает бурую  $\text{V}_2\text{S}_5\text{O}_2$ .

Аммониевая соль,  $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ , нерастворима в хлористом аммонии, при прокаливании дает  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

*Анализ ванадиевосвинцовой руды,  $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ .* Раствор минерала в азотной кислоте нагревается с аммиаком и сернистым аммонием.  $\text{PbS}$  отфильтровывается; из фильтрата кислоты выделяют серноокис ванадия. Высушенный осадок обжигается, сплавляется с небольшим количеством селитры, полученная ванадиевокальциевая соль осаждается хлористым аммонием; аммониевая соль прокаливается.

Молибден встречается в виде молибденового блеска  $\text{MoS}_2$ , вульфенита  $\text{PbMoO}_4$ , молибденовой охры  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MoO}_3$  и др. Молибден серый металл, т. пл.  $2450^\circ$ , уд. веса 8,6, переходит при накаливании на воздухе в  $\text{MoS}_2$ , растворяется в царской водке, хлорной воде и азотной кислоте. Его низшие окислы  $\text{MoO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ , при нагревании на воздухе или при действии азотной кислоты переходят в молибденовый ангидрид,  $\text{MoO}_3$ . Все восстанавливаются до металлического молибдена. Дает несколько соединений с хлором, хлорокси, двойные фтористые соединения, напр.:  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{F}_4 + \text{H}_2\text{O}$  и др.

*Реакции молибденовой кислоты и солей.* Молибденовый ангидрид  $\text{MoO}_3$ , белого цвета (сублимируется); растворяется в едких щелочах. Гидрат его, полученный осаждением кислотами солей, в избытке кислоты растворяется; средние соли щелочных металлов, напр.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , растворимы в воде. Лучшие реакции на молибденовую кислоту в кислом растворе—восстановление (цинк, хлористое олово), сопровождающееся переходом цвета растворов в синий. Сероводород не осаждает сначала растворов кислоты и солей; потом бурый  $\text{MoS}_2$  образуется (в кислом растворе) лишь отчасти; растворяется в сернистом аммонии, образуя тиосолю,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . При нагревании соединений молибденовой кислоты с каплей серной кислоты на платиновой пластинке получается синее окрашивание.

*Анализ вульфенита  $\text{PbMoO}_4$ .* Измельченный минерал разлагается нагреванием с азотной кислотой. Раствор нагревается с аммиаком и сернистым аммонием. Отфильтровывается сернистый свинец, из раствора тиосоли слабой азотной кислотой осаждают сернистый молибден.

Вольфрам. Вольфрам встречается во многих минералах, напр., шеелите ( $\text{CaWO}_4$ ), вольфрамите ( $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ ). Металл имеет уд. в. от 19,3 до 21,4, т. пл. около  $3500^\circ$ ; при нагревании на воздухе окисляется в вольфрамовый ангидрид. Кислоты и щелочи не растворяют его, кроме смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ . Дает ряд окислов и хлористых соединений, разлагающихся водою, и двойные фтористые соединения, напр.,  $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ . Находит обширное применение в технике.

*Реакции вольфрамовой кислоты.* Ангидрид  $\text{WO}_3$ , желтого цвета, нерастворим в воде и кислотах, с углещелочными солями при сплавлении дает растворимые вольфрамовые соли, из раствора которых кислоты осаждают белый, желтеющий при кипячении гидрат,  $\text{WO}(\text{OH})_2$ , нерастворимый в кислотах (отличие от  $\text{Mo}$ ), растворимый в аммиаке. Нерастворимы соли кальциевая, бариевая, свинцовая, серебряная, ртутная. Сероводород дает (только из кислого раствора) сернистый вольфрам,  $\text{WS}_2$ , бурого цвета, растворяющийся в сернистом аммонии, с образованием тиосоли,  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ . Хлористое олово и цинк (в присутствии соляной кислоты) дают синее окрашивание (восстановление в  $\text{W}_2\text{O}_3$ ). Мета-, или растворимая, вольфрамовая кислота образуется действием уксусной или фосфорной кислоты на растворы вольфрамовых солей; метавольфрамовые соли (напр.,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ) все растворимы. Мета кислота переводится в обыкновенную вольфрамовую щелочами. Вольфрамовая кислота, подобно молибденовой, дает сложные соединения с фосфорной кислотой; фосфорновольфрамовая кислота дает трудно растворимые соли с щелочными металлами и аммиаком.

*Анализ вольфрамита.* Отмученный порошок минерала нагревается со смесью крепкой соляной (4 ч.) и азотной (1 ч.) кислот и выпаривается на водяной бане до суха. При обработке водою вольфрамовая кислота не растворяется. Ее фильтруют, промывают слабой соляною кислотою

и водою и растворяют в аммиаке (часто остается избыточная кислота); этот раствор выпаривается и остаток прокаливается.

#### Селен, теллур.

§ 83. Селен и теллур аналоги серы, помещаются при V аналитической группе, потому что осаждаются сероводородом в виде сернистых соединений, растворимых в сернистом аммонии.

Селен встречается в виде селенистых металлов (свинца, меди, ртути) и др. минералов. Получается из камерной пыли, известен в нескольких видоизменениях, обладающих различными свойствами. Селен растворяется в крепкой серной кислоте; прибавлением воды к зеленому раствору осаждаются красный селен. На воздухе сгорает в селенистую кислоту (характерный запах гнилой редьки). Азотная кислота окисляет его в селенистую кислоту  $H_2SeO_3$ .

*Реакции селенистой кислоты и ее солей.* Белый селенистый ангидрид,  $SeO_2$ , растворяется в воде с образованием селенистой кислоты, дающей соли, вполне аналогичные сернисто-кислым солям (§ 96). Сероводород (в присутствии свободной соляной кислоты) дает желтый осадок сернистого селена, растворимый в сернистом аммонии. Характерна для селенистой кислоты легкость восстановления: хлористое олово, сернистая кислота (в присутствии соляной кислоты) дают на холоду красный, при нагревании серый, осадок селена.

*Реакции селеновой кислоты.* Селеновая кислота,  $H_2SeO_4$ , густая жидкость. Щелочные соли, напр.,  $K_2SeO_4$ , образуются сплавлением селена, или селенистой кислоты, с селитрой и углекалиевой солью. Растворы селеновых солей непостоянны; при нагревании с соляной кислотой выделяется хлор и образуется селенистая кислота. Селеноцианистый калий,  $KCNSe$ , получаемый сплавлением селена (или его производных) с цианистым калием в струе водорода, при действии воздуха не выделяет селена (см. теллур). Селеновые соединения окрашивают пламя газовой горелки в синий цвет.

*Анализ селенистых металлов* (ср. II отдел, сера) совершается обработкой их в шариковой тугоплавкой трубке сухим хлором. Летучий хлористый селен собирается в приемнике с водою, причем дает селенистую кислоту. Нелетучие хлористые металлы, напр.  $PbCl_2$ ,  $AgCl$  и др., остаются.

Теллур встречается самородным, в виде теллуристых металлов и других минералов. Теллур известен в двух видоизменениях, уд. в. 6,1—6,3, т. п. 446°, т. к. 1390°. Характерен пурпуровый цвет раствора теллура в крепкой серной кислоте; прибавлением воды вызывается образование осадка теллура. При нагревании на воздухе сгорает с зеленоватоголубым пламенем, распространяя белый дым теллуристой кислоты. Азотная кислота окисляет его в теллуристую кислоту.

*Реакции теллуристой кислоты.* Теллуристый ангидрид,  $TeO_2$ , белого цвета, почти нерастворим в воде, но растворяется в щелочах и соляной кислоте. Разбавлением раствора водою осаждаются белая теллуристая кислота, несколько растворимая в воде и кислотах. Сероводород в кислом растворе дает бурый осадок, легко растворимый в сернистом аммонии. Восстановители выделяют в кислом растворе черный теллур.

*Реакции теллуровой кислоты.* Сплавлением теллура и его соединений с селитрой и углекалиевой солью образуются теллуровые соли. Растворы их при кипячении с соляной кислотой выделяют хлор, причем образуется теллуристая кислота. Сплавлением теллура или его соединений с цианистым калием в струе водорода получают теллуроцианистый калий, растворимый в воде; при пропускании воздуха в раствор вполне осаждаются теллур.

*Анализ теллуристых соединений* производится как описано при селене; хлористый теллур сублимируется. Из полученного раствора теллуристой кислоты осаждаются сернистой кислотой теллур.

## Вторая подгруппа V группы металлов.

### Золото, платина (иридий).

§ 84. Сероводород осаждает в кислом растворе сернистые соединения золота и платины,  $AuS$  и  $PtS_2$ , легко образующие тиосоли. От металлов 1-й подгруппы отличаются, главным образом, нерастворимостью сернистых соединений в азотной кислоте; при сплавлении с селитрой и содой выделяются в металлическом виде (см. также § 86).

Как случаи, где эти металлы встречаются при анализе, так и их свойства настолько просты, что мы не будем рассматривать их общих реакций и скажем только вообще о применяемых для анализа свойствах металлов и их соединений. Золото и платина характеризуются неизменяемостью при высокой температуре и легкостью выделения их из соединений (см. ниже). Отделению их от других металлов (золото и платина обыкновенно имеются в виде сплавов) способствует их характерная нерастворимость в кислотах (также при сплавлении с кислой сернокалиевой солью) и растворимость в царской водке (образуются хлорные соединения  $AuCl_3$  и  $PtCl_4$ ). Реакции выделения их из соединений производятся многими веществами (напр., железным купоросом, щавелевой кислотой, азотистокалиевой солью и др.). Замечательно, что сернистая кислота не восстанавливает солей до металла, но дает комплексные сернистохлорные закисные соли, напр.,  $Na_3Au(SO_3)_2$ ,  $Na_2Pt(SO_3)_2$ . Выделение золота<sup>1</sup> из них происходит только при нагревании и оно полное. Хлорные соединения,  $AuCl_3$  и  $PtCl_4$ , с другими хлористыми металлами дают хлораураты, напр.  $(NH_4)AuCl_4$ , и хлороплатинаты, напр.  $(NH_4)_2PtCl_6$ .

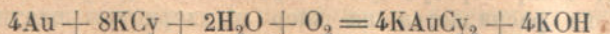
Кроме хлорных соединений, существуют хлористые соединения  $AuCl$ ,  $PtCl_2$ ,  $PtCl$ . Известно три ряда окислов: главные закиса,  $Au_2O$  и  $PtO$ , и окиси,  $Au_2O_3$  и  $PtO_2$  (см. частные реакции).

### Частные реакции.

#### Золото.

Золото блестящий, мягкий, металл; при прокаливании на воздухе не изменяется; плавится при  $1063^\circ$ . Уд. в. его 19,49. Способность вступать в соединение с другими элементами ничтожна: все соединения дают золото при прокаливании. В кислотах соляной, азотной, серной, также при сплавлении с кислой сернокалиевой солью, золото не растворяется (способ отделения от других металлов). Хлор, жидкости, заключающие или дающие хлор, равно как синеродистый калий, растворяют его. Обыкновенно его растворяют в царской водке—раствор заключает хлорное золото,  $AuCl_3$ ; при слабом прокаливании это соединение распадается на хлор и хлористое золото,  $AuCl$  дает хлораураты почти все растворимые;

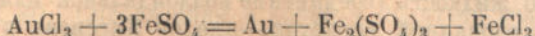
с синеродистым калием происходит тоже образование комплексного соединения:



Реакции окисных солей золота почти исключительно состоят в выделении золота или восстановлении в закисные соединения золота.

Окись золота. Едкое кали лишь в крепких растворах дает темнубурый гидрат окиси,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , легко растворимый в избытке с образованием соли  $\text{KAuO}_2$  (золотоокислый калий). Для осаждения окиси золота лучше брать магнезию. Гидрат не растворяется, за исключением соляной кислоты, в разбавленных кислотах; крепкие кислоты (азотная, серная) его растворяют, но от прибавления воды — он осаждается. При нагревании (около  $245^\circ$ ) распадается на кислород и закись золота,  $\text{Au}_2\text{O}$ .

*Реакции восстановления.* 1. Закисные соли железа осаждают на холоду бурый порошок золота, напр., по реакции:



Реакцию делают так: к нескольким каплям раствора, заключающего золото, прибавляют 5 капель раствора мышьяковой кислоты, 3 капли хлорного железа, 3 капли соляной кислоты, разбавляют водою до 100 куб. с. и бросают кусочек цинка. В присутствии золота около цинка появляется пурпуровое окрашивание.

2. Щавелевая кислота при нагревании с хлорным золотом (при отсутствии азотной кислоты) выделяет золото, или в желтых листочках, или в виде зеркала.

3. Перекись водорода в щелочном растворе на холоду дает черный осадок золота, при нагревании краснеющий (отличие от Pt).

4. Хлористое олово в смеси с хлорным в слабом растворе золота дает бурый осадок (Кассиев пурпур), нерастворимый в соляной кислоте (окрашивание производится золотом в коллоидальном состоянии, адсорпционным соединением золота с коллоидальной оловянной кислотой).

Золото из растворов восстанавливается также азотистокалиевой солью, сернистой кислотой (не вполне) и многими другими соединениями.

Сернистое золото. Сероводород только на холоду дает черный осадок; при кипячении восстанавливается золото. Сернистое золото нерастворимо в кислотах, растворимо в царской водке; при растворении в сернистом аммонии образуется тиосоль.

## ПЛАТИНА.

§ 85. Металл при прокаливании на воздухе не изменяется, плавится при  $1752^\circ$ , уд. в. 21,48. Подобно золоту, не растворяется в кислотах, также при сплавлении с кислой сернокалиевой солью.

В царской водке, вообще при действии хлора, дает хлорную платину,  $PtCl_4$  образующую хлороплатинаты; при слабом нагревании она распадается на хлор и хлористую платину,  $PtCl_2$ . При прокаливании соли платины дают платину.

Реакции окисных солей платины близки к реакциям золота, но реакции восстановления идут заметно труднее.

Оксид платины,  $PtO_2$ , и гидрат ее,  $Pt(OH)_2$ . Едкие щелочи и углекислые соли не дают осадка в растворах хлорной платины. При выпаривании таких растворов получаются соединения окиси платины и щелочей (или извести, магнезии и т. д.). При обработке этих соединений слабой уксусной кислотой образуется бурый гидрат окиси платины.

Реакции восстановления. Железный купорос лишь после продолжительного кипячения осаждает платину из раствора хлорной платины. Перекись водорода в щелочном растворе, на холоду, не осаждает платины (отделение от золота). Хлористое олово дает бурюю жидкость (соединение коллоидальной платины с коллоидальной оловянной кислотой—аналог Кассиева пурпура; Zeit. f. Chemie der Kolloide 7 243 1910). Азотистокалиевая соль после долгого стояния дает желтый осадок двойной соли,  $K_2Pt(NO_2)_4$ .

Хлороплатинаты представляют характерные платиновые соединения; по малой растворимости в воде особенно важны хлороплатинаты аммония и калия,  $(NH_4)_2PtCl_6$  и  $K_2PtCl_6$ . Свойства, условия образования при анализе см. § 8. Слабые растворы выпаривают до-суха с хлористым аммонием и извлекают твердый остаток спиртом и эфиром.

Сернистая платина,  $PtS_2$ . Сероводород на холоду весьма медленно осаждает черную сернистую платину. Очень слабые растворы при обыкновенной температуре не осаждаются, так как образуется коллоидная сернистая платина, осаждающаяся при нагревании (и в присутствии большого количества кислоты) тотчас. Растворяется только в царской водке. Осадок  $PtS_2$  быстро уплотняется и почти нерастворима в сернистом аммоние, но в присутствии сернистых соединений металлов IV и V групп растворение отчасти происходит. Поэтому при общем ходе анализа платина будет и при V и при IV группе, где она окажется при сернистой ртути. В этом случае, нерастворившееся в азотной кислоте высушивают и нагревают в запаянной с одного конца трубочке: сернистая ртуть летуча, она будет в виде возгона. Остаток сернистой платины при накаливании при доступе воздуха дает металлическую платину.

#### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.

§ 86. а. *Металлы 2-й подгруппы V группы* (золото и платина). Раствор выпаривается до-суха (на водяной бане) с хлористым аммонием. Сухой остаток извлекается спиртом, который растворяет хлораурат аммония. Золото открывается в этом растворе по удалении спирта (выпариванием на водяной

бане), осаждением железным купоросом по § 84. Платина остается, при извлечении спиртом, в виде нерастворимого в спирте хлороплатината аммония (вместе с избытком хлористого аммония); после высушивания и его прокаливании получают платину.

6. *Золото, платина и металлы других групп.* На практике случаи анализа этих металлов представляют почти исключительно сплавы. Анализ сплавов золота и платины совершается действием кислот или сплавлением с кислой сернокалиевой солью, причем золото и платина остаются нерастворенными. Этот путь применим в большинстве частных случаев.—При этих двух металлах общий ход анализа не изменяется. Как в § 80, подкислив соляной кислотой, осадив сероводородом (сравни осаждение сернистого золота и сернистой платины), отделив сернистым аммонием от металлов IV группы, выделяют соляной кислотой сернистые соединения металлов V группы. Все эти операции описаны в § 80. Сплавлением с содой и селитрой золото и платина восстанавливаются и находятся в продукте сплавления в металлическом виде. Как указано выше, платина может находиться при металлах IV группы.

Сложнее, но точнее следующий прием. Сернистые соединения Au, Pt, Sn, Sb и As смешиваются с 6 частями смеси 4 частей хлористого аммония и 2 ч. азотноаммониевой соли в фарфоровой лодочке и нагреваются в стеклянной трубке, соединенной с колбочкой, наполненной водою. При помощи аспиратора образующиеся хлористые соединения Sn, Sb, As поглощаются водою в колбочке; в фарфоровой лодочке остаются золото и платина.

## Приложения.

### 1.

*Анализ естественных соединений золота и платины.* Золото встречается в природе почти исключительно самородное и в большинстве случаев заключает серебро (от 6% до 10%). Весьма редко встречается соединение золота с теллурием; прибавим, однако, что большая часть серебряных, медных, свинцовых руд заключает весьма небольшое количество золота. Анализ сводится на сказанное в предыдущем §. Нахождение платины и анализ руд ее сообщены в § 69.

### 2.

#### Иридий.

Иридий—спутник платины (ср. § 69), имеет т. пл. 2225°, уд. в. ок. 22, нерастворим в кислотах и царской водке, при сплавлении с NaOH и селитрой частью окисляется и может быть тогда растворен кипячением с царской водкой. Хлор переводит иридий в раствор; образуется  $\text{IrCl}_3$ , дающий двойные соли с хлористыми металлами, напр.,  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  (нерастворимы). Нагреванием иридия в струе хлора в присутствии хлористого металла образуется другой ряд непостоянных двойных солей, напр.,  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  (трудно растворим, употребляется для отделения иридия), соответствующих  $\text{IrCl}_4$ , известны и соединения  $\text{IrCl}$  и  $\text{IrCl}_2$ .

*Реакции солей иридия* (высшие соединения). Едкие щелочи при кипячении дают темноватый осадок  $\text{I}(\text{OH})_3$ , нерастворимый в кислотах, за исключением соляной. Образование трудно растворимых двойных солей  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , в виде черных осадков, прибавлением хлористых

калия или аммония, характерно. Азотистокалиевая соль при нагревании дает (сначала желтое окрашивание) белый осадок, не растворимый в воде и кислотах. Сероводород восстанавливает сначала, затем осаждается бурый осадок  $\text{I}_2\text{S}_2$ . Иридий из соединений восстанавливается легко: сернистая кислота и ее соли, муравьиная кислота при нагревании, также цинк в кислом растворе вполне его восстанавливают. Хлористое олово, железный купорос, щавелевая кислота переводят только в низшую степень окисления. Реакции на иридий см. Делеппи, С. R. 142, 631.

### Полный систематический ход анализа при открытии металлов.

§ 87. Изучив свойства солей всех металлов, выработав систематический ход анализа, полагаю полезным кратко сопоставить в этом параграфе операции полного анализа при открытии металлов. Считаю, что занимающийся уже достаточно ознакомлен делом, чтобы самому обсудить советы, которые я хочу предварительно высказать о практической стороне работы, предполагая, что теоретические основы анализа, при сознательной выработке хода анализа, были усвоены занимающимся.

Быстрота выполнения анализа зависит: 1) от чистоты работы и 2) от умения пользоваться временем. Чистота работы — понятие, которое в немногих словах трудно выяснить, если занимающийся при опытности, которую, вероятно, приобрел, сам не выяснит его. В этом отношении можно помочь указанием на некоторые частные случаи. Реакции, встречающиеся при анализе, должны быть применимы в должных условиях; даже мелочное на взгляд условие при сознательном, предварительном знакомстве с анализом (изучение общих реакций групп и частных реакций металлов) не должно ускользать от внимания. Осаждения при разделении групп и отдельных металлов должны быть ведены до конца, возможно чисто, в чем всякий раз должно убедиться поверочным опытом; на промывание осадков должно быть обращено особое внимание, причем опять только поверочный опыт может решить, что оно кончено. Указанные приемы чистоты работы, которая, как я полагаю, главным образом влияет на быстроту работы, на взгляд, но только на взгляд, кажутся сложными, мешкотными. Ведь только таким путем можно получить чистую реакцию. При дурной работе, на первых же порах, произойдет путаница (и немудрено — осадки не промыты, растворы не вполне осаждены и т. д), реакции не воспроизводятся; чтобы распутаться, анализ должно начинать опять сначала, а трата времени происходит почти всегда от повторения работы, что вполне избегается при чистой работе.

Умение пользоваться временем выражается в том, что занимающийся находит работу в то время, когда, напр., идет осаждение или промывание осадка, а не стоит, сложа руки. Иначе



говоря, занимающийся должен приучиться одновременно вести (прибавим, чисто вести) две работы, напр., осаждение раствора и в то же время исследование предварительно полученного осадка и т. д. Так как при анализе редко встречаются все металлы всех групп, удобно, прежде чем приступать к какой-нибудь реакции отделения, сделать предварительный опыт (см. § 80), чтобы напрасно не производить ненужной при ходе исполняемого анализа операции. В заключение я указываю на необходимость записывания (довольно подробного) делаемых при анализе операций и наблюдений, т. е. вести журнал анализа.

Переходя к примерному ходу анализа, напомним, что условия реакций должны быть строго соблюдаемы. Изложенные приемы могут быть заменены и другими, описанными при отдельных группах.

1. Подкисление или осаждение соляной кислотой. Условия и случаи подкисления, см. § 80, *a*; приемы осаждения в § 80, *б*. Фильтрование и промывание. Раствор, не разбавленный промывными водами, исследуется по № 2. Исследование хорошо промытого осадка по § 68 и 58.

*a*. Действие кипящей воды—открытие  $PbCl_2$ .

*б*. Действие аммиака—открытие закисной  $Hg$ .

*в*. Действие азотной кислоты на аммиачный раствор хлористых металлов—открытие  $Ag$ . Проверочные опыты на эти металлы.

2 Отделение IV и V групп от I, II и III групп. Разбавление водою; осаждение сероводородом <sup>1)</sup> по § 80, § 68 и § 57*a* (обратить внимание на мышьяковую кислоту, § 79). Осадок включает сернистые соединения металлов IV и V групп, в растворе соли металлов III, II и I групп. Переходим к исследованию осадка, исследование раствора указано ниже, в № 6.

3. Разделение металлов IV и V групп. Фильтрование и обработка хорошо промытого осадка многосернистым аммонием, § 80, 71. Фильтрование и промывание осадка водою с уксусно-аммониевой солью. В осадке металлы IV группы, исследование осадка см. ниже, № 5; в растворе в сернистом аммонии находятся металлы V группы.

4. Открытие металлов V группы. Раствор тиосолей осаждается соляной кислотой по § 80; проба растворения в бензоле; сернистые металлы промываются, § 71, *a*. Обработка их соляной кислотой при кипячении, § 80.

*a*. В осадке  $As$  ( $Au$ ,  $Pt$ ); открытие  $As$  по § 80, проверочные опыты по § 78 (открытие  $Au$  и  $Pt$  по § 86).

*б*. В растворе  $Sb$  и  $Sn$ ; открытие  $Sb$  по реакции цинка на платиновой пластинке по § 76; осаждение раствора цинком, § 80.

<sup>1)</sup> Осаждению сероводородом должны предшествовать пробы на степень окисления некоторых металлов.

*в.* Растворение осадившихся металлов в соляной кислоте при кипячении, отделение Sb и Sn; реакции  $HgCl_2$  и др. для открытия олова по § 80 и § 74. Поверочные опыты на сурьму, § 76.

5. Открытие металлов IV группы.

*а.* Осадок (см. № 3) сернистых металлов кипятят с азотной кислотой уд. в. 1,2—открытие Hg по § 68 (случай при этом см. § 57, поверочные опыты на Hg § 61, здесь же может быть и Pt, см. § 85).

*б.* Раствор осаждают небольшим избытком разведенной серной кислоты—открытие Pb, § 66 (необходимо удаление азотной кислоты).

*в.* Фильтрат от серносвинцовой соли осаждается аммиаком—открытие Bi, § 68—поверочные опыты см. § 67.

*г.* Аммиачный раствор (если синий, присутствует медь) разбавляется синеродистым калием и осаждается сероводородом, § 59—открытие Cd.

*д.* Открытие в оставшемся растворе меди, § 59 и § 63.

Путь, указанный в *в*, *г* и *д*, можно заменить следующим:

*в'.* Фильтрат от серносвинцовой соли обрабатывается серноватистонатриевой солью при кипячении—открытие и отделение Cu и Bi по § 59; поверочные опыты по §§ 63 и 67.

*г'.* Фильтрат от сернистых меди и висмута осаждается сероводородом—открытие Cd—поверочные опыты, § 65.

6. Отделение металлов III группы от II и I групп. В растворе от № 2 производят осаждение сернистым аммонием, точно соблюдая условия §§ 48, 40 и 28. В осадке будут металлы III группы; в растворе останутся металлы II и I групп, исследование их в № 10.

7. Открытие металлов 3 подгруппы III группы.

*а.* Обработка промытого осадка 4—8% соляной кислотой на холоду по § 48; в осадке NiS и CoS, в растворе 1 и 2 подгруппы III группы.

*б.* Растворение осадка в царской водке (предварительно сделать опыт окрашивания шарика буры или фосфорной соли), выпаривание до-суха и растворение в воде.

*в.* Открытие Ni и Co по реакциям § 48.

8. Металлы 1-й подгруппы III группы. Открытие Fe красной солью. Если железо оказалось, раствор окисляют (см. § 40) и осаждают:

*а.* Углебариевой солью по § 40, *б* и § 28 (если присутствует хром—предварительный опыт см. § 32, кроме того, испробовать серной кислотой, нет ли бария, см. № 9) или уксусонатриевой солью по § 40, *б* (при отсутствии хрома). В осадке Al, Cr, Fe, в растворе Mn и Zn.

*б.* Открытие металлов 1-й подгруппы по § 35. Растворив осадок в соляной кислоте (удалив барий, если нужно) осаждают аммиаком окиси. Удаление Cr переводом в хромовую кислоту

перекисью натрия, или, если можно, бромом в присутствии уксуснонатриевой соли, § 35.

6. Открытие и разделение Al и Fe едким кали, § 28, *в* (поверочные опыты, §§ 31 и 34).

г. В растворе соль хромовой кислоты—открытие хрома по § 33.

9. Металлы 2-й подгруппы III группы. Раствор от № 8 (после удаления бария, если была употреблена углebarиевая соль) исследуется по § 40.

а. Осаждение сернистым аммонием, отделение Zn от Mn действием уксусной кислоты на сернистые соединения по § 40; лучше ZnS осадить сероводородом, § 36; открытие Zn § 39; открытие Mn по § 40 и § 38.

10. Отделение II группы (кроме магния). Из раствора от № 6 удаляют сернистый аммоний (§ 35, *б*) и осаждают по § 24 углeаммониевой солью в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и аммиака, соблюдая указанные условия. В осадке углекислые соли Ba, Sr, Ca; в растворе—магний и щелочные металлы. Исследование раствора см. №№ 12 и 13.

11. Открытие металлов II группы по § 22. Осадок углекислых солей растворяют в уксусной кислоте.

а. Убедившись в присутствии бария (предварительным опытом по § 22), осаждают хромовобариевую соль, § 17.

б. В осадке открытия Ba по § 22 и § 19.

в. Раствор осаждается аммиаком и углещелочной солью, осадок промывается и растворяется в соляной кислоте. Раствор в соляной кислоте пересыщают аммиаком и, нагрев до кипения, осаждают железистосинеродистым калием, как указано в § 18; открытие кальция по § 22.

г. Раствор от предыдущего при осаждении сернокалиевой или аммониевой солью дает серностронциевую соль, см. § 22.

12. Открытие магния. Часть раствора от № 10 испытывают фосфорнонатриевой солью по § 24—открытие магния по § 23.

13. Отделение магния от металлов I группы. Открыв магний, остальную часть раствора выпаривают до-суха и прокалывают для удаления аммониевых солей. Водный раствор остатка обрабатывают известковым молоком или баритовой водою по § 24—в осадке Mg; в растворе металлы I группы. Осадок может служить для поверочных опытов на магний (удалить предварительно барий), как в § 24. Для отделения Mg от I группы можно применить способ Маковецкого, § 24.

14. Открытие металлов I группы. По удалении из раствора кальция или бария (см. § 24) и аммониевых солей прокаливанием, остаток растворяют в воде и по § 14 делают в отдельных порциях:

а. Осаждение кислой виннонатриевой солью или кобальтоазотистонатриевой солью—открытие K, см. §§ 7 и 8.

б. Осаждение кислой пиросурьмянокалиевой солью — открытие Na по § 8.

Для проверки опыты окрашивания пламени, § 9.

15. Открытие аммиака. Аммиак должен быть открыт в отдельной порции первоначального раствора выделением едким кали, по реакциям § 13.

*Примечание 1.* Реакции на степени окисления различных металлов должны быть ведены в порциях первоначального раствора, в тех случаях, где это возможно.

*Примечание 2.* Опыт подкисления соляной кислотой № 1 и осаждение сероводородом № 2, при полном ходе анализа, должны сопровождаться наблюдениями, которые могли бы способствовать открытию кислот, как будет изложено при общем ходе анализа открытия кислот (отдел второй).

## ОТДЕЛ II.

### Металлоиды.

В этом отделе помещаются элементы, не вошедшие в I отдел, не осаждающиеся сероводородом, сернистым аммонием, углеаммониевой солью (и фосфорнонатриевой солью) и не дающие, подобно щелочным металлам, растворимых в воде сернистых металлов. Сюда принадлежат: галоиды, фтор, сера, азот, фосфор, углерод, бор, кремний и др. Представителями соединений их, которые подлежат изучению, будут соединения их с водородом или кислородом (или с тем и другим)—кислоты и соли их. Так как кислоты заключают катион H<sup>+</sup> и разнообразные анионы, то очевидно, что большинство реакций и в этом отделе будут реакции ионов, а именно анионов.

Хотя металлоидов весьма немного, но изучение их затруднительнее изучения металлов, так как большая часть дает по несколько кислот, причем кислоты для одного и того же металлоида могут быть весьма различны (при хлоре, напр., хлористый водород и хлорноватая кислота), не легко переходящие друг в друга и существенно отличающиеся по характеру реакций. Классификация металлоидов не разработана так подробно, как для металлов, и разделение на классы основано ныне на различной растворимости солей (бариевых, стронциевых, серебряных); мы знакомимся с этой классификацией в конце этого отдела, а здесь изучим каждый металлоид отдельно, принимая во внимание все образуемые им кислоты.

### Галоиды.

Галоиды с водородом образуют галоидоводородные кислоты; соединяясь с металлами, дают галоидные соединения металлов—соли галоидоводородных кислот. Анионами в этих соединениях будут ионы галоидов. Соединяясь с кислородом, галоиды образуют ряд кислот (кислородных), заключающих сложные анионы. Свободные неионизованные галоиды также встречаются и применяются при анализе, будучи характерными по свойствам.

В природе хлор находится почти исключительно в виде хлористого натрия, в морской воде, в каменной соли; в небольшом количестве встречаются двойные соли хлористых соединений щелочных металлов и солей магния. Бром и иод, также в виде соединений с металлами, находятся в малом количестве в морской воде и в минеральных источниках.

#### Галоидоводородные кислоты и галоиды.

§ 88. а. Галоидоводородные кислоты и соли их (хлористые, иодистые, бромистые металлы). Все три галоидоводорода—газы при обыкновенной температуре. Растворяясь в воде, образуют кислоты хлористоводородную или соляную, бромистоводородную, иодистоводородную, дающие с металлами или основаниями соли, галоидные металлы; реже получают последние действием газообразного галоидного водорода или галоида на металлы. В большинстве случаев соединения эти растворимы в воде, иные претерпевают при этом разложение (см. ниже). Немногие трудно или вовсе нерастворимы в воде, напр., соли серебра, закисные ртути, отчасти свинца. Образование нерастворимых соединений служит качественными реакциями галоидоводородных кислот. Неодинаковая растворимость соединений одного металла с различными галоидами допускает применение галоидных металлов и для их отделения; так, иодистая медь нерастворима в воде,—а хлорная и бромная растворимы. Нерастворимые в воде хлористые, бромистые, иодистые металлы почти все переводятся в растворимые, преимущественно в щелочные, по общему способу: кипячением (лучше сплавлением) с угленатриевой солью; галоидные соединения серебра удобнее разлагать цинком (см. § 89).

Некоторые галоидные соединения разлагаются действием воды (напр., соединения висмута, олова, мышьяка, сурьмы, см. I отдел) на галоидоводород и окись. В этом отношении соединения эти сходны с соединениями настоящих металлоидов (фосфор, серы и др.), которые все разлагаются водою, а также дают при этом соответствующие кислоты, так что их можно рассматривать, как галоидангидриды кислот. Эти последние в большинстве случаев жидкости, более или менее высоко кипящие.

1. Выделение галоидов из галоидоводородных кислот. Соединение галоидов с водородом идет наиболее легко для хлора, труднее для иода; наоборот, иодистый водород распадается на иод и водород наиболее легко, тогда как хлористый водород наиболее трудно. По этой причине и реакции выделения свободных галоидов из их соединений будут идти различно, более или менее легко, что применяется для открытия галоидов. Иод выделяется наиболее легко; для открытия иода в иодистых металлах можно выбрать такие реакции выделения иода (см. § 91), при которых из хлористых и бромистых металлов бром и хлор не выделяются. Бром выделяется несколько труднее, но опять отличен от хлора; хлор наиболее трудно. Эти реакции разберем при частных реакциях. Все реактивы, которые выделяют бром, непременно выделяют иод: те же, которые выделяют хлор, выделяют и бром,

и иод. К реакциям выделения галоидов часто прибегают при анализе, так как открытие их совершается легко, при помощи характерных свойств свободных галоидов.

Напомним, что галоидоводородные кислоты разлагаются многими высшими окислами с выделением галоидов.

2. Выделение галоидов галоидами. При действии хлора на растворимый бромистый или иодистый металл выделяется бром или иод:

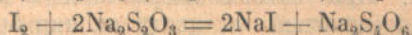
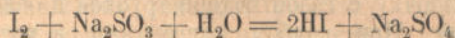


Бром только из иодистых металлов вытесняет иод. Иод не производит подобной реакции. Этой реакцией пользуются весьма часто при качественном анализе. При действии, напр., хлора (хлорной воды) на смесь бромистого и иодистого металла, сначала вытесняется иод. Когда все количество иода вытеснено, начинается образование растворимого хлористого иода,  $ICl$ . Когда весь иод соединился с хлором и растворился, тогда только начинается выделение брома (см. § 91).

б. Свойства галоидов весьма замечательны; мы их ближе рассмотрим далее, а здесь только отметим: способность растворяться в сероуглероде или хлороформе,  $CHCl_3$ , причем раствор иода — фиолетовый, брома — красновато-желтый; реакции окисления, производимые хлором в присутствии воды, менее сильно бромом (особенно энергичные в присутствии щелочи, так что многие металлы дают при этом перекиси). Иод не показывает этих реакций, но дает с крахмальным клейстером синее окрашивание (см. § 91), чем отличается от брома и хлора. К этим резким признакам свободных галоидов прибавим, что и способы выделения их характерны и отличны между собою.

Свободные хлор и бром часто применяются при анализе для реакций окисления, напр., хлорная вода (заключает  $\frac{1}{2}\%$  Cl), бромная вода (2—3% Br). Где можно, употребляют раствор брома в крепкой соляной кислоте (заключает 13% Br) или в бромистом калие.

в. *Перевод галоидов в галоидоводородные кислоты.* Чтобы закончить рассмотрение круга реакций, применяемых при анализе, и совершающихся только в присутствии воды, нужно еще указать условия перехода галоидов в галоидоводородные кислоты. Водород воды идет на соединение с галоидом, кислород должен соединиться с третьим телом (восстановителем), которое вызывает эту реакцию. Восстановителем должно быть вещество, легко соединяющееся с кислородом (легко окисляющееся), напр., сернистая кислота (и ее соли) или серноватистокислые соли; первая окисляется иодом в присутствии воды в серную кислоту, вторые в тетрагидроновы соли (хлор и бром их переводят в серную кислоту):



В частных реакциях галоидоводородных кислот, согласно вышеизложенному, мы познакомимся: 1) со свойствами и реакциями галоидоводорода и его солей; 2) с условиями выделения галоида; 3) со свойствами галоида. Таким образом мы изучим и галоиды и их водородные кислоты; реакции одних будут дополнять реакции других.

Хлористый водород (хлористые металлы) и хлор.

§ 89. Хлор—зеленовато-желтый газ (уд. в. 2,45), характерного неприятного запаха, сильно действующий на слизистые оболочки. Он растворяется в воде (хлорная вода) и сообщает ей свои свойства. Хлор при обыкновенной температуре соединяется со многими металлами, напр., с сурьмой, оловом, также ртутью (вбалтывание с ртутью употребляется для удаления растворенного хлора, напр., из хлорной воды).

Хлористый водород—газ, на воздухе дымит, сильно растворяется в воде (500 объем. при  $+3^{\circ}$ ). Раствор зовется соляной кислотой; дымящая соляная кислота содержит до 40% хлороводорода. Это—сильная кислота, значительно ионизованная (§ 3).

Реакции хлористого водорода и растворимых хлористых металлов сводятся на получение нерастворимых хлористых металлов (чувствительная реакция), на выделение хлора и его свойства. Реакции эти дополняют друг друга. Нерастворимые в воде хлористые металлы, для открытия хлороводорода, переводятся в растворимые, обыкновенно в соли калия или натрия, сплавлением с углекислой солью. См. также § 88, а.

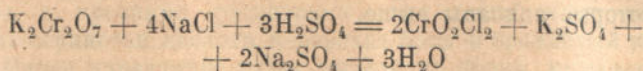
Хлористое серебро. Азотносеребряная соль дает в растворе соляной кислоты и хлористых металлов белый осадок хлористого серебра, нерастворимый в азотной кислоте, растворимый в аммиаке. Это одна из самых характерных реакций. Условия образования и свойства этого соединения см. § 60. Для обращения его в растворимый хлористый металл, напр., при открытии хлора в  $\text{AgCl}$ , проще действовать цинком и серной кислотой. Весь хлор, в виде хлористого цинка, будет в растворе.

Хлористая ртуть,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , и хлористый свинец,  $\text{PbCl}_2$ , менее характерны: получают действием закисных ртутных или свинцовых солей на хлороводород и хлористые металлы, см. §§ 61 и 66.

Хлорангидрид хромовой кислоты, или хлористый хромил  $\text{Cl—CrO}_2\text{—Cl}$ , соединение, качественно отличающее хлор от иода и брома, так как последние не дают бром- или иодангидридов хромовой кислоты. Сухой хлористый металл (напр., хлористый натрий) растирают с сухой двуххромовокалиевой солью; смесь помещают в колбочку с газоотводной трубкой и обливают крепкой серной кислотой. При слабом нагревании в колбе появляется красно-бурый пар (похожий по цвету на пар брома) хлорангид-



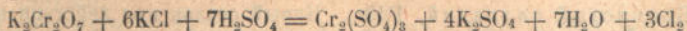
рида хромовой кислоты. Хлорангидрид представляет красно-бурюю жидкость, кипящую при 118°:



Газоотводная трубка погружается в пробирку с водным аммиаком, который поглощает хлористый хромил и желтеет, от образования хромоаммониевой соли; присутствие хрома может быть доказано обычными реакциями (напр., по образованию надхромовой кислоты, § 33).

В приемнике (в случае присутствия брома и вода) легче открывать хромовую кислоту путем восстановления (для чего необходимо сильно сгустить раствор, см. § 33). Присутствие хромовой кислоты в перегоне свидетельствует о присутствии хлора в испытуемом веществе, так как хром может перегнаться не иначе, как в виде летучего хлорангидрида хромовой кислоты. Если присутствовал бромистый металл, действием серной кислоты он дает бром, который также перегонится, но растворяется в жидкости приемника, образуя бесцветный раствор бромистого аммония.

Обращаем внимание на то обстоятельство, что некоторая часть хлористого металла (при недостатке двуххромовой соли) может при изучаемой реакции разложиться с образованием хлора, а не хлористого хромилла, согласно равенству:



**Выделение хлора и реакции свободного хлора.** Вышеприведенные реакции достаточны для открытия иона хлора в хлористых металлах; открытие свободного хлора делается описанными далее способами. О различии способов выделения хлора из хлористых металлов сравнительно с бромом и иодом, см. § 88, а. Перекись марганца при действии на соляную кислоту или на хлористый металл, в присутствии серной кислоты, выделяет хлор. Опыт ведут в колбочке с газоотводной трубкой при нагревании и пропускают хлор в пробирку с водою; получается хлорная вода, где хлор может быть доказан следующими реакциями. К смеси роданистого калия с растворами (неокислившегося) железного купороса или закисной серноаммониевожелезной соли (причем окрашивания быть не должно) прибавляют несколько капель хлорной воды, получают кроваво-красное окрашивание роданового железа, см. § 34; хлор окисляет закисную соль железа в окисную. На столько же чувствительна и следующая реакция: разбавив раствор роданистого калия крахмальным клейстером, прибавляем несколько капель хлорной воды. Жидкость принимает синий цвет (см. иод); хлор вытесняет иод. — Менее чувствительною на свободный хлор будет реакция образования двуокиси свинца или окиси никкеля действием хлорной воды на растворы солей этих металлов, в присутствии едкого кали.

Хлор в смеси газов узнается по цвету, по запаху; по способности обесцвечивать бумажки, смоченные раствором индиго или лакмуса; по способности прямо соединяться, напр., с ртутью.

с образованием каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . По обработке газовой смеси водою, полученный раствор может быть подвергнут реакциям на хлор, которые описаны выше.

Бромистый водород (бромистые металлы) и бром.

§ 90. Бром представляет темную, почти черную жидкость, кипящую при  $58^{\circ},5$ ; пар брома желтого цвета. Бром мало растворяется в воде (бромная вода), хорошо в сероуглероде или в хлороформе (см. ниже); цвет растворов желтобурый.

Бромистый водород—газ, растворимый в воде (более хлористого водорода). Бромистые металлы близки по свойствам к хлористым (ср. § 88, а).

Реакции бромистоводородной кислоты (бромистых металлов) заключаются в получении нерастворимых бромистых соединений, в выделении брома и реакциях на него.

Бромистое серебро. Азотосеребряная соль дает желтоватый осадок бромистого серебра, нерастворимый в азотной кислоте (см. § 60). В раствор переводят как хлористое серебро, см. § 89.

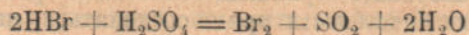
Бромистый палладий,  $\text{PdBr}_2$ . Бурый осадок при действии азотно-палладиевой соли (но не хлористого палладия) образуется тотчас только в крепких растворах (отличие от хлора).

Бромное золото. Хлорное золото окрашивает раствор бромистого металла в желтый или оранжевый цвет (присутствие вода вредит реакции).

Выделение брома и реакции на бром. Для открытия брома в присутствии хлористых металлов нельзя применить образование нерастворимых бромистых металлов, по сходству свойств их с хлористыми металлами. Приходится прибегать к таким реакциям выделения брома, при которых не выделяется хлор из хлористых металлов; выбор реакции находится в связи с тем, каким свойством брома хотят воспользоваться для его открытия.

1. Хлором, хлорною водою (см. § 88, б). К раствору прибавляют несколько капель сероуглерода или хлороформа, потом немного хлорной воды и взбалтывают. Слой сероуглерода окрашивается в желтобурый цвет и, будучи тяжелее воды, падает на дно сосуда. При небольшом количестве брома окрашивание желтое. Необходимо иметь в виду способность хлора давать растворимый в воде бесцветный хлористый бром: таким образом избыток хлора должен быть избегаем, так как уничтожает окрашивание. Едкое кали разрушает окрашивание (образуется главным образом бромистый калий); по выпаривании калийного раствора можно с ним проделать дальнейшие реакции на бром.

2. Серная кислота (крепкая) выделяет бром (отличие от хлора) из бромоводорода и бромистых металлов (кроме  $\text{AgBr}$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ):



Открытие брома производится или как в предыдущем случае, или как будет приведено ниже. Реакция должна быть производима с крепкими растворами — в слабых идет обратная реакция: сернистая кислота переводит бром в бромистый водород.

3. Менее характерно будет выделение брома дьюокисью марганца, марганцовокальевой солью, как общая реакция выделения для всех галоидов. Опыт ведут, как в § 89. Можно также вести реакцию в стаканчике, закрытом часовым стеклышком, на внутренней стороне которого прикреплена бумажка, намазанная крахмальным клейстером и посыпанная крахмалом. При нагревании стаканчика, бром выделяется, соединяется с крахмалом и дает желтое соединение брома с крахмалом.

Иодистый водород (иодистые металлы) и иод.

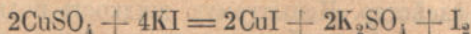
§ 91. Иод темносерого цвета (кристаллы ромбической системы), плавится при  $116^{\circ}$ , кипит при  $200^{\circ}$ , образуя фиолетовый пар, при сгущении прямо дающий кристаллы. В воде иод растворяется мало (с бурым цветом). Раствор в сероуглероде или хлороформе фиолетового цвета, при большом количестве иода почти черный.

Иодистый водород газ, на воздухе дает густой белый дым, вполне разлагается серной кислотой. Получается обыкновенно действием воды на иодистый фосфор (или действием сероводорода на иод). Раствор в воде — иодистоводородная кислота. Важнейшие свойства иодистых металлов и образование их указаны в § 88, а.

Реакции иодистого водорода (иодистых металлов) и иода сводятся на приемы, применяемые при хлоре и бrome.

Иодистое серебро. Азотносеребряная соль дает желтоватый осадок иодистого серебра, нерастворимый в азотной кислоте и аммиаке (см. § 60). При сплавлении с содой дает растворимый иодистый натрий (серебро выделяется). Отделение аммиаком от хлористого и бромистого серебра неточно.

Иодистая медь,  $\text{CuI}$ . При осаждении раствора иодистого калия медным купоросом получают закисную иодистую медь и свободный иод:



Если реакцию медного купороса на иодистый калий вести в присутствии веществ, переводящих иод в иодистый водород (сернистой кислоты или серноватистонатриевой соли), то при достаточном количестве медного купороса весь иод образует белый осадок иодистой меди, нерастворимой в воде; растворяется в растворе серноватистонатриевой соли, образуя бесцветный раствор.

Так как из хлористого или бромистого металла образуются не закисные, но растворимые окисные соединения меди, то реакцию медного купороса на смесь галоидных металлов применяют в качественном анализе для отде-

ления иода от хлора и брома. Раствор смеси осаждают медным купоросом в избытке и прибавляют осторожно по каплям слабого раствора серноватисто-натриевой соли, пока не пропадет в растворе бурый цвет иода. Нужно избегать употребления малейшего избытка серноватистой соли: синий цвет раствора от избытка медного купороса, по окончании прибавления серноватистонатриевой соли, свидетельствует, что действуют правильно. Отделение не точно; в осадке иод, в виде иодистой меди, в растворе хром и бром, избыток медного купороса. По удалении меди осаждением сероводородом, усреднении содой и выпаривании до-суха, получают хлористый и бромистый металл, см. § 92.

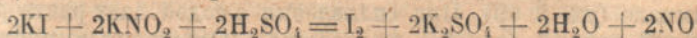
Особенности действия иодистого калия на медный купорос в очень слабых растворах см. при перекиси водорода, § 104.

Иодистый палладий,  $\text{PdI}_2$ , осаждается в виде чернуборого осадка действием хлористого палладия или его азотнокислой соли на растворенный иодистый металл. Соединение нерастворимо (почти) в слабой соляной и азотной кислотах на холоду, хорошо растворяется в растворе иодистого калия. Отделение иода от хлора и брома весьма точное.

Как качественные признаки соединений иода, могут быть применены и другие характерные иодистые металлы, напр., иодная ртуть (см. § 62).

**Выделение и реакции иода.** До отделения иода от других галлоидов нужно при анализе удостовериться в его присутствии, что совершается при помощи реакций выделения. Из последних приведем только характерные, выделяющие исключительно иод, а не хлор и бром (напомним, что все реакции, выделяющие хлор и бром, будут выделять и иод). Реакция крахмального клейстера самая чувствительная.

1. Выделение иода азотистой кислотой. Слабая азотная кислота не действует на растворимые иодистые металлы; дымящая азотная кислота (закрывающая окислы азота), еще лучше азотистокалиевая соль в присутствии серной или соляной кислоты, выделяют иод из иодистых металлов. Раствор делается бурым, появляется черный осадок иода (если его было много):

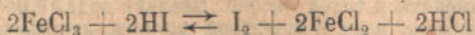


Особенно хорошо в этом случае вести доказательство присутствия иода с помощью крахмального соединения иода (хуже  $\text{CS}_2$ ). Иод на холоду с крахмалом дает темносинее вещество, растворяющееся в воде; для его получения обыкновенно употребляют крахмальный клейстер. Испытуемую жидкость подкисляют серной или соляной кислотой, прибавляют крахмального клейстера и несколько капель крепкого раствора азотистокалиевой соли (хуже дымящейся азотной кислоты): получается темносинее окрашивание, при следах иода—краснофиолетовое. Реакцию необходимо вести на холоду; она допускает легкое открытие иода в присутствии хлора и брома.

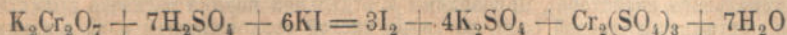
Крахмальный клейстер готовят весьма слабый: на 1 ч. крахмала берут не менее 100 ч. воды, нагревают до кипения и оставляют отстояться. Для реакции употребляют почти прозрачный раствор: его берут довольно много, примерно 10—12 куб. сант.; при недостатке клейстера получают зеленый

раствор, образуемый бурым раствором иода в воде с синим раствором иодистого соединения крахмала; прибавление крахмального клейстера в этом случае дает синий раствор. В присутствии свободного хлора или брома образующиеся галогидные соединения иода дают с клейстером фиолетовый раствор. Крахмальный клейстер быстро изменяется (вследствие перехода в декстрин, который с иодом дает розовое окрашивание); при работе клейстер ежедневно нужно иметь свежеприготовленный.

2. Окисные соли железа, в присутствии соответ. кислоты, выделяют иод из иодистого металла, так как не существует иодного соединения  $FeI_3$ , что сказывается бурым цветом раствора и фиолетовым паром иода при кипячении его. Открытие паров иода можно вести бумажкой, смоченной крахмальным клейстером: появляется синее окрашивание. Реакция обратима, а потому менее чувствительна, чем предыдущая, но отличающаяся иод от хлора и брома:



3. Духромовокалиевая соль в присутствии разведенной серной кислоты выделяет иод, который можно открыть сероуглеродом или хлороформом:



При нагревании смеси твердых солей и крепкой  $H_2SO_4$  в перегон переходит только иод (отличие от хлора, § 89).

4. Выделение иода хлором (хлорной водой). Реакция менее характерна. Опыт ведут, как указано при бrome (см. § 90); окрашивание слоя сероуглерода фиолетовое или почти черное (смотря по количеству иода). Избыток хлора уничтожает окрашивание.

Мы указали, что эта реакция не так характерна, так как в присутствии бромистого металла хлор выделяет и бром. При некотором навыке, однако, реакция допускает открыть и иод и бром. Прибавляя к испытуемому раствору, в присутствии сероуглерода, весьма осторожно хлорной воды, сначала появится фиолетовое окрашивание, иод выделяется первый. Продолжая осторожное прибавление хлорной воды, фиолетовое окрашивание будет исчезать; когда оно исчезнет, тогда только начинается выделение брома—сернистый углерод окрашивается в бурый цвет. Понятно, прибавление хлорной воды должно совершать весьма осторожно, по каплям. Окрашивание от брома, как известно, тоже исчезает при избытке хлорной воды.

Ход анализа при открытии хлора, брома и иода.

§ 92. При совместном присутствии хлористых, бромистых и иодистых металлов требуется для открытия их разделение; нужно удалить иод, если он присутствует в испытуемом веществе. Первая операция будет открытие иода в части раствора, действием серной кислоты и азотистокалиевой соли в присутствии крахмального клейстера (условия см. § 91). Убедившись в присутствии иодистого металла, раствор обрабатывают избытком медного купороса и серноватистонатриевой солью точно по § 91; иодистая медь может служить для поверочных опытов на иод и по осаждению избытка медного купороса сероводородом раствор

(по усреднении содой) выпаривают до-суха, в одной порции сухого остатка открывают хлор по образованию хлористого хромита (условия в § 89), в другой—бром по § 90, хлорной водой или серной кислотой.

К растворам галоидных солей тяжелых металлов неудобно непосредственно прилагать описанные реакции; такие соединения осаждают угленатриевой солью и, отфильтровав углекислые соли тяжелых металлов, в полученных галоидных соединениях натрия открывают галоиды, как выше указано. Нерастворимые в воде галоидные металлы (см. § 88) предварительно сплавляют с углекалиевонатриевой солью и, извлекая сплав водой, открывают галоиды в полученном растворе. Перевод галоидных соединений серебра в раствор указан в § 89.

Можно применять и такой способ. Крепкий водный раствор галоидных металлов, по открытии иода в отдельной порции, как выше указано, помещается в колбочку, обрабатывается раствором окисной серножелезистой соли для полного выделения иода. Раствор кипятят, пока не улетит весь иод с парами воды, прибавляя, если нужно, несколько раз воды. Убедившись поверочным опытом в удалении иода (лучше всего при помощи крахмального клейстера), прибавляют к отдельной порции раствора кристаллик марганцевокалиевой соли, раствора кислой сернокалиевой соли и каплю хлороформа, которая при нагревании окрашивается от брома в бурый цвет. В присутствии брома прибавляют поемно к раствору в колбе твердой марганцевокалиевой соли, раствора кислой сернокалиевой соли и кипятят так же, как прежде, до полного удаления брома. Обесцветив раствор прибавлением по каплям спирта, который раскисляет марганцевокалиевую соль, и отфильтровав, в фильтрате открывают хлористый калий.

Иод и бром можно также открыть при помощи хлорной воды, как указано в конце § 91.

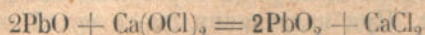
### Кислородные кислоты галоидов.

§ 93. Галоиды образуют многочисленные кислород содержащие кислоты. Катионом в них будет водород  $H^+$ , анионами  $ClO^+$ ,  $ClO_2^+$ ,  $ClO_3^+$  для кислот хлора. Эти кислоты дают только растворимые в воде соли, получающиеся действием хлора на растворимые окиси металлов (щелочных и II группы). Смотря по условиям реакции, образуются хлорноватистые соли (белильные соли), напр.,  $NaClO$ , или хлорноватые соли, напр.,  $KClO_3$  (бертолетова соль). Прочие кислоты хлора получаются из хлорноватой кислоты, частью восстановлением, напр.,  $HClO_2$ , частью окислением, напр., хлорная кислота  $HClO_4$ . Кислородные кислоты галоидов представляют близкие свойства: сухие соли их при нагревании распадаются на кислород и хлористый металл (что обуславливает их применение к реакциям окисления сухим путем); растворы солей при действии соляной кислоты, а также и в других условиях, выделяют хлор (производят реакции окисления мокрым путем). Последний ряд реакций применяют для их открытия: реакции сходны с приведенными при хлоре. Восстановители переводят эти кислоты сплона в хлористые металлы.

## Хлорноватистая кислота.

Ангидрид ее,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , представляет зеленоватожелтый газ; хлорноватистая кислота известна только в слабом растворе, образуется при пропускании хлора при охлаждении в воду, в которой суспендирована желтая окись ртути. Соли ее, белильные соли (обыкновенно в смеси с хлористыми металлами), встречаются часто, напр., белильная известь, жавелевая вода (соль натрия), готовятся действием хлора на окиси и их гидраты; они легко разлагаются в растворе, особенно при кипячении. При действии кислот выделяют хлор (иногда хлорноватистый ангидрид).

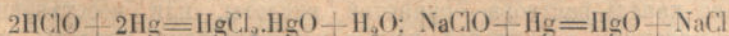
Реакции хлорноватистых солей сводятся на реакции окисления, производимые ими (ср. хлор, § 89). Так, лакмус или раствор индиго обесцвечивается белильными солями, особенно в присутствии серной или иной кислоты. Окисление закисных солей железа или выделение пода могут быть применены для открытия этих солей в условиях, указанных при хлоре, § 89. Также применимы реакции образования перекисей, напр., двуокиси свинца, перекиси марганца, окиси никкеля и др. Для качественного открытия лучше применять образование двуокиси свинца. Раствор белильной извести при осаждении уксусносвинцовой солью дает сначала белый осадок, состоящий из хлористого свинца и окиси свинца, который затем желтеет и обращается в коричневую двуокись свинца:



Раствор азотносеребряной соли в солях хлорноватистой кислоты дает осадок хлористого серебра—образующаяся первоначально растворимая хлорноватистосеребряная соль распадается:



При действии металлической ртути на свободную хлорноватистую кислоту получают желтоватокрасную хлорокись ртути  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  или  $\text{ClHg} \cdot \text{O} \cdot \text{HgCl}$  (отличие от хлора, который дает каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ —открытие свободной хлорноватистой кислоты). Хлорноватистые соли при этой реакции дают окись ртути. Следующие равенства выражают эти реакции:

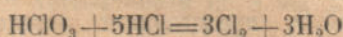


## Хлорноватая кислота.

Хлорноватая кислота известна только в водном растворе: раствор ее сильный окислитель (белит); при нагревании происходит распадение:



Соляная кислота разлагает ее, образуя хлор (содержащий всегда хлорноватистый ангидрид):

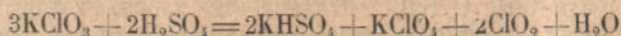


Восстанавливающие вещества в кислом растворе переводят ее в хлористый водород. Превращения солей хлорноватой кислоты, напр., бертолетовой соли, таковы же, как и свободной кислоты: распадение по первому равенству совершается при действии высокой температуры на соли, по второму—при действии на них соляной кислоты. Применение их к реакциям окисления, на основании сказанного, понятно (ср. при металлах III группы §§ 37 и 22, V группы § 72). Особенно энергично идет окисление бертолетовой солью и азотной кислотой (ср. § 32).

Реакции солей хлорноватой кислоты сводятся на реакции окисления, производимые выделенным хлором (редко самой хлорноватой кислотой). Хлорноватые соли не осаждаются хлористым барием и азотносеребряной солью (см. ниже).

Раствор хлорноватой соли, подкисленный соляной кислотой, при прибавлении небольшого количества водного раствора сернистой кислоты, обесцвечивает индиго, вследствие образования низших степеней окисления хлора.

Если положить кусочек угля на сухую соль, находящуюся в стеклянной, с одного конца запаянной, трубочке, то при нагревании соли до сплавления уголь загорается и горит блестящим пламенем в атмосфере кислорода, образующегося при разложении бертолетовой соли. При нагревании смеси сухой соли с синеродистым калием на платиновой пластинке происходит сильный взрыв (опыт должно делать с самыми малыми количествами). Некоторые из реакций окисления (напр., закисных солей железа) могут также служить реакциями на хлорноватую кислоту. Сухие соли на часовом стекле при действии одной капли крепкой серной кислоты окрашиваются в желтый цвет (опыт делают с небольшими количествами, иначе вспышка); при этом выделяется зеленоватожелтый газ  $\text{ClO}_2$ , с характерным запахом, похожим на хлор:



Азотносеребряная соль в растворах солей хлорноватой кислоты не производит осадка. Если прибавить к раствору несколько капель раствора сернистой кислоты, или восстановить его кипячением с цинковой пылью в присутствии кислоты или щелочи, то по отфильтровании от цинковой пыли и подкислении азотной кислотой получается при прибавлении  $\text{AgNO}_3$  осадок хлористого серебра. Реакцию можно применить для открытия хлорноватой кислоты в присутствии хлористого металла.

Дифениламин,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , в растворе в серной кислоте, окрашивается раствором хлорноватой соли в синий цвет (ср. при азотной кислоте).



Хлорноватая соль, в присутствии хлорноватистых солей (как то имеет место в белильных солях), открывается по разрушения последних уксусно-свинцовой солью и отфильтровании двуокиси свинца. Удалив из раствора избыток свинца слабою серною кислотою и отфильтровав серносвинцовую соль, к фильтрату прибавляют малое количество индигового раствора и по каплям водного раствора сернистой кислоты. В присутствии хлорноватой кислоты индиго обесцвечивается.

#### Хлорная кислота.

Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , жидкость, при сохранении окрашивающаяся и разлагающаяся; может перегоняться без разложения, при сильном нагревании взрывает. Хлорнокалиевая соль образуется при нагревании расплавленной бертолетовой соли и отделяется от хлористого калия по меньшей растворимости в воде ( $2\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{KClO}_4 + \text{O}_2$ ).

При прокаливании дает хлористый калий. Хлорная кислота не восстанавливается до хлористоводородной при действии  $\text{SO}_2$  или цинковой пыли и не обесцвечивает индиго в присутствии серной кислоты.

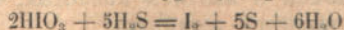
#### Иодноватая кислота.

Иодноватая кислота,  $\text{HIO}_3$ , получается окислением пода азотной кислотой или нагреванием его с бертолетовой солью;  $\text{KIO}_3$  встречается в чилийской селитре. Растворима в воде, легко распадается на иод и кислород. При действии соляной кислоты выделяется хлор (образуется хлористый иод).

Реакции иодноватой кислоты заключаются или в получении нерастворимых солей, или в выделении пода при действии восстановителей.

Нерастворимые соли. Бариевая соль, белый, растворимый в азотной кислоте, осадок. Серебряная соль, кристаллический, белый осадок, растворимый в аммиаке, трудно растворимый в азотной кислоте.

Реакции выделения пода. Сероводород разлагает иодноватую кислоту, выделяется иод (жидкость буреет), сера и образуется вода:



Выделенный иод, дальнейшим действием сероводорода, переходит в иодоводород (жидкость обесцвечивается). По изложенным признакам, иодноватая кислота может быть замечена при систематическом ходе анализа (при осаждении сероводородом). Многие другие вещества выделяют иод из иодноватой кислоты, напр., сернистая, подисводородная, соляная кислоты и др. Реакции свободного пода см. § 91.

### Фтор.

#### Фтористый водород (фтористые металлы).

§ 94. Фтор бесцветный газ, с сильным запахом (похожим на запах окислов хлора), соединяется прямо с водородом, с серой, фосфором и сурьмой. Вода разлагается им на холоду, при чем образуется фтористый водород и озон. При действии на стекло образуется фтористый кремний. Свойства свободного фтора исключают возможность иметь с ним дело при анализе; обыкновенно мы имеем дело с фтористыми металлами.

В природе фтор встречается главным образом в виде фтористого кальция, плавикового шпата; реже встречается криолит,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Фтористый водород представляет бесцветную, дымящую жидкость, кипящую при  $20^\circ$ , жадно соединяющуюся с водою. Раствор

в воде, фтористоводородная или плавиковая кислота (ядовита), окрашивает в желтый цвет бумажку, окрашенную настоем кампешового дерева. Фтористоводородная кислота растворяет почти все металлы с выделением водорода, за исключением немногих, напр., золота и платины. В ней растворяются с образованием фтористых соединений также многие кислотные окислы: кремнезем (характерно), титановая и др. кислоты. Фтористые соединения щелочных металлов и серебра растворимы в воде; — бария, стронция, кальция нерастворимы. При прокаливании фтористые металлы не изменяются (некоторые при этом летучи — соединения с металлоидами все летучи). Для щелочных металлов известны, кроме средних, еще, так называемые, кислые соли, напр.,  $\text{KHF}_2$  и аналогичные им многочисленные двойные соединения фтористых металлов. Серная кислота выделяет из фтористых металлов фтористый водород.

Реакции фтористых металлов состоят в образовании нерастворимых фтористых металлов и фтористого кремния (характерная реакция, особенно для естественных соединений фтора). Перевод нерастворимых в растворимые фтористые металлы достигается и здесь сплавлением с угленатриевой солью (кроме соединений металлов II группы, которые при этом не разлагаются).

*Образование нерастворимых фтористых металлов.* Фтористый кальций,  $\text{CaF}_2$ . Хлористый кальций в растворе фтористого металла производит студенистый осадок. Прибавление аммиака способствует оседанию его. Фтористый кальций трудно растворяется в соляной и азотной кислотах; из кислого раствора весьма неполно выделяется аммиаком.

Фтористый барий,  $\text{BaF}_2$ . Хлористый барий дает в растворе фтористого металла объемистый белый осадок, растворимый в соляной и азотной кислотах; из кислого раствора не выделяется аммиаком.

*Действие на кремнекислоту.* Фтористый водород (влажный) при действии на кремнекислоту образует фтористый кремний:

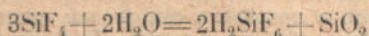


Реакция происходит также с плавиковой кислотой, или же, как обыкновенно делают, при нагревании фтористых металлов с серною кислотой в присутствии кремнекислоты (песка, стекла). Качественно реакцию ведут различно: для открытия фтора пользуются или травлением стекла действием фтористого водорода, или свойствами фтористого кремния.

1. Измельченный фтористый металл обливают в платиновом тигле крепкой серной кислотой, помешивают, закрывают тигель часовым стеклышком и весьма слабо нагревают. Фтористый водород, выделяясь, разъедает стекло: из кремнекислоты стекла образуется фтористый кремний (более полно действие фтористоводородной кислоты на силикаты рассмотрено в § 101). Реакция чув-

ствительнее, если стеклышко покрыть воском (раствором воска в скипидаре), вывести по воску какой-нибудь знак палочкой и поступать по вышеизложенному. По окончании реакции, сделанный знак становится заметным, если нагреть стеклышко и стереть воск. Заметим, что плохие сорта стекол разъедаются парами серной кислоты.

2. Описанный опыт не удастся с фтористыми металлами, заключающими кремнекислоту (или со смесью их), так как действием серной кислоты на них выделяется не фтористый водород, но фтористый кремний. В этом случае нужно воспользоваться свойствами фтористого кремния: фтористый металл нагревают в пробирке, закрытой пробкою с газоотводной трубкой, с крепкой серной кислотой. Выделяющийся фтористый кремний на воздухе дымит, при пропускании в воду образует аморфный белый осадок кремнекислоты, в растворе находится кремнефтористоводородная кислота:



Не довольствуясь образующимся осадком для поверочного опыта, отфильтровав кремнекислоту, раствор усредняют содой, выпаривают до-суха и испытывают по 1.

Силикаты, неразлагаемые серною кислотою, для открытия фтора сплавляют со смесью углекислых солей калия и натрия; сплав растворяют в воде, насыщают соляной кислотой и осаждают фтористый барий, с которым прodelьвают опыт.

Оба описанные опыта можно делать несколько иначе. В стеклянную трубочку, открытую с концов, вставляют платиновый желобок с испытуемым веществом, смешанным с порошком фосфорной соли и угля, и нагревают паяльной трубкой, заставляя продукты горения проходить через стеклянную трубку. Выделяющийся фтористый водород дает реакцию с ферриамбуковой бумажкой; стекло трубочки разъедается. В присутствии кремнекислоты выделяющийся фтористый кремний узнается по реакции на ферриамбуковую бумажку (она и при этом желтеет) и по отложению кремнекислоты в трубке.

#### Кремнефтористоводородная кислота.

Образование этой комплексной кислоты,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , из фтористого кремния приведено выше, она известна только в растворе. Легко происходит распадение как кислоты, так и солей ее при действии крепкой серной кислоты: выделяется  $\text{SiF}_4$ . Соли ее большею частью нерастворимы в воде, при прокаливании разлагаются на фтористый металл и фтористый кремний. Из солей характерны соли калия (§ 11) и бария (§ 19). Аммиак при действии на кремнефтористоводородную кислоту дает гидрат кремнекислоты.

### С е р а.

§ 95. Сера встречается во многих видоизменениях, как кристаллических, так и аморфных. Кристаллическая сера растворяется в сероуглероде, бензоле; аморфная сера (за исключением некоторых видоизменений) в них нерастворима. Многие вещества

напр., горячие щелочи, сернистокислые соли и т. п. растворяют серу, переводя ее в различные соединения.

Для открытия серы, если она имеется в свободном состоянии, могут служить следующие ее свойства: 1) способность улетучиваться, с образованием желтобурого пара, сгущающегося в брызги, затем желтеющие, капли; 2) горение серы синим пламенем с распространением запаха сернистого ангидрида: если сера смешана с большим количеством других веществ, этот опыт производят в открытой с обоих концов стеклянной трубочке, наклонно поставленной и нагреваемой в том месте, где лежит испытуемое вещество; запах и другие свойства сернистого газа наблюдаются при выходе из трубки; 3) переход серы в серную кислоту; применение этих реакций к анализу будет сообщено ниже.

Важнейшие соединения, образуемые серою с другими элементами, — сероводород и сернистые металлы, серная и другие кислоты, их соли и производные.

Сера встречается в природе в самородном состоянии и в соединении с металлами (колчеданы, обманки, блески). Из ее кислородных соединений особенно часто встречается сернокальциевая соль (гипс, ангидрид). При дальнейшем изложении выяснится анализ этих соединений.

#### Сероводород, сернистые металлы.

Сероводород—газ неприятного запаха: зажженный сгорает на воздухе в сернистый ангидрид и воду. Он получается действием кислот на сернистые металлы. Сероводород растворим в воде; раствор мало диссоциирован, почти исключительно на  $H^+$  и  $HS^-$ ; при реакциях с ним нужно иметь в виду два обстоятельства: понижение кислотами и без того слабой ионизации сероводорода и затем определенную растворимость его в воде. Раствор сероводорода в воде непостоянен, вследствие окисления выделяется сера.

Выделение серы, при действии сероводорода на растворы некоторых солей, служит качественным признаком следующих соединений: окисных солей железа (см. § 34), хромовой кислоты; водород сероводорода при этих реакциях окисляется в воду или соединяется с хлором и др. Так же действуют на сероводород азотная и серная кислоты (см. ниже); галогены, будучи не в избытке, выделяют из сероводорода серу, переходя в галогидосероводородные кислоты.

Сернистые металлы образуются прямым действием серы при высокой температуре на металлы, их окиси, углекислые соли. Действием угля при высокой температуре сернистые металлы получают из сернокислых солей щелочных металлов и солей других кислот серы. Наконец, уже известная важная реакция сероводорода на растворы солей металлов служит для получения сернистых металлов.

Свойства сернистых металлов. Растворимость сернистых металлов в воде и кислотах предполагается близко знакомой, так как на этом была основана классификация металлов I отдела.

Естественные сернистые металлы часто показывают иное отношение к кислотам, чем искусственно приготовленные, так, напр., свинцовый блеск и железный колчедан нерастворимы в кислотах, тогда как осажденные сернистый свинец или сернистое железо растворяются. Сернистые металлы I и II групп растворимы в воде, в водном растворе они непостоянны, на воздухе поглощают кислород и переходят в многосернистые соединения (с другой стороны, образуются серноватокислые соли); углекислота так же разлагает водные растворы их. Нерастворимые сернистые металлы переводятся в растворимые по общему приему — сплавлением с угленатриевой солью (смотря по металлу, с другой стороны, как известно, образуется углекислая соль, окись или сам металл).

Сернистые металлы столь важны для анализа, что необходимо еще напомнить некоторые свойства их. Особенно важны условия перехода в серную кислоту. Окислители употребляются для этого весьма разнообразные, напр., действие азотной кислоты (ср. § 72), сплавление с содой и селитрой или бертолетовой солью (ср. § 32), действие хлора (бертолетова соль и соляная кислота § 40, § 72). Упомянем еще о действии газообразного хлора или струи углекислоты, насыщенной парами брома, при нагревании: образуются хлористые (бромистые) металлы, а сера переходит в хлористую серу  $S_2Cl_2$  (жидкость, кипящая при  $138^\circ$ ). Эту реакцию ведут в шариковой трубке, соединенной с приемниками с едким кали; хлористая сера разлагается сначала на сернистую кислоту, которая, при избытке хлора, переходит в серную кислоту. Еще удобнее для этих реакций окисления применять бром, свободный или в растворе в соляной кислоте. Все поименованные здесь реакции служат и для анализа естественных соединений: колчеданов, блесков, обманок.

**Реакции сероводорода и сернистых металлов. 1.** Присутствие свободного сероводорода в смеси газов указывается характерным запахом. Чувствительнее открывает сероводород помещенная в газовую смесь бумажка, смоченная раствором уксусно-свинцовой или азотносеребряной соли: она чернеет от образования сернистых металлов. Бумажка, смоченная раствором нитропруссидного натрия (после предварительной обработки ее газообразным аммиаком), делается пурпуровою в сероводороде. Эта последняя реакция будет тотчас рассмотрена.

Для открытия следов сероводорода испытуемое вещество кладут в прибор для выделения водорода. Зажженный водород, в присутствии следов сероводорода, при внесении в пламя фарфоровой пластинки, дает в месте прикосновения пламени с пластинкою характерное синее окрашивание.

**2.** Растворимые в воде сернистые металлы, равно как растворы сероводорода, испытывают азотносвинцовую или азотносеребряною солью, при чем получаются черные осадки сернистых металлов. В присутствии щелочей и растворимых углекислых солей для доказательства присутствия сернистого металла берут раствор окиси свинца в едком кали. Нитропруссидный натрий, в присутствии щелочи, напр., аммиака, едкого натра, дает пурпуровое окрашивание (без присутствия свободной

щелочи — фиолетовое или синее окрашивание; сероводород не дает окрашивания с нитропруссидным натрием, нужна щелочь).

Нитропруссидный натрий,  $\text{FeC}_5\text{NONa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , дает с сернистыми металлами окрашенные молекулярные соединения, поэтому и является необходимым присутствия щелочи. Реакция вообще чувствительная и может доказать еще присутствие 0,000018 гр.  $\text{H}_2\text{S}$ .

Чувствительна реакция Э. Фишера (Berl. Ber. 16 2234): к водному раствору прибавляют  $\frac{1}{10}$  объема дымящей соляной кислоты, несколько кристалликов сернокислого парадиметилфенилендиамина  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  и по растворении их две капли слабого раствора хлорного железа. В присутствии сероводорода жидкость окрашивается в интенсивный синий цвет вследствие образования метиленовой сини,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ .

3. Сернистые металлы, разлагаемые кислотами с выделением сероводорода, исследуют приемами, указанными в 1. По обработке в пробирке сернистых металлов кислотой, опускают в пробирку бумажки, смоченные вышеперечисленными реактивами.

4. Трудноразлагаемые кислотами сернистые металлы, будучи обработаны соляной кислотой в присутствии измельченного железа (*ferrum alcoholisatum*), дают сероводород (вместе с водородом); опыт ведется в колбочке, неплотно закрытой пробкой, обернутой бумажкой, смоченной свинцовым раствором.

5. Неразлагаемые кислотами сернистые металлы сплавляют в серебряном тигле с едким кали. Кусочек сплава кладется на блестящую серебряную пластинку (мопету) и смачивается горячей водою. Является черное пятно сернистого серебра. Реакция идет только в присутствии кислорода (Hahn. Zeit. anorg. Ch. 99 118, 1917).

6. Как общий способ открытия серы, можно применить также образование серной кислоты при окислении сернистого металла, которое производится или внесением смеси вещества с прокаленной содой и селитрой (малыми порциями) в раскаленный платиновый тигель, или сплавлением сернистого металла со смесью перекиси натрия (2 части) и соды (1 часть) в серебряном тигле. Когда окисление окончилось, выщелачивают массу водою и в водном растворе, после усреднения щелочи, открывают серную кислоту по § 96. При накаливании сернистых металлов в открытой с обоих концов стеклянной трубке, наклонно помещенной в пламени, образуется сернистый газ, который может быть узнан по запаху и другим свойствам.

#### Серная кислота и ее соли.

§ 96. Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , представляет маслообразную жидкость, уд. веса 1,84, кипящую при  $338^\circ$ ; при перегонке несколько распадается на серный ангидрид и воду. С водою при смешении выделяет много тепла. Как двуосновная кислота, серная кислота может образовать два аниона: одновалентный  $\text{HSO}_4^-$ ,

и двухвалентный  $\text{SO}_4''$ . В крепких растворах кислоты будет находиться преимущественно первый анион, в слабых растворах—второй. Серная кислота поглощает воду из влажных газов (употребляется для осушения). Многие органические вещества обугливаются ею; эта реакция обыкновенно сопровождается выделением сернистой кислоты. Крепкая серная кислота при нагревании растворяет многие металлы с образованием соответствующих солей, большая часть коих растворима в воде; все нерастворимы в спирте, кроме окисной серножелезной соли. Нерастворимые в воде соли серной кислоты будут характерными ее соединениями, образование их—характерными ее реакциями. Такие соли переводятся в раствор по общей реакции—сплавлением с углекислыми солями (так производится анализ гипса, тяжелого шпата и др. природных соединений).

**Реакции серной кислоты.** Сернобариевая соль. Хлористый барий дает белый осадок этого соединения. Из свойств его, приведенных в §§ 18 и 19, напомним ничтожную растворимость в воде и слабых кислотах и необходимость вести реакцию в довольно сильно разбавленных водою растворах. В присутствии большого количества этих кислот лучше удалить их выпариванием, затем уже испытывать хлористым барием; впрочем, небольшое количество свободной соляной кислоты полезно для открытия серной кислоты.

Серносвинцовая соль получается при осаждении свинцовыми солями. Свойства ее описаны в § 66. В крепкой азотной и крепкой соляной кислотах соль, при кипячении, растворима.

Серносеребряная соль осаждается только в крепких растворах, так как растворима в воде (при  $18^\circ$  1 ч. соли в 170 ч. воды).

Для открытия серной кислоты в нерастворимых солях употребляют следующие приемы: 1) их переводят в раствор сплавлением с угленатриевой солью; 2) при сплавлении с содой и углем (или на угле пред паяльной трубкой во внутреннем пламени) происходит восстановление серной кислоты и образование сернистого металла; сплав на серебряной пластинке при смачивании горячею водою дает черное пятно (см. сероводород); реакция удобна, как поверочный опыт для первых реакций.

#### Сернистая кислота и соли.

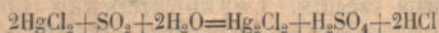
Гидрат кислоты,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , неизвестен. Сернистый ангидрид,  $\text{SO}_2$ , представляет газ с особым удручающим запахом, при  $-10^\circ$  сгущающийся в жидкость. В воде сернистый ангидрид растворяется, сообщая раствору тот же запах; реакция раствора кислая: раствор обесцвечивает бумажку, окрашенную отваром кампешового дерева. Соли сернистой кислоты имеют состав  $\text{R}_2\text{SO}_3$ ; кислоты выделяют из них сернистый ангидрид. В воде растворимы только щелочные соли; нерастворимые в воде соли легко растворяются в соляной кислоте. Сернистая кислота и соли ее представляют сильные восстанавливающие вещества. Многие из реакций восстановления опишутся ниже; некоторые е

мы уже применяли при анализе (восстановление окиси железа § 34, мышьяковой кислоты § 79 и др.). Действием хлора и при других реакциях окисления сернистокислые соли переходят в сернокислые.

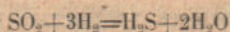
Реакции солей сернистой кислоты. Некоторые из реакций восстановления представляют характерные качественные реакции, при чем сернистая кислота служит восстановителем и сама переходит в разнообразные кислоты серы или же она сама восстанавливается в сероводород или серу.

Соли сернистой кислоты мало характерны. Хлористый барий только в среднем растворе дает белый осадок бариевой соли  $\text{BaSO}_3$  (растворимость: 1 ч. в 46000 ч. воды при  $16^\circ$ ), растворимый в кислотах (отличие от серной кислоты). Сернистостронциевая соль (1 ч. в 30000 ч. воды при  $18^\circ$ ) и сернистосвинцовая соль обладают подобными же свойствами. Сернистосеребряная соль нерастворима в воде, растворима в азотной кислоте.

Реакции восстановления. 1. Как качественные реакции применимы: восстановление хромовой кислоты (§ 33), перевод галогидов в галогидоводородные кислоты (§ 88, г), восстановление марганцевой кислоты, хлорной ртути в хлористую ртуть по равенству:



2. Восстановление сернистой кислоты характернее. Опыт производится в маленьком приборе для выделения водорода цинком и соляной кислотой; бумажка, смоченная свинцовой солью, чернеет, так как водород восстанавливает сернистый ангидрид в сероводород:



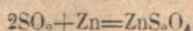
#### Серноватистая кислота и политионовые кислоты.

Реакции этих соединений во многом напоминают реакции сернистой кислоты. В свободном состоянии политионовые кислоты неизвестны (некоторые известны в водном растворе). Бариевая соль серноватистой кислоты,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , осаждается хлористым барием в среднем растворе; трудно растворима в воде (1 ч. в 480 ч. воды при  $18^\circ$ ), легко в кислотах. Соли бария политионовых кислот легко растворимы в воде. Азотносеребряная соль в солях всех этих кислот сначала дает белые осадки серебряных солей, скоро разлагающиеся с образованием сернистого серебра (в растворе серная кислота). Распадение на серу, сернистую или серную кислоту (действием соляной кислоты на соли их) характеризует все эти кислоты. Напр.:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ . Понятны будут потому реакции восстановления, производимые этими соединениями. С другой стороны, восстановление водородом, приведенное при сернистой кислоте, будет иметь место и здесь. Политионовые кислоты отличаются от серноватистой и серной кислот по растворимости бариевых солей. Серноватистую от сернистой кислоты можно отличить по действию соляной кислоты: при действии ее на серноватистокислые соли выделяется сера. Лучше для открытия и отделения применять соли стронция: соль серноватистой кислоты легко растворима в воде (1:3,7 при  $18^\circ$ ). Хлорное железо с солями серноватистой кислоты дает фиолетовое окрашивание, исчезающее через некоторое время: в растворе находится тогда хлористое железо. По действию азотносеребряной соли и медного купороса легко открыть следующие из кислот (если только одна из них находится в растворе): серноватистокислые соли с названными реактивами не образуют осадков; тетратионовая кислота дает желтый, быстро чернеющий, осадок с азотносеребряной солью и не образует осадка с медным купоросом; тритиновокислые соли, при нагревании, дают черные осадки с обоими реактивами. Если присутствовали также сернистые металлы в растворе, их удаляют, до применения указанных реакций, в виде сернистого цинка действием сероцианиковой соли.



## Гидросернистая кислота.

Получается в виде солей  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при восстановлении сернистой кислоты цинком:



Восстановлением кислой сернистонатриевой соли цинком, по удалению едкой известью солей цинка и сернистой кислоты, получается чистая натриевая соль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Соли гидросернистой кислоты окисляются на воздухе: применяются для определения свободного кислорода в воде, восстанавливают видлого  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  в белое видлого  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , причем синий цвет видлого исчезает.

## Надсерная кислота и соли.

Соли, напр. надсерноаммониевая  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , получают электролизом сернокислых солей, в воде распадаются (быстро при нагревании) с выделением кислорода на серную кислоту и ее соль (напр.,  $2\text{BaS}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ); для них характерны реакции окисления.  $\text{AgNO}_3$  дает черный осадок перекиси  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; при действии крепкого раствора надсерноаммониевой соли на аммиак в присутствии  $\text{AgNO}_3$  с разогреванием обильно выделяется азот: первоначально образующаяся  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  окисляет аммиак в воду. Бариевая соль легко растворима в воде, при нагревании дает осадок  $\text{BaSO}_4$ . На соли  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$  соли надсерной кислоты действуют как перекись водорода.

## А з о т.

§ 97. Азот представляет газ (уд. в. 0,97218), без запаха, неспособный гореть или поддерживать горение, известный в двух видоизменениях. Обычный недействительный азот соединяется лишь с немногими элементами, напр., с бором, титаном, магнием: хорошо поглощает азот смесь 1 гр. мелкозернистого магния с 5 гр. окиси кальция в кусочках и 0,25 гр. натрия в кусочках в 2 миллиметра диаметром, причем нагревают смесь в трубке на печке для органического анализа. Действительный азот получен Р. Стрёттом в 1911 году при действии сильного электрического разряда на обыкновенный азот и обладает большой способностью вступать в соединения.

Соединения азота весьма разнообразны. Их можно отнести к следующим трем главным формам: аммиак и другие водородистые соединения азота, синерод и азотная кислота. Разнообразными реакциями названные соединения переводятся одни в другие. Из названных азотистых соединений в § 13 мы уже рассмотрели свойства аммиака и его производных, из других водородистых соединений азота мы еще остановимся на гидразине, гидроксиламине и азотистоводородной кислоте.

Гидразин,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , представляет густую жидкость, кипящую при  $113^{\circ},5$ , соединяется с кислотами и образует соли: характерна сернокислая соль  $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидразин в водном растворе легко восстанавливает соли платины и серебра и разлагается с выделением азота. Характеризуется лучше всего по образованию некоторых органических производных, которые очень многочисленны. Так, напр., бензойный альдегид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  с гидразином образует бензалдазин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Гидразин и его органические производные восстанавливают закись меди из фелинговой жидкости, получаемой при действии медного купороса на едкое кали в присутствии винной кислоты.

Гидроксиламин,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ , представляет кристаллическое вещество, плавящееся при  $33^\circ$ , без вкуса и запаха, и в свободном состоянии легко разлагающееся на аммиак, азот и воду. Гидроксиламин с кислотами дает соли; восстанавливает Фелингову жидкость и образует характерные органические производные с алдегидами и кетонами. На воздухе окисляется в азотисто-аммониевую соль.

Азотистоводородную кислоту,  $\text{N}_2\text{H}$ , проще получать из натриевой соли, готовящейся действием закиси азота на натрийамид. Это жидкость с т. кип.  $37^\circ$ , ужасного запаха, смешивающаяся с водою; очень легко взрывается, так же как и ее соли. По химическим свойствам сходна с хлоратым водородом.

Синеродистый водород (синеродистые металлы) и синерод.

Синерод или циан,  $\text{NC} - \text{CN}$ , представляет бесцветный газ (сгущается в жидкость при  $-21^\circ$ ) с характерным горькоминдальным запахом; зажженный горит на воздухе фиолетовым пламенем. Он получается действием высокой температуры на синеродистую ртуть или синеродистое серебро.

Синеродистые соединения (напр.,  $\text{KCN}$ ) образуются действием азота или азотистых соединений на углерод в присутствии щелочного металла или щелочи при высокой температуре. Другой, не менее важный, случай образования синеродистых соединений представляет выделение воды из амидов органических кислот.

Синеродистый водород или синильная кислота,  $\text{HCN}$  или  $\text{HCy}$ , получается перегонкою синеродистых металлов с серной кислотой. Представляет жидкость, кипящую при  $27^\circ$ , с сильным горькоминдальным запахом, растворимую в воде. Пары, равно как и водный раствор синильной кислоты, чрезвычайно ядовиты: при работах с синеродистыми металлами должно соблюдать возможную осторожность. Водный раствор синильной кислоты не имеет кислой реакции: степень диссоциации на ионы ничтожна.

Синеродистые металлы (соли синеродистоводородной кислоты). Соли I и II групп металлов и ртути растворимы в воде (также в спирте); водный раствор их мало постоянен (конечными продуктами разложения являются: муравьиная кислота и аммиак, напр.,  $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H.COOK} + \text{NH}_3$ ).

При высокой температуре соли щелочных металлов постоянны; действием кислорода воздуха или окислителей расплавленные соли легко переходят в циановокислые соли, напр.  $\text{KCNO}$ ; они прямо соединяются с серой, также при сплавлении, образуя роданистые металлы, соли роданистоводородной кислоты, напр.  $\text{KCNS}$ . Эти свойства объясняют употребление синеродистого калия для реакций восстановления сухим путем, § 73. Синеродистые соединения тяжелых металлов разлагаются прокаливанием (выделяется циан); сплавлением с селитрой разлагаются все соли синеродистоводородной кислоты, простые и комплексные соли (см. ниже), также как и крепкой серной кислотою, причем образуются серноокислая соль металла и синеродистый водород. Действие разведенной серной кислоты, а также соляной и азотной кислот, весьма разнообразно, как увидим далее.

Комплексные соединения синеродистых металлов характерны. Циан, как слабый ион, легко образует комплексные ионы (см. § 3); комплексные соли образуются, в большинстве случаев, растворением синеродистых металлов (иногда окисей, углекислых солей, сернистых соединений) в синеродистом калие или, вообще, в растворимом синеродистом металле. Формулы их разнообразны (см. III и IV группы металлов). Одни из них разлагаются разведенными кислотами, с выделением синильной кислоты, причем, если синеродистое соединение тяжелого металла нерастворимо в разведенной кислоте, оно осаждается; эти соли разлагаются также окисью ртути при нагревании, выделяя окислы тяжелых металлов и образуя синеродистую ртуть. К таким принадлежат комплексные соли Mn, Ni, Zn, Ag, Cu, Cd (см. эти металлы). Другие комплексные соли (закисные и окисные железа, окисные кобальта, хрома, платины) постоянны относительно разведенных кислот, при действии последних образуются сложные металло-синеродистоводородные кислоты; окись ртути не разлагает таких комплексных солей со щелочными металлами. Они проводят ток, распадаясь на щелочный металл и комплексный ион, напр.  $\text{FeCy}_6$ ,  $\text{CoCy}_6$  и др., разлагаются при действии крепкой серной кислоты (3 ч. кислоты, 1 ч. воды), также при сплавлении с селитрой. При этих реакциях синерод удаляется из соединений (при первой—в виде синильной кислоты, при второй—вполне разлагаясь). При анализе необходимо разложить эти соединения, иначе металл, в них находящийся, не может быть ни открыт, ни выделен (см. §§ 34, 37, 44).

Реакции синильной кислоты (синеродистых металлов) основаны на получении частью нерастворимых солей (простых и комплексных) этой кислоты, частью—окрашенных соединений—берлинской лазури, роданистого железа. Синеродистая ртуть не показывает нижеописанных реакций, так как раствор ее не проводит тока и не заключает ионов синерода; необходимо сначала удалить ртуть сероводородом, чтобы получить обычные реакции на цианистый водород. Свободная синильная кислота, если имеется при анализе, для воспроизведения реакций насыщается едким кали или натром.

Синеродистое серебро,  $\text{AgCy}$ . Азотосеребряная соль производит белый осадок, легко растворимый в избытке синеродистого калия, образуя комплексную соль  $\text{KAgCy}_2$ . Синеродистое серебро растворимо в аммиаке, нерастворимо в азотной кислоте; оно отличается от хлористого серебра тем, что при кипячении с соляной кислотой выделяет синильную кислоту (легко узнать по запаху). При прокаливании высушенная соль чернеет (образуется парациановое серебро) и выделяет циан (можно зажечь).

Берлинская лазурь. Свойства этого соединения описаны в § 34, потому исключительно обращаемся к условиям получения его из синеродистых металлов. Прибавляя к растворимому синеродистому металлу немного железного купороса и хлорного железа

и осаждая едким кали, получаем осадок окислов железа, а в растворе образуется железистосинеродистый калий. При прибавлении соляной кислоты окислы железа растворяются, образуется берлинская лазурь в виде синего осадка. При малых количествах синеродистых соединений после обработки соляною кислотою, жидкость делается зеленою; осадок образуется лишь после продолжительного стояния.

Родановое железо,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Свойства соединения описаны в § 34. Применяя его, как реакцию на синильную кислоту, нужно только изучить условия перехода синеродистых соединений в роданистые. Раствор синеродистого металла обрабатывается большим количеством желтого, заключающего серу, сернистого аммония; прибавляется несколько капель аммиака и выпаривается на водяной бане в фарфоровой чашке до полного удаления сернистого аммония и получения сухой белой массы (выпаривание, если нужно, повторяют несколько раз). Образовалось роданистое соединение  $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{N}_2\text{S} + \text{S} = (\text{NH}_4)\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Подкислив соляной кислотой и приливая хлорного железа, получаем кровавокрасное окрашивание. При открытии свободной синильной кислоты по этому способу ее предварительно усредняют едким кали и затем уже выпаривают с сернистым аммонием и т. д. Это самая чувствительная реакция на синильную кислоту.

Если необходимо удалить синильную кислоту из смеси с галогеноводородами, прибавляют к раствору сернистожелезистой соли: синильная кислота осаждается в виде синеродистого никкеля, а избыток соли никкеля легко удалить при помощи аммиака.

Синильная кислота может быть также открыта при помощи фенолфталеиновой и пикратной бумажек.

*Прибавление.* Железистосинеродоводородная кислота,  $\text{H}_2\text{FeC}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , белое, твердое вещество, растворимое в воде. Реакции ее будут: образование берлинской лазури (см. § 34) действием окисных солей железа; медной соли (см. § 64) действием медного купороса. Азотносеребряная соль дает белый осадок серебряной соли, нерастворимый в азотной кислоте и аммиаке (при кипячении аммиачного раствора—полное разложение). Нерастворимые соли переводятся в растворимые кипячением с едкими щелочами (ср. § 34). Крепкая серная кислота при кипячении или же сплавление с селитрой разлагает их (см. выше), разведенная же серная кислота на холоду их не разлагает: эта реакция позволяет открыть синеродистый водород в присутствии железистосинеродоводородной кислоты.

Железосинеродоводородная кислота,  $\text{H}_2\text{FeC}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , представляет соединение близкое по свойствам к предыдущей кислоте. Растворима в воде. Растворимые соли осаждаются закисными солями железа (см. § 37), с образованием синего осадка (отличие от предыдущей). Медный купорос дает зеленый осадок медной соли. Серебряная соль оранжевого цвета, растворима в аммиаке (при кипячении также вполне разлагается). Другие свойства как у предыдущей кислоты.

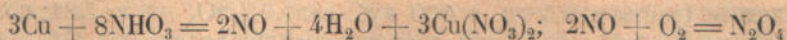
#### Азотная кислота.

§ 98. Азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , жидкость уд. в. 1,54, кипящая при  $86^\circ$ , отчасти разлагаясь. Кислота растворяет большинство

металлов, причем выделяется или водород (напр., при действии цинка)—тогда азотная кислота восстанавливается в закись азота или аммиак — или выделяется окись азота (напр., при действии меди, серебра—см. ниже, применение к реакциям). Полное восстановление азотной кислоты в аммиак достигается действием водорода в щелочном растворе, напр., при употреблении цинка, алюминия в растворе в едком кали. Азотная кислота—сильный окислитель; отдавая кислород другим телам, она переходит, смотря по условиям, в различные соединения азота с кислородом. Соли азотной кислоты легко растворимы в воде; трудно растворимы основные соли немногих металлов и соли некоторых органических оснований (напр., цинхонамина). При прокаливании азотно-кислые соли разлагаются, выделяя кислород (применение к реакциям окисления).

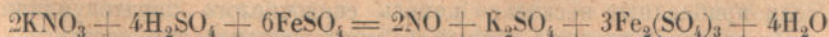
**Реакции азотной кислоты и солей.** Вследствие необразования с металлами нерастворимых солей, открытие азотной кислоты сводится исключительно на реакции окисления, производимые ею. Особенно характерны будут реакции, при которых получается окись азота.

**Образование окиси азота.** Действие на медь. Для открытия азотной кислоты при помощи этой реакции пользуются свойством образующейся окиси азота на воздухе (соединяясь с кислородом) давать бурый пар азотноватого ангидрида или двуокиси азота  $\text{NO}_2 - \text{NO}_2$ :



Опыт ведут следующим образом: к раствору азотнокислой соли прибавляют медных опилок и нагревают с крепкой серной кислотой (для выделения азотной кислоты); в пробирном цилиндре появляется краснобурый пар. Окрашивание особенно ясно видно, если смотреть внутрь пробирки сверху.

Действие на закисные соли железа (см. § 37). Смешав крепкий раствор азотнокислой соли с равным объемом крепкой серной кислоты и оставив смесь охладиться, при осторожном прибавлении раствора железного купороса, так, чтобы жидкости не смешались, на месте разделения слоев появляется бурое окрашивание:



Бурое окрашивание происходит вследствие растворения окиси азота в избытке (еще не окислившегося) железного купороса. При нагревании окрашивание исчезает; при обыкновенной температуре чрез некоторое время (когда слои смешаются), если вся взятая для опыта закисная соль железа окислится и перейдет в окисную соль, окрашивание также исчезает.

Выделение иода (см. § 91). При восстановлении азотной кислоты или ее соли амальгамированным цинком и серной кисло-

той (получается азотистая кислота), капля крепкого раствора дает в растворе иодистого калия, в присутствии крахмального клейстера, синее окрашивание. Сухие азотнокислые соли сплавляют с содой (совершается переход в азотисто-кислые соли) и, растворив сплав в воде, делают ту же реакцию.

Окисление индиго. Азотная кислота быстро обесцвечивает раствор индиго в серной кислоте (происходит окисление индиго  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  в изатин  $C_8H_5NO_2$ ). Если опыт ведут с азотнокислой солью, разлагают ее крепкой серной кислотой, причем при открытии очень малых количеств азотнокислых солей берут 10 к. с. крепкой серной кислоты, прибавляют индиго, чтобы жидкость была едва синяя, затем испытуемое вещество и нагревают.

При сплавлении в стеклянной трубочке, запаянной с одного конца, сухой азотнокислой соли с углем, уголь загорается и горит внутри трубки (ср. хлорноватая кислота, § 93).

Бруцин (органическое основание  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ , получается из чилибухи). Раствор 0,2 гр. бруцина в 100 куб. с. крепкой серной кислоты дает красное окрашивание с азотнокислой солью. Реакция чрезвычайно чувствительна. При открытии азотной кислоты в слабых растворах, в сгущенный раствор азотнокислой соли (в маленькой фарфоровой чашке) бросают кристаллик бруцина и сразу прибавляют равный объем серной кислоты. Необходимо, чтобы серная кислота была чистою и не заключала окислов азота.

Дифениламин,  $C_6H_5-NH-C_6H_5$ , растворенный в серной кислоте (раствор 0,5 гр. в 100 куб. сант.  $H_2SO_4$  уд. в. 1,84; прибавляют 20 куб. сант. воды), дает синее окрашивание при действии азотнокислых солей. При малых количествах азотнокислых солей поступают так, что к нескольким куб. сант. реактива в пробирке по стенке ее спускают каплю исследуемого раствора, чтобы жидкости не смешивались; на границе их появляется синее окрашивание (при малом количестве  $HNO_3$  через несколько минут). В. Н. Иванов (Ж. Р. Х. О. 44, 1334—1912) показал, что синее окрашивание может вызывать и серный ангидрид; его производит серная кислота, если содержит более 20%  $SO_3$ . Синее окрашивание дают также окисные соли железа и другие окислители и азотистая кислота.

Паратолуидин,  $CH_3-C_6H_4-NH_2$ . К раствору азотнокислой соли прибавляют несколько капель серно-кислого паратолуидина и объем серной кислоты, равный объему первоначального раствора—получается красное окрашивание. В присутствии хлорноватой кислоты синее окрашивание последней маскирует красное окрашивание.

Хорошим реактивом на азотную кислоту является раствор 0,1 грамма ди(9-10 монооксибензотрида)мина в 1 литр: крепкой серной кислоты, (J. Schmidt und H. Lumpp, Berl. Ber. 43, 794, 1910); синий цвет реактива в присутствии минимальных количеств азотной кислоты или ее соли переходит в красно-малиновый. Реакция хорошо удается только в отсутствии воды и не производится другими окислителями.

## Азотистая кислота.

Ангидрид ее,  $N_2O_5$ , получается при охлаждении до  $21^\circ$  смеси  $NO$  и  $NO_2$ , выделяющейся при нагревании азотной кислоты с мышьяком, крахмалом и другими веществами. Свободная кислота неизвестна. Соли ее обыкновенно получают из азотнокислых солей разложением при высокой температуре, лучше при плавлении их со свинцом или оловом. При действии кислот соли азотистой кислоты выделяют окись азота, образующую с кислородом воздуха бурый пар двуокиси азота.

Реакции солей азотистой кислоты. Серебряная соль,  $AgNO_2$ , трудно растворима в воде (1 ч. в 300 частях воды при  $20^\circ$ ), получается в виде белого осадка осаждением азотистой соли азотосеребряной солью. Вариевая соль хорошо растворима в воде.

Выделение йода из иодистого калия, доказываемое по синему окрашиванию крахмального клейстера, есть наиболее характерная реакция (примем см. § 91). С азотисто-кислыми солями реакцию ведут в присутствии серной кислоты.

Обесцвечивание марганцовокалиевой соли,  $KMnO_4$ , в присутствии серной кислоты азотисто-кислой солью также характерно.

Менее характерными реакциями будут: действие закисных солей железа—происходит бурое окрашивание (примем как при азотной кислоте). Сероводород в кислом растворе восстанавливает азотисто-кислые соли, выделяя серу. Указываем на реакцию кобальтовых солей с азотистокалиевой солью (§ 45). Раствор дифениламина  $(C_6H_5)_2NH$  в серной кислоте, в присутствии избытка серной кислоты, дает синее окрашивание. Следующий способ очень хорош для открытия азотистой кислоты: готовят растворы 0,1 гр.  $\alpha$ -нафтамина  $(C_{10}H_7)NH_2$  в 100 куб. с. воды и 1 гр. сульфаниловой кислоты,  $NH_2-C_6H_4-SO_2OH$ , в 100 к. с. воды и 5 куб. с. кристаллической уксусной кислоты. Смешанные растворы представляют реактив: к нему прибавляют и пылеуемый раствор. Получается тотчас или через некоторое время красное окрашивание от образующегося азосоединения  $SO_2OH.C_6H_4-N=N-C_{10}H_7(NH_2)$ . Это очень чувствительная реакция на азотистую кислоту: достаточно профильтровать воду на воздухе, чтобы вызвать слабую реакцию на азотистую кислоту (Пржибытек).

Для открытия азотной кислоты в присутствии азотистой кислоты, за неимением хорошего способа, прибегают к разложению азотистой кислоты (после предварительного ее открытия) нагреванием раствора, подкисленного серной кислотой, с мочевиной, хотя и при этом часть азотистой кислоты переходит в азотную кислоту. Применим и другой способ (Беттгер): кипячение среднего раствора с солью аммония. Бруцин тоже может служить для этой цели, так как не дает красного окрашивания с азотистой кислотой.

## Ф о с ф о р.

§ 99. Фосфор известен в нескольких видоизменениях, из коих назовем только белый и красный фосфор. Белый бесцветен, плавится при  $44^\circ$ , кипит около  $260^\circ$ ; на воздухе окисляется, при  $75^\circ$  загорается, выделяя белый дым фосфорного ангидрида  $P_2O_5$ , причем образуется также ангидрид фосфористой кислоты,  $P_2O_3$ . Красный фосфор не растворим в сероуглероде (белый растворим), не окисляется на воздухе, не ядовит (белый ядовит). Он образуется из белого фосфора нагреванием в безвоздушном пространстве до  $250^\circ$ ; нагретый выше—переходит опять в белый фосфор; дает такие же соединения, как и последний. Фосфорные соединения, способные гореть, горят зеленоватым пламенем: спектр их имеет характерные зеленые блестящие линии.

Свойство фосфора светиться в темноте применяется к его открытию в случаях отравления. Испытуемое вещество подвергают в темном месте перегонке с водою в колбе, паропроводная трубка которой охлаждается стеклянным холодильником. Фосфор уносится с парами воды, трубка холодильника в присутствии его светится. В присутствии солей ртути, равно как многих органических веществ, свечения фосфора при вышеописанном опыте не происходит.

Фосфор дает разнообразные соединения с водородом (фосфористые водороды) и кислородом (кислоты фосфора, наиболее важные — фосфорная кислота  $H_3PO_4$  и фосфористая  $H_3PO_3$ ).

Фосфор с водородом дает несколько соединений: наиболее обыкновенное из них,  $PH_3$ , обыкновенно называется фосфористым водородом. На воздухе он загорается (от примеси жидкого фосфористого водорода  $H_2P - PH_2$ ); в солях меди и свинца дает черные осадки фосфористых металлов; из серебряных солей выделяет металлическое серебро. Пламя водорода, заключающего фосфористый водород, показывает красивое зеленое окрашивание, особенно яркое при внесении в пламя фарфоровой пластинки. Подобно окиси углерода фосфористый водород легко и вполне поглощается раствором похлористой меди в соляной кислоте.

Фосфорная кислота,  $H_3PO_4$ , кристаллизуется в прозрачных кристаллах, быстро расплывающихся на воздухе. При нагревании (в платиновом тигле) улетучивается вполне, но при очень высокой температуре. Фосфорная кислота трехосновна, соли ее непостоянны и, за исключением растворимых щелочных солей, нерастворимы в воде; они широко распространены в природе. Обыкновенно употребляемые при анализе щелочные соли фосфорной кислоты заключают два атома металла, напр.,  $Na_2HPO_4$ , растворимы в воде без изменения. Щелочные соли с тремя атомами металла, напр.,  $Na_3PO_4$ , трудно образуются в растворе, показывают щелочную реакцию, легко разлагаются в водном растворе (напр., от угольной кислоты, даже от воды), переходя в двуметаллические. Нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах, соли фосфорной кислоты наиболее важны: они имеют состав трехметаллических солей. Такого же состава и встречающиеся в природе соли.

Соли бария, стронция, кальция, магния растворимы в уксусной кислоте и минеральных кислотах; соли металлов III группы: алюминия и окисные железа (свойства их см. при соответствующих металлах) и соли некоторых металлов IV группы нерастворимы в уксусной кислоте, растворимы в минеральных; наконец, соли окисных олова и ртути, висмута, молибдена дают с растворимыми солями фосфорной кислоты осадки (комплексные соединения), нерастворимые в азотной кислоте. На этих отношениях солей к растворителям основаны реакции отделения фосфорной кислоты от заключающихся в солях ее металлов. Для этого мы в имеющемся кислотном растворе фосфорнокислой соли изменяем кислоту-растворитель так, чтобы иметь возможность приготовить другую, во взятой кислоте нерастворимую, фосфорнокислую соль; металл, входивший в состав первоначальной фосфорнокислой соли, остается

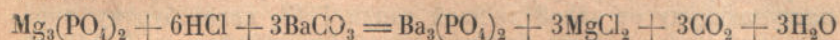


в растворе. Мы рассмотрим далее некоторые случаи подобных отделений.

Эти же свойства обуславливают и выделение фосфорнокислых солей при усреднении кислоты, в которой они растворены. Сернистый аммоний выделяет из кислого раствора фосфорную соль (при некоторых условиях, напр. при нагревании, большом избытке и т. д., он может ее разрушить с образованием сернистого металла и фосфорноаммониевой соли), поэтому при анализе металлов (отдел I) в случае присутствия фосфорнокислых солей металлов II группы последние осадят вместе с III группой.

Едкие щелочи, аммиак, углекислые соли щелочных металлов при обыкновенной температуре осаждают фосфорные соли без изменения, но при кипячении может иметь место разложение, напр., окисная фосфорножелезная соль разлагается едким кали при кипячении. Фосфорнокислые соли кальция, стронция и магния (но не бария) наиболее постоянны относительно едких щелочей и углекислых солей даже при сплавлении. При этой реакции соли тяжелых металлов в большинстве случаев разлагаются. Прибавим, что сплавление с угленатриевой солью представляет обыкновенно применяемый прием для переведения нерастворимых фосфорнокислых солей в раствор, так как при этом образуется растворимая фосфорнонатриевая соль.

Углебариевая соль, при действии на раствор фосфорнокислых солей кальция и магния, разрушает их; выделяется фосфорнобариевая соль (а не соль магния или кальция):



**Реакции солей фосфорной кислоты.** Они состоят в получении нерастворимых, в условиях опыта, солей; реакции на свободную фосфорную кислоту, предпринимаемые почти исключительно для отличия ее от мета- и пиррофосфорной кислот, приведены при этих последних кислотах.

**Бариевая соль.** Из средних растворов солей фосфорной кислоты хлористый барий осаждают соль  $\text{BaHPO}_4$ , в присутствии же аммиака трехметаллическую соль  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ; свойства аналогичны свойствам кальциевой соли.

**Кальциевая соль,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .** Хлористый кальций осаждают из раствора фосфорной соли (но не кислоты) белый осадок  $\text{CaHPO}_4$  или  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворимый в уксусной кислоте и минеральных кислотах; свежесажженная соль растворима и в хлористом аммонии. Из уксуснокислого раствора фосфорнокальциевой соли щавелевоаммониевая соль осаждают щавелевокальциевую (нерастворимую в уксусной кислоте).

**Аммониевомагниева соль.** Соли магния осаждают из среднего раствора фосфорнонатриевой соли, весьма медленно при обыкновенной температуре, соль  $\text{MgHPO}_4$ ; при кипячении тотчас образуется соль  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Обе соли представляют малохарак-

терные, аморфные, белые осадки. Аммониевомагниева соль  $Mg(NH_4)PO_4$  есть одна из самых важных солей для фосфорной кислоты (в качественном и количественном анализе). Свойства аммониевомагниева соли и условия образования описаны в § 23; соль растворима во всех кислотах. Присутствие окисных солей железа вредит реакции; в этом случае необходимо предварительно восстановить окисные железные соли в закисные, для чего проще всего воспользоваться сернистым аммонием (§ 28).

Окисная соль железа,  $FePO_4$ . Средние растворы фосфорных солей, растворы их в уксусной кислоте, при осторожном прибавлении (по каплям) хлорного железа, осаждают желтоватобелый студенистый осадок окисной фосфорножелезной соли. Она не растворима в уксусной кислоте, растворяется в минеральных кислотах. Едкое кали и сернистый аммоний разлагают ее при нагревании: при этом окись или сернистое железо находится в осадке, фосфорная кислота переходит в раствор в виде соли щелочного металла. Окисная фосфорножелезная соль позволяет отделять фосфорную кислоту от металлов в солях, растворимых в уксусной кислоте. Для этого, после усреднения угленатриевой солью солянокислого раствора фосфорнокислых солей до появления мути, прибавляют небольшое количество уксусной кислоты для растворения ее и затем твердой уксусонатриевой соли, чтобы до конца осаждения не было свободной соляной кислоты. Теперь по каплям приливают раствора хлорного железа до выделения из раствора всей фосфорной кислоты: конец реакции узнается по наступающему от одной лишней капли  $FeCl_3$  краснобурому окрашиванию (образование окисной уксусножелезной соли, § 34). По разбавлении водою и кипячении до обесцвечивания фильтруют и промывают фосфорножелезную соль, как в § 30. Так как окисная фосфорножелезная соль растворима в растворах окисных солей железа, то необходимо отсутствие избытка хлорного железа; а если в растворе присутствовали окисные соли железа, то нужно их до отделения восстановить в закисные, проще всего — сернистым аммонием (§ 28).

Фосфорносеребряная соль,  $Ag_3PO_4$ . Азотносеребряная соль осаждают из средних растворов желтый осадок фосфорносеребряной соли, легко растворимой в азотной кислоте и аммиаке.

Фосфорномолибденовоаммониевая соль. Образование этого соединения, имеющего приблизительно состав  $(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4$ , представляет самую чувствительную реакцию для открытия фосфорной кислоты. Реактивом служит раствор молибденовоаммониевой соли в азотной кислоте. При действии на средний или кислый раствор фосфорной кислоты или ее солей, образуется мелкозернистый светложелтый осадок комплексной фосфорномолибденовоаммониевой соли. При малых количествах фосфорной кислоты осадок образуется по прошествии некоторого времени; образование идет скорее при стоянии жидкости в теплом месте ( $40^\circ$ ).

Крепкого раствора фосфорной соли, для реакции, берут несколько капель; большое количество средней фосфорной соли вредит реакции (фосфорнонатриевая соль растворяет фосфорномолибденовоаммониевую соль). При испытании жидкость часто принимает желтый цвет, не образуя осадка; это не следует считать указанием на присутствие фосфорной кислоты. Фосфорномолибденовоаммониевая соль отчасти растворяется в воде и кислотах, но в присутствии свободной молибденовоаммониевой соли нерастворима и в воде и в азотной кислоте. Органические нелетучие кислоты, вообще все соединения, способные к реакциям восстановления (напр., подтигводородная кислота), восстанавливают молибденовую кислоту и препятствуют реакции. Аммиак вполне разлагает фосфорномолибденовоаммониевую соль на холоду, образуя фосфорноаммониевую и молибденовоаммониевую соли.

Фосфорнокислое олово. Осадок, получающийся при растворении металлического олова в содержащем фосфорную кислоту крепком азотнокислом растворе, не представляет просто состава соли  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$ ; в осадке мы имеем, главным образом, метаоловянную кислоту, образующую с фосфорной кислотой нерастворимую в крепкой азотной кислоте фосфорнооловянную кислоту. Образованием такого осадка пользуются при анализе для отделения фосфорной кислоты от металлов. Для этого, если проба молибденовым аммонием показала ее присутствие, раствор два-три раза, каждый раз по предварительном прибавлении нескольких куб. сант. крепкой  $\text{HNO}_3$ , выпаривают досуха, не доводя однако операции до прокаливания вещества, чтобы не образовать трудно растворимых соединений. Прибавление крепкой  $\text{HNO}_3$  делает, конечно, несобходимой предварительную пробу анализуемого вещества на закисное железо. Выпаренное досуха вещество растворяют в 10—15 куб. сант.  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2. К раствору при подогревании прибавляют постепенно листочками станиоль (бурная реакция с выделением окислов азота). Для полноты осаждения образующаяся при этом метаоловянная кислота должна быть в избытке; контролируют полноту осаждения, отфильтровывая несколько капель реагирующей смеси в раствор молибденовоаммониевой соли; в случае образования осадка продолжают прибавление олова и нагревание до отрицательной молибденовой пробы: тогда имеем всю фосфорную кислоту в осадке. Разбавляем затем жидкость в 10 раз водой и даем ей отстояться (в осадке могут быть некоторые вещества, трудно растворимые в крепкой азотной кислоте, но хорошо растворимые в воде или разбавленной азотной кислоте, напр.,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ); через несколько часов не содержащий фосфорной кислоты и совершенно прозрачный раствор над осадком берем для анализа металлов III, II и I групп. Станиоль может заключать в себе свинец и медь, что надо иметь в виду при производстве опыта. Некоторые авторы (напр., В. Мекленбург, *Zeit. anal. Ch.* 52 293, 1913) предлагают для осаждения

фосфорной кислоты пользоваться оловянной кислотой вместо станиоля.

Систематический ход анализа металлов III, II и I групп и фосфорных солей. Как уже указано, в случае присутствия фосфорной кислоты (открытой реакцией молибденовоаммониевой соли), в осадке от сернистого аммония вместе с III группной металлов могут быть и металлы II группы: поэтому обычный ход анализа усложняется операцией отделения фосфорной кислоты. Последнюю можно выделить несколькими способами: в виде фосфорномолибденовой или фосфорнооловянной кислоты — из азотно-кислого раствора, или в виде фосфорножелезной соли — из уксусно-кислого раствора.

Первый способ в качественном анализе не применяется, как вследствие дорогой цены реактива — молибденовоаммониевой соли, — так и потому, что в этом случае необходимо последующее выделение молибдена из раствора.

Второй способ — удаление фосфорной кислоты при помощи олова — наиболее удобен и применим во всех случаях; он подробно описан выше при фосфорнокислом олове.

Третий способ можно употребить лишь в отсутствии хрома. Раствор, заключающий металлы I, II и III групп, осаждается сперва сернистым аммонием в обычных условиях (§§ 36 и 42); при этом происходит и восстановление окисного железа в закисное. После фильтрования имеем в осадке всю III группу и, смотря по условиям, всю или часть II группы в виде фосфорнокислых солей; в фильтрате же находится вся I группа, а также может быть и часть II группы металлов. При этом необходимо иметь в виду, что фосфорная кислота окажется и в осадке и в фильтрате, если количество фосфорной кислоты было больше того, какое нужно для обменного разложения с солями присутствующих металлов III и II групп. По отделении 3 подгруппы III группы обычным путем (§ 42), получаем солянокислый раствор, который усредняем содой и затем осаждаем фосфорножелезную соль в условиях, описанных выше при этой соли, в присутствии достаточного количества уксуснонатриевой соли. После кипячения получается осадок, заключающий фосфорные соли железа и алюминия, их основные уксусные соли и гидраты окисей: он обрабатывается едким кали, растворяющим алюминий, железо же остается в осадке. В фильтрате от осаждения фосфорножелезной соли имеем 2-ю подгруппу III группы и II группу, если были фосфорные соли входящих в состав последней металлов; после окисления закисного железа, если оно было, анализ этого фильтрата производится по § 40.

Фосфорная кислота ее кислые соли в средней аммиачной металлической соли при нагревании (прокаливании) теряют воду или воду и аммиак. Фосфорная кислота переходит при  $260^{\circ}$  сначала в пиррофосфорную  $H_4P_2O_7$ , затем при  $300^{\circ}$  в метафосфорную кислоту  $HPO_3$ . Фосфорнокислые соли, смотря по

составу, дают при прокаливании пирофосфорные или метафосфорные соли, обладающие свойствами иными, чем фосфорная. При анализе необходимо иметь это в виду, коль скоро фосфорная кислота или ее соли подвергались прокаливанию. Как для качественного анализа, так особенно для количественного определения фосфорной кислоты необходимо образовавшиеся кислоты или пирофосфорные соли перевести опять в соединения ортофосфорной кислоты. Нужно присоединить частицу воды или основания к мета- и к пирофосфорной кислотам, что достигается лучше всего сплавлением с углекислотной солью. При этом фосфорные соли других, не щелочных металлов, обыкновенно разлагаются; образуются фосфорнонатриевая соль и окись или углекислая соль другого металла. Обработывая сплав водою, в растворе получаем натриевую соль ортофосфорной кислоты.

Пирофосфорная кислота и соли. Пирофосфорная кислота при кипячении в водном растворе переходит в ортофосфорную. Только щелочные ее соли растворимы в воде; кислые соли при прокаливании переходят в метафосфорные соли. Бариевая соль  $Ba_2P_2O_7$  получается в виде белого осадка. Магниева соль получается при осаждении серномагневой солью; белый осадок растворяется в избытке и фосфорной соли, и серномагневой; из этих растворов аммиак соли обратно не выделяет при обыкновенной температуре, но при кипячении (прием для открытия пирофосфорной кислоты в смеси с ортофосфорною кислотой). Раствор белка не свертывается от кислоты или солей ее (в присутствии уксусной кислоты). Молибденово-аммониевая соль не дает осадка в азотно-ислом растворе; при стоянии образуется обыкновенная фосфорномолибденово-аммониевая соль.

Метафосфорная кислота. Различных рядов метафосфорных солей известно несколько. Мы не будем их подробно описывать, укажем только, что метафосфорная кислота и соли (в присутствии уксусной кислоты) свертывают белок. Сребряные соли белого цвета (не все видоизменения метафосфорных солей осаждаются азотно-серебряной солью). Серномагневая соль в присутствии хлористого аммония или вовсе не производит осадка, или, если осадок образуется, он растворим в хлористом аммонии. Хлористый барий осаждаст раствор некоторых видоизменений метафосфорной кислоты.

#### Фосфористая и фосфорноватистая кислоты.

Фосфористая кислота,  $H_3PO_3$ , кристаллизуется в прозрачных кристаллах с т. п.  $74^\circ$  (получается обыкновенно разложением треххлористого фосфора водою). Она растворима в воде. Легко окисляется и переходит в фосфорную кислоту. Реакция восстановления, которые она производит, отличают ее от фосфорной кислоты. Щелочные соли ее растворимы, соли других металлов нерастворимы. Замечаются металлом только 2 атома водорода кислоты.

Реакции. Бариевая соль,  $BaHPO_3$ . Хлористый барий дает белый осадок, легко растворимый в кислотах.

Реакции восстановления. Из многочисленных реакций восстановления выбираем немногие: азотно-серебряная соль дает белый осадок (серебряной соли?), который быстро чернеет вследствие восстановления серебра. Хлорная ртуть, в присутствии соляной кислоты, сначала не дает осадка; чрез некоторое время осаждается белый осадок хлористой ртути,  $Hg_2Cl_2$ . Крепкая серная кислота восстанавливается фосфористой кислотой при нагревании до сернистой, сернистая кислота—до сероводорода. В заключение укажем, что фосфористая кислота, действием высокой температуры, а также действием водорода, дает фосфористый водород.

Фосфорноватистая кислота,  $H_3PO_2$ , плавится при  $17^\circ,5$ . Кислота при нагревании легко распадается на фосфорную кислоту и фосфористый водород. Производит многочисленные реакции восстановления. Соли заключают один атом металла. Бариевая соль,  $Ba(H_2PO_2)_2$ , растворима в воде (отличие от фосфористой и фосфорной кислот). Из реакций восстановления выберем опять только характерные, отличающие ее от фосфористой кислоты. Раствор

фосфорноватистой кислоты, при слабом нагревании (не выше  $60^{\circ}$ ), с раствором медного купороса дает красноватобурый осадок водородистой меди, которая легко распадается на водород и медь. Фосфорноватистая кислота обесцвечивает раствор хамелеона, также раствор иода в иодистом калии. Приведенные при фосфористой кислоте реакции восстановления имеют место и здесь; водород в момент выделения дает фосфористый водород.

### Б о р.

§ 100. Бор известен в двух видоизменениях: аморфном и кристаллическом, нерастворимых в кислотах. Чистый сплавленный бор имеет вид и свойства черных алмазов, плавится при  $2300^{\circ}$ , при высоких температурах очень легко реагирует с азотом, кислородом, углеродом; азотный бор BN—одно из самых огнестойких тел, его т. пл. лежит значительно выше  $3000^{\circ}$ . Встречается в природе исключительно в виде борной кислоты и солей ее.

#### Борная кислота.

Борная кислота,  $H_3BO_3$ , представляет чешуйчатые кристаллы, трудно растворимые в холодной воде и спирте; горячая вода растворяет ее легче; при кипячении с водою (также спиртом) улетучивается. При нагревании теряет воду и переходит в борный ангидрид,  $B_2O_3$ , который размягчается и плавится около  $1300^{\circ}$  и медленно улетучивается при более высоких температурах. В растворе борная кислота представляет одну из самых слабых кислот, при высокой же температуре борная кислота, как огнепостоянная, вытесняет большую часть других кислот. Соли борной кислоты, из которых щелочные соли растворяются в воде, огнепостоянны: при прокаливании щелочные соли сплавляются в прозрачное стекло (применение к анализу см. § 32). Состав солей весьма сложен, так как соли отвечают различным ангидрогидратам борной кислоты, образующимся из нее путем потери воды.

Реакции борной кислоты сводятся, главным образом, на характерные свойства самой борной кислоты, ее летучих производных: эфиров, хлористого бора и др.

Окрашивание пламени летучими соединениями бора. Борную кислоту или ее соли (в этом случае в присутствии серной кислоты) обливают спиртом, несколько нагревают и зажигают спирт. Небольшое количество улетучивающейся с парами спирта борной кислоты, равно как борнокислых эфиров, окрашивает пламя в характерный зеленый цвет, хорошо видимый по краям пламени. Этиловый спирт можно при этом опыте заменить метиловым (древесным) спиртом, с которым опыт идет лучше; производя опыт в колбочке с газоотводной трубкой, можно собрать перегоняющуюся жидкость и зажечь ее. Перегнать лучше и потому, что медные соли, также хлористый этил,  $C_2H_5Cl$  (могущий образоваться, если реакция была введена со спиртом в присутствии соляной кислоты) дают окрашивание, сходное с описанным. Можно

также внести в пламя горелки чуть смоченную смесь: сухой борной кислоты или иного соединения с 4 ч. кислой сернокислой соли и 1 ч. плавикового шпата (фтористого кальция); пламя на несколько мгновений окрашивается в зеленый цвет от фтористого бора  $[B(OH)_3 + 3HF = BF_3 + 3H_2O]$ .

Точно также, если вещество, заключающее свободную борную кислоту, смочить глицерином и прокалывать на платиновой проволоке, появляется зеленое окрашивание пламени, обусловливаемое образованием борнокислых эфиров глицерина. Зеленое пламя бора дает характерный спектр, заключающий блестящие зеленые линии.

Действие на куркуму. Борная кислота или растворимые борнокислые соли, в присутствии соляной кислоты, окрашивают куркумовую бумажку в характерный красный цвет, который ясно виден после высушивания смоченной бумажки; от действия щелочей или углекислых солей он переходит в зеленоваточерный, соляная кислота восстанавливает его первоначальный красный цвет. Окрашивание наблюдается лучше при применении спиртовой вытяжки куркумы, несколько капель которой, по прибавлении испытуемого вещества, выпаривается в фарфоровой чашке на водяной бане.

Нерастворимые соли борной кислоты мало характерны.

Борнобариевая соль образуется действием хлористого бария на крепкий раствор борнокислой соли, в виде белого осадка, растворимого в кислотах и аммониевых солях (не выделяется при усреднении аммиаком кислых растворов).

Борносеребряная соль, белый осадок, растворимый в аммиаке и азотной кислоте; образуется только в крепком растворе средней борнокислой соли. Слабые растворы борнощелочных солей, при осаждении азотносеребряной солью, дают бурый осадок окиси серебра, вследствие разложения борнокислой соли большим количеством воды на кислоту и щелочь.

### К р е м н и й.

§ 101. Кремний известен и в кристаллическом и в аморфном состояниях. Кристаллический кремний нерастворим в кислотах (отчасти только в смеси фтористоводородной и азотной кислот); в едком натре легко растворяется при кипячении и дает силикат натрия. Кремний встречается в природе в соединении с кислородом, в виде кремнезема или кремнекислых солей (силикатов).

### К р е м н е к и с л о т а.

Кремневый ангидрид, кремнезем,  $SiO_2$ , обильно распространен в природе. Кристаллические его видоизменения (кварц, горный хрусталь, аметист, песок) имеют уд. в. 2,6, после сильного прокалывания 2,2; такой-же уд. в. имел и полученный сильным прокалыванием гидратов кремнезема ангидрид. В природе встречаются

и гидраты кремнезема (с различным содержанием воды—опал, халцедон, яшма, кремь и др.). Осажденным кислотами из растворимых силикатов получается гидрат  $\text{SiH}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (условия см. ниже). В виде гидрата кремнекислота несколько растворима в воде и в кислотах (диализ допускает получить кремнекислоту в коллоидном водном растворе). При нагревании (до  $130^\circ$  и выше) гидраты с потерей части воды (тем более значительной, чем выше температура—полное удаление воды наблюдается при темп. около  $450^\circ$ ) теряют способность растворяться в воде и в кислотах («перевод кремнекислоты в нерастворимое состояние»). Кремнезем огнепостоянен до высоких температур; около  $1600^\circ$  размягчается и плавится. При низких температурах кремнекислота одна из самых слабых кислот. Растворы едких щелочей и углещелочных солей (последние при кипячении), отчасти аммиак, растворяют искусственно приготовленное аморфное видоизменение ее, образуя растворимые щелочные силикаты, легко разлагающиеся при действии кислот с выделением кремнекислоты. В углеаммониевой соли кремнекислота нерастворима. Силикаты представляют естественные кремнекислые соли, в которых содержание металла и кремневого ангидрида крайне изменчиво. Простейшие формы их относятся к типам:  $\text{R}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{R}_4\text{SiO}_4$ , напр., волластонит  $\text{CaSiO}_3 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , оливин  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Большинство силикатов отвечает солям ангидрогидратных поликремневых кислот: по теории из  $n$  частиц  $\text{HO—SiO—OH}$  может образоваться бесконечный ряд ангидрогидратов, отвечающих общей формуле  $\text{HO—[SiO—O]}_n\text{—SiO—OH}$  или  $\text{SiH}_2\text{O}_3$ ,  $n\text{SiO}_2$ . По отношению числа атомов кислорода в основании к числу атомов кислорода в кремнеземе, силикаты разделяются на моносилкаты  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$  или  $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , в которых это отношение будет 1:1; бисилкаты  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$  или  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  и трисилкаты  $2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$  или  $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ , представляющие отношения 1:2 и 1:3. Силикаты обыкновенно заключают железо (окисное и закисное), марганец, алюминий, магний, кальций и щелочные металлы. Силикаты весьма различно относятся к кислотам: одни, подобно искусственным кремнекислым солям, легко разлагаются ими, другие не разлагаются кислотами (что, быть может, вызывается отчасти и физическим состоянием силиката). Разложение последних достигается предварительным переводом их в щелочные соли кремнекислоты (сплавлением с содой) или другими способами. Эти случаи рассмотрятся ниже.

Реакции кремнекислоты и силикатов состоят в выделении характерной по свойствам кремнекислоты или в образовании не менее характерного фтористого кремния.

*Выделение кремнекислоты. Мокрым путем: действием кислот.* а. Растворимые кремнещелочные соли (напр., растворимое стекло) легко разлагаются кислотами. Прибавленная понемногу, при помешивании, соляная кислота образует студенистый



белый осадок кремнекислоты (осаждение неполное); прилитая сразу в большом количестве осадка не образует, большая часть кремнекислоты остается в растворе, но через некоторое время жидкость застывает в прозрачный студень — гидрозоль кремнекислоты переходит в гидрогель. Чем слабее раствор, тем более кремнекислоты при осаждении соляною кислотою остается в растворе. Мы ниже разберем свойства получаемого осадка кремнекислоты.

б. Нерастворимые в воде силикаты, по отношению к выделению кремнекислоты кислотами, делятся на силикаты, разлагаемые и неразлагаемые кислотами.

Разлагаемые кислотами силикаты, растертые в возможно более тонкий порошок, обрабатывают для выделения кремнекислоты соляною кислотою в фарфоровой чашечке, нагревая на водяной бане при частом помешивании до полного разложения; выделяется студенистый, редко порошковатый, гидрат кремнекислоты. Когда при помешивании стеклянной палочкой нельзя ощупать крупинок силиката, разложение совершилось вполне.

в. Неразлагаемые кислотами силикаты составляют едва ли не большинство известных силикатов. При анализе они обыкновенно переводятся сначала в силикаты, разлагаемые кислотами; этого достигают сплавлением с содой или углекалиевонатриевой солью<sup>1)</sup>. Силикат (возможно лучше измельченный) сплавляют в платиновом тигле с 4—6 частями по весу углекалиевонатриевой соли или соды, нагревая весьма осторожно, пока выделяется углекислота: жар усиливают к концу, когда окончилось вспучивание, и доводят до сплавления массы. При сплавлении кремнезем силиката образует кремнекислые соли калия и натрия, которые растворяются при обработке сплава водою (не растворяются в воде окиси или углекислые соли металлов, бывших в силикате). Не фильтруя, раствор обрабатывают крепкою соляною кислотою, прибавляя ее понемногу, причем кремнекислота частью оседает в виде студенистого осадка (вышеуказанные соединения прочих металлов растворяются).

Для определения щелочей в силикатах (предыдущий опыт, конечно, не допускает этого сделать) удобнее применить способ сплавления (вернее спекания) силиката (1 ч.) с хлористым аммонием (1 ч.) и осажденной углекальциевою солью (8 ч.). Смешение должно быть сделано хорошо; нагревать сначала осторожно, под конец на паяльной горелке в продолжение получаса. Массу обли-

<sup>1)</sup> Углекалиевонатриевая соль (иногда называется и углекислый калий натрий)—смесь частичных количеств углекалиевой и угленатриевой солей—обыкновенно получается прокаливанием двойной виннокалиевонатриевой соли,  $\text{KNa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6)$ , и извлечением водою. Смесь употребляется потому, что она плавится легче, чем соли, отдельно взятые. При нагревании на паяльном столе можно употреблять одну угленатриевую соль для разложения силикатов. Температуры плавления углещелочных солей указаны в § 9.

вают небольшим количеством воды, вынув из тигля, и после обработки водою фильтруют; в фильтрате щелочные металлы и небольшое количество солей кальция (открытие щелочей см. §§ 24 и 14).

В запальной трубке, при нагревании до  $250^{\circ}$  в продолжение нескольких часов с кренкой серной кислотой, большая часть силикатов разлагается. Некоторые вновь предложенные для анализа силикатов вещества указаны при изложении количественного анализа этих соединений.

2. Перевод кремнекислоты в нерастворимое состояние. При всех вышеизложенных опытах осаждением соляной кислотой кремнекислота получается частью в виде студенистого белого осадка, частью остается в растворе (в коллоидальном состоянии). Для полного отделения и удаления кремнекислоты надо перевести ее в нерастворимое состояние: для этого обрабатывают ее соляной кислотой и выпаривают раствор на водяной бане до-суха, помещивая стеклянной палочкой (еще лучше остаток несколько времени нагреть при  $130^{\circ}$ — $140^{\circ}$ ). Обработкой остатка сначала дымящей соляной кислотой, через некоторое время водою (см. § 29), извлекаются металлические окиси (железа, алюминия, кальция и др.), бывшие в силикате; кремнекислота остается нерастворимую и представляет, после фильтрования и промывания водою, белый легкий порошок.

При качественном анализе силикатов (см. ниже) на последний прием полного удаления кремнекислоты при выпаривании до-суха должно быть обращено особенное внимание, иначе она будет в осадке от сернистого аммония и в других осадках (особенно при глиноземе). Кроме того, после выделения кремнекислоты, должен быть сделан поверочный опыт относительно чистоты ее, так как глинозем при большинстве реакций сопровождается кремнекислоту, что можно сделать или обработкой ее в платиновом тигле фтористоводородной кислотой по § 102,1 или—что проще—крепкою соляною кислотой при кипячении: глинозем переходит в раствор, в котором и может быть открыт. Трудность полного удаления кремнекислоты делает необходимым получаемые при открытии металлов в силикатах осадки (особенно при металлах I подгруппы III группы) исследовать на кремнекислоту (растворением в соляной кислоте—кремнекислота не растворяется). Относительно открытия щелочных металлов в силикатах, неразлагаемых кислотами, было уже отчасти упомянуто, а также будут кроме того еще сделаны указания ниже.

*Выделение кремнекислоты сухим путем:* на сплавленный прозрачный шарик фосфорной соли в ушке платиновой проволоки кладут исследуемое вещество, осколочек силиката, и вносят в пламя горелки (ср. § 32). В сплавленной фосфорной соли растворяются составные части силиката кроме кремнезема, сохраняющего форму употребленного для опыта осколка минерала (скелет кремнезема). Реакция неточная: некоторые силикаты, напр., цеолиты, вполне растворяются в фосфорной соли; с другой стороны, не растворяются некоторые минералы, не заключающие кремнезема, напр., апатит.

*Образование и свойства фтористого кремния.* Фтористоводородная кислота (см. § 94) действует на кремнекислоту с образованием фтористого кремния. Особенно легко разлагается аморфная

кремнекислота (реакция весьма сильная) водной плавиковой кислотой. Кристаллический кремнезем и силикаты медленнее разлагаются, но сполна; из силикатов при этом часто образуется кремнефтористоводородная соль (по реакции  $\text{CaSiO}_3 + 6\text{HF} = \text{CaSiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), что предотвращают ведением реакции в присутствии серной кислоты, разлагающей эти соли с образованием сернокислых солей (фтористый кремний и фтористый водород улетают). Фтористоводородную кислоту удобно заменить фтористым аммонием (3 ч. на 1 ч. измельченного силиката) или фтористым кальцием. К смеси фтористого аммония и силиката в маленьком платиновом тигле прибавляют крепкой серной кислоты и осторожно нагревают. Над тигельком, в котором производят опыт, в ушке платиновой проволоки, или на стеклянной палочке, покрытой черным асфальтовым лаком, подносят каплю воды. Фтористый кремний, приходя в соприкосновение с водою, разлагается, образуя кремнефтористоводородную кислоту и кремнезем (см. § 94); капля воды скоро покрывается тонкою белую пленочкой кремнекислоты.

При анализе реакция фтористоводородной кислоты (фтористого аммония) в присутствии серной кислоты главным образом применяется к открытию щелочных металлов в силикатах (неразлагаемых кислотами). Опыт ведут, как выше указано; по удалении кремния в виде фтористого кремния металлы, бывшие в силикате, остаются в виде сернокислых солей.

### Приложение.

§ 102. Качественный анализ силикатов. После открытия кремнезема по § 101 мелко измельченный силикат нагревают некоторое время с соляной кислотой почти до кипения. При этом: 1) он разлагается вполне, или 2) отчасти (напр., многие горные породы, заключающие несколько силикатов) или 3) вовсе не разлагается. Случаи эти разберем отдельно.

1. Силикат разлагается соляною кислотою вполне. Обработку соляной кислотой и удаление кремнекислоты ведут по § 101. Металлы в растворе в соляной кислоте открывают обыкновенным путем § 87. Выделенная кремнекислота должна быть подвергнута исследованию, как указано в § 101.

Часто в ней находятся титановая кислота (также и в растворе при металлах), глинозем, иногда сернобариевая, стронциевая соли. Лучше всего удалить кремнекислоту плавиковой кислотой по § 125, 18, прокалить остаток, сплавить его с кислой сернокалиевой солью и обработать сплав холодной водою. Нерастворимый остаток будет сернобариевая или стронциевая соль, которые испытывают по § 19 и § 20; раствор—по § 55—на титановую кислоту (реакция перекиси водорода); по осаждении ее из фильтрата получаем глинозем.

2. При неполном разложении силиката соляной кислотой обработку соляной кислотой ведут, как в 1. Когда силикат уже более не разлагается соляною кислотою, раствор сливают с остатка и (по удалении растворенной кремнекислоты, как выше) исследуют заключающиеся в нем металлы. Неразложившийся соляною

кислотою остаток промывают водою, кипятят с крепким раствором угленатриевой соли (для удаления уже выделенной кремнекислоты) и после фильтрования с остатком поступают по 3.

3. Если силикат не разлагается кислотами, одну порцию его сплавляют с углекалиевонатриевой солью по § 101, в. Часть сплава сохраняют (см. ниже), другую обрабатывают водою и соляною кислотою по § 101, в. Удалив кремнекислоту (исследование относительно чистоты, как в предыдущих случаях), в растворе исследуют металлы по обыкновенному ходу анализа § 87. В другой порции минерала открывают щелочные металлы, лучше приемом сплавления с хлористым аммонием и углекальциевой солью, описанным в § 101, в.

Кроме металлов силикаты заключают часто металлоиды. При первоначальной обработке соляной кислотой открываются: угольная кислота (по § 103) и сероводород (из сернистых металлов) по запаху и реакциям § 95. Затем в отдельных малых порциях раствора в соляной кислоте, полученного при 1 (это обозначается далее цифрой 1), или в части сплава, полученного при 3 (далее просто обозначается 3), следующими пробами открывают:

*Серную кислоту* в 1, осаждением хлористым барием; в 3, также, предварительно подкислив соляной кислотой.

*Мышьяковую и фосфорную кислоты.* В 1: разбавив водою, осаждают сероводородом (нагревая до 70°); фильтрат выпаривается с азотной кислотой до-суха, извлекается азотной кислотой и водою и, по § 99, пробуется молибденовоаммониевой солью. В 3: подкисляют соляной кислотой и поступают по предыдущему.

*Борную кислоту.* В 1: минерал сплавляют в платиновой ложечке с углекалиевонатриевой солью и, извлекая сплав водою, открывают борную кислоту по окрашиванию куркумы или окрашиванию спирта по § 100. В 3: уже имея сплав, реакцию определяют прямо. Добавим, что эти реакции являются не особенно чувствительными.

*Хлор.* В 1: удобно приготовить раствор минерала в азотной кислоте и пробовать азотносеребряной солью по § 60. В 3:—также, предварительно подкислив азотной кислотой.

*Фтор.* Хороших качественных реакций не имеется. В 1: открывают по § 94. В 3: подкислив соляною кислотою и удалив угольную кислоту, теплую жидкость насыщают аммиаком, фильтруют в колбу и к теплой жидкости прибавляют хлористого кальция; колбу закрывают и оставляют стоять. Образовавшийся осадок фтористого кальция испытывают по § 94.

### У г л е р о д.

§ 103. Углерод известен во многих видоизменениях: кристаллизованный—алмаз и графит, аморфный—содержащийся в каменном угле, в древесном угле, в антрацитах, в саже и др., черного

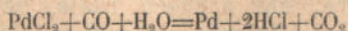
цвета. Эти вещества кроме того заключают минеральные составные части (зола), водород, кислород, часто азот. Все видоизменения углерода нерастворимы в кислотах; хлор, бромная вода не действуют на них. Последнее свойство особенно важно для отличия углерода, напр., от некоторых металлов и вообще соединений, образующих черные порошки в мелкоиздробленном состоянии. При окислении кислородом или воздухом, при высокой температуре, углерод сгорает в угольную кислоту: это представляет лучший качественный признак всех видоизменений углерода.

Из соединений углерода, чрезвычайно разнообразных (припомним так называемые органические соединения), мы рассмотрим только кислородные соединения, главным образом угольную кислоту.

Углерод входит в состав многих сплавов, в которых находится частью в соединении с металлом, частью растворенным. Укажем на сплавы железа (сталь, чугун), на углеродистый титан TiC, углеродистый кремний CSi, получаемый технически и названный карборундом, и на многие другие углеродистые металлы. Некоторые из них, даже при действии одной воды дают углеводороды:  $C_3Al_4$  дает болотный газ,  $CH_4$ ; углеродистый кальций  $C_2Ca$ —ацетилен,  $C_2H_2$ .

Органические соединения обладают следующими общими признаками: летучие соединения обыкновенно горят на воздухе, будучи зажженными, и образуют углекислоту и воду; нелетучие органические соединения разлагаются при прокаливании в пробирке с выделением черного цвета угля. Можно также подвергнуть накаливанию смесь органического соединения с окисью меди в стеклянной трубке, кислород окиси меди сжигает углерод органического вещества в угольную кислоту, которую, если прибор снабжен газоотводной трубкой, нетрудно доказать нижеуказанными приемами.

Окись углерода представляет бесцветный газ. Зажженная на воздухе она горит синеватым пламенем (характерный признак), сгорая в углекислоту. Как характерные химические свойства этого газа, упомянем поглощение его раствором полухлористой меди в соляной кислоте (образуется соединение  $Cu_2Cl_2 \cdot CO + 2H_2O$ ); при кипячении такого раствора (и при разбавлении водою) окись углерода вновь выделяется. Из хлористого палладия окись углерода выделяет металлический палладий в виде черного порошка:



При исследовании газовых смесей на содержание окиси углерода, газ (если нужно, пропустив его предварительно через раствор уксусновинной соли) пропускают в хлористый палладий; грубее идет опыт с бумажкой, смоченной хлористым палладием. Вертелю для открытия окиси углерода употреблял слабый водный раствор азотносеребряной соли, к которому по каплям прибавляется слабый раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка. При пропускании окиси углерода, раствор на холоду буреет и при нагревании осаждается черный осадок. Это очень чувствительная реакция на окись углерода.

### Угольная кислота.

Угольный ангидрид,  $CO_2$ , при обыкновенной температуре представляет бесцветный газ: при известном давлении и температуре ниже критической ( $31^\circ$ ) сгущается в жидкость (при  $0^\circ$  требуется давление в 36 атмосфер). При быстром испарении жидкого угольного ангидрида температура понижается до  $-80^\circ$ , и он

переходит в твердое состояние. Углекислый газ мало растворяется в воде (1 объем его в объеме воды при комнатной температуре и нормальном давлении); водный раствор уголекислоты окрашивает синюю лакмусовую бумажку в характерный темнокрасный цвет. Угольный ангидрид с водою гидрата  $H_2CO_3$  не дает. Уголекислота слабая двухосновная кислота; многие металлы не дают уголекислых солей (олово и др.); для других известны только основные соли. Из солей угольной кислоты растворимы в воде исключительно соли щелочных металлов (характерный признак их) и закисная таллия. При осаждении растворов солей других металлов раствором угощелочной соли—все осаждаются (частью в виде уголекислых солей, частью в виде окисей). Щелочные металлы дают и кислые уголекислые соли, напр.,  $NaHCO_3$ , легко разлагающиеся при нагревании с выделением угольной кислоты и образованием средней уголекислой соли. Водный раствор угольной кислоты несколько растворяет также уголекислые соли металлов бария, кальция, стронция, магния. Уголекислые соли щелочных металлов при действии высокой температуры плавятся, другие — разлагаются (углебариевая соль только при очень сильном прокаливании): выделяется уголекислота и обыкновенно получаются при этом окиси металлов.

Уголекислота в больших количествах выделяется вулканами и разными минеральными источниками; жидкая уголекислота находится в виде включений во многих горных породах. В воздухе находится около 0,04%  $CO_2$ . Соли ее широко распространены в природе, главным образом соли щелочно-земельных металлов, образующих такие минералы как мел, известняки, мрамор, арагонит, доломиты и т. д.

**Реакции уголекислоты и ее солей.** Уголекислота может встретиться при анализе или в газовой смеси, или в водном растворе; уголекислые соли—или в растворе, или в веществах, нерастворимых в воде.

1. Уголекислота, как в смеси газов, так и в водном растворе доказывается по образованию при действии баритовой или известковой воды нерастворимой углебариевой или углекальциевой соли, выседающей в виде белого осадка.

2. Растворимые уголекислые соли доказываются также, напр., при помощи хлористого бария. При действии азотосеребряной соли происходит осадок углесеребряной соли, легко растворимой в азотной кислоте и аммиаке.

3. Нерастворимые в воде уголекислые соли исследуются по действию кислот, причем: *a*) характерно выделение газообразной уголекислоты из солей, *б*) нужно доказать присутствие уголекислоты в выделяющихся газах.

*a*) Выделение уголекислоты из ее солей происходит легко: все кислоты (за исключением цианистого водорода, сероводорода и борной кислоты) выделяют угольную кислоту из ее солей. При приливании соляной или иной кислоты, уголекислота выде-

ляется с шипением (особенно при нагревании) из углекислой соли. б) Выделяющийся углекислый газ для поверочного опыта пропускают в баритовую или известковую воду; происходят белые осадки углекальциевой, углебариевой соли. Реактивы употребляются в избытке для устранения возможности растворения осадков углекислых солей в растворах, заключающих свободную углекислоту. При поверочных опытах на углекислые соли кальция и бария, получаемые при вышеуказанном опыте, можно применить растворение их в кислотах, сопровождающееся шипением.

*Набугольная кислота*  $\text{HO}\cdot\text{OC}\cdot\text{OO}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ , неизвестная в свободном состоянии, дает соли, медленно разлагаемые водою с выделением перекиси водорода, напр.,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Бариевая и серебряная соли нерастворимы в воде, растворимы в кислотах. При прибавлении небольшого количества сухой соли  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$  к раствору 10 гр. KI в 30 гр. воды происходит моментально выделение иода (отличие от перекиси водорода, в присутствии  $\text{KHSO}_3$  выделяющей очень медленно иод).

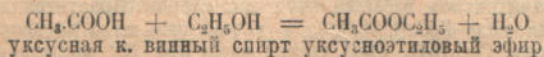
#### Уксусная кислота $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ .

Жидкость с характерным запахом, удельного веса 1,056, плавится при  $16^{\circ},7$  в кристаллическое вещество, кипит при  $118^{\circ},1$ . Одноосновная кислота, легко образующая соли, по большей части хорошо растворимые в воде. Кроме уксуса в продаже чаще всего встречается ее натриевая соль и свицовая (свицовой сахар  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ).

*Хлорное железо* в растворах солей дает красное окрашивание — образуется уксусножелезная соль  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , при кипячении переходящая в нерастворимую в воде основную соль (§ 30). От прибавления соляной кислоты красное окрашивание переходит в желтое.

*Азотносеребряная соль* из раствора соли уксусной кислоты осаждает уксусносеребряную соль  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ , растворяющуюся при нагревании раствора и снова выделяющуюся при охлаждении (при  $20^{\circ}$  1 часть соли растворяется в 96 ч. воды, при  $80^{\circ}$  — в 40 частях).

При нагревании свободной кислоты или ее соли с винным спиртом и крепкой серной кислотой образуется уксусноэтиловый эфир, обладающий сильным, приятным характерным запахом (подробности см. органическую химию):



причем серная кислота соединяется с образующейся здесь водою. При растирании твердой соли с несколькими каплями крепкой серной кислоты выделяется характерный запах уксусной кислоты.

#### Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ .

Кристаллическое вещество, при  $150^{\circ}$  возгоняющееся, при  $189^{\circ}$  плавящееся с разложением. С водою образует кристаллический гидрат  $\text{HOOC}-\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ , плавящийся при  $101^{\circ},5$ . Соли кислоты часто встречаются в растениях. Как двуосновная кислота щавелевая дает два ряда солей (средние и кислые); все соли щелочных металлов и магния растворимы в воде; нерастворимы в воде соли все легко растворяются в минеральных кислотах. При нагревании все разлагаются.

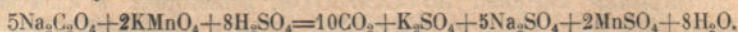
*Крепкая серная кислота* при нагревании разрушает щавелевую кислоту с образованием окиси углерода и углекислоты:  $\text{HOOC}\cdot\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{CO}_2$ .

*Азотносеребряная соль* дает осадок шавелевосеребряной соли  $\text{AgOOC}-\text{COOAg}$ , в воде мало растворимой (при  $18^\circ$  1 часть соли растворяется в 30.000 ч. воды) хорошо растворимой в аммиаке и азотной кислоте.

*Хлористый барий* дает соль  $\text{Ba}(\text{COO})_2$ , мало растворимую в воде (при  $18^\circ$  1 часть растворяется в 8.900 ч. воды), в уксусной кислоте при кипячении хорошо.

*Хлористый кальций* дает шавелевокальциевую соль (§ 21), почти совершенно нерастворимую в воде, нерастворимую в уксусной кислоте и в растворе шавелевоаммониевой соли.

*Марганцовокальцевая соль* при прибавлении к теплему раствору шавелевой соли, подкисленному слабой серной кислотой, обесцвечивается; выделяется углекислота:



#### Винная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ .

Кислота часто встречается в плодах, главным образом в винограде; она кристаллизуется в крупных кристаллах, легко растворимых в воде. В продаже встречается винный камень  $[\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ , рвотный камень  $(\text{KSbO}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ , сейгнетова соль  $(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ . Винная кислота двусосновна и дает два ряда солей. Средние соли щелочных металлов, кислая соль натрия хорошо растворимы в воде, характерна малая растворимость кислых солей калия и аммония (отличие от шавелевой кислоты). Другие соли почти все трудно растворимы. При нагревании разлагаются.

*Азотносеребряная соль* в растворах средних солей дает творожистый осадок винносеребряной соли  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}_2$ , легко растворимой в азотной кислоте, аммиаке и избытке раствора средней виннощелочной соли. К раствору соли винной кислоты прибавляют  $\text{AgNO}_3$  до полного осаждения, затем по каплям очень слабого аммиака до растворения осадка. Если поставить пробирку с этим раствором в горячую воду ( $60^\circ-70^\circ$ ), то минут через 20 по стенкам пробирки осаждается серебро в виде зеркала. В присутствии других кислот надо сперва выделить винную кислоту в виде трудно растворимой кислой калиевой соли (см. ниже): для этого по усреднению сгущенного выпариванием раствора кислот поташом прибавляют уксусной кислоты—образуется соль  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ; по отфильтровании и промывании ее холодной водой ее растворяют в возможно малом количестве едкого натра и продельвают реакцию с азотносеребряной солью, как выше.

*Хлористый кальций* в растворах виннокислых солей дает осадок лишь при значительном избытке, так как сперва образуется легко растворимая двойная соль  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ , а потом уже мало растворимая виннокальциевая соль  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (100 частей воды при  $15^\circ$  растворяют 0,0159 ч., а при  $100^\circ$  0,0285 ч.). Растворяема в уксусной кислоте (отличие от шавелевокальциевой соли), также в едком кали или натре, из последнего раствора выделяется при кипячении. Хлористый аммоний земедляет образование виннокальциевой соли, выделяющейся лишь при стоянии, в кристалликах.

*Хлористый барий* отводится также.

*Едкое кали* дает со свободной кислотой осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (см. § 7).

*Калиевые соли* в растворах средних солей винной кислоты не производят осадка кислой виннокальциевой соли; таковая образуется лишь при подкислении уксусной кислотой;  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KCl} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COONa}$ .

#### Лимонная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

Эта трехосновная кислота находится во многих плодах (особенно незрелых). Соли щелочных металлов в воде легко растворимы; соли тяжелых металлов нерастворимы, но комплексные соли тех и других растворимы. Все растворимы в соляной кислоте.



*Азотносеребряная соль* дает осадок лимонносеребряной соли  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}_3$ , растворимой в азотной кислоте и в аммиаке, но не дающей зеркала при нагревании аммиачного раствора до  $70^\circ$  (отличие от винной кислоты); лишь при кипячении начинает выделяться серебро.

*Хлористый барий* или *кальций* в нейтральных растворах солей не дает осадка (отличие от винной кислоты), при прибавлении едкой щелочи образуется аморфный осадок  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ , растворимый в растворе нашатыря: выделяющаяся из него при кипячении кристаллическая лимоннокальциевая соль в растворе нашатыря вновь не растворяется.

*Известковая вода* дает осадок лимоннокальциевой соли лишь при нагревании; при охлаждении он растворяется.

Кроме того имеется довольно много реактивов на лимонную кислоту; один из наиболее чувствительных — серпортутная соль (Дениже). К раствору лимонной кислоты прибавляют  $\frac{1}{20}$  по объему реактива (5 гр. окиси ртути растворяются в смеси 100 куб. сант. воды и 20 куб. сант. крепкой серной кислоты), нагревают до кипения и приливают несколько (3—10) капель  $\frac{1}{10}$  нормального раствора марганцовокалиевой соли: образуется белый кристаллический осадок. Реакция чувствительна и удается в присутствии других кислот, напр., винной, шавелевой, яблочной; в этом случае надо прибавлять больше раствора  $\text{KMnO}_4$ .

### Водород, кислород.

§ 104. Водород — бесцветный газ, уд. в. по воздуху 0,06952, т. пл. —  $260^\circ$ . Зажженный на воздухе, он горит с образованием воды (характерный признак). Водород при высокой температуре восстанавливает многие окислы металлов, равно как их хлористые соединения; в момент выделения его — действием цинка на соляную кислоту (или иначе: напр., при растворении алюминия в щелочном растворе) — происходят реакции восстановления. В воздухе находится около 0,02% водорода.

Кислород — бесцветный газ, уд. в. 1,10525, т. кип. —  $182,5^\circ$ . Кислород не горюч, но поддерживает горение; тлеющая лучинка в присутствии кислорода вспыхивает и загорается, это качественный признак кислорода (закись азота дает такое же явление). Кислород поглощается при обыкновенной температуре многими легко окисляющимися веществами. Этим свойством пользуются для определения его в газообразных смесях; употребляется для этой цели фосфор или пирогалловая кислота  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , растворенная в едком кали. Отличным поглотителем для кислорода служит закисная уксуснохромовая соль  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , получаемая восстановлением хлорного хрома цинком и соляной кислотой (в колбе, закрытой пробкой, чрез которую проходит трубка, снабженная каучуковым клапаном, см. объемный анализ, оксидиметрию) и прибавлением уксуснонатриевой соли; при поглощении кислорода синий раствор делается зеленым (качественный признак): закисная соль хрома переходит в окисную соль.

Озон представляет видоизменение кислорода: он образуется из кислорода под влиянием электрических искр или тихого разряда; он выделяется (вместе с кислородом) при разложении некоторых перекисей, а также при окислении фосфора на воздухе

в присутствии воды и т. д. Плотность озона в полтора раза более плотности кислорода; озон дает при охлаждении темносинюю жидкость, при нагревании переходит в кислород. При обыкновенной температуре реакции окисления идут с ним гораздо энергичнее, чем с кислородом. Характерно для него немедленное выделение иода из иодистого калия: для этой реакции употребляют бумажку, смоченную крахмальным клейстером и иодистым калием—в присутствии озона бумажка синее (реакция должна быть ведена в отсутствии окислов азота). Очень чувствительна реакция металлического серебра: при действии озона серебряная жезь, нагретая примерно до  $240^{\circ}$ , покрывается пятнами синеватого цвета; эта реакция идет и на холоду, если серебряную пластинку вычистить наждачной бумагой или растравить поверхность ее азотной кислотой.

### В о д а.

Свойства воды общеизвестны, т. пл.  $0^{\circ}$ , т. кип.  $100^{\circ}$ . При анализе растворов имеют дело обыкновенно с водными растворами: растворы, как постоянно заключающие воду, потому и не исследуются на нее. Качественное открытие воды производится исключительно с телами твердыми. Вода находится в них или в виде кристаллизационной воды солей, или механически удерживаемой поверхностью твердого тела (гигроскопическая вода).

Открытие воды сводится к действию высокой температуры на испытуемое вещество: все соли с кристаллизационной водой разлагаются более или менее легко. Опыт ведут в стеклянной трубке, запаянной с одного конца; при нагревании вещества, заключающего воду, верхние холодные части трубки покрываются налетом, а при большом количестве ее появляются капли<sup>1)</sup>.

### Перекись водорода.

Бесцветная жидкость, уд. в. 1,5, разлагается при нагревании до  $100^{\circ}$ , дает многочисленные соли—перекиси металлов, напр.,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ , из коих и получается; также образуется она из надкислот, напр., надсерной  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ . Обладает сильными окисляющими свойствами, но коих и основы реакции открытия. При присавлении к раствору перекиси водорода слабой серной кислоты, иодистого циака и крахмального клейстера, 2 капель двухпроцентного раствора медного купороса и небольшого количества полупроцентного раствора железного купороса, образуется тотчас или через несколько секунд синее окрашивание, вследствие того, что в очень

<sup>1)</sup> Чувствительная реакция на воду—как гигроскопическую, так и кристаллизационную—предложена П. Дюпре (Analyst, 1906, стр. 213). Она заключается в действии углеродистого кальция на содержащее воду вещество; выделяющаяся при нагревании вода разлагает углеродистый кальций с образованием ацетилена. Вода и водная группа OH может быть определена при помощи магниорганических соединений: см. Ф. В. Перевитивов, диссертация, Москва 1917; Известия Московского Коммерческого Института, книга IV, 1917; Вестник прикладной химии 1, 86, 1916.

слабых растворах иодистый цинк с медным купоросом дает растворимую подную медь  $Cu_2I_2$ , которая при реакции восстанавливается с выделением иода. Особенно обращаем внимание, что эта реакция удается лишь в очень слабых растворах: она представляет наиболее чувствительную реакцию на перекись водорода. Реакции титановой кислоты (§ 55) и хромовой кислоты (§ 33) не столь чувствительны. Иод выделяется перекисью водорода из раствора подистого калия быстро только в присутствии кислоты или железного купороса.

### Систематический ход анализа при открытии кислот.

§ 105. Изучив частные реакции кислот, приступим к выводу систематического хода анализа при открытии кислот. Хотя кислоты открываются отдельными реакциями на каждую из них, но, в виду большого числа их, желательно первоначально упростить вопрос доказательством отсутствия или присутствия некоторых из них и применить отдельные реакции лишь к тем кислотам, отсутствие коих доказать невозможно. Это достигается применением третьего и четвертого приемов для упрощения хода открытия кислот, изложенных далее, первые же приемы не дают полного решения относительно присутствия тех или других кислот.

Первый прием состоит в наблюдении, более обстоятельном, реакций подкисления соляной кислотой и осаждения сероводородом, применяемых в общем ходе анализа при открытии металлов. При систематическом ходе анализа, по § 87, открываются те кислоты, которые: 1) при подкислении соляной кислотой из солей выделяются в виде газообразных ангидридов или разлагаются иным образом; 2) те, которые восстанавливаются сероводородом или дают осадки сернистых металлов (напр., кислоты мышьяка).

1) а. При подкислении соляной кислотой происходит шипение и выделение газов—это будут признаки угольной кислоты, сернистой кислоты, или сероводорода. Первая открывается пропусканием газа в баритовую воду (см. § 103); вторая и третий по запаху, пробой на свинцовую бумажку (см. §§ 95, 96). При этом может быть подмечена и синильная кислота по запаху (поверочные опыты ниже).

б. Если при подкислении жидкость сделалась опаловидною или даже образовался бледножелтый осадок серы, причем также выделяется сернистый ангидрид, узнаваемый по запаху (и др. § 96), в растворе была серноватистая кислота. Если, после подкисления соляной кислотой, раствор нагревался (см. § 80), может быть выделение хлора: признак иодной кислоты, хлорноватой кислоты, а также азотной, хромовой, марганцовой кислот. В присутствии последних кислот произойдет изменение в цвете растворов (см. ниже).

2) При осаждении сероводородом: а. наблюдается выделение серы—могут быть хромовая кислота (раствор соли был

желтый или красный)—жидкость зеленеет (поверка по § 33, окись хрома должна быть открыта при металлах), марганцовая кислота, азотная и хлорная кислоты.

**б.** Иодная кислота разлагается сероводородом, жидкость буреет от выделенного иода, который при избытке сероводорода переходит в иодистый водород (жидкость обесцвечивается).

**Второй прием.** Сделав вышеуказанные наблюдения, переходим к выводам о присутствии или отсутствии некоторых кислот, основываясь на присутствии тех или других металлов, открытых при анализе неизвестного вещества. Зная эти металлы и реакцию первоначального раствора (средняя или кислая), мы этим опять исключаем возможность присутствия некоторых кислот и, значит, исключаем необходимость опытов для их открытия. Объясним это на примере. Положим, в растворе был открыт барий; из этого следует: если раствор был средний или кислый—отсутствие серной кислоты. Или, если открыто серебро, то не может быть в растворе целого ряда кислот, и т. д.

Для облегчения этих выводов приведена таблица растворимости солей в воде и кислотах (см. табл. на след. стр.); в таблице приведены катионы и анионы солей.

**Третий прием.** Разделение кислот на группы по бариевым и серебряным солям. Первые два приема, по малой общности, не могут дать достаточных указаний на отсутствие в анализируемом веществе тех или других кислот. Систематически это достигается разделением кислот на группы по свойствам их бариевых и серебряных солей (по Буизену).

Чтобы иметь возможность открыть все кислоты, нужно иметь их все в водном растворе, что может быть достигнуто только переводением их в соли щелочных металлов. Способы приготовления растворов натриевых солей приведены в следующем отделе (§§ 106, 108, 109); они обыкновенно заключаются в кипячении исследуемого вещества с насыщенным раствором соды или в сплавлении с содой.

Разделение кислот на группы основано на отношениях их бариевых и серебряных солей к воде и, отчасти, к кислотам.

**I группа.** Бариевые соли в воде растворимы, серебряные нерастворимы. Галогеноводородные кислоты (HCl, HBr, HI), синильная, роданистоводородная, железо- и железистосинеродистоводородная, хлорноватистая; сероводород, азотистая кислота (азотисто-серебряная соль растворима в горячей воде; серебряные соли двух последних кислот растворимы в азотной кислоте).

**II группа.** Бариевые и серебряные соли растворимы в воде. Азотная, хлорноватая, хлорная кислоты.

**III группа.** Бариевые и серебряные соли в воде нерастворимы, растворимы в азотной кислоте. Сернистая, серноватистая, фосфорная, фосфористая, пиррофосфорная, угольная, иодноватая (Ba и Ag—соли трудно растворимы в азотной кислоте), иодная,

Таблица растворимости солей в воде и кислотах.

Анионы.	К а т и о н ы.																																		
	K	Na	NH <sub>4</sub>	Ba	Sr	Ca	Mg	Al	Cr	Fe	Fe	Mn	Zn	Ni	Co	Ag	Hg	Hg	Cu	Cd	Pb	Bi	Sn	Sn	Pb	Sn	Pb	Bi	Sr	Ca	Na	PO <sub>4</sub>			
OH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
Cl	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Br	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
SO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
SO <sub>4</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
PO <sub>4</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
AsO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
AsO <sub>4</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
CrO <sub>4</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
CO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
BO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SiO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ClO <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
FeCy <sub>6</sub> <sup>IV</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
FeCy <sub>6</sub> <sup>III</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

1—растворимы в воде; 2—в кислотах, нерастворимы в воде; 3—нерастворимы ни в воде, ни в кислотах; 1,2—трудно растворимы в воде, хорошо в кислотах; 2,3—трудно растворимы и в кислотах. Точка при данных растворимости солей меди обозначает соль одноосновной меди.

борная кислоты (хромовая, мышьяковая, мышьяковистая, кремнекислота).

*IV группа.* Бариевые соли нерастворимы ни в воде, ни в азотной кислоте; серебряные соли в воде растворимы. Серная, кремнефтористоводородная кислоты.

*V группа.* Бариевая соль нерастворима в воде, растворима в азотной кислоте; серебряная соль в воде растворима. Фтористоводородная кислота.

Мы должны заметить, что общие реактивы на группы кислот, хлористый барий и азотносеребряная соль, не представляют реактивов, подобных сероводороду или сернистому аммиону. При кислотах мы не можем производить отделений одной группы кислот от другой; названные общие реактивы суть только указатели присутствия определенной группы кислот. Кислоты характеризуются всегда частными реакциями их: употребление общих реактивов (как будет изложено ниже) потому важно, что при отрицательном опыте сразу исключается необходимость проделывания многих опытов.

Ход анализа при открытии кислот начинается после того, как при предварительном испытании (первый и второй приемы) уже получились данные для заключения о присутствии или отсутствии некоторых кислот. Самый анализ начинается с определения групп кислот, находящихся в анализуемом веществе, затем открывают кислоты отдельными опытами. Каждый опыт, если не указано противное, делается с новой порцией раствора.

Прибавляют к среднему (или усредненному уксусной кислотой) раствору щелочных солей кислот раствора хлористого бария. В случае, если осадка не образуется, доказано отсутствие III, IV и V групп (за исключением малых количеств борной и фтористоводородной кислот). Если образовался осадок, пробуем отношение его к азотной кислоте при нагревании: если он растворяется—нет кислот IV группы; если не растворяется, то кислоты IV группы присутствуют. Азотнокислый раствор затем отфильтровывают от осадка и к фильтрату прибавляют разведенной щелочи до средней реакции: выпадение нового осадка указывает на присутствие III и V групп кислот, бариевые соли которых растворимы в кислотах, но не в воде. При нагревании с азотной кислотой разрушаем углекислые, сернисто- и серноватистокислые соли—на них надо делать особые пробы.

Другую часть раствора, тоже среднего или усредненного уксусной или азотной кислотой, осаждают избытком раствора азотносеребряной соли. Отсутствие осадка доказывает отсутствие кислот I и III групп; образование осадка, не растворяющегося в воде (при крепких растворах может получиться осадок серноили азотистосеребряной соли), указывает на нахождение кислот I и III групп. Осадок серебряных солей нагревают с разведенной азотной кислотой: если он растворился—нет кислот I группы,

имеются кислоты III группы. В случае нерастворимости его в азотной кислоте присутствуют кислоты I группы; вопрос о нахождении кислот III группы решается таким опытом: после нагревания осадка с азотной кислотой его отфильтровывают и к фильтрату в пробирке по каплям приливают разбавленного раствора аммиака так, чтобы аммиак образовал слой над азотно-кислым раствором. Появление мути в месте соприкосновения слоев—признак нахождения кислот III группы (за исключением борной, которая в этих условиях не дает мути); отсутствие мути позволяет сделать предположение о неимении кислот III группы.

После определения групп кислот, находящихся в растворе, приступают к производству характерных для каждой кислоты реакций—в отдельных пробах раствора; само собой за исключением тех кислот, отсутствие которых доказано при помощи предварительного испытания и по свойствам бариевых и серебряных солей.

В дополнение к сказанному при описании свойств отдельных кислот можно привести следующие данные, облегчающие открытие кислот.

Черный цвет осадка серебряных солей кислот I группы указывает на сероводород (черное сернистое серебро); поверочный опыт можно сделать по § 95. Если имеются указания на присутствие галогенных металлов, то прежде всего надо сделать пробу на синильную кислоту (родановое железо, § 97) и в случае обнаружения ее удалить при помощи сероаниккелевой соли, затем прибавить к раствору едкого натра и прокипятить: весь излишек никкеля будет в виде гидрата закиси  $Ni(OH)_2$ . В фильтрате открывают: в одной порции иод и бром—действием хлорной воды по § 90 и 91, в другой—хлор по § 89.

Для открытия хлорноватой и азотной кислот часть сухого вещества вносится в крепкую серную кислоту, хлорноватая кислота окрашивает ее в желтый цвет. По открытии ее вещество прокаливают (для ее удаления) и делают пробу на азотную кислоту ( $FeSO_4$ , § 98). Хромовая кислота и иодистый водород вредят реакции, их удаляют, как описано ниже при борной кислоте.

Фосфорную кислоту удобнее всего открывать чувствительной реакцией молибденово-аммониевой соли (§ 99). Заметим, что для удаления мышьяковой кислоты, которая дала бы такую-же реакцию, раствор по подкислении должен быть обработан при  $70^\circ$  сероводородом; точно также должна отсутствовать кремнекислота.

Фтористоводородная кислота. Новую пробу раствора осаждают хлористым кальцием, по прибавлении аммиака до щелочной реакции. Осадок обрабатывают уксусною кислотою. Если он не растворяется, часть осадка высушивают и испытывают на фтор серною кислотою (вытравление стекла по § 94).

Борная кислота и кремнекислота. Проба раствора, подкисленного соляной кислотой, испытывается настоем куркумы

по § 100 (хлорноватая, хромовая кислота, иодистый водород, если присутствуют, должны быть удалены предварительно: хромовую кислоту удаляют восстановлением сернистой кислотой, иодистый водород—серносеребряной солью). Кремнекислота (если она уже не обнаружена при открытии металлов III группы, см. § 52) может быть получена выпариванием до-суха раствора, подкисленного соляной кислотой. После извлечения соляной кислотой получается кремнекислота (поверочные опыты по § 101).

В 1916 году Г. Вебер и Г. Виякельман (Journ. amer. chem. Soc. 38, 2000, 1916) предложили способ разделения кислот I группы (кроме хлорноватистой и азотистой), где последовательными реакциями открываются все кислоты. Способ сложен и еще недостаточно испытан.

**Четвертый прием.** Систематический анализ кислот по Ф. Миллобендзкому (Ж. Р. Х. О. 41 1301, 1909). В отдельных порциях раствора щелочных солей кислот делают пробы на 1) хлорноватую кислоту; 2) борную; 3) фосфорную, фосфористую, мышьяковую и мышьяковистую кислоты—осаждением соответствующих аммониевомагниевого солей; вторая и четвертая остаются при этом в растворе и могут быть открыты в нем по отфильтровыванию осадка аммониевомагниевого солей путем окисления крепкой азотной кислотой: в случае их присутствия при усреднении раствора аммиаком выпадают аммониевомагниевоы соли фосфорной и мышьяковой кислот; 4) азотную кислоту, для чего порция первоначального раствора осаждается насыщенным раствором серносеребряной соли: в осадке соли всех кислот кроме хлорноватой, уксусной, азотной и азотистой. Осадок отфильтровывают, с фильтратом делают следующие испытания: а) к части прибавляют раствора сернистой кислоты для открытия хлорноватой кислоты (§ 93); в случае ее присутствия появляется хлористое серебро. б) В оставшемся фильтрате осаждают серебро раствором хлористого натрия, оставляют стоять сутки и отфильтровывают его; с полученным таким путем раствором делают реакции на уксусную кислоту ( $\text{FeCl}_3$ , § 103), азотистую ( $\text{KMnO}_4$ , § 98), азотную (§ 98) и хлорноватую (§ 93).

После этих проб приступаем к систематическому анализу. Первоначальный раствор осаждают 2-норм. раствором азотно-стронциевой соли и оставляют стоять сутки. Затем отфильтровывают, с осадком А и фильтратом Б поступают так:

А. Осадок представляет собою стронциевые соли кислот: фосфористой, фосфорной, мышьяковистой, мышьяковой, сернистой, угольной, фтористоводородной, серной, отчасти борной. Его делят на две части: на одну действуют азотной кислотой—выделяются сернистый газ и углекислота, которые доказываются их характерными реакциями (§§ 96 и 103). Вторую часть осадка обрабатывают уксусной кислотой, нерастворившийся в ней осадок отфильтровывают, промывают и высушивают. С этим осадком делают два опыта: в одной порции открывают серную кислоту по обра-



зованию сернистого стронция (§ 20), в другой—фтористоводородную действием на стекле крепкой серной кислоты (s 94).

Б. Фильтрат от осадка стронциевых солей. В одной порции его открывают бром и под действием хлорной воды; если есть иод, прибавляют по каплям раствора азотносвинцовой соли, осаждающей иод в виде  $PbI_2$ . В осадке будет и  $PbS$ , если присутствовали сернистые металлы. Фильтрат от свинцового осадка подкисляют азотной кислотой и открывают родановую кислоту (д.  $FeCl_3$ , § 34). К другой порции фильтрата от стронциевых солей прибавляют раствора азотноцинковой соли: получается осадок I, могущий заключать сернистый цинк и цинковые соли синильной, железисто- и железосинеродоводородных кислот, и раствор II. Осадок I растворяется в небольшом избытке 2-норм. КОН: не растворяется  $ZnS$ . По подкислении азотной кислотой открывают  $HCN$ ,  $H_3FeCu_6$  и  $H_4FeCu_6$ . Раствор II делят на две части; одну подкисляют азотной кислотой и кипятят—появление серы признак присутствия серноватистой кислоты; тут-же открывают и родановую кислоту. Другую часть раствора II осаждают азотносеребряной солью; в осадке получают серебряные соли серноватистой, иодистой-, бромистой-, хлористоводородных и родановой кислот; действием на него аммиака (ср. § 91) отделяют и открывают хлористое и бромистое серебро. В фильтрате от серебряных солей открывают хлорноватую и уксусную кислоты.

Для открытия главным образом легко летучих кислот А. Нойес (Journ. amer. chem. Soc. 34, 609, 1912) предлагает следующий прием, основанный на вытеснении фосфорной кислотой других кислот из их солей. Прибор состоит из баллона гениского стекла вместимостью в 100 куб. сан., закрытого резиновой пробкой с двумя трубками: одной—прямой, идущей до дна баллона, длиною 20—30 сант., другой—отводной, ведущей в приемник с баритовой водой, поставленный в чашку с холодной водой. В баллон помещается около 2 гр. мелко измельченного вещества и нагретая предварительно до кипения смесь 25 куб. сант. воды и 10 куб. сант. продажной 85%-ной фосфорной кислоты, после чего приступают к перегонке. После того как отогналось около 10 куб. сант. жидкости приемник с баритовой водой заменяют другим с 35 куб. сант. воды и продолжают гонку пока в баллоне не появятся белые пары. Тогда прекращают нагревание, прибавляют к смеси фосфорной кислоты и исследуемого вещества 5—10 гр. медных опилок и опять перегоняют в третий приемник с 15 куб. сант. воды.

Первый перегон содержит наиболее летучие кислоты—угольную, сероводород, сернистую, синильную, азотную (и галогиды); второй—менее летучие: хлористый, бромистый, иодистый водород, родановую, азотную, фтористоводородную кислоты, а также—часть хлора из хлорноватых солей, углекислоту из щавелевых солей, сероводород и синильную кислоту, которые и открываются в этих погонах обычными методами. Третья перегонка имеет целью открыть серную кислоту: при действии меди она восстанавливается до сернистой, присутствие которой может быть открыто в третьем погоне. В случае ее присутствия надо сделать пробу на нее в первоначальном веществе. Кроме того надо в первоначальном веществе открыть фосфорную и серную кислоты. Этот способ неприменим при анализе силикатов и других веществ, неразлагающихся фосфорной кислотой.

## ОТДЕЛ III.

### Примеры качественного анализа.

Изучение реакций металлов и металлоидов в растворах послужило для выработки систематического хода анализа; остается указать на возможность применения выработанного хода анализа во всех встречающихся на практике случаях.

§ 106. Анализ растворов. Прежде всего выпаривают каплю раствора на платиновой пластинке, чтобы определить, заключает ли данный раствор растворенные соединения. Если в растворе находились трудно летучие вещества, на пластинке останется остаток, который можно исследовать, как указано ниже; в случае нахождения летучих веществ остатка не будет. Затем испытывают раствор лакмусовой бумажкой, что уже может дать указания относительно природы находящихся в нем веществ.

Средние растворы. Средние, по реакции на лакмус, растворы могут заключать лишь небольшое число соединений, так как способность давать средние растворы характеризует соли металлов первой и второй групп. Средние соли других металлов в большинстве случаев, в водных растворах показывают кислую реакцию.

Кислые, по отношению лакмусу, растворы заключают свободные кислоты, или кислые соли щелочных металлов, или средние соли тяжелых металлов. Поместив каплю кислой жидкости на часовое стекло, прибавляем к ней каплю слабого раствора угленатриевой соли: если осадка не происходит или если он происходит, но опять растворяется—признак, что в растворе находится кислота (кислая соль); образование при опыте мути или осадка указывает на присутствие средней соли металлов II, III, IV групп. Не должно, впрочем, придавать большого значения этому опыту.

Щелочной раствор может заключать окиси щелочных или щелочноземельных металлов, сернистые соединения металлов I и II групп, также растворимые тиосоли и растворимые средние соли некоторых слабых кислот, напр., углекислоты, борной, фос-

форной, уксусной кислот и т. д., так что уже по реакции раствора можно сделать некоторые выводы о возможности присутствия тех или иных кислот. Щелочной раствор необходимо испытать на перекиси по § 104.

Анализ растворов совершается сначала по § 87 для открытия металлов. Прибавим только, что реакция подкисления соляной кислотой и реакция сероводорода (см. §§ 80 и 105) должны быть ведены так, чтобы могли пригодиться к открытию некоторых кислот. После открытия металлов приступают к открытию кислот по § 105, причем щелочной раствор надо предварительно усреднить кислотой — напр., азотной (при этом могут выпасть осадки, напр., кремнекислоты), а кислый — раствором соды.

§ 107. Анализ твердых веществ. Предварительное испытание. Анализ неизвестного вещества (не металла) значительно облегчается, если можно заранее указать, хотя бы в общих чертах, входящие в состав его элементы; это и достигается предварительным испытанием.

Предварительное испытание сводится к 1) нагреванию вещества в стеклянной трубке; 2) нагреванию вещества паяльной трубкой на угле; 3) реакциям в пламени; 4) отношению к серной кислоте. Эти реакции мы и рассмотрим.

1. Нагревание в стеклянной трубке. Трубка имеет вид пробирки, длиною около 8 сант., диам. 5—6 милл. На дно ее помещается небольшое количество испытуемого вещества, затем она нагревается в горизонтальном положении на газовой горелке. Следует внимательно наблюдать за происходящими с веществом изменениями, которые могут быть довольно разнообразными:

а) Выделение воды при слабом нагревании: ее испытывают лакмусовой бумажкой; щелочная реакция указывает на аммиак, кислая — на летучую кислоту. Так как вода может мешать следующим пробам, производящимся при сильном нагревании, то ее удаляют из трубки фильтровальной бумагой.

б) Изменение цвета: большая часть бесцветных металлических оксидов желтеет, напр.,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $Bi_2O_3$  и др.; кристаллы водных солей некоторых металлов (меди, кобальта и т. д.) меняют цвет.

в) Плавкость вещества: многие соли металлов плавятся в этих условиях.

г) Выделение газов и паров. Выделение кислорода (опыт с глеющей лучинкой по § 104) указывает присутствие перекисей, азотнокислых или хлорноватокислых солей (в последних двух случаях происходит плавление — опыт с углем по §§ 93 и 95).

Запах указывает выделение сернистой кислоты (часто происходящей от разложения сернокислых солей), сероводорода (из водных сернистых соединений), аммиака (аммониевые соли, цианистые соединения).

Цвет выделяющихся паров: бурый пар азотноватого ангидрида (также и по запаху — обнаруживает азотнокислые соли тяжелых металлов), также хлор, бром (бурый пар), иод (фиолетовый пар, дает черный возгон).

Горючесть выделяемых газов: окись углерода горит синим пламенем, циан — фиолетовым (также по запаху).

д) Образование возгона (налета). Он может быть белого цвета или окрашен. В первом случае могут быть: аммониевые соли (§ 13), соли ртути (§ 61), мышьяковый (и мышьяковистый) ангидрид; во втором — иод, мышьяк

(серый налет), сернистый мышьяк (§ 78), сера, подная ртуть (желтый налет). Возгоны получаются яснее при нагревании смеси вещества с безводной содой.

е) Горение или обугливание, если имеется органическое вещество. В этом случае необходимо разрушить органическое вещество до начала анализа, как сказано далее (§ 109).

2. Реакции с паяльной трубкой (см. § 110). Мелкоизмельченное вещество помещается на древесный уголь (можно сделать в последнем углубление для вещества) и накаливается восстановительным пламенем паяльной трубки. При этом вещество может сгореть со вспышкой (азотно-, хлорно-, хлорноватокислые соли, §§ 93 и 98), или плавится, оставляя сплавленный шарик (щелочные соли), или несплавляющийся остаток (окиси щелочноземельных металлов, алюминия, цинка, олова; кремнекислота). В последнем случае остаток смачивается каплей раствора азотно-кобальтовой соли и снова нагревается: голубое окрашивание дает глинозем, зеленое—окись цинка, мясокрасное—магнезия.

Затем на угле нагревают смесь вещества с безводной содой восстановительным пламенем: сернистые металлы или сернокислые соли образуют окрашенные сплавы, оставляющие, при помешении на серебряную монету и смачивании водою, черное пятно (§ 95). В присутствии окисей металлов получаем: или королек металла, или королек металла и налет на угле, или один только налет.

Корольки (зерна) металлов без налета состоят из олова, меди, серебра или золота. При растирании в агатовой ступке первые два дают белые и красные листочки; серебро растворяется в азотной кислоте (можно осадить  $\text{AgCl}$ ); золото не растворяется. Без налета, но не сплавленными, получаются при этом никкель, кобальт и железо, а также платина, вольфрам и другие редкие металлы. Первые три можно извлечь магнитом.

Корольки с налетом дают соединения сурьмы, висмута, свинца. Налеты: у сурьмы—белый, у висмута и свинца—желтые. Корольки сурьмы и висмута—хрупкие, свинца—ковкий.

Налет без королька получается при соединениях цинка (белый налет, при нагревании желтеет и не летит), кадмия (бурый при прямом действии пламени трубки стойается) и мышьяка (легко летучий налет, запах чеснока).

### 3. Реакции в пламени газовой горелки.

а) Окрашивание пламени. Небольшая проба вещества смачивается соляной кислотой и вносится на платиновой проволочке в нижнюю часть пламени газовой горелки. Желтое окрашивание указывает на натрий (отношение к индиговой призме см. § 10), оранжевое—кальций, малиново-красное—стронций или литий; фиолетовое—калий (тоже рубидий или цезий); зеленое—барий (желтозеленое), таллий, борную кислоту, медные соединения (иногда дающие и голубое пламя); синее—мышьяк, сурьму, свинец. Точные указания может дать лишь исследование спектра пламени.

б) Образование стекол с бурой или фосфорнонатриевой солью. Получение их описано в § 32. Наблюдать стекла надо как в окислительном, так и в восстановительном пламени (см. § 32); удобнее для этих опытов пользоваться бурой. Характерные окрашенные

стекла дают хром, железо, марганец, никкель, кобальт (уран, вольфрам, ванадий и др. редкие элементы). Цвет стекол с бурой в окислительном пламени: Cr—зеленый, Fe и Ni—желтобурый, Cu—зеленоватосиний, Co—синий, Mn—фиолетовый; в восстановительном: Cr и Fe—зеленый, Co—синий; Mn и Ni дают бесцветные стекла, Cu—красное непрозрачное стекло. Особенно полагаться на цвет стекол нельзя, так как одни вещества могут вполне маскировать другие; реакция с бурой для основных окислов чувствительнее, чем с фосфорнонатриевой солью; цвет стекол несколько меняется и в зависимости от количества вещества, которое берется для образования их: при больших количествах железа получается в окислительном пламени красное стекло. В фосфорнонатриевой соли отношения цветов стекол такие же, кроме железа, дающего в восстановительном пламени желтобурое стекло; кремнекислота дает часто скелет (см. § 101).

Другие реакции в пламени газовой горелки, очень тщательно разработанные Р. Бунзеном, обыкновенно не употребляются в предварительном испытании и описаны в приложении, см. § 111.

4. Отношение к серной кислоте. Проба вещества в пробирке обливается в пробирке примерно тройным объемом слабой серной кислоты и слегка нагревается. Шипение с выделением углекислоты указывает на присутствие углекислых солей; выделение сероводорода—на сернистые металлы; выделение синильной кислоты—на цианистые металлы; выделение двуокиси и азота—на азотистокислые соли; выделение сернистого газа—на соли сернистой кислоты или серноватистой кислоты, если при этом выделяется сера. Крепкая серная кислота применяется, когда нет реакции со слабой кислотой. Она обыкновенно обугливает органические вещества (шавелевая кислота дает при этом окись углерода); из хлористых металлов выделяется хлористый водород, из фтористых—фтористый водород (разъедание стекла), из бромистых и иодистых—пары брома или иода (последний дает серый налет). Соли азотной и азотистой кислот (в присутствии нескольких полосок медной жести) дают бурые пары окислов азота; соли синильной, железо- и железистосинеродоводородной кислот—синильную кислоту. Хромовые соли в присутствии хлористых металлов—хлористый хромил (§ 89). Некоторые из перечисленных здесь реакций идут и со слабой серной кислотой.

§ 108. Анализ веществ, растворимых в воде и кислотах. После предварительного испытания измельченное вещество обливается 10-ю или 15-ю ч. воды (это количество достаточно для растворения большинства солей, растворимых в воде) и нагревается до кипения. При полном растворении после определения реакции раствора анализ ведется для открытия металлов по § 87; кислоты открываются по § 105 (ср. § 106) и по наблюдениям, сделанным при предварительном испытании и при открытии металлов. При неполном растворении в воде при кипячении, оставив

осадок отстояться, испытывают каплю прозрачного раствора, выпаривая на платиновой пластинке. Если остался остаток, значит вещество отчасти растворимо в воде. Прокипятив еще раз с водою, фильтруют; раствор исследуется (отдельно от осадка), как указано выше, по §§ 87 и 105. Нерастворимый остаток подвергается нежеследуемым обработкам.

Растворение в кислотах (анализ веществ, растворимых в кислотах). Часть остатка от предыдущего опыта обливают слабою соляною кислотою и, если растворения на холоду не происходит, нагревают. При неполном растворении в слабой соляной кислоте, слив жидкость, прибавляем крепкой соляной кислоты и кипятим. Если при этом произошло растворение, жидкость приливают к пробе, полученной действием слабой кислоты.

Указываем, что при действии соляной кислоты следует обращать внимание на указания § 105, относительно открытия кислот при этой реакции; кроме того прибавим, что перекиси выделяют хлор при действии соляной кислоты.

Если вещество вполне растворилось, его исследуют по обыкновенному пути §§ 87 и 105. При растворении в соляной кислоте часто выделяется сера (жидкость опаловидная, беловатый осадок) или кремнекислота (студенистый осадок), которые должны быть вполне доказаны поверочными опытами §§ 95 и 101.

При неполном растворении действием соляной кислоты (оставив эту пробу для дальнейших опытов, см. ниже) новую пробу вещества (не растворимого в воде или пробу остатка после извлечения водою) обрабатывают крепкой азотной кислотой при кипячении и разбавляют водою.

При полном растворении (опять кроме серы и кремнекислоты) прямо исследуют раствор на металлы и кислоты, по §§ 87 и 105. При неполном растворении обрабатывают остаток царской водкой.

Для этой цели, смешав содержимое пробирок, в которых производилось действие соляной кислоты и азотной, нагревают его до кипения. Полное растворение происходит иногда только при вторичной обработке кипячением с царской водкой, иногда только слив раствор и прибавив воды; при опытах потому так и поступают. Если растворение произошло, раствор можно смешать с полученным при предыдущих опытах и сразу испытывать на металлы по § 87 и кислоты по § 105.

При растворении анализуемого вещества в воде и кислотах необходимо очень внимательно наблюдать за всеми происходящими при этом явлениями, так как они могут дать ценные указания на состав исследуемого вещества.

Так выделение кислорода указывает на перекиси; углеводородов (газ горит светящим пламенем)—на углеродистые металлы; аммиака — на азотистые металлы; фосфористого водорода (иногда воспламеняется) — на фосфористые металлы; галогеноводорода — на галогенные металлы или галогениды кислот; сероводорода — на сернистые металлы. Если растворение сопровождается выделением бурых окислов азота, то происходит окисление

и в испытуемом веществе вероятно присутствие низших степеней окисления некоторых металлов и т. д.

**Примечание.** Открытие металлов. Приготовив раствор в соляной кислоте, при общем ходе анализа, операция подкисления соляной кислотой перед осаждением сероводородом выпадает (если вещество заключало серебро и др., оно откроется дальнейшим ходом исследования, см. ниже). Раствор разбавляют водою и прямо осаждают сероводородом.—Если же растворение совершенно азотной кислотой и если не было сделано предварительно испытания соляной кислотой, открытие металлов начинают с прибавления соляной кислоты. Заметим кроме того, что в кислом растворе, при металлах III группы, нужно обратить внимание на возможность присутствия фосфорнокислых, кремнекислых и др. солей. Наконец, степени окисления не могут быть определены в полученном после действия азотной кислоты или царской водки растворе, потому что после действия азотной кислоты остались только высшие степени окисления; приходится потому делать отдельные опыты для определения степеней окисления с первоначальным веществом.

**Открытие кислот.** В веществах, не растворимых в воде, растворимых в кислотах, отсутствуют азотная и хлорноватая кислоты (так как они дают только растворимые в воде соли). При предварительном испытании (действием кислот) открываются угольная кислота, сероводород. Испытание в запаянной трубке допускает открытие азотной кислоты. Раствор для открытия кислот готовится кипячением твердого вещества с раствором соды: тяжелые металлы оседают в виде углекислых солей, кислоты (кроме фосфорной) дают натриевые соли. Можно также сплавить вещество с 4 ч. углекалиевонатриевой соли (и селитрой, если были сернистые металлы) в платиновом тигле. В присутствии легко восстанавливаемых металлов (свинца, олова и др.) нужно брать фарфоровый тигель. Сплав кипятят с водою, прибавляя несколько капель азотной кислоты. Полученный раствор исследуют на кислоты по § 105. При сплавлении в фарфоровом тигле кремнекислота открыта быть не может (фарфор разрушается при сплавлении с углекалиевонатриевой солью). Фтор, фосфорная кислота, серная открываются лучше в отдельных порциях вещества: фтор прямо, по § 94; фосфорная кислота—в азотнокислом растворе, серная—солянокислом, как в § 105.

Анализ сплавов и металлов есть частный случай анализа веществ, растворимых в кислотах. По внешнему виду металлы или сплавы узнаются легко. Сплав обрабатывается азотною кислотю (уд. в. 1,2) при нагревании на водяной бане, в чашке, прикрытой стеклом. Не растворяются металлы золото и платина (см. § 86); не растворяются и остаются в виде белых осадков оловянная, сурьмяная и отчасти мышьяковая кислоты (см. § 72). В виде белого кристаллического осадка, растворимого в воде, может осесть, при растворении свинцовых сплавов, азотносвинцовая соль, не растворимая в крепкой азотной кислоте (см. § 66). Остальные металлы растворяются, образуя азотнокислые соли; исследование ведется по общим приемам § 87.

§ 109. Анализ веществ, не растворимых в воде и кислотах. Остаток, не растворившийся действием царской водки, и вообще вещества, не растворимые в воде и кислотах, анализируются особыми приемами, основанными на свойствах нерастворимых соединений. К таковым относятся:

1) Сернокислые соли бария, стронция, кальция, свинца (последние три несколько растворимы в воде и кислотах и могут быть поэтому открыты частью в водном, частью в кислом растворе).

2) Серебряные соединения: хлористое, бромистое, иодистое, синеродистое (железосинеродистое) серебро (отчасти хлористый свинец — синеродистое и железосинеродистое серебро могут быть частью в растворах, так как разлагаются некоторыми кислотами).

3) Фтористые металлы, особенно фтористый кальций.

4) Некоторые фосфорные и мышьяковистые соли.

5) Естественные сернистые и мышьяковистые металлы (колчеданы, обманки, блески и др.).

6) Окиси: окись олова (оловянный камень), прокаленные или природные окиси хрома (хромовый железняк) и алюминия (алюминаты).

7) Кремнекислота и многие силикаты.

8) Сера и уголь.

Считаем нелишним сказать, за чем основаны приведенные далее приемы анализа этих соединений. Перечень нерастворимых в воде и кислотах веществ заключает или средние соли металлов, или слабые основания, или слабые кислоты. Прием для перевода их в раствор будет сплавление с угленатриевой солью; это, как известно, общий прием для перевода нерастворимых солей в растворимые (щелочные). Та же реакция кроме того представляет прием и для образования солей (значит перевода в раствор) слабых кислот, напр., кремнекислоты и некоторых слабых оснований, напр., глинозема. Другой прием, допускающий переводение в раствор соединений, обладающих основным характером (окиси хрома, глинозема), будет употребление серной кислоты, или лучше сплавление с пирросерникокалиевой солью. Остаются сернистые и мышьяковистые металлы, их нужно окислить, следовательно усложнить первый прием, т. е. сплавить с содой и селитрой. Ниже мы увидим, как при анализе применяется комбинация этих реакций.

Выбор хода анализа решают предварительное испытание (§ 107) и описанные далее опыты. Если полученный при предварительном испытании королек металлов растворяется в азотной кислоте, то олова нет, может быть серебро или свинец; присутствие олова сказывается образованием белого осадка метаоловянной кислоты (§ 75)<sup>1)</sup>. Весьма важно точно знать, имеется ли кремнекислота: образование скелета (§ 101) происходит не всегда, почему необходимо произвести опыт получения кремнефторосероводородной кислоты (§ 101); если присутствие кремнекислоты доказано, то вещество — вероятно силикат и анализ его ведется по § 102. Уголь легко узнается по физическим свойствам, черному цвету и по сгоранию на платиновой пластинке. Эти предварительные опыты решают дальнейший ход анализа.

<sup>1)</sup> Пробу для различения серебра и свинца можно делать так: к одной части азотнокислого раствора прибавить соляной кислоты — осядет хлористое серебро и хлористый свинец, которые можно отличить по § 58; к другой части — прибавить разведенной серной кислоты — осядет серносвинцовая соль. Можно также нагреть небольшое количество вещества с кусочком синеродистого калия и водою и фильтрат испробовать сернистым аммонием: черный осадок показывает серебро; нерастворившийся остаток по промывания водою обливают сероводородной водою: почернение есть признак свинца.



Если результат проб отрицательный (при отсутствии серы, свинца, серебра), прямо переходят к опыту сплавления (см. ниже); если же сера, свинец, серебро оказались — необходимо их сначала удалить. Берут столько вещества, сколько потребуется для анализа. Свинец удаляют многократным нагреванием с крепким раствором уксусоаммониевой соли (напомним для объяснения, что свинец может быть только в виде хлористого свинца или в виде сернистой соли). С полученным раствором делают поверочные опыты на свинец, хлор и серную кислоту. Оставшийся от этой обработки остаток, промытый водою, обрабатывается при нагревании синеродистым калием и водою для удаления серебра (в присутствии серы операцию ведут на холоду). С раствором в синеродистом калии делают поверочные опыты на серебро (см. примечания) и на серную кислоту (могущую попасть в раствор разложением сернокислых солей углекалиевой солью, которая всегда находится в синеродистом калии). Остаток от реакции промывают водою, высушивают и для удаления серы нагревают в закрытом фарфоровом тигле до полного удаления серы.

*Сплавление.* Оставшийся остаток или прямо вещество (если оно не заключало серы, серебра, свинца) сплавляется с 4 ч. углекалиевонатриевой соли и 1 ч. селитры в платиновом тигле. Нагревание продолжают, пока не кончится всучивание и масса спокойно не сплавится. Раскаленный тигель ставится на массивную железную пластинку для того, чтобы быстро охладить дно его: при этом сплав отстает от стенок тигля. Вынув из тигля, сплав кипятят с небольшим количеством воды, пока он совершенно не рассыплется, и промывают остаток до тех пор, пока в промывных водах хлористый барий не будет больше давать осадка. Раствор и остаток исследуются отдельно.

Исследование раствора. В отдельных порциях делают следующие опыты на кислоты, усреднив раствор, смотря по обстоятельствам, слабой соляной кислотой или азотной: 1) на серную кислоту, осаждением  $BaCl_2$ ; 2) на фосфорную кислоту — молибденово-аммониевой солью; 3) на мышьяковую — сероводородом; 4) на хромовую кислоту — осаждением азотносвинцовой солью; 5) на кремнекислоту и 6) на фтор. Опыты делаются в условиях, указанных в § 105 (отчасти § 102).

Исследование остатка. В нем заключаются основания, бывшие в веществе. Его растворяют в соляной кислоте (если остался нерастворимый остаток, испытать, не оловянная ли кислота, § 75) и открывают металлы по § 87. Исследование этого раствора, если вещество заключало кремнекислоту, удобнее вести, выпаривая до-суха и извлекая остаток соляною кислотою, для удаления кремнекислоты.

*Примечание 1.* Нерастворимый в соляной кислоте остаток (в котором указано на возможность присутствия оловянной кислоты) может заключать и неразложившийся плавиковый шпат или хромовый железняк. Первый

открывают действием серной кислоты по § 94, второй предварительно сплавленным с пиросерникокалиевой солью и затем с содой и селитрой, как в § 32.

*Примечание 2.* Исследование серебряных солей. Остаток, не растворимый в кислотах, оставшийся при испытании растворимости веществ в кислотах в § 107, или вообще нерастворимое вещество, если в нем найдено серебро по ходу анализа, изложенного в этом параграфе (см. выше выбор хода анализа), исследуется далее для открытия возможного присутствия иода, брома и т. д. Для этого лучше всего взять новую пробу анализуемого вещества, обработать ее водою, затем азотною кислотою, как в § 107. Оставшийся остаток в отдельной порции вновь испытывается на серебро (синеродистым калием и сернистым аммонием по § 108). При положительном результате этого опыта остальную часть остатка кипятят с едким натром для удаления железо- и железистосинеродистых соединений (они могут быть открыты в растворе, по усреднении соляной кислотой, по § 97). При этом галогены могут отчасти перейти в раствор. Оставшийся и промытый остаток для разложения солей серебра обливается слабой серной кислотой и обрабатывается металлическим цинком (так, чтобы кусочек цинка был в соприкосновении с веществом) в продолжение 10 минут. Раствор сливается затем с осадка и, по удалении из него цинка осаждением угленатриевой солью (при кипячении), испытывается на хлор, бром, иод, синерод по § 105, или, если были одни галогены—по § 92. Осадок представляет металлическое серебро; после промывания серебро растворяют в азотной кислоте и делают поверочные реакции (§ 60).

Заканчивая статью о качественном анализе указанием, как сделали уже в § 14, что, имея в виду, после качественного анализа, применить полученные данные к количественному анализу, мы должны приблизительно, на глаз, определить количество составных частей (много, мало, следы). Для решения этого вопроса лучше всего исходить из определенного веса вещества или объема раствора и выбирать реакции осаждения: по количеству полученного осадка можно приблизительно судить о количестве той или иной составной части. Реакции окрашивания, или им подобные, понятно, не могут быть применены для этой цели.

В случае, если имеется органическое вещество (при предварительном испытании исследуемое вещество при нагревании в трубке обугливается), его необходимо удалить. Этого можно достигнуть сожиганием его, но при этом может быть потеря летучих составных частей; поэтому лучше применить следующий способ, предложенный А. Нойсом. Исследуемое вещество (взять ок. 1—2 граммов или больше, в зависимости от количества органической примеси) обливают в чашке крепкой серной кислотой (ок. 5 куб. сант.) и нагревают немного на водяной бане до полного обугливания. По охлаждении осторожно прибавляется крепкая азотная кислота (уд. в. 1,4) пока не прекратится бурная реакция, и чашка нагревается—сперва на водяной бане, затем прямо горелкой, осторожно и при постоянном помешивании. Прибавление к охлажденному содержимому чашки новых порций крепкой азотной кислоты и нагревание продолжают до наступившего

обесцвечивания серной кислоты. Тогда испаряют серную кислоту так, чтобы осталось около 1,5 куб. сант. ее, охлаждают чашку, осторожно приливают 10 куб. сант. воды и кипятят: не растворяются сернокислые соли и вещества, не подвергшиеся действию кислот, как, напр., силикаты. Все описанные здесь операции надо производить очень осторожно и в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

## Приложения.

### I.

#### Паяльная трубка.

§ 110. Прибор (рис. 10) состоит из трубки (различной длины, обыкновенно в 20—25 сантимет.) с мундштуком, чрез которую ртом вдувается воздух; трубка соединяется с цилиндрической приставкой (барабаном), в которую



Рис. 10.

ввинчена под прямым углом маленькая трубочка, на которую надевается платиновый наконечник с весьма малым отверстием. Такие-же паяльные трубки имеются и для светильного газа, поступающего в особую трубку, окружающую конец паяльной трубки. Вдуванием воздуха в светящееся пламя (газа, свечи, спиртовой лампы) с помощью этого прибора можно получить и восстановительное и окислительное пламя (см. § 32, примечание). Восстановительное пламя получается, если поместить наконечник трубки у края пламени и не сильно вдувать воздух. Пламя приобретает наклонное положение, и между внутренним синим и внешним едва видимым конусом помещается блестящий конус восстановительного пламени (рис. 11). Для окислительного пламени наконечник паяльной трубки вставляется глубже в пламя и воздух вдувается



Рис. 11.

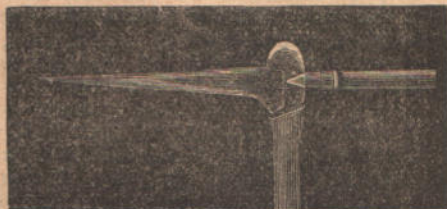


Рис. 12.

сильнее, чем в предыдущем случае; наружный конус пламени—окислительное пламя (рис. 12). Вдувание воздуха в трубку совершается мускулами щек, так что, при навыке, дыхание (носом) не прекращается, а потому дуть можно довольно продолжительное время безостановочно.

Паяльной трубкою испытываются тела относительно их плавкости, летучести, а также при реакциях окисления и восстановления. При анализе употребление паяльной трубки сводится главным образом на получение стекол и валетов.

## II.

## РЕАКЦИИ БУНЗЕНА В ПЛАМЕНИ ГАЗОВОЙ ГОРЕЛКИ.

§ 111. Газовая горелка может заменить паяльную трубку; подробно разработаны Бунзеном реакции в пламени (Flammenreactionen, Lieb. Annalen 138, 257, 1866; Gesammelte Abhandlungen, 3, 386), при которых возможно с газовой горелкой производить опыты восстановления, окисления, образования налетов и др., и совершенно устранить паяльную трубку. Постараемся в немногих словах дать некоторое понятие об этих приемах.

*Пламя газовой горелки.* В месте высшей темп., т. е. на высоте вершины темного конуса, но во внешнем конусе — § 10, производятся все операции, требующие только высокой температуры: определение плавкости, летучести, выделения света и др. Окислительное пламя горелки (ср. § 32) употребляется различно: в нижней трети наружного конуса, на внешней границе пламени (нижне окислительное пламя), оно имеет высокую температуру, — это место употребляется главным образом для реакций окисления со стеклами. Верхнее окислительное пламя составляет вершину внешнего конуса пламени: жар здесь не велик, здесь производятся реакции окисления, не требующие высокой температуры, напр., обжигание (сернистых соединений и т. д.). Восстановительное пламя тоже различно: нижнее пламя (низ внутреннего конуса) употребляется для восстановления стекол и реакций на угле. Верхнее восстановительное пламя представляет слегка светящийся язычок, которым оканчивается внутренний конус: это место пламени употребляют для восстановления металлов и получения металлических налетов.

*Приемы.* Реакции, применяемые Бунзеном к анализу, заключаются: 1) в испытании действия высокой температуры и 2) в применении реакций восстановления и окисления или, вообще, образования налетов. Рассмотрим сначала употребляемые приемы.

1. Отношение тел к высокой температуре. Испытание производится на весьма тонкой платиновой проволоке (10 сант. проволоки не должны весить более 0,034 гр.) или на длинном и тонком кусочке асбеста; вещества испытываются, начиная с холодных до самых горячих частей пламени. При опытах обращают внимание на: 1) горение вещества, 2) плавкость, 3) летучесть (скорость улетучивания), 4) окрашивание пламени и 5) выделение света (характерно для известки, стронциана, магнезии, окиси цинка). Реакции окрашивания пламени отчасти уже известны (см. также спектральный анализ).

2. Реакции восстановления производятся различно. Нагревают в маленьких, тонких стеклянных трубочках вещество с сажей, натрием и магнием (для открытия ртути, серы, селена, фосфора). Металлы восстанавливают углем и содой, для чего дерево обыкновенной спички облекают расплавленной кристаллической содой и прокалывают: дерево спички обугливается и выплывает расплавленную соду. Смесь испытуемого вещества с каплей расплавленного кристалла соды приплавляют к кончику приготовленной спички и помещают ее в восстановительное пламя. Вынув из пламени и растерев в ступке, выделенный металл отмучивают.

3. Налеты на фарфоре. Для открытия металлов Бунзен вводит исследование различных налетов: самого металла, его окиси, иодистого и сернистого соединений. Непосредственно получают первые два налета, которые затем переводятся в иодистый, а этот в сернистый налет. Металлический налет получается, внося на асбестовой палочке испытуемое вещество в верхнее восстановительное пламя (в язычок); над асбестовой палочкой держат маленькую фарфоровую чашечку, наполненную водой. Окисный налет получается по тому же приему, держа вещество в верхнем окислительном пламени (в вершине внешнего конуса). Иодистый налет получают из окисного действием газообразного иодистого водорода, помещая фарфоровую чашечку с окисным налетом в эксикатор, на дне которого помещается

подистый фосфор. Сернистый налет получается, обрабатывая подистый налет струей воздуха, насыщенного сернистым аммонием. Ниже приведены приемы, по которым исследуются налеты.

4. Реакции окисления, с ничтожными количествами вещества. Бунзен производит следующим приемом: платиновая проволока, толщиной в волосок, закручивается с одного конца в довольно плоскую спираль, образуется маленькая ложечка-тигелек (ширина отверстия 2 миллиметра), куда кладется смесь исследуемого вещества с содой или с содой и селитрой. Сплав исследуется опять особым приемом—он приведен ниже.

5. Окрашенное стекло буры или фосфорной соли получается по § 32.

*Реакции открытия.* Бунзен сгруппировал описанные приемы для исследования большинства соединений следующим образом.

I. Опыт получения налета (на платиновой проволоке или асбестовой. см. §). Налеты дают: Te, Se, As, Sb, Bi, Hg, Tl, Cd, Zn, In. Получают металлический и окисный налеты; последний налет исследования переводится в подистый и сернистый налеты. Эти налеты обозначены далее римскими I, II, III, IV. Металлические I налеты испытываются слабо азотной кислотой (20% ангарида—далее обозначено цифрой 1). Окисные II налеты исследуются восстановлением хлористым оловом (цифра 2); если не произошло восстановления, прибавляют к хлористому олову каплю едкого натра (цифра 3); налет смачивают азотносеребряной солью и вдвуют воздух, насыщенный аммиаком (употребляя для этого промывалку, трубки которой поставлены обратно, т. е. выводящая воздух короткая); если образуется осадок, исследуют растворимость в аммиаке (цифра 4). Иодистый налет: исследуют растворимость его в воде, дыша на налет, иногда он вновь появляется по испарении воды (цифра 5) струей воздуха и аммиак (цифра 6). Иодистый налет кроме того дает те же реакции, как окисный налет. Сернистый налет исследуется на растворимость в воде дыханием и на растворимость в сернистом аммонии вдвуханием (как при аммиаке) или смачиванием (7). Растворы приливают из волосной стеклянной трубки. Реакции налетов следующие (сокращения: к = по краям; вр = временно; р = растворяется, вр = не растворяется, ер = едва растворяется, тр = трудно раств.; и = исчезает; б = белый, бр = бурый, ж = желтый, к = красный, м = малиновый, о = оранжевый, с = серый, ч = черный).

	I	II	III	IV
Te	ч кк бр 1 ер	б 2 ч 3 ч 4 ж	бр 5 вр и 6 и	ч 7 вр и
Se	м кк к 1 ер	б 2 к 3 ч 4 б	бр 5 не и 6 и	ж 0 7 о вр и
As	ч кк бр 1 ер	б 2 б 3 б 4 ж р	ж 5 вр и 6 и	ж 7 вр и
Sb	ч кк бр 1 ер	б 2 б 3 б 4 чвр NH <sub>3</sub>	о 5 ж вр и 6 и	о 7 вр и
Bi	ч кк бр 1 тр	ж 2 б 3 ч 4 б	бр кк 5 кж 6 вр и	бр 7 не и
Hg	с 1 тр	—	к ж 5 не и 6 вр и	ч 7 не и
Tl	ч кк бр 1 тр	б 2 б 3 б 4 б	ж 5 не и 6 и	ч кк с 7 не и
Pb	ч кк бр 1 р	ж 2 б 3 б 4 б	ж 5 не и 6 вр и	бр ч 7 не и
Cd	ч кк бр 1 р	ч кк б 2 б 3 б 4 б ч	б б б	ж 7 не и
Zn	ч кк бр 1 р	б 2 б 3 б 4 б	б б б	б 7 не и

II. Опыт восстановления на угольной спичке с содой (см. 2). Налетов не образуется, восстанавливаются металлы. Обработка в ступке и отмучивание водою.

1. Не сплавляются в зерна: а) Металлический порошок притягивается магнитом: Fe, Ni, Co. Собрав магнитным ножичком металлический

порошок, его растворяют на пропускной бумаге в капле азотной кислоты, наблюдают цвет растворов и прибавляют капли желтой соли (на Fe), едкого натра и бромной воды (Ni, Co).—Окрашивание металлами шариков буре.

б) Порошок не притягивается магнитом: Pd, Pt, Rh, Ir.

2. Дают зерна: Au, Ag, Cu, Sn. Растворение на бумаге в азотной кислоте для меди (желтая соль), золото в царской водке (хлористое олово—Касснев пурпур). Серебро и олово растворяются на стеклышках: первое в азотной кислоте (осаждение соляной кислотой), олово в соляной кислоте (осаждение  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и едким натром).—Для меди испытывают окрашивание стекла буре.

III. Сплавление в платиновой спирали с содой (см. 4) для Mo, W, Mn; с содой и селитрой для Cr, V. Растворив сплав в нескольких каплях воды, раствор впитывают в пропускную бумагу и прибавляют по каплям из волосной трубки реактивов. Молибден и вольфрам дают голубое окрашивание с  $\text{SnCl}_2$  (отличаются друг от друга по действию соляной кислоты и желтой соли—Mo окрашивается в бурый цвет). Хром—по красному окрашиванию от азотосеребряной соли, зеленому от хлористого олова. Марганец дает зеленый раствор.

IV. Ti (Ta, Nb), Si, Uг, по отношению к буре. Металлы I и II групп по окрашиванию пламени, летучести солей и др.

V. Восстановление в стеклянной трубке магнием P, S. Фосфор узнается по выделению фосфористого водорода при смачивании водою, сера—по реакции на серебряной пластинке (черное пятно).

### III.

#### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

§ 112. Тела, будучи нагреты до высокой температуры, приобретают способность светиться. Луч света, исходящего от раскаленных жидкостей,

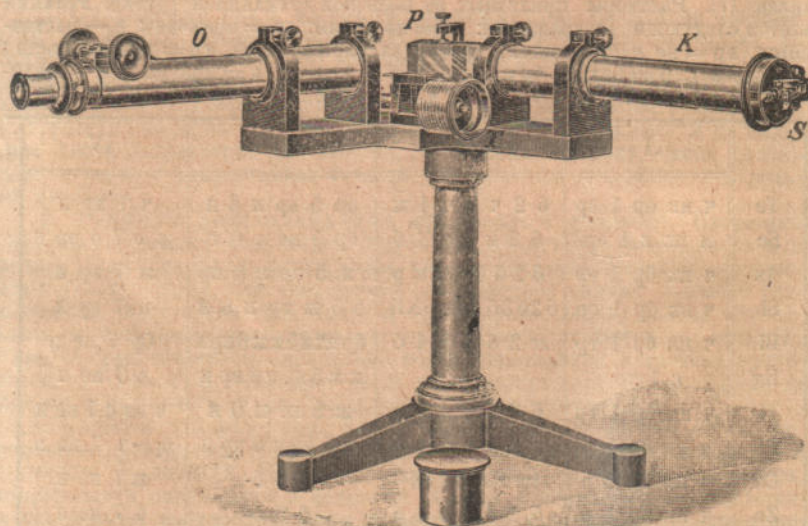


Рис. 13.

напр., расплавленных металлов или раскаленных твердых тел, при прismaticком преломлении дает непрерывный или сплошной спектр (некоторые исключения будут приведены ниже). Газы или вещества, при обыкновенной

температуре хотя бы жидкие или твердые, в парообразном состоянии—будучи раскаленными—издают свет, дающий при исследовании призмой прерванные спектры: в спектрах, в этом случае, появляются блестящие линии, иногда—полосы. Линии приписываются колебаниям атомов металла, полосы же нераскаленным на атомы молекулам его, или же образовавшегося в пламени соединения (напр., окисла).

Приборы, употребляемые для получения и исследования спектров, зовутся спектроскопами. Наиболее удобным для аналитических целей является спектроскоп, построенный Гильгером в Лондоне (рис. 13).

Луч от источника света проходит через щель *S* трубы *K*, снабженной объективом, обуславливающим параллельность лучей, претерпевает в призме *P*

преломление и получающийся спектр исследуется при помощи зрительной трубы *O*, в поле зрения которой видны два накрест натянутых волоска. Обе трубы, *K* и *O*, укреплены неподвижно, а столик вместе с призмой *P* приводится в движение винтом, на который насажен барабан *T*. Форма призмы (рис. 14) выбрана таким образом, что лучи подвергаются полному внутреннему отражению и предельному; при вращении призмы меняется угол падения лучей и в трубу *O* попадают лучи соседней части спектра; при полном вращении барабана в поле зрения трубы *O* последовательно появляются все видимые спектральные линии исследуемого пламени. Вращение барабана, а вместе с тем и призмы, отсчитывается по прикрепленному неподвижно к штативу спектроскопа индексу (рис. 15), снабженному снизу непоказанным на рисунке штифтом, который проходит через спиральный прорез барабана и направляет последний.

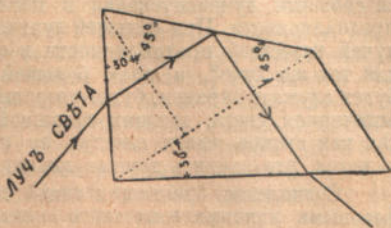


Рис. 14.

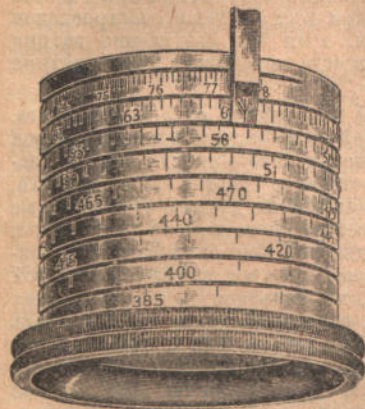


Рис. 15.

При исследовании спектра вращением барабана совмещают последовательно все блестящие линии с местом скрещивания нитей и отсчитывают по нанесенным на барабан делениям положение индекса; получаемые таким образом числа представляют собой выраженные в миллионных частях миллиметра длины волн линий спектра. Изображенное на черт. 15 положение индекса отвечает линии спектра, для которой длина волны света равна

$561,6 \text{ м}\mu$ . Для точных опытов теперь употребляются главным образом решетки Роуланда, дающие так называемые дифракционные спектры; положение линий спектра определяется сравнением с линиями спектра железа, положение которых определено чрезвычайно точно. Для удобства

сравнения обыкновенно оба спектра фотографируются на одной пластинке, один над другим; подробности см. учебники физики.

Блестящие линии спектра металлов могут быть обращены в темные линии. Пламя, окрашенное солью металла, напр., натрия, и дающее только одну желтую линию, не представляя других цветов—будучи освещено другим, более сильным, источником света, дающим непрерывный спектр, напр., друмовдовым светом, дает спектр, в котором вместо блестящей натриевой линии на том же месте находится темная линия. Сделав подобный опыт с соединением, в котором несколько металлов, получим спектр с много-

численными темными линиями, соответствующими по положению блестящим линиям спектров тех же металлов.

Появление блестящих линий и обращение их в темные Кирхгоф объясняет следующей гипотезой: для тел, при одной и той же температуре, способности лучеиспускания и поглощения одинаковы для лучей всякой преломляемости. При большей лучеиспускательной способности пламени для лучей известной преломляемости в спектре явятся блестящие линии; обратно для тех же лучей, в силу большей способности поглощения, это же пламя будет служить экраном, будет поглощать их, будучи освещено более сильным источником света, дающим сплошной спектр. Таким образом по контрасту, так как прочие части спектра не претерпели чувствительного изменения, кажется, что явились темные линии.

Совпадение блестящих линий спектров металлов с темными Фраунгоферовыми линиями солнечного спектра, обращение блестящих линий в темные, наведено на мысль о тождестве их происхождения и в том и в другом случае. Отсюда сравнением солнечного спектра с спектром металлов выводят заключения о составе солнечной атмосферы. Звезды, блестящие самостоятельным, не солнечным, светом дают спектры с блестящими линиями.

Исследуя спектр соединения одного металла, получаем спектр с блестящими линиями, этому металлу свойственными. Спектр соединения, в котором несколько металлов, представляет спектры отдельных металлов, наложенные один на другой. Понятно потому, что метод спектрального анализа удобен лишь для открытия металлов, обладающих спектрами, небогатыми линиями. При испытании сложной смеси линии в спектре появляются постепенно, смотря по легкости взятых соединений. Чувствительность этого метода чрезвычайная. Ничтожного количества соли какого-нибудь металла достаточно, чтобы, хотя на мгновение, воспроизвести блестящие линии. Натрий может быть открыт даже если он находится в количестве миллионных частей миллиграмма. Неудивительно потому, что при всех опытах с спектроскопом в спектрах видна всегда натриевая линия, хотя бы соединение натрия и не было употреблено для опыта. Пыль всегда показывает линию натрия (см. § 10).

Вид спектров находится в полнейшей зависимости от условий опыта, главным образом от более или менее высокой температуры пламени. Внося в пламя газовой горелки различные соединения какого-нибудь металла, замечаем, что спектр не изменяется; он соответствует спектру самого металла, как то доказывают прямые опыты. Можно бы, значит, думать, что составные части солей, кроме металла, напр., остаток серной кислоты, если опыт ведется с сернокислой солью, хлор хлористых соединений, — не оказывают чувствительного влияния на спектр? Положение верно, пока мы оперируем с газовой горелкой Бунзена; видоизменяя же условия, мы изменяем спектр. Возвышая температуру, до которой накаливается пар, некоторые линии, которые очень блестящи при опытах с газовой горелкой, теряют блеск; слабые линии могут сделаться блестящими, наконец, могут явиться новые линии. Спектр литья в гремучем газе, напр., имеет новую голубую линию. При высокой температуре могут сделаться видимыми и линии, соответствующие не металлическим составным частям солей. При опытах с газовой горелкой соли, вероятно, выделяют металл от действия угля светильного газа; при этой температуре видим только спектр металла. Кром. этих причин, говоря вообще, препятствующих общности употребления спектрального прибора при анализе — имеем опыты, делающие вполне возможным, что, если соединение не выделило металла в пламени, не разложилось, пар его (соединение) может давать спектр другой, чем спектр металла, входящего в его состав, может даже вовсе не давать спектра. При хлористых соединениях, обыкновенно употребляемых для опыта, этого не бывает, почему их предпочтительно и употребляют. При опытах с газами зависимость спектра от условий опыта еще разительнее (азот, напр., дает два, может быть три, различных спектра).



В виду зависимости спектров от условий опыта, приемы спектрального анализа несколько меняются, смотря по температуре, которую применяют для воспроизведения спектров. Соответственно этому мы рассмотрим и укажем, как применяются при анализе спектры пламени, спектры искры, спектры флуоресценции.

**Спектр пламени.** Установив спектроскоп, в горелку, поставленную перед щелью, вносят испытуемое вещество: если оно твердое тело (какая-нибудь сухая соль), помещают его в ушке платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубочку, для укрепления на штативе. Можно также из тонкой платиновой проволоки (напр., 0,3 мм. диаметром) навиванием около стеклянной палочки и сплющиванием приготовить подобие дожечки. Растворы помещают также в стеклянных трубочках, нижний конец которых оттянут и отогнут; в нем помещается пучок платиновых проволок, раствор смачивает их постоянно. Вместо газовой горелки употребляют иногда спиртовую лампочку: в этом случае вещество должно находиться в спирте, питающем светильную лампочку.

Для следующих металлов легко получить спектры пламени, употребляя газовую горелку Бунзена; в следующем далее списке даны лишь длины волн главных линий спектра каждого элемента.

**Калий** характеризуется красною двойною линиею 769,9 и 766,5 и индиговосинею 404,4.

**Натрий.** Почти полное поглощение других цветов; единственная весьма блестящая желтая линия 589,3. Соответствует Фраунгоферовой линии D и состоит собственно из двух линий, 589,6 и 589,0.

**Цезий.** Особенно характерны голубые линии 455,5 и 459,3, весьма блестящие и явственно ограниченные. Менее блестящие линии—в зеленом, желтом и оранжевом; в последнем 621,3 и 584,5.

**Рубидий.** Сильно блестящие индиговосиние линии 420,2 и 421,5; характерны также красные линии 781,1 и 795,0. Линии в зеленом, желтом, оранжевом не характерны.

**Литий** дает весьма простой спектр. Блестящая карминовокрасная линия 670,8 и слабая оранжевая линия 610,3.

**Барий.** Блестящие широкие зеленые линии 553,6, 513,7 и 500,0; зелено-ватожелтая линия 534,7 менее характерна. Еще видны многочисленные более слабые линии в зеленом, желтом и красном.

**Стронций.** Спектр стронция богат характерными линиями: оранжевая полоса—весьма широкая, в ней линия 606,0, красные линии 674,7 и 662,8 и голубая 460,7. Последняя особенно характерна для отличия от спектров бария и кальция.

**Кальций.** Блестящая зеленая полоса 554,4 и две яркие оранжевые линии 620,3 и 618,2. Между ними еще несколько.

**Таллий,** как и натрий, представляет спектр с единственной чрезвычайно блестящей изумрудно-зеленой линией 535,0.

**Индий.** В спектре только две голубые линии 451,1 и 410,1.

Сделаем теперь беглый очерк приемов, употребляемых при анализе.

**Группа щелочных металлов и таллий.** При совместном присутствии, непосредственно, без предварительного отделения, открываются литий, натрий, таллий даже в ничтожных количествах. Для открытия калия, рубидия и цезия крепкий раствор осаждают хлорной платиной и осадок кипятят 20 или 30 раз с малыми количествами воды, сливая последнюю. После каждого 5 кипячений часть осадка испытывают, завернув в бумагу и обуглив ее. Сначала появляются линии калия, при дальнейшем кипячении появляются затем линии рубидия и цезия.

**Группа щелочноземельных металлов.** Для открытия малых количеств бария и стронция, вместе с кальцием, получают азотнокислые соли и слегка нагревают их с безводным спиртом (см. §§ 20, 21). Промытый

спиртом осадок, завернутый в бумагу, вносится на платиновой проволоке в пламя. Полученную золу смачивают каплей соляной кислоты и вносят в пламя для исследования спектроскопом. Для открытия малых количеств стронция и кальция при барии обрабатывают спиртом хлористые металлы и поступают, как указано.

До сих пор спектроскоп был редко применим в лабораторной практике: недостаточная общность метода, трудность анализа сложной смеси этим приемом, недостаточность спектральных реакций для ответа на все вопросы анализа—были этому причиной. Тем не менее необычайная чувствительность делает употребление спектроскопа незаменимым при открытии малых количеств элементов; этим путем были открыты рубидий, цезий, таллий, индий, галлий. В новейшее время В. И. Вернадский в России и Урбэн во Франции широко пользовались спектральным анализом для качественного исследования минералов с целью быстрого нахождения в них редких элементов.

**Спектры искры.** Весьма многие соли, не будучи летучими в пламени газовой горелки по недостаточно высокой температуре последней, требуют применения исследования спектра искры для открытия находящихся в них металлов.

Бунзен предлагает для производства этих опытов употреблять прибор, в котором искра Румкорфовой спирали проходит между угольными конусами, пропитанными раствором испытуемой соли, обыкновенно хлористого металла. Прибор Ленок-де-Буабодрана проще: раствор вводят в маленький пробирный цилиндр, в дно которого впаивают платиновую проволоку; поверхность жидкости должна покрывать проволоку (рис. 16, прибор влево).

Над жидкостью помещается вторая проволока (диаметром в 1 мм.), которую соединяют с положительным полюсом Румкорфовой спирали; перед щелью во избежание ее забрызгивания испытуемым раствором помещают тонкую стеклянную пластинку. В спектре металлов, таким образом получаемых, всегда наблюдаются воздушные линии, отвечающие спектрам кислорода и азота.

Многие металлы дают характерные спектры искры; полный перечень линий спектра искры металлов можно найти в книге: F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen—Tabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der Funkenspektren (2 тома, 1902), главнейшие линии приведены в книге I. Formanek, Qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper (1912). Здесь мы ограничиваемся приведением наиболее ярких линий спектров искры солей цинка и магния.

**Цинк.** Характерны три синие линии 481,0; 472,2; 468,0 и оранжевая 636,3.

**Магний.** Три зеленых линии, наиболее яркая 636,3.

**Спектры некоторых газов.** Для производства опытов над газами употребляют так называемые Гейслеровы трубки (рис. 16, прибор направо); это стеклянные приборы, замкнутые со всех сторон, наполненные разреженным газом, с впаянными платиновыми проволоками, которые соединяются с полюсами Румкорфовой спирали. При искровом разряде газ в трубках издает яркий свет, который и исследуется в спектроскопе, для чего Гейслерова трубка ставится узкой частью вертикально перед щелью спектроскопа. Приводим только спектры водорода, воздуха, аргона и гелия.

**Водород.** Спектр включает лишь 4 линии: одну в оранжевом 656,3, одну в синем 486,1 и одну в фиолетовом 434,1; четвертая слаба.

**Воздух.** Особенно ярки 593,3; 567,9; 517,7; 500,3; 464,8; 463,3. Менее ярки: 441,4; 434,8; 423,7; 420.

**Аргон.** Спектр его весьма богат линиями во всех частях спектра; отличают красный и синий спектр аргона, причем первый наблюдается при простом искровом разряде, второй при параллельном включении емкости (напр., Лейденской банки). В красном спектре из сильных линий наблюдаются 706,7; 696,5; 641,5; 603,4; 591,3; 588,9; 574,0, группа из пяти линий 565,1—545,2. Для синего спектра аргона характерны линии: 480,6; 461,0; 443,0; 442,6; 438,0; 434,8; 433,1; 427,7; 426,6 и 410,4.

Гелий. В спектре наблюдаются две красные линии 706,5 и 667,8, желтая 587,6, почти совпадающая с натриевыми линиями, зеленые 501,6 и 492,2; голубая 471,3 и фиолетовая 447,1.

Спектральный анализ—единственный путь для открытия благородных газов—гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, так как все эти газы показывают полную химическую недейтельность.

Спектры фосфоресценции были впервые исследованы Э. Беккерелем, причем употреблялись вещества, фосфоресцирующие от действия солнечного света (сернистый кальций, сернистый стронций); впрочем, были исследованы и случаи фосфоресценции под влиянием прохождения тока в Гейслеровой трубке над фосфоресцирующим веществом. По исследованиям Беккереля спектры фосфоресценции оказались сплошными, представляя лишь небольшие участки обыкновенного солнечного спектра. Крук применил исследование спектров фосфоресценции к анализу и нашел, что при электрическом разряде в трубках с сильно разреженными газами многие вещества, помещенные в трубках, приобретают способность светиться. Исследуя этот свет спектро-

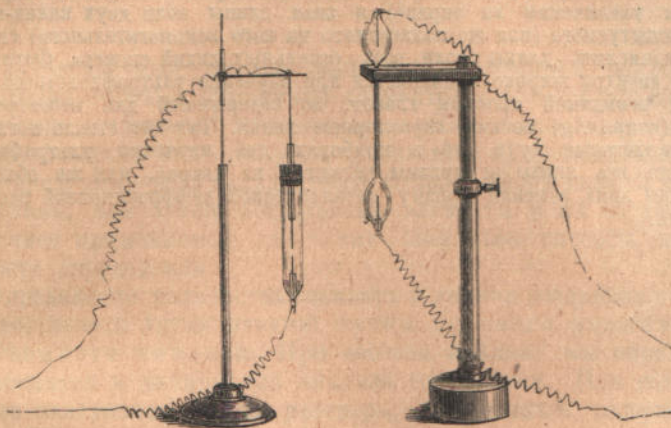


Рис. 16.

скопом, Крук нашел, что некоторые вещества дают сплошной спектр, в спектре же других появляются характерные полосы. Так напр., спектр фосфоресценции сернонитриевой соли содержит характерную лимонножелтую линию. Исследуя в различных условиях спектры фосфоресценции соединений иттрия, Крук пришел к заключению, что этот элемент представляет смесь нескольких элементов (см. § 54). Более подробные сведения о спектрах фосфоресценции можно найти в прекрасном курсе проф. Урбана: G. Urbain, *Introduction à l'étude de la spectrochimie*. Paris, 1924.

Спектры поглощения получают при исследовании луча белого света, прошедшего через окрашенные жидкости или через окрашенные газы. Темных линий особенно много в спектре луча света, прошедшего через азотноватый ангидрид. Хлор, пары брома и вода показывают такое же отношение. Цветных жидкостей весьма много: большая часть растворов красящих веществ дает характерные для каждого вещества спектры поглощения. Кровь также дает своеобразный спектр поглощения. Во всех указанных случаях спектроскоп может быть применен не только для качественного, но иногда и для количественного анализа цветных жидкостей.

Еще интереснее, если возможно, получение спектров поглощения при спектральном исследовании света, прошедшего через бесцветные растворы солей некоторых металлов, напр., эрбия, дидама. После исследования Бунзена и Бара считали, что соли эрбия и дидама характеризуются своеобразными

спектрами поглощения, состоящими из небольшого числа темных линий. Ауер фон-Вельсбах выделил из солей дидаима соли двух металлов, неодима и празеодима. В последнее время этот вопрос исследуется многими химиками. Можно считать, на основании наблюдений Крюсса и Нильсона, что соли эрбия и дидаима заключают до двадцати различных элементов (см. анализ гадолинитовых и церитовых металлов, в приложении к III группе металлов).

**Спектрофотография.** В тех случаях, когда испытуемый спектр богат линиями, выгоднее вместо непосредственного измерения делать фотографический снимок спектра, для чего зрительную трубку заменяют фотографической камерой. Для определения длины волны снимают на той же пластинке другой известный спектр, с которым и сравнивают испытуемый.

При спектрографических работах предпочитают заменять призму дифракционной решеткой; в получаемом спектре расстояние между линиями прямо пропорционально разности их длины волны, так что, промеряя расстояние между отдельными линиями под микроскопом (или же при подходящем увеличении на экране) и зная длины волны двух каких-нибудь линий испытуемого (или же налагаемого на него вспомогательного) спектра, легко вычислить длины волны всех остальных линий спектра. Фотографирование спектра широко применяется при изучении ультрафиолетовой части спектра, невидимой простым глазом, но содержащей для некоторых металлов (напр., Ag) весьма характерные линии. Так как стекло поглощает ультрафиолетовые лучи, то в приборах для изучения ультрафиолетового света все линзы и призмы делаются из кварца, или же обходятся совсем без линз, заменяя призму металлической дифракционной решеткой Роуанда.

## ЧАСТЬ II.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

---

Количественный анализ занимается решением вопроса об определении весовых отношений элементов в данном для анализа химическом соединении или веществе. Как и при качественном анализе, решение этого вопроса достигается применением некоторых свойств химических соединений. Связь с общей химией и здесь неразрывна: чем лучше исследованы элементы и их соединения, тем точнее применяемые для таких элементов способы количественного определения.

Определение количества элемента в данном соединении может быть достигнуто двумя путями: путем весового анализа или же объемного анализа. При весовом анализе мы определяем вес элементов в данном для анализа соединении. При объемном анализе измерение объема раствора, с известным содержанием действующего вещества для воспроизведения некоторой химической реакции, допускает найти содержание определенного элемента в анализуемом веществе. Для лучшего ознакомления с главнейшими методами количественного анализа мы распределим их по следующим отделам:

Отдел I. Весовой анализ.

Отдел II. Объемный анализ.

Отдел III. Анализ чугуна, железа и стали.

Отдел IV. Анализ органических соединений.

---

## ОТДЕЛ I.

### ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ.

§ 113. При весовом количественном анализе мы определяем количество элементов в данном для анализа веществе посредством взвешивания, выделяя их из анализуемого вещества, в большинстве случаев в виде одного из прочных соединений, образуемых этими элементами.

Приступая к изучению этого отдела химического анализа, мы опишем некоторые приборы, при этом применяемые, изложим основания исчислений анализов и дадим для его изучения примеры количественного весового анализа, расположенные по степени трудности их выполнения.

Выбор вещества для анализа. Имея сделать количественный анализ данного вещества, мы должны озаботиться об однородности взятой для анализа части его и об удалении случайных примесей. Это необходимо для того, чтобы полученные при анализе числа действительно соответствовали составу анализуемого вещества. При химических соединениях однородность лучше всего доказывается их кристаллической формой; удаление случайных примесей в этом случае совершается многократной кристаллизацией. Выбор для анализа пробы, хорошо и совершенно однородно окристаллизованной, позволяет с доверием относиться к полученным числам. Вещества, не растворимые в воде, могут быть, отчасти, подобным образом выбраны; многие из них кристалличны, микроскоп укажет однородную форму их кристаллов. Аморфные, нерастворимые в воде соединения должны быть возможно лучше промыты и т. д., при них однако имеется значительно меньше гарантии в однородности их. Точно также, при исследовании минералов нужно стараться наилучше отделить их от породы и для анализа брать наиболее чистые куски: часто их приходится отбирать с помощью сильной лупы или употреблять извлечение магнитом и т. п. При технических анализах нужно брать, так называемую, среднюю пробу. Если, напр., имеется определить достоинство поташа, то берут его из разных мест бочки и по растирании употребляют часть однородной смеси, если бочек много, пробу берут из нескольких

и поступают так же. Обставив количественный анализ подобными гарантиями, к нему приступаем, познакомившись с качественным составом вещества. Качественный анализ должен указать, которые из составных частей в исследуемом веществе представляются главными, которые находятся (как напр. в минералах) в ничтожных количествах, в виде следов — выбор метода анализа существенно от этого зависит.

**Кристаллизация** имеет целью получить данное вещество (соль) в чистом, однородном виде. Производят эту операцию так: растворяют взятый для анализа образец в возможно незначительном количестве горячей воды и фильтруют горячий раствор (чтобы избавиться от пыли и других механических примесей) через слоеный фильтр в холодную чашку, которую, для лучшего охлаждения, можно поставить в снег или в большую чашку с холодной водой. При этом из горячего раствора, при помешивании стеклянной палочкой, выделяются мелкие кристаллы вещества. Именно последнее обстоятельство и важно для аналитика: большие кристаллы, которые получились бы при медленном остывании раствора, всегда содержат включения маточного рассола, между тем как в мелких кристалликах таких включений почти совершенно нет. Полученные мелкие кристаллы можно отфильтровать под давлением от маточного рассола или прожать хорошо в фильтровальной бумаге. Если нужно, эту операцию повторяют несколько раз.

**Измельчение.** Для удобства последующих аналитических операций вещество должно быть измельчено. Вещество растирается в порошок в агатовой ступке. Кристаллизованные соли измельчаются легко; наиболее затруднительно измельчение минералов. Разбив большой кусок, обернутый несколькими листами бумаги, на стальной наковальне или прямо в стальной ступке (Абиха) молотком на мелкие куски <sup>1)</sup>, окончательно растирают их в агатовой ступке. Вещества, легко растворяющиеся в воде или кислотах, могут быть не особенно мелко истерты; там же, где вещество, для перевода его в раствор, будет подвергаться реакции сплавления и др., на измельчение должно быть обращено особенное внимание. Растирание в агатовой ступке производят до тех пор, пока вынутая на мизинце проба, при растирании между большим и вторым пальцем другой руки, перестанет обнаруживать крупинки минерала. В большой агатовой ступке растирание происходит скорее, чем в маленькой, если даже сразу взять около 1 гр. минерала в работу. Иногда вещество просеивают: отверстие стакана накрывают кусочком полотна, которое опускают несколько внутрь стакана, чтобы образовать мешечек, кладут уже измельченное вещество, сверху накрывают животным пузырем или растительным пергаментом и обвязывают стакан. При легком встря-

<sup>1)</sup> Удобнее употреблять стальные ступки, построенные по этому же типу, но с большой основной пластинкой и с пестом, не плотно входящим в трубку.

хивании порошок просеивается и собирается на дне стакана. Наилучше измельченный порошок получается отмучиванием; при этом можно растирать в ступке вещество, смоченное водою. Растертое вещество помещают в большой стакан, прибавляют воды, размешивают палочкой и, после минутного отстаивания, мутную жидкость сливают, не трогая осадка, в другой стакан; осадок вновь обливается, размешивается и т. д. Отмутив достаточное количество порошка, его оставляют совершенно отстояться, сливают прозрачную жидкость и высушивают порошок в том же стакане. Металлы и сплавы, если не хрупки и не растрескаются, для измельчения обыкновенно выбиваются в тонкие пластинки; пластинки разрезаются стальными ножницами (см. отдел III).

Сушение имеет целью удалить кристаллизационную или же гигроскопическую воду, которая всегда находится как случайная подмесь. Приемы сушения весьма разнообразны, так как с одной стороны гигроскопическая вода иногда трудно удаляется, с другой вещества, особенно соли с кристаллизационной водой, часто легко ее теряют. Соли с кристаллизационной водой, если они быстро на воздухе выветриваются, сушат между бумагой, поместив их, предварительно растертые, между слоями пропускной бумаги и прожимая несколько раз между свежими слоями бумаги, как можно скорее. Прожатый порошок тотчас помещается в стеклянную трубочку, закрывающуюся пробкой, и возможно скорее взвешивается. Соли, которые не выветриваются на воздухе, высушивают на воздухе (на часовом стеклышке) до постоянного веса или под колоколом, стоящим на шлифованной стеклянной пластинке, на которой помещается сосуд с серною кислотою для осушения воздуха (заметим, что при этом иногда происходит потеря кристаллизационной воды). Безводные вещества, для удаления гигроскопической воды, нагреваются до  $100^{\circ}$  в воздушной бане (рис. 17), ящике из листовой меди или алюминия, с дверкой и с полочками внутри для помещения высушиваемых предметов. Баня нагревается горелкой, температура бани определяется вставленным в нее термометром. В лабораториях, имеющих паровые аппараты, бани (тогда с двойными стенками) нагреваются до  $100^{\circ}$  водяным паром. Выше  $100^{\circ}$  вещества нагреваются в железных или алюминиевых воздушных банях, так как медные бани при этой температуре окисляются.

Для сушения при температуре около  $100^{\circ}$  вещество помещается на часовое стеклышко; для предохранения от поглощения влажности при взвешивании стеклышко с веществом накрывают другим часовым стеклышком (края их должны быть шлифованы), оба стекла удерживаются зажимом (разнообразной формы), с которым вместе и взвешиваются. Полноту сушения можно только определить постоянством веса прибора при двух последующих взвешиваниях, если между этими взвешиваниями вещество около часа подвергалось действию высокой температуры. Неко-



торые вещества, для удаления гигроскопической воды, должны быть прокалены; прокаливание совершается в платиновом тигле (если он только не пострадает, см. ниже). Изложенные приемы сущения вещества для анализа применяются и при определении кристаллизационной воды в солях.

**Взвешивание.** Предполагая теорию весов, а также и устройство их (см. рис. 18), известными из курса физики, напомним лишь значение терминов «устойчивость», «чувствительность» и «верность» весов. Для устойчивости весов необходимо, чтобы центр тяжести коромысла одного, без чашек, находился несколько ниже его точки опоры, т. е. ребра средней призмы: иначе весы будут «опрокидываться».

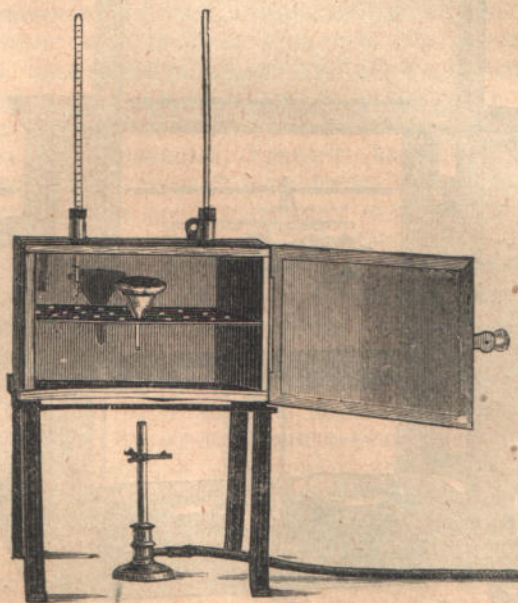


Рис. 17.

Чувствительностью весов называется способность их обнаруживать заметное отклонение к ромысла при малой «перегрузке» (например, 0,1 миллиграмма), прибавленной к одной из чашек весов, на которых уже могут находиться одинаковые «нагрузки». Для увеличения чувствительности весов коромысло должно быть по возможности легче и длиннее, а центр тяжести его должен лежать как можно ближе к точке опоры. Последнее условие, как видно, прямо противоположно условию устойчивости весов. Наконец, верность весов есть способность их показывать истинный вес взвешиваемого тела; она достигается при условиях сохранения неизменной длины плеч коромысла (для чего необходимо, чтобы ребра трех призм были параллельны), равенства плеч и равенства

веса чашек; но и при неточном выполнении двух последних условий можно производить верные взвешивания (методы двойного взвешивания и др.).

Для взвешивания употребляется граммовый разновес (1 грамм = 100 сантиграммам = 1000 миллиграммам; 1000 граммов = 1 килограмму = 2,4419 русских фунта). Поверка разновеса описана в руководствах физики; так как вес веществ и т. д. определяется двукратным взвешиванием (напр., трубки с веществом

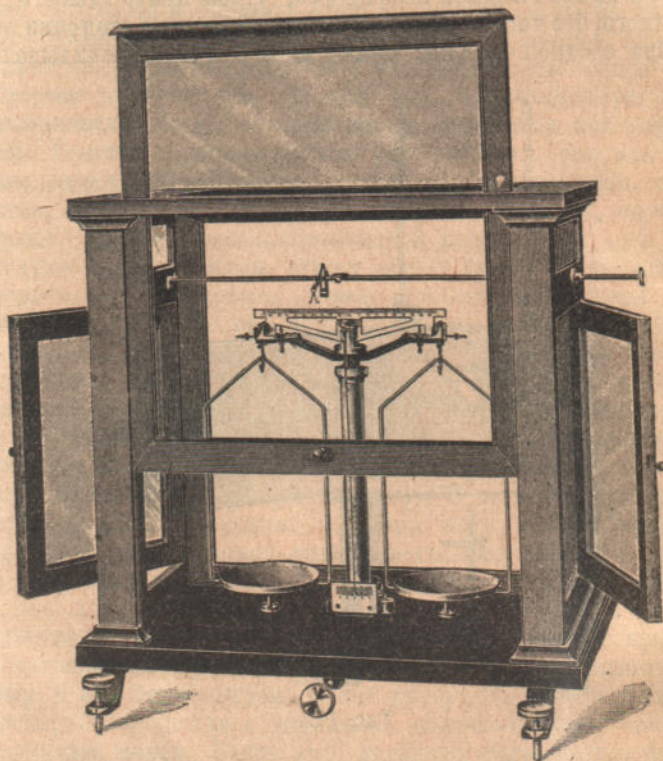


Рис. 12.

и пустой трубочки), то абсолютный вес разновесок не важен, — важно только, чтобы разновески одна относительно другой имели соответственный вес.

Прежде, чем начинать взвешивание, наблюдают качание коромысла весов без нагрузки и определяют то деление шкалы, которое соответствует положению покоя; при взвешиваниях необходимо всегда приводить коромысло к этому же положению, чтобы иметь сравнимые величины. Для этого осторожно, плавно, опускают арретир и наблюдают три последовательных полуразмаха коро-

мысла; стрелка при этом не должна уходить в обе стороны дальше десятого деления от нуля шкалы. Арретир всегда поднимают, когда стрелка находится у нулевого деления шкалы. Цифры делений шкалы, до которых доходит стрелка при первом и третьем полуразмахах коромысла, суммируются и делятся на 2: разность этого числа и второго полуразмаха дает среднее положение стрелки, которое может быть и не у нуля шкалы, но должно отклоняться не более двух делений вправо или влево. Точно так же определяется среднее положение стрелки и при взвешиваниях.

При обыкновенном взвешивании предмет, вес которого определяют, ставится всегда на одну и ту же—удобнее на левую чашку весов, а на правую, возможно ближе к середине, помещаются разновески, сперва граммовые, потом доли грамма—десятые и сотые; при каждом снимании или помещении новой гирьки весы арретируются. Для предметов неизвестного веса лучше предварительно приблизительно определить вес их на грубых весах; это значительно ускоряет взвешивание на точных весах. Когда взвешиваемый предмет настолько уравновешен гирьками, что всякий лишний сантиграмм дает перевес, шкафик, в котором помещаются весы, закрывают и приходят к положению равновесия передвижением по правой стороне коромысла, вправо или влево, маленькой гирьки, весом в 1 сантиграмм (рейтер, гусар); деления коромысла, обозначенные цифрами, отвечают миллиграммам (в хороших аналитических весах обыкновенно пространство между этими делениями разделено еще на 5 или 10 частей, что позволяет изменять нагрузку на пятую или десятую долю миллиграмма). При каждом перемещении арретир поднимается, затем, когда гусар передвинут—снова опускается; в каждом случае наблюдают три полуразмаха коромысла и вычисляют деление шкалы, отвечающее состоянию покоя его. Таким образом доходят до определения веса с точностью до одного миллиграмма: получаются два числа, разнящиеся на 1 миллиграмм, из которых одно меньше на некоторую долю миллиграмма, другое больше настоящего веса предмета.

Из этих чисел легко вычислить эту долю миллиграмма по формуле:  $\frac{a-c}{a-b}$ , где  $a$ —среднее положение стрелки при слишком малой нагрузке,  $b$ —при слишком большой и  $c$ —при пустых чашках; полученную дробь надо прибавить к меньшему грузу.

Пусть, напр., мы имеем такие колебания стрелки (обозначаем деления шкалы вправо от 0 знаком +, влево знаком —):

	Показание стрелки при полуразмахах коромысла.		Среднее положение стрелки.
При пустых чашках . . . . .	— 6, + 4, — 5		$c = - 1,5$
При нагрузке в 20,715 гр. . . . .	+ 6,5 — 2, + 5,5		$a = + 4,0$
» » 20,716 гр. . . . .	— 10, + 2, — 9		$b = - 7,5$
$\frac{a-c}{a-b} = \frac{4,0 + 1,5}{4,0 + 7,5} = \frac{5,5}{11,5} = 0,48$	вес предмета 20,71548 гр.		
	или, округленно, 20,7155 гр.		

Добавим, что такие точные взвешивания делаются лишь при условии постоянства веса взвешиваемого предмета в пределах долей миллиграмма, что обычно сравнительно редко имеет место. Тут могут влиять и перемена температуры предметов (последнее надо поэтому оставлять перед взвешиванием в весовой комнате по крайней мере на  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа), и влажность воздуха—приборы больших размеров, или имеющие каучуковые части, платиновые чашки, не говоря уже о гигроскопических веществах—быстро притягивают влажность воздуха; такие предметы надо держать в эксикаторе над серной кислотой и взвешивать скоро, так как хотя в шкафике весов и стоят сосуды с поглотителями воды (хлористым кальцием, известью<sup>1</sup>), но особенно полагаться на сухость воздуха нельзя. Напомним, что стеклянные и фарфоровые сосуды, вследствие явления адсорбции, при стоянии на воздухе покрываются слоем воды на стенках, удаляющейся лишь при более высоких температурах.

Обычные аналитические операции совершаются сравнительно в небольших приборах; поэтому можно, при взвешивании, не принимать во внимание вытесняемый ими воздух. При точных работах (как, напр., при определении атомных весов элементов) дают веса всех приборов и осадок перечисленными на вес их в безвоздушном пространстве.

Дальнейшие подробности о методах взвешивания можно найти в руководствах физики или в книге: *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen* von W. Ostwald und R. Luther, Leipzig, а также в статьях Ф. Ги (*Ph. Guey. Journ. de chimie physique* 14, 1916).

**Навеска.** Вещество, высушенное (см. выше «сушение»), отвешивается, или, как говорят, берется навеска, прямо в платиновом тигле, определив предварительно вес его, если после взвешивания в том же тигле предпринимается какая-нибудь операция, напр., прокаливание, с последующим взвешиванием, или смешение с какими-нибудь веществами и последующее плавление и т. д. Если же, как иначе бывает, по отвешивании вещества его надо растворить в воде или кислотах в другом сосуде, то отвешивание лучше производить в стеклянных, тонкостенных трубочках, закрываемых пробкою (или другою, также запаянную с одного конца, несколько более узкою, трубкою—пробирки различных диаметров). Положив вещество в сухую трубку и взвесив, осторожно вынимают пробку, отсыпают сколько нужно в стакан или колбу, где будет производиться растворение, осторожно закрывают трубку пробкой и вновь взвешивают. Разность между вторым взвешиванием и первым дает вес взятого для анализа вещества.

---

<sup>1</sup> По исследованиям М. Довера и Д. Мардена (*Journ. amer. chem. Soc.* 39 1613, 1917) лучшими осушителями является фосфорный ангидрид  $P_2O_5$ , затем сплавленное едкое кали, а также прокаленный глинозем.

Хорошо, если известен вес одной трубки без вещества; тогда уже после первого взвешивания знают, сколько находится в трубке вещества и, руководствуясь глазом, легко можно отсыпать нужное количество его. Употребление трубки, допуская весьма точное определение взятого для анализа вещества, особенно удобно, если приходится отвесить несколько проб одного и того же вещества. Для полноты заметим, что при определении воды сушением до  $100^{\circ}$ , как уже и выше замечено, отвешивание вещества, вообще вся операция, совершается на часовых стеклах (с зажимом). Если приборы нагревались, их взвешивают лишь после охлаждения в эксикаторе до температуры весов; для этого их оставляют до взвешивания в весовой комнате на  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа.

Количество вещества, которое берется для анализа,—величина навески—зависит от того, сколько составных частей нужно будет определить (от числа определений), отчасти от точности применяемого способа анализа, физических свойств соединений, употребляемых для определений, и от количества определяемой составной части в исследуемом веществе. Если приходится делать несколько определений в одной и той-же порции вещества, отвешивают около 1 грамма его (конечно, если приходится определять составную часть, находящуюся в ничтожном количестве, берут больше, иногда до 100 гр.). Если требуется сделать одно, два определения, совершенно достаточно 0,5—0,7 гр.; при хороших способах можно точно вести опыт и с меньшим количеством, 0,5 гр. Чем больше навеска, тем точнее будет анализ (случайные ошибки при фильтровании и т. д., распределившись между большими количествами, уменьшатся), но работать с большим количеством гораздо мешкотнее, чем с малым. Вещества, которые получаются при анализе аморфными (напр., окиси железа, алюминия, хрома), скорее анализируются, если возьмем навеску, отвечающую не более полуграмму их. Сделаем еще одно указание: брать вещество необходимо совершенно определенное, т. е. если, напр., имеется соль с кристаллизационной водой, то брать для анализа ее или в совершенно безводном виде, обыкновенно сделав предварительно определение воды, или в кристаллизованном виде, но тогда нужно наверное знать, что она не потеряла кристаллизационной воды выветриванием и т. д. В последнем случае лучше всего сделать анализ свежеперекристаллизованного соединения.

§ 114. Растворение. В большинстве случаев при количественном анализе определяемую составную часть выделяют, в виде какого-нибудь нерастворимого соединения, из раствора. При растворении вещества в воде или в кислотах выбирают сосуд (стакан, коническую колбу, чашку) так, чтобы в нем удобно было вести затем осаждение определяемой составной части (см. ниже). Если требуется способствовать растворению нагреванием, лучше всего делать это на водяной бане; если ведут опыт иначе, на голом огне, песчаной бане и т. д., необходимо

обратить внимание, чтобы жидкость не кипела, так как при этом невозможно остеречься от потери разбрызгиванием. Если растворение, напр. в кислоте, сопровождается выделением газа (напр., при растворении углекислых солей), операцию ведут медленно, понемногу прибавляя кислоты и закрывая стакан в продолжение растворения часовым стеклом (выпуклой стороной внутрь), которое смывается водою по окончании реакции. Растворение в азотной кислоте, царской водке при нагревании производят или в напольной поставленной колбе, или чашке, стакане, прикрытых часовым стеклом. Если растворение должно производиться без доступа воздуха, напр. для закисных соединений железа, пропускают во все время растворения углекислоту или иной газ, не действующий на взятое вещество.

**Выпаривание.** Если пред осаджением, по каким-нибудь причинам, требуется сгустить имеющийся раствор, этого достигают выпариванием, лучше всего в платиновой чашке (употребление платиновых сосудов см. сплавление), или, за неимением таковых, в чашках настоящего фарфора. Употребления стеклянных сосудов следует избегать; вода и растворы, при продолжительном выпаривании, чувствительно действуют на стекло. Нагревание производится лучше всего на водяной бане или вообще водяным паром. Сгущение жидкостей, особенно если объем их довольно велик, хорошо идет и прямо на газовой горелке с малым пламенем, причем надо поставить чашку над самой горелкой (просвет между дном чашки и пламенем горелки не более полусант.), но, во всяком случае, так, чтобы жидкость не приходила в кипение (см. выше <sup>1</sup>). В то же время нужно позаботиться о предохранении раствора при выпаривании от падающей пыли, напр., при помощи стеклянной пластинки, опрокинутой большой стеклянной воронки, укрепленных на некотором расстоянии над чашкой в зажиме штатива; этим устраняется необходимость фильтрования и новое разжижение жидкости промывными водами. Если выпаривается раствор, заключающий осадок, выпаривание безусловно должно вести на водяной бане: на голом огне осадки, особенно кристаллические, производят толчки. Также поступают, если жидкость должна быть выпарена до-суха. При необходимости взвесить сухой остаток, выпаривание совершают предварительно в фарфоровой чашке, сильно сгущенный раствор спускают по палочке (см. ниже фильтрование) в тарированную (взвешенную) платиновую чашечку, в которой будут производить взвешивание. В ней кончают выпаривание, смывая в нее и промывные воды, которыми обмывают фарфоровую чашку. При обмывании наливают раза три свежей воды, в возможно меньшем количестве (для промывания небольших чашечек по несколько капель), чтобы не разжижать выпари-

<sup>1</sup>) В этих условиях может в жидкость попасть серная кислота, которая всегда образуется при горении светильного газа.

ваемого раствора (поверочный опыт для окончания промывания производится выпариванием капли промывной воды на платиновой пластинке). До взвешивания остаток высушивается при  $100^{\circ}$  или высшей температуре. Встречающийся часто случай определения щелочей выпариванием и прокаливанием в присутствии аммониевых солей рассмотрен в примерах. Если надо испарить трудно летучую жидкость при небольшом количестве осадка в платиновом тигле, нагревают верхнюю часть тигля и крышку, поставив его наклонно (см. рис. 24, § 121). Эта операция весьма удобно совершается в муфеле, близь задней стенки которого сделано отверстие для прохода верхней части газовой горелки; тигель помещается в отверстие дна в передней части муфеля. Для той же цели применяют и воздушные бани, которые допускают иметь в них достаточно высокую и приблизительно постоянную температуру.

**Сплавление.** Вещества, нерастворимые в воде и кислотах, переводятся в раствор более сложными операциями: сплавлением с различными веществами, напр. с углекалиевонатриевой солью, с содой и селитрой, пироксернокалиевой солью и др., или нагреванием с крепкой серной кислотой, фтороводородной кислотой и т. д. Все эти операции совершаются в тиглях: в большинстве случаев употребляют платиновые тигли. Их нельзя применять при сплавлении с щелочами, едким баритом (платина, окисляясь в этих условиях, дает соединения с названными веществами); в этом случае употребляют серебряные или никелевые тигли. Если при сплавлении выделяются легкоплавкие металлы, они образуют легкоплавкий сплав с платиной, а потому платиновый тигель продыравливается. Вообще прокалывание соединений серебра, свинца, олова, висмута сурьмы и мышьяка следует вести не в платиновых, а в фарфоровых тиглях. Наконец в тех случаях, где при операции сплавления выделяется хлор (иногда при сплавлении с бертолетовой солью), бром или йод, платиновые тигли употреблены быть не могут, а необходимо употребить фарфоровый тигель.

Заметим, что то, что сказано о платиновых тиглях, относящихся и к выпариванию растворов в платиновых чашках: растворы едких щелочей, или выделяющие хлор, не могут быть выпариваемы в платиновых сосудах.

Что касается до самых реакций сплавления, то в дальнейшем изложении эти реакции подробно описаны, они меняются в каждом частном случае, так что здесь мы их не описываем.

Добавим, что для обыкновенных операций количественного анализа употребляют горелки Бунзена, малые Теклю; если требуется сильное нагревание, то пользуются ныне большими горелками Теклю или Мекера, или горелками с дутьем.

**Осаждение**—наиболее часто встречающаяся, а потому наиболее важная, операция анализа. Особенно обращаем внимание, что условия при осаждении различных веществ, которые приведены

в изложении методов количественного определения элементов (напр. концентрация растворов, температура, время и другие условия для полноты осаждения), должны быть строго соблюдаемы; точно так же кончать осаждение можно не иначе, как после поверочного опыта, что реактива приято достаточно для полноты осаждения. Осаждение совершается в стакане, если не требуется кипячение раствора после осаждения; осаждение, сопровождаемое кипячением, совершают или в конической колбе, или в фарфоровой, платиновой чашке.

Продолжительное нагревание раствора имеет огромное влияние на свойства образующегося осадка. Кристаллические осадки при этом получают в виде более крупных кристалликов, неспособных проходить через фильтр. Это явление объясняется различной растворимостью мельчайших кристаллических зерен по сравнению с более крупными: раствор, ещё ненасыщенный относительно первых, уже пересыщен относительно вторых. Благодаря этому с течением времени происходит наростание более крупных зерен осадка за счет растворяющихся мелких. Продолжительное нагревание раствора, так назыв. «дигерирование», ускоряет этот процесс. Осадки аморфные (напр., водные окиси железа и алюминия) нередко обладают свойством, общим всем веществам в коллоидальном состоянии, — растворяться в некоторой степени в воде (давать «псевдорастворы») и поэтому не осаждаются вполне: при образовании таких осадков нагревание с одной стороны способствует полному выседанию их из раствора, а с другой — изменяет строение аморфных осадков, делая их более плотными и скорее фильтрующимися.

§ 115. **Фильтрование** имеет целью отделить образовавшийся осадок от раствора, в котором он произошел. В тигле Гуча, который описываем далее, фильтрование чрез асбест и промывание производят в самом тигле. Обыкновенно же для фильтрования употребляют бумажные фильтры и стеклянные воронки.

Фильтры употребляют исключительно гладкие, из так называемой шведской фильтровальной бумаги, различной величины; в продаже имеются такие фильтры, обработанные фтороводородной кислотой и с определенным весом пепла (см. § 116).

Стеклянные воронки должны представлять угол около  $60^\circ$  и быть совершенно плоскими на стекле. Фильтр должен быть выбран по воронке, край его должен быть не менее как на 5 милл. ниже края воронки. Вставив фильтр в воронку, смачивают его водою и пальцем плотно прикладывают к стенкам воронки, смотря за тем, чтобы не осталось пузырьков воздуха между бумагой и стеклом (иначе не достигнуть полноты промывания). Только воронки указанного угла (или около) допускают это; в противном случае, фильтр складывают под тупым углом (немного больше прямого); различно развертывая фильтр, можно применять воронки



и большего и меньшего угла, чем  $60^\circ$ . Воду при смачивании фильтра не должно выливать опрокидыванием воронки, но оставлять ее профильтровываться. Воронки вставляются при фильтровании в деревянные или железные штативы (см. рис. 3, 4; не следует прямо вставлять воронки в горло колб); смотря по надобности под воронку подставляют стакан, колбу или чашку, причем кончик воронки должен прилегать к стенке сосуда, чтобы фильтрующаяся жидкость стекала по ней, а не капала бы прямо в средину сосуда.

**Фильтрование.** Как основное правило должно помнить, что фильтрование может быть начато только тогда, когда осадок в стакане совершенно отсел и стоящая над ним жидкость совершенно прозрачна. Отстаивание требует различного времени, смотря по свойствам осадка (см. конец § 114 и примеры весового анализа). При фильтровании жидкость из стакана переводят на фильтр, приложив к краю стакана палочку, и осторожно по ней спускают жидкость на край фильтра, стараясь при отнимании стакана от палочки не терять капель жидкости (верхний край стакана снизу, т. е. с наружной стороны, может быть слегка смазан вазелином). Палочка помещается в самом стакане. Воронка и стакан во время фильтрования накрываются стеклянными пластинками для предохранения от пыли. Через фильтр пропускают сначала только жидкость: когда она отфильтрована, по палочке спускают осадок, последние части его смываются, прибавляя в стакан воды и смывая осадок водою. Если бы остались на стенках частицы осадка, их снимают палочкой, на конец которой надета маленькая каучуковая трубка; частицы, оставшиеся на палочке, смываются на фильтр. Лучше, однако, собрать весь остаток осадка кусочком фильтровальной бумаги и поместить затем последний в фильтр, где находится осадок. При некотором умении, опрокинув стакан над фильтром, струей воды, пущенной из промывалки вверх, смывают последние части осадка из стакана на фильтр (рис. 4; изредка однако приходится растворить осадок в стакане и опять осадить). Если только можно, фильтруют горячие жидкости, они фильтруются гораздо скорее.

Фильтрование под давлением можно применить при некоторых аналитических операциях. Для этого употребляют или особые уплотненные фильтры, или кладут в воронку платиновый конус с дырочками и затем обыкновенный фильтр. Воронка вставляется (как это показано на рисунке 19) на пробке в горло толстостенной конической колбы с боковой трубкой, которая при помощи толстостенной каучуковой трубки соединяется с водяным насосом; можно также воспользоваться бутылкой, в горлышко которой вместе с воронкой вставлена и трубка, соединяющаяся с насосом (рис. 20). При действии насоса воздух в колбе или бутылке разрежается и жидкость быстро фильтруется под давлением атмосферы.

**Промывание** совершается или прямо, собрав уже осадок на фильтре, или, как ниже указано, фильтрованию предшествует декантация.

**Промывание на фильтре.** Промывание производят обыкновенно водою (иногда и другими жидкостями—спиртом, кислотами, аммиаком и т. д.). Жидкость, служащую для промывания, помещают в промывалку: трубка, выводящая воду, на конце разрезана, отрезки соединены каучуковой трубкой, чтобы иметь возможность, управляя пальцем, направлять струю во все стороны (такая промывалка имеется на рис. 4). Если можно, промывают горячею водою. Промывать начинают, когда первоначальный раствор уже стек: при этом струю воды направляют на незанятые осадком края фильтра. При приливании воды всякий раз ею наполняют весь фильтр, и для нового прилития воды ждут, пока не стечет

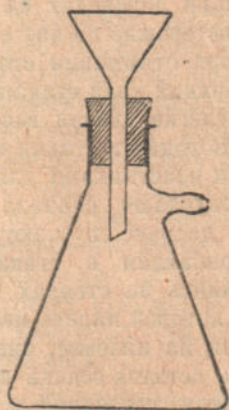


Рис. 19.

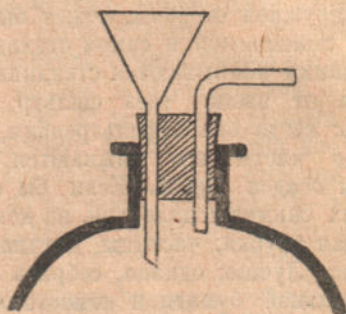


Рис. 20.

вполне первоначально прилитая. Не должно забывать промывать самые верхние края фильтра и смыть к концу промывания осадок в самый кончик (низ) фильтра. Промывание затрудняется явлениями т. наз. адсорбции. Это—свойство поверхностей соприкосновения между твердым телом и раствором, состоящее в том, что здесь концентрация раствора обыкновенно больше, чем в других его частях: растворенные вещества как бы прилипают к осадку. Чем больше поверхность осадка, тем сильнее адсорбция. Поэтому промывание осадков (в особенности аморфных, у которых поверхность громадна) можно окончить только после поверочного опыта (выпаривание капли промывных вод на платиновой пластинке, или иной опыт). Оставлять непромытые осадки на фильтре на ночь и оканчивать промывание на следующий день ни в коем случае нельзя. Если нужно сохранить осадок, не окончив промывания, его не помещают на фильтр, но оставляют в стакане, накрыв водою. Промывают не всегда одною водою, но нередко водою,

к которой прибавлена соль аммония (промывание коллоидальных, аморфных осадков, напр., окиси алюминия), или сероводород (сернистые металлы) и т. под.

Промывание осадков можно иногда тоже вести под давлением при помощи указанных выше приспособлений.

Если можно применить тигель Гуча, то промывание осадка и его сушение производится в нем же, как сказано в следующем параграфе.

Декантирование (см. § 4) употребляется редко, но декантирование, соединенное с фильтрованием,—один из употребительных приемов промывания осадков. При этом сначала пропускают сквозь фильтр только раствор, не трогая осадка. К осадку в стакане прибавляют воды (если можно, кипятят), размешивают палочкой и после отстаивания вновь фильтруют прозрачный раствор, повторяя с осадком ту же операцию, затем уже осадок переносится на фильтр и окончательно промывается. Этот прием допускает лучшее (часто даже более скорое) промывание осадка. Если требуется вновь растворить промытый осадок, чтобы снова его осадить (прием двойного осаждения), осадок при промывании декантированием вовсе не помещают на фильтр, но, промыв, вновь растворяют в стакане (обмывая растворителем и фильтр, чрез который пропускался сливаемый при декантации раствор) и осаждают во второй раз.

§ 116. **Определение веса осадка. а. Прокаливание.** Сушение осадка. Промытый осадок высушивается на фильтре вместе с воронкой. Накрыв воронку круглым обрезком бумаги и придерживая его ладонью левой руки, правую загибают края бумаги и получают довольно плотно сидящую крышечку (также заворачивают и стаканы с воронками, для предохранения от пыли). Воронку помещают в воздушную баню и высушивают как можно лучше при  $90^{\circ}$ — $110^{\circ}$  (см. рис. 17).

**Прокаливание.** Так как при прокаливании сжигается и фильтр, то необходимо знать вес оставляемого им при сжигании пепла (см. ниже). Прокаливание осадка совершается, смотря по свойству осадка, или в фарфоровом, или платиновом тигле; первые употребляются только там, где вторых употребить нельзя. Тигель должен быть предварительно прокален и взвешен.

Многие вещества можно прокалывать вместе с фильтром, что значительно ускоряет и упрощает ход определения. Для этого вынутый из воронки, слегка подсушенный—при некоторых определениях даже и мокрый, лишь хорошо отсосанный под давлением—фильтр с осадком складывают, заворачивают его края и помещают в тигель (если на воронке остались следы вещества, то стереть их предварительно фильтром). Нагревание тигля производится сперва осторожно, небольшим пламенем горелки, так, чтобы лишь обуглить бумагу. Если это первое нагревание сделано правильно, то уголь от фильтра при последующем сильном

нагревании сгорает быстро (для более успешного горения можно несколько приподнять крышку тигля щипцами, а в фарфоровых тиглях вообще лучше производить обугливание фильтра при открытой крышке). Прокаливание после сгорания фильтра продолжается минут 15; затем тигель остужается в эксикаторе и взвешивается. Для контроля необходимо повторить прокаливание и затем снова взвесить тигель. Так как уголь от фильтра может произвести восстановление части осадка, то до вторичного прокаливания, как это указано в примерах, иногда смачивают осадок в тигле 2—3 каплями серной или азотной кислоты, или другого реактива. Привес тигля против первоначального веса дает вес осадка, за вычетом веса пепла фильтра.

Если желают сжечь фильтр отдельно от осадка, то ставят тигель на черную, глянецвитую бумагу, или на чистую стеклянную пластинку, вынимают фильтр

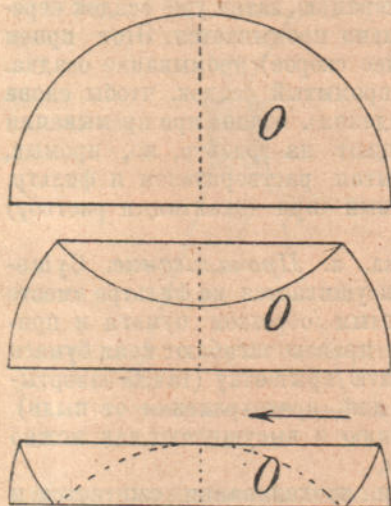


Рис. 21.

из воронки и осторожно всыпают сухой осадок в тигель. Осадок должен быть снят с фильтра (осторожным растиранием бумаги фильтра между пальцами) как можно лучше. Фильтр складывают затем так, чтобы весь оставшийся осадок занимал одну половину его, перегибают раза два и свертывают получившуюся полоску в трубку, причем надо начинать с того конца, где находится осадок (по направлению стрелки, см. рис. 21, на котором *O* обозначает осадок): тогда осадок будет в середине свертка, а по краям его будет одна бумага. Сложенный таким образом фильтр обертывают про-

каленной платиновой проволокой. Собрав с глянецвитой бумаги или стекла опахалом гусиного пера в тигель просыпавшиеся пылинки вещества, приступают к сжигению фильтра. Поставив тигель опять на глянецвитую бумагу и держа над ним фильтр, обернутый платиновой проволокой, зажигаем его пламенем горелки и тотчас отнимаем горелку: фильтр загорается; когда прекратится горение и тление, подносят опять горелку и накаливают кончиком пламени платиновую спираль с углем, которую все время держат над тиглем. Сожжение фильтра окончено, когда остаток в спирали стал белым или осталось только немного угля. Спираль тогда встряхивают над тиглем или растягивают, взяв за кончики платиновой проволоки, так, чтобы зола прямо упала в подставленный тигель. Собрав опять пылинки с глянецвитой бумаги,

приступают к прокаливанию осадка. Продолжительность и степень прокаливания весьма различны; в большинстве случаев прокаливание простой газовой горелкой в продолжение четверти часа достаточно, иногда же нужно употреблять сильное накаливание. Прокаливается тигель до постоянного веса. По охлаждении тигля (в эксикаторе) его взвешивают. Привес его (против первого взвешивания) дает вес осадка, за вычетом веса пепла фильтра.

*Примечание 1.* Определение веса пепла фильтра совершается сжиганием его по приему, описанному выше. Берут 10 фильтров, складывают их, обматывают спирально платиновой проволокой и сжигают с предосторожностями, указанными выше. Пепел собирают в тигель, предварительно прокаленный и взвешенный, и взвешивают вновь. Вес пепла, разделенный на 10, дает вес пепла каждого фильтра (обыкновенно около 0,1 миллигр.), который вычитают из получаемого при прокаливании веса осадков. Уже было замечено, что такое определение должно быть сделано для фильтров всякой величины. Фабриканты пускают в продажу отличные фильтры, промытые азотной и фтористоводородной кислотами, с обозначенным весом оставляемого ими пепла. При точных работах необходимо проверить эти последние определения.

*Примечание 2.* Платиновые тигли. При работе с платиновым тиглем нужно соблюдать многие мелочные, но в конце концов полезные предосторожности. Употребляемый тигель, как снаружи, так и внутри, должен быть совершенно чист. После каждого употребления его нужно очистить, высушить и, если нужно, отполировать. Тигли очищают кипячением с водою и слабою соляною кислотою; если это не действует, наилучшее средство — сплавить в тигле пироксернокальцевую соль и обмыть стенки эту расплавленную солью. Тигли полируют, осторожно обводя пальцем, на котором имеется галек или морской песок, смоченный водою, затем промывают водою и прокачивают. При прокаливании тигель в кольце штатива помещается на железном треугольнике с фарфоровыми или кварцевыми трубками. При употреблении газовой горелки для прокаливания должно быть весьма осторожным и накачивать тигли только самой верхней, несветящейся, частью пламени, при возможно большом притоке воздуха. От нагревания блестящим пламенем, или, что всего хуже, внутренним синим конусом (не говоря уже, что там жар ничтожный), образуется хрупкая углеродистая платина, отчего тигель может совершенно испортиться. Точно также чрезвычайно вредна и сера светильного газа. Об отношении светильного газа к платине см. F. Mülis, S. Hüttner. Zeit. anorg. ch. 95, 257, 1916. — Выше было упомянуто (см. сплавление), какие вещества не могут быть прокачиваемы в платиновых тиглях.

*б. Определение на взвешенном фильтре* предпринимается, когда определение прокаливанием невозможно или сложно; при этом способе возможна большая ошибка, чем при предыдущем. Фильтр, чрез который будут фильтровать и на котором будут взвешивать осадок, должен быть предварительно высушен и взвешен. Сушение фильтра производят при той же температуре, при которой окончательно будут сушить осадок (обыкновенно 100°—110°); это существенно необходимо, так как бумага при различных температурах различно теряет в весе. При взвешивании фильтр помещается между часовыми стеклами, удерживаемыми зажимом, или в легкую стеклянную трубку, которая закрывается другою трубкою, несколько более узкою; обе трубочки запаяны

с одного конца (пробирки различных диаметров). Удобнее пользоваться стаканчиками с пришлифованными легкими стеклянными пробками. При помещении в баню для сушения приборы открываются. Бумага очень гигроскопична, потому охлаждение фильтра пред взвешиванием производить должно в эксикаторе. Обыкновенно только взвешивают весь прибор, не взвешивая одного фильтра отдельно. Сушение фильтра может считаться окончанным только при постоянстве веса прибора при двух последовательных взвешиваниях. Через взвешенный фильтр фильтруют осадок, его промывают и высушивают с предосторожностями, приведенными выше. Высушив осадок сначала на воронке, вынимают фильтр, завертывают в него осадок и помещают между



Рис. 22.

теми же часовыми стеклами с зажимом или в тот же стеклянный стаканчик и высушивают до постоянного веса, как уже указано, при той же температуре, при которой производилось сушение фильтра. Привес противу первого взвешивания дает вес осадка. Удобнее описанные операции производить в тигле Гуча.

**в. Определение в тигле Гуча.** В этом тигле можно и фильтровать, и сушить, и прокалывать осадок; он отличается от обыкновенных фарфоровых тиглей тем, что дно его имеет мелкие отверстия. Нижняя часть тигля при помощи широкой каучуковой смывки укрепляется в цилиндрической стеклянной воронке, вставленной в толстостенную коническую колбу или склянку, соединенную с водяным насосом (см. рис. 22). Дно тигля покрывается асбестом, который готовится из нарезанного волокнистого асбеста, прокипяченного с крепкой соляной кислотой, отмученного в сите от коротких концов и высушенного при комнатной температуре. Асбест смешивается в колбе или склянке с водою в негустое тесто и выливается в тигель, при действии насоса. Слой асбеста должен быть настолько толст, чтобы на свет не видно было отверстий в дне тигля. Асбест покрывается фарфоровой пластинкой с мелкими отверстиями и промывается из колбы водою, пока промывные воды не будут стекать совершенно прозрачными. Окончательно все осторожно высушивают, слабо прокалывают и взвешивают тигель. При употреблении его возможно хорошо промытые декантацией осадки фильтруют чрез приготовленный, как описано, взвешенный и вставленный в воронку тигель (предварительно пустив в дело насос), и после высушивания (вынув тигель из цилиндрической воронки) при же-

лаемой температуре (до 200°), если нужно, прокаливают. Прокаливание производят так, что помещают тигель Гуча в большой фарфоровый тигель на асбестовом кольце и накаливают непосредственно этот последний (рис. 23). Особенно удобно применение этих тиглей для взвешивания таких осадков, которые или не могут быть прокаливаемы, или на которые, при обычном способе определения, может действовать уголь бумаги, или где, после прокаливания, осадок вновь подвергается промыванию (как, напр., при определении марганца в виде закись-окиси, никкеля в виде окиси и т. п.), или восстановлению; наконец тигель Гуча может быть отлично употреблен в замену взвешенного фильтра. Удобнее фарфоровых платиновые тигли Гуча.

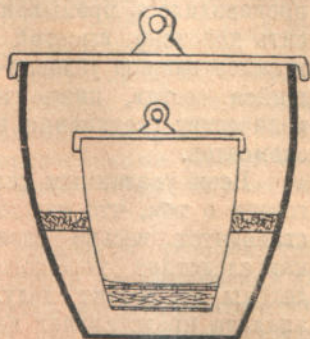


Рис. 23.

§ 117. Соединения, в виде которых определяются элементы. При весовых количественных определениях определяемый элемент выделяется из данного для анализа вещества, или как таковой, или в виде какого-нибудь соединения, и вес элемента в первом случае, или соединения — во втором — определяется. Если элемент выделен в виде какого-нибудь соединения, состав которого известен, количество элемента получится вычисленным из найденного при анализе веса этого соединения.

При весовом анализе элементы, входящие в состав химических соединений, редко могут быть выделены как таковые, так как обыкновенно этому препятствуют как условия выделения элементов, так и свойства их. Имея при анализе раствор, или переводя данное соединение в раствор, наичаще употребляется осаждение определяемого элемента в виде одного из его нерастворимых соединений. Задача на взгляд кажется простою, но на самом деле она весьма сложна, так как каждый способ количественного определения должен удовлетворять весьма многим требованиям.

Выбор соединения, в виде которого можно было бы определить тот или другой элемент, представляет много затруднений. Если соединение будет получаться осаждением, оно должно быть нерастворимо или, по крайней мере, ничтожно растворимо при тех условиях, при которых мы будем вести опыт, иначе не будет полноты осаждения, т. е. не все количество определяемого элемента выделится в виде этого соединения. Осаждение в таком случае будет первою операциею анализа. За нею следует собиранье осадка на фильтр и его промывание с целью удаления раствора, в котором производилось осаждение. Промывание (какою бы жидкостью ни производилось, напр., водою, спиртом, сла-

бою азотной кислотой и т. д.) не должно растворять или химически изменять осадка. Высушивание и прокаливание его производят для удаления воды или вообще той жидкости, которой производилось промывание; выбранное соединение должно выносить действие высокой температуры без изменения. Последнее и самое важное условие—это хорошо определенный и не изменяющийся состав, иначе не было бы возможности по полученному количеству соединения вычислить количества входящих в него элементов.

Всем указанным условиям удовлетворить на деле трудно, не говоря о том, что каждое количественное определение неизбежно становится весьма сложным. Сложность условий, если только, как следствие хорошего изучения соединений, они точно определены, не вредит делу. Большинство методов количественного анализа представляет некоторую ошибку, происходящую от невозможности удовлетворить тому или другому условию, напр. некоторая растворимость выбранного соединения, обуславливая неполноту осаждения (значит потеря), или изменение при прокаливании (потеря или привес) влекут за собою некоторую ошибку. Ошибка может быть в ту или другую сторону (потеря или привес). Величина ошибки колеблется в зависимости от метода. При точных исследованиях, наприм. при определении атомных весов, величину ее можно почти всегда определить, чем уничтожается ее вредное действие.

§ 118. Количественные определения основаны на изучении отдельных реакций; методы количественных отделений основаны, как и при качественном анализе, на комбинировании реакций. К реакциям отделения прилагаются те же соображения, которые были приведены относительно определений. Количественные определения можно соединить в следующие немногие группы.

Прямое определение представляет наиболее частый и наиболее точный случай количественного определения. Определяемый элемент при этом приеме выделяется и взвешивается (чаще всего в виде какого-нибудь соединения): или, если элемент дает летучее соединение (напр. соли аммония, угольная, азотная кислоты и т. п.), его улетучивают в виде этого соединения и из происходящей потери, соответствующей количеству выделенного летучего соединения, вычислением находят количество элемента (определение из потери).

Не прямое (косвенное) определение, как прием хотя не менее общ, но менее точен, чем прямое определение; его применяют там, где приходится производить отделение таких элементов, для которых пути прямого отделения или неточны, или слишком затруднительны. Сущность приема состоит в том, что навеску смеси двух соединений определяемых элементов, напр. хлористых соединений калия и натрия, переводят в другие соли, напр. в сернокислые соли, и точно определяют изменения в весе



смеси. По частичным весам этих соединений вычисляем, что 1 гр. NaCl дает 1,2147 гр.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а 1 гр. KCl 1,1683 гр.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 1 гр. смеси солей должен иметь какой-нибудь промежуточный вес. Пусть вес полученной смеси сернокислых солей будет 1,2000 гр., стало быть в смеси было

$$\frac{1,2147 - 1,2000}{1,2147 - 1,1683} = 0,3168 \text{ гр.}$$

хлористого калия. По этому принципу можно придумать многочисленные случаи не прямых определений. Непрямые определения могут быть правильным образом применяемы только при известном количественном отношении между определяемыми элементами. Неправильное применение этого приема может привести к весьма грубым ошибкам.

Определение из разности. По сложности условий, требуемых прямыми определениями, и трудности удовлетворения их, для некоторых элементов не решена задача их количественного определения; иногда нельзя выбрать для них соединений, удовлетворяющих необходимым условиям, или, если такие соединения известны, невозможно легко получить их из других соединений того же элемента. Из элементов к таковым принадлежат, напр., бор, кислород. В этих случаях, а также в таких, где несовершенны методы отделения элементов (напр., отделение окисей алюминия и железа), прибегают к определению из разности, состоящему в определении количества всех составных частей во взятой для анализа навеске данного соединения, за исключением того элемента, для которого мы не имеем метода определения. Количество элемента или соединения, в виде которого он был в данном веществе, узнается простым вычитанием найденного при анализе веса всех элементов из веса взятого для анализа вещества. Определения из разности не могут представлять точности, которую представляют прямые определения. Выше было указано, что каждый метод прямого определения имеет некоторую ошибку. При нескольких различных определениях, требующих применения нескольких количественных способов (из коих каждый имеет ошибку), ошибки концентрируются на элементе, определение которого совершается из разности. Возможно, конечно, что отдельные ошибки уравновесятся; но во всяком случае определение из разности не может возбудить такого доверия, как прямое определение.

§ 119. Вычисление анализов <sup>1)</sup>. В большинстве случаев элементы количественно определяются в виде соединений хорошо установленного состава; по известным частичному весу соединения и атомному весу определяемого элемента не трудно вычислить анализ. Положим, производится анализ какой-нибудь соли бария;

<sup>1)</sup> Для вычислений удобно пользоваться таблицами пятизначных логарифмов; указываем «Таблицы логарифмов для химиков» Ф. В. Кюстера, перевод М. П. Дукельского. Спб. 1912.

из отвешенного для опыта количества вещества барий выделяется в виде сернобариевой соли. Количество бария, полученного при определении в виде сернобариевой соли, очевидно включает все количество бария, бывшее во взятом для анализа количестве соли бария. Значит, вычислив, сколько бария находится в полученном при анализе количестве  $a$  сернобариевой соли, мы узнаем количество бария в анализуемой соли. Частичный вес сернобариевой соли = 233,47, атомный вес бария = 137,4: следовательно  $a$  частей сернобариевой соли включает  $x$  частей бария, согласно следующей пропорции:

$$233,47 : 137,4 = a : x \quad x = a \times \frac{137,4}{233,47}$$

Мы получаем весовое количество бария, т. е. выраженное в граммах и его подразделениях, во взятой для анализа навеске вещества. Принято давать полученные количества элементов на 100 частей вещества, т. е. выражать в процентах. При анализе известного вещества, если полученное количество высчитано в процентах, тотчас видна величина сделанной ошибки. Если, положим, для анализа было взято количество  $b$  бариевой соли, то умножением на  $\frac{100}{b}$  получаем выражение для  $x' = x$  в процентах. Оставаясь при том же примере, делаем следующее вычисление:

$$x' = a \times \frac{137,4}{233,47} \times \frac{100}{b}$$

Вычисление производят до второй десятичной, напр., 20,25; дальнейшие цифры не имеют вовсе значения—в большинстве анализов даже за первую десятичную ручаться нельзя (см. ниже).

Обобщая приведенное выше, скажем: количество элемента ( $x$ ) получается, умножая полученное при взвешивании количество соединения на дробь, числителем которой будет атомный вес определяемого элемента, знаменателем—частичный вес соединения, в виде которого определяемый элемент выделен.

Мы предполагаем при нашем изложении, что данные анализа вычисляются на элементы: кислород в кислородных соединениях, как элемент прямо не определяемый, будет получен из разности, вычитая из 100 (напомним, что количества выражаются в процентах) сумму других полученных составных частей. Это наилучший, но далеко не единственный способ вычисления. Прежде, да и теперь часто, вычисление, при определении металлов, производят на их окиси, при определении металлоидов—на кислоту, или собственно на кислотный ангидрид. При подобном способе вычисления сделать перечисление также легко. При этом в пропорцию, вместо атомного веса элемента, ставится частичный вес окиси металла или кислотного ангидрида; напр., в приведенном анализе по полученному количеству сернобариевой соли

вычисляют количество окиси бария (частичный вес = 153,4) и количество серного ангидрида (частичный вес = 80,07):

$$233,47 : 153,4 = a : x, \text{ количество окиси бария } x = a \frac{153,4}{233,47}$$

$$233,47 : 80,07 = a : x, \text{ количество серного ангидрида } x = a \frac{80,07}{233,47}$$

При выражении данных анализа в очень сложных смесях (анализ почв, минеральных вод и др.) принято высчитывать металлы на окиси, кислоты на ангидриды, по только что сказанному; в окончательной форме, вычислив на кислоты эквивалентное количество оснований (см. ниже), данные анализа выражают в виде солей (распределяя, как и понятно, кислоты между основаниями более или менее произвольно). Найдя, напр., калий, хлор, серную кислоту и приводя данные анализа, выражают, сколько найдено хлористого калия и сернокалиевой соли. С распространением приложения теории электролитической диссоциации к аналитической химии, при расчислении анализов предложено указывать катионы и там, где нужно (напр. при соединениях железа), их валентность. Анионы указываются или как элементарные анионы (напр. хлор, сера) или как сложные анионы (напр.  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{PO}_4'''$  и др.), где это возможно.

*Проверка данных анализа вычислением*, более или менее точная, возможна во многих случаях. Она совершенно точна при анализе т. н. определенных химических соединений (за исключением немногих соединений близкого процентного состава, обладающих высоким частичным весом). Обратимся опять к тому примеру, которым все время занимались: положим, что делался анализ хлористого бария и полученные количества хлора и бария выражены в процентах. Хлористый барий представляет определенное химическое соединение и его состав допускает проверку приведенных чисел анализа. Хлористый барий имеет частичный вес 208,32; в этих 208,32 частях находится 137,4 весовых частей бария, значит, вычисляя на 100 частей (т. е. в процентах), имеем:

$$208,32 : 137,4 = 100 : x \qquad x = \frac{137,4 \times 100}{208,32}$$

Полученный  $x$  (теоретический процент бария) должен быть тождественным с  $x$ , полученным при анализе, т. е. с найденным процентом бария.

*Ошибка способа.* Тождественность теоретического и полученного  $x$  на практике никогда не достигается, вследствие того, что каждый способ количественного анализа имеет некоторую ошибку (происхождение которой указано выше). Ошибка, не говоря уже о неполном удовлетворении условий опыта, происходящая от механических операций, напр., фильтрования, промывания и т. д., а также от погрешностей при взвешивании, растворимости того соединения, в виде которого определяют данный элемент (ср. данные для растворимости этих соединений в первом отделе книги) и т. под. Тем не менее, получаемые при анализе числа достоверны, так как при хороших способах анализа определена эта ошибка. Она определяется в большинстве случаев таким образом, что, подразумевая наивозможную точность работы, исходят из определенного веса соединения, напр., в нашем случае из хлористого бария наивозможно чистого, осаждают серною кислотой и из веса

полученной сернобариевой соли вычисляют полученный процент бария. Найдено, что этим путем, вместо 1000 частей бария, получается 999 частей—ошибка 0,1 процента. При вычислении процентного содержания того или другого элемента не имеет никакого значения в большинстве случаев третья и даже вторая десятичная. Мы говорим об обыкновенной работе. Обставленная всевозможными предосторожностями, ошибка на работу (если так можно выразиться) делается меньше. При опытах Стаса, при определении атомных весов элементов, а особенно в новейших работах Т. Ричардса и его учеников, при некоторых способах есть ручательство за верность даже третьей десятичной <sup>1)</sup>. Ручательство достигается выводом среднего результата из опытов, веденных возможно разнообразными приемами.

При анализе веществ, не представляющих определенных химических соединений, проверка анализа вычислением лишь в редких случаях бывает точная. При сплавах (и веществах, где определяются все составные части) проверка только может быть такая, что сумма определяемых составных частей должна быть 100. Если даже это достигнуто, не исключается однако возможность ошибки при некоторых частных определениях, которая остается неизвестной. При сложных смесях (солей или напр. в силикатах), вычислив металлы на основания, кислоты на ангидриды, возможна проверка вычислением таким образом, что сумма эквивалентных количеств кислот должна быть одинакова с суммой эквивалентных количеств оснований. Объясним на примере: положим, производился анализ какой-нибудь изоморфной смеси медного и железного купороса и получено в процентах

$$\text{CuO} = 25,56; \text{FeO} = 23,12; \text{SO}_3 = 51,38.$$

Переведем процентные количества в эквивалентные, разделением процентных количеств на частичный вес этих соединений:

$$\text{CuO} = \frac{25,56}{79,57} = 0,321$$

$$\text{SO}_3 = \frac{51,38}{80,07} = 0,642$$

$$\text{FeO} = \frac{23,12}{71,84} = 0,321$$

Одинаковость эквивалентных чисел оснований и серной кислоты свидетельствует о верности анализа.

И при этом способе проверка во многих случаях встречает препятствия. В силикатах часто встречается, напр., больше кремневого ангидрида, чем соответственно ему паев металла. Кремнекислота дает поликремневые кислоты: минералогии это выражают, вычисляя отношение кислорода оснований к кислороду кремнекислоты. Наконец относительно некоторых оксидов (напр., глинозема, также борной кислоты и др.) иногда неизвестно, какую роль играют они в соединениях—роль кислот или оснований.

<sup>1)</sup> Stas. Untersuchungen über die Atomgewichte und die Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt v. V. Aronstein—книга, которую мы рекомендуем желающему познакомиться с возможной точностью работы при некоторых способах анализа. В полном собрании сочинений Стаса эта работа помещена в первом томе. Указываем также статьи Т. Ричардса об атомных весах элементов за последние годы в журнале Американского Химического Общества и Ф. Гн.

*Определение формулы из данных анализа* сводится на приём вычисления из процентных количеств эквивалентных количеств, как при вычислении, произведенном тотчас. Для примера попробуем вычислить формулу приведенной изоморфной смеси. Чтобы не делать нового вычисления (вычисление было на окиси и кислоты: приём очевидно тот же, если бы вычисление сделано было на элементы), возьмем уже приведенные там количества:

$$\text{CuO} = 0,321 = 1$$

$$\text{FeO} = 0,321 = 1$$

$$\text{SO}_3 = 0,642 = 2$$

Эквивалентные числа относятся, как 1:1:2. Соединение включает 1CuO на 1FeO на 2SO<sub>3</sub>, т. е. было двойное соединение FeSO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>.

§ 120. **Точные атомные веса элементов.** Для обыденных аналитических работ можно довольствоваться атомными весами элементов с одной десятичной. Для более тонких аналитических работ, каково, напр., определение атомных весов элементов, нужно исходить из чисел, вычисленных с возможною степенью точности. В особой международной комиссии, бывшей до войны 1914—1918 годов при Немецком Химическом Обществе, а ныне работающей без участия немецких представителей, рассматриваются все новые работы по определению атомных весов, и в конце каждого года публикуется таблица атомных весов элементов, исправленная по последним данным. Мы даем таблицу атомных весов элементов 1922 года. Эти атомные веса отнесены к атомному весу кислорода = 16, причем соотношение между атомными весами кислорода и водорода принято, согласно новейшим измерениям, как 16:1,008. Для удобства при пользовании таблица атомных весов элементов помещена в конце сочинения.

### ПРИМЕРЫ ВЕСОВОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.

Занятия количественным анализом в лаборатории имеют целью дополнить химическое образование занимающегося приучением к точной работе. Продолжительность занятий количественным анализом, время, когда за него приниматься, вполне зависят от успехов занимающегося. При невозможности проделать все количественные операции, чему впрочем необходимости вовсе не предвидится, цель этих занятий—приучить занимающегося, имея описание приема анализа, выполнять его на деле, показать главнейшие приемы, как комбинировать отдельные реакции для количественных отделений, и по мере возможности занимающегося, ознакомившегося с этими примерами, приучить критически относиться к ним, чтобы, если придется, он мог верно сделать выбор способа наилучшего или наиболее удобного для данного случая. Когда окончить занятия количественным анализом—опять вполне

зависит от занимающегося; их можно окончить тогда, когда занимающийся приобрел полное доверие к своей работе, полагается вполне на свою работу, чему, если нужно, он должен быть в состоянии представить и доказательства по журналу произведенных работ. Невозможно для всех определить, когда именно это совершится: одному дается скорее, другому медленнее; желательно однако, чтобы при занятиях была сохранена постепенность, как в приведенных ниже примерах. Сноски на параграфы в них обозначены знаком §, сноски на номера анализов—знаком №.

## I.

§ 121. Начинаем изучение количественных определений с простых определений и выбираем для этого случаи наиболее точных определений. Если в одной и той же соли придется делать несколько определений, то берут отдельные навески. При этих работах, чтобы занимающемуся можно было производить контроль над своей работой, необходимо брать для анализа чистые и совершенно определенные соединения, напр., если соль заключает воду—для анализа брать вещество свежерекристаллизованное (если нужно, для очищения кристаллизуют его несколько раз), относительно которого можно быть убежденным, что оно не потеряло кристаллизационной воды и что для анализа взяли соединение определенного состава. При тех соединениях, при которых трудно этого достигнуть, исходят из безводных соединений. Контроль будет заключаться в том, что полученные при анализе числа могут и должны быть сравниваемы с цифрами, требуемыми теорией.

**1. Хлористый барий,  $BaCl_2 + 2H_2O$ .** Сколько воды, бария, хлора в кристаллизованном хлористом барии? Чистую соль (лучше перекристаллизованную), измельченную, высушивают хорошо между пропускной бумагой и тотчас отвешивают для определения воды.

Определение воды. Взвесив стекла с зажимом, помешают на них около 1,5 гр. водной соли. Взвесив вновь закрытые зажимом стекла, знают вес соли, взятой для определения. Сушение в воздушной бане при  $125^\circ$  (см. § 113); стекла во время сушки разнимаются, при взвешивании опять накладываются одно на другое и взвешиваются с зажимом. Сушение должно считаться оконченным не иначе, как доведя соль до постоянного веса (т. е. два последние взвешивания, сделанные через час одно после другого, должны быть одинаковы). Убыль веса прибора равна количеству кристаллизационной воды. Сделать вычисление процента воды; для проверки вычислить, сколько воды требуется теорией (см. § 119). Затем кристаллизованный, измельченный хлористый барий помещают в стеклянную трубочку (см. § 113) и отвешивают, отсыпая в стаканы две навески: одну для определения бария (в виде сернобариевой соли), другую для определения хлора (в виде хлористого серебра).

Определение бария. Навеска около 0,7 гр. водной соли, безводной—соответственно меньше. Растворение в 100 куб. с. воды при осторожном нагревании, прибавляя примерно 5 куб. сант. соляной кислоты. Нагрев до кипения, осаждают небольшим избытком тоже нагретой до кипения слабой серной кислоты (сделать поверочный опыт относительно полноты осаждения) и выдерживают часа четыре в теплом месте—наприм., на водяной или песчаной бане, пока осадок не осядет на дно стакана и жидкость над ним не станет совершенно прозрачной. Только в указанных условиях осадок получается настолько крупно-зернистым, что не проходит сквозь поры фильтра. Промывание горячею водою, сначала декантацией; фильтрование (см. § 115), потом промывание на фильтре (см. § 115). Оканчивают промывание (нужно отмыть серную кислоту), когда в порции промывных вод по приливании раствора хлористого бария не происходит осадка. Слегка подсушенный осадок завертывают в фильтр (как в «кузовок»), причем тщательно обтирают бумагой фильтра частицы осадка, могущие ока-заться на стенках воронки. Все вместе кладут во взвешенный платиновый тигель и ставят его на треугольник, положенный на кольцо штатива. Нагревают очень медленно и осторожно так, чтобы бумага фильтра сперва совершенно высохла, потом обуглилась, не загораясь. При таком способе работы получается рыхлый и легко выгорающий уголь. Когда прекратится выделение паров и газов, тигель ставят в наклонное положение неплотно закрывают его крышкой (рис. 24) и направляют пламя горелки так, чтобы оно охватывало лишь нижнюю часть тигля. Когда весь уголь сгорит и осадок совершенно побелеет, прокаливают на простой горелке еще минут 20, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание необходимо повторить до получения постоянного веса. При обзоливании фильтра часть сернобариевой соли может восстановиться в сернистый барий. Прокаливание при хорошем доступе воздуха вновь переводит его в сернобариевую соль. Можно также по охлаждении смочить осадок несколькими каплями разведенной серной кислоты, осторожно высушить (закрыв тигель крышкой), прокалить и взвесить.

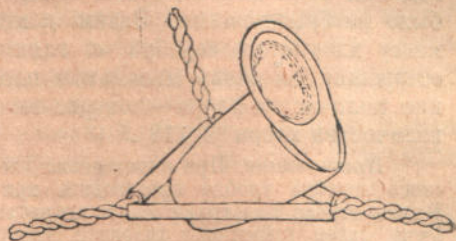


Рис. 24.

Вычисление полученного процента бария в хлористом барие; проверка вычислением требуемого теорией (§ 119) процента бария в хлористом барие.

Определение хлора. Навеска около 0,5 гр. водной соли. Растворение в 100 куб. сант. воды в стакане; подкисление 2 куб.

сант. слабой азотной кислоты, не содержащей галогена; осажденные азотносеребряной солью нагретого (до  $70^{\circ}$ ) раствора (повторный опыт относительно полноты осаждения). Оставляют стоять 6 часов в темноте; когда осадок отсел, раствор декантируют через фильтр. Оставшийся в стакане осадок промывают теплой водой, к которой прибавлено несколько азотной кислоты. Повторив раза два промывание осадка в стакане, его переносят на фильтр, где окончательно промывают сначала водой, с небольшим количеством азотной кислоты, под конец — чистою водою (растворимость хлористого серебра в воде: при  $20^{\circ}$  1 литр воды растворяет 0,0016 гр., при  $100^{\circ}$  0,0218 гр  $\text{AgCl}$ ). После высушивания осадок с фильтра снимают как можно лучше и кладут на глянцевитую бумагу, накрыв от пыли воронкой. Фильтр помещают в открытый фарфоровый тигелек и осторожно сначала сжигают, а затем обзоливают. Происшедшее металлическое серебро растворяют в 3 или 4 каплях крепкой азотной кислоты при нагревании, прибавляют каплю крепкой соляной кислоты и высушивают на водяной бане или на голом огне, но очень осторожно, чтобы не было разбрызгивания. Затем помещают в тот же тигель всю массу хлористого серебра с глянцевитой бумаги и нагревают осторожно на очень маленьком пламени до сжигания. Вычисленные количества хлора — проверка вычислением требуемого формулою количества хлора (§ 119).

*Примечание.* При определении хлора фильтрование и сушение хлористого серебра удобно производить при помощи тигля Гуча (см. § 116). В этом случае фильтруют осадок хлористого серебра через взвешенный тигель Гуча, затем промывают холодной, содержащей азотную кислоту, водою до прекращения образования промывной водой мути с азотносеребряной солью, затем несколько раз чистою водою; высушивание при  $100^{\circ}$ , потом до постоянного веса при  $125^{\circ}$ — $130^{\circ}$ .

**2. Определение железа.** Сколько чистого железа в железной проволоке? <sup>1)</sup> Отвешивают от 0,15 до 0,2 гр. тщательно вычищенной фортепианной проволоки и растворяют в стакане или конической колбе (покрытых часовым стеклышком) при слабом нагревании в 10 куб. сант. соляной кислоты. Для окисления образующейся закисной соли железа в окисную соль время от времени прибавляют по каплям крепкой азотной кислоты (всего 2 куб. сант.). По окончании растворения и окисления жидкость переливают в большую фарфоровую чашку, доводят объем примерно до 100 куб. сант. (стаканчик и покрывное стеклышко нужно хорошо сполоснуть водою!), нагревают почти до кипения и прибавляют по каплям аммиака. Первые порции аммиака образуют с находящимся в растворе избытком соляной кислоты необходимый

---

<sup>1)</sup> В проволоке, приготовленной из кричного металла, кроме ничтожного содержания углерода, нет других примесей; можно считать ее химически чистым железом. Так было прежде. Теперь проволоку готовят из мартевского металла с содержанием около 0,2% марганца.



для полноты осаждения хлористый аммоний, затем осаждается гидрат окиси железа. По прибавлении небольшого избытка аммиака (жидкость должна им пахнуть) фильтруют горячий раствор, не давая ему остыть, обмывают чашку водой и стирают приставшие к ней частицы осадка кусочком влажной фильтровальной бумаги ( $\frac{1}{4}$  или  $\frac{1}{8}$  часть фильтра с определенным весом зола). Бросив бумагу в фильтр, промывают осадок, стараясь перемешивать его струей горячей воды из промывалки, до тех пор, пока проба промывных вод, подкисленная азотной кислотой, не перестанет давать мути с азотносеребряной солью. Промывание нужно произвести особо тщательно, так как в противном случае не вполне отмытый хлористый аммоний может при прокаливании образовать летучее хлорное железо. Завернув высушенный осадок в фильтр, помещают его в фарфоровый тигель и обзоливают бумагу, как в № 1. В виду возможного при этой операции частичного восстановления окиси железа, осадок смачивают 1—2 каплями дымящей азотной кислоты, высушивают и снова прокаливают на обыкновенной горелке в окислительном пламени до постоянного веса <sup>1)</sup>. Употребление платиновых тиглей не рекомендуется, потому что при работе с ними осадок всегда убывает в весе. Это явление можно объяснить тем, что раскаленная платина проницаема для газов пламени.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, сколько железа в проволоке, вычисляют и выражают, в процентах количество железа, полученного в виде окиси (§ 119).

**3. Квасцы**  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ . Так как определение воды требует несколько сложного приема (он помещен в № 4; ср. № 14), предлагается взять кварцы свежее-перекристаллизованные, высушенные между пропускной бумагой.

**Определение алюминия.** Навеска 1—1,5 гр. Растворение в 150 к. с. воды; раствор нагревают до кипения (лучше в фарфоровой чашке), прибавляют азотноаммониевой соли (2—3 гр. соли в нескольких к. с. воды), нагревают до кипения и осаждают небольшим избытком аммиака. Быстро фильтруют и несколько раз промывают горячей водой.

Благодаря присутствию в растворе солей калия, которые чрезвычайно сильно адсорбируются гидратом окиси алюминия, осадка вполне отмыть не удастся. Поэтому большую часть его осторожно снимают с фильтра ложечкой, кладут в чашку, где производилось осаждение, а остатки растворяют прямо на фильтре горячей разведенной азотной кислотой, давая раствору стекать

<sup>1)</sup> Проверочный опыт относительно чистоты полученной окиси железа: ее растворяют при нагревании на водяной бане в крепкой соляной кислоте, или лучше сплавляют с пироксалокалиевой солью (см. § 125, № 20). Если остался нерастворившийся белый осадок, это кремнекислота, бывшая в реактивном аммиаке; ее отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают: полученный вес ее вычитают из веса окиси железа.

в ту же чашку. Хорошо обмыв фильтр водою и прибавив еще азотной кислоты, нагревают до кипения и осаждают аммиаком, как в № 2. Высушенный осадок помещают вместе с фильтром в платиновый тигель и поступают, как № 1. Прокаливание требуется весьма сильное (хорошо даже на паяльной горелке), до постоянного веса. Вычисление количества полученного алюминия по предыдущему.

**4. Медный купорос,  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .** Определение воды, как в № 1, сначала при  $120^\circ\text{—}140^\circ$  до постоянного веса, окончательно при  $210^\circ\text{—}220^\circ$  (в воздушной бане, см. § 113). Навеска 2 гр. Нагревание, как в № 1, до постоянного веса.

Определение меди в виде окиси. Навеска не более 1 гр. водной, свежескристаллизованной соли. В фарфоровой чашке нагревают разбавленный водою раствор до кипения и прибавляют понемногу слабого раствора едкого натра, пока образуется сероголубой осадок. По окончании осаждения (узнается по наступающей щелочной реакции—проба лакмусовой бумажкой), раствор нагревают почти до кипения и, когда осадок сделался вполне черным, оставляют его отсесть (что совершается весьма быстро) и тотчас фильтруют. Сначала сливают жидкость, осадок в чашке нагревают с водою почти до кипения и повторяют эту декантацию несколько раз. Осадок затем окончательно промывают на фильтре горячею водою. Если невозможно смыть со стенок сосуда окись меди (что бывает, если долго нагревать), ее растворяют в нескольких каплях азотной кислоты, раствор сливают в фарфоровый тигель, куда намерены поместить осадок, осторожно выпаривают, затем прокаливают сперва немного, потом — до светло-красного каления, на обыкновенной горелке; фильтр сжигается отдельно. Для точного определения необходимо, чтобы растворы были слабы, чтобы промывание было произведено как можно лучше, чтобы при прокаливании тигля на газовой горелке не было восстановления меди продуктами неполного горения; наконец, чтобы тигель с окисью меди после прокаливании охлаждался в эксикаторе. Кроме того, фильтрат от окиси меди не излишне попробовать сероводородом для удостоверения в полноте осаждения окиси меди. После взвешивания окись меди испытывают на кремнекислоту (почти неизбежная примесь в едких щелочах) растворением в соляной кислоте.

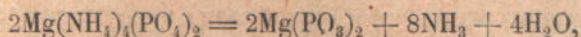
Определение серной кислоты. Навеска 1 гр. (водной соли). Осаждение хлористым барием в нагретом растворе, подкисленном соляною кислотою; все определение ведется, как при определении бария в № 1 (ср. далее определение серы в колчеданах). Поверочный опыт на окончание промывания: проба промывных вод серною кислотою.

**5. Серномагнезиевая соль,  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .**

Определение воды. Навеску в 1 гр. в фарфоровом тигле осторожно нагревают и наконец слабо прокаливают на обыкно-

венной горелке до постоянного веса. Потеря в весе равна количеству кристаллизационной воды.

Определению магния необходимо предпослать несколько общих замечаний. Реакция:  $MgX_2 + NaNH_4HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4 + NaX + NH_4X$ , ведущая к образованию нерастворимой аммониево-магниевой соли, на самом деле протекает не так просто, как здесь изображено. В зависимости от условий, в которых ведется осаждение, к осадку нормального состава примешиваются большие или меньшие количества одномагниевого и трехмагниевого солей  $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$  и  $Mg_3(PO_4)_2$ . При вычислении анализа мы предполагаем, что имеем дело с пиррофосфорномagneвовой солью  $Mg_2P_2O_7$ , которая должна получиться при прокаливании нормального осадка:  $2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$ . Нетрудно видеть, что присутствие первой из вышеуказанных примесей повысит, а второй — понизит результат, так как при прокаливании



а  $Mg_3(PO_4)_2$  не изменяется вовсе. Особенно благоприятствует образованию примесей присутствие в растворе аммониевых солей и аммиака и недостаток солей фосфорной кислоты. Поэтому, если хотя бы осадить магний на холоду, что проще (при нагревании условия несколько меняются, но работа сложнее, см. примечание к № 14), нужно позаботиться о полном устранении солей аммония, об избытке фосфорной соли и о том, чтобы прибавление аммиака происходило настолько медленно, чтобы осадок успел образоваться в среде, лишенной избытка аммиака.

Определение магния. Навеска 0,75—1 гр. водной соли. Растворяют в 100 куб. сант. воды и осаждают полуторным против теории количеством фосфорной соли ( $N_4HNHNaHPO_4$ ). Осаждение неполное. Затем, при постоянном перемешивании, очень медленно, по каплям, вливают около 15 куб. сант. разведенного аммиака. Дав отстояться, через полчаса фильтруют. Осадок промывают на фильтре холодной водой, к которой прибавлено немного аммиака, высушивают и сыпают в фарфоровый тигель, поставленный на глянцевитую бумагу. Фильтр с приставшими к нему частицами осадка сжигают на платиновой проволоке, свернув его, как показано в § 116. Бросив пепел фильтра в тигель и накрыв последний крышкой, начинают очень осторожно нагревать, пока не прекратится выделение аммиака и водяных паров. Затем переворачивают крышку тигля ушком вниз, сдвигают ее на бок так, чтобы образовалась щель для доступа воздуха, и нагревают сильнее: превращение осадка в соль пиррофосфорной кислоты сопровождается быстрым и хорошо заметным раскачиванием массы. Когда это произошло, дают самый сильный жар и прокаливают в течение получаса. Если нагревание производилось очень медленно и постепенно, масса получается пористая, и уголь

выгорает легко. Остудив тигель в эксикаторе и взвесив, повторяют прокаливание до получения постоянного веса <sup>1)</sup>.

**6. Фосфорнонатриевая соль,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  <sup>2)</sup>.** Определение воды производят в платиновом тигле. Навеска 1 гр. Нагревание сначала при  $100^\circ$ , потом при  $150^\circ$ ; кончают, нагревая тигель горелкой (помещая на несколько вершков ниже тигля, чтобы не было заметного раскаливания тигля). Выделяются  $12\text{H}_2\text{O}$ ; при прокаливании происходит еще потеря воды и образование пирофосфорной соли  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Постоянство веса—признак окончания выделения воды.

Определение фосфорной кислоты. Навеска 1 гр. водной соли (свеже-кристаллизованной на холоду, высушенной между бумагой). Для опыта потому берется свеже-кристаллизованная соль, что перевод прокаленной (пирофосфорной) соли в ортофосфорную соль затруднителен.

К холодному раствору фосфорной соли в присутствии 15—20 куб. сант. насыщенного раствора хлористого аммония прибавляют магниезальную смесь <sup>3)</sup> и нагревают до начинающегося кипения; затем при помешивании приливают медленно слабый (около  $2\frac{1}{2}\%$ ) раствор аммиака, пока не начнется образование осадка, тогда приливание делается со скоростью около 4 капель в минуту. Осадок должен быть кристаллическим; если жидкость делается молочной, надо растворить муть в соляной кислоте. По мере образования осадка можно ускорить прибавление аммиака, пока жидкость не будет им пахнуть. По охлаждении приливают  $\frac{1}{5}$  объема жидкости крепкого аммиака, через 10 минут можно приступить к декантации. Декантируют 3 раза слабым раствором ( $2\frac{1}{2}\%$ ) аммиака, потом промывают водою на фильтре. Фильтр с осадком высушивается, осадок помещается в платиновый тигель, фильтр сжигается завернутым в платиновую проволоку и пепел его кладется тоже в тигель. Последняя операция—прокаливание осадка: сперва нагревать надо весьма осторожно, а под конец, когда кончится выделение аммиака и паров воды, полным пламенем обыкновенной горелки до постоянства веса тигля. Вся фосфорная кислота в виде пирофосфорномагнезиевой соли  $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

<sup>1)</sup> Удобнее работать в платиновых тиглях, но при этом есть риск испортить тигель, так как при недостаточном доступе воздуха, благодаря происходящим внутри тигля восстановительным процессам, стенки его приобретают кристаллическое сложение и становятся хрупкими (фосфористая платина?).

<sup>2)</sup> Кристаллизацию этой соли надо вести на холоду в стакане, окруженном снегом; при обыкновенной температуре может получиться при кристаллизации горячего раствора смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Соль легко дает пересыщенные растворы.

<sup>3)</sup> Магниезальную смесь приготавливают по Шмицу растворением 55 гр. кристаллического  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 105 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде так, чтобы объем раствора был 1 литр; к раствору прибавляют немного соляной кислоты.

В заключение этого первого ряда анализов прибавим, что приведенные определения во многих случаях, так сказать, двойные, напр. определение бария происходит почти в тех же условиях, как определение серной кислоты; определение хлора, как определение серебра и т. д.

## II.

§ 122. Отделения. В следующих анализах, при одной навеске, делают два или более определений. Сначала, чтобы иметь возможность проверки, исходят из двух известных солей; их отвешивают определенное количество той и другой и делают определение. Можно также исходить из определенных двойных солей. Вычисление теоретических цифр, исходя из известного количества двух солей, понятно.

7. Анализ мрамора (или лучше исландского шпата). Навеска 1 гр.

Определение угольной кислоты. Навеску в 1 гр. прокалывают в платиновом тигле, сперва на обыкновенной, потом на паяльной горелке до постоянного веса (остывание тигля в эксикаторе!); потеря в весе даст количество углекислоты.

Определение кальция. Навеска 0,5 гр. мелко измельченного мрамора. Растворение в слабой соляной кислоте в стакане, накрытом часовым стеклом. Соляную кислоту прибавляют понемногу, при конце операции нагревают до кипения минут 10—15, чтобы изгнать растворенную углекислоту, и смывают стеклышко водою. Если остается нерастворимый остаток (кремнекислота), его собирают в маленький фильтр, промывают, прокалывают и взвешивают.

К раствору прибавляют осторожно аммиака до средней реакции, затем раствора нашатыря, нагревают до кипения и приливают избыток нагретого до кипения раствора щавелевоаммониевой соли (ср. № 1). По осаждении кристаллического осадка щавелевокальциевой соли прибавляют еще щавелевоаммониевой соли, чтобы убедиться в полноте осаждения. Покрытый стакан оставляется в теплом месте на 4 часа, пока осадок не отседет вполне. Промывание раза три горячей водою, к которой прибавлена щавелевоаммониевая соль, декантацией, потом на фильтре. Промывание закалчивают, когда промывные воды, подкисленные азотной кислотой, перестанут давать реакции на  $\text{Cl}^-$  ( $\text{AgNO}_3$ ). Фильтр с осадком высушивается в воздушном шкапу и помещается целиком в платиновый тигель, который затем нагревается—сперва очень осторожно открытым, пока не обуглится бумага и не прекратится выделение окиси углерода; потом в неплотно закрытом крышкой тигле на пламени большой горелки (или горелки Теклю) в течение не менее получаса. Охладив в эксикаторе, взвешивают, поместив тигель в сухой стеклянный стаканчик с притертой крышкой (стаканчик надо тоже держать в эксикаторе); в этом стаканчике, с закрытой крышкой, тигель оставляют

на 30—40 минут в шкапике весов до взвешивания. После взвешивания снова прокаливает тигель минут 10—15 на горелке, остужают, как описано, и снова взвешивают, пока не наступит постоянство веса. При прокаливании шавелевокальциевая соль переходит сперва в углекальциевую соль, потом в окись кальция, в виде которой и определяется кальций <sup>1)</sup>.

8. Отделение калия и натрия: углекалиевонатриевая соль,  $\text{NaKCO}_3$  (определение щелочей и их отделение). Двойная соль написанной формулы получается прокаливанием двойной виннокалиевонатриевой соли. Пред отвешиванием она сильно нагревается до постоянного веса. Навеска 1 гр. Растворение в воде в стакане, накрытом часовым стеклом, прибавление слабой серной кислоты; полученный раствор переносится в взвешенный платиновый тигель, выпаривается до-суха и прокаливается осторожно на обыкновенной горелке до слабо красного каления. Когда перестали выделяться пары  $\text{SO}_3$ , прибавляют в тигель кусочек твердой углеаммониевой соли и прокаливают снова до прекращения выделения паров <sup>2)</sup>. Взвесив сернокислые соли, определяют серную кислоту, как в № 4. При этом косвенном определении щелочных металлов вычисление может быть основано на разности частичных весов сернокалиевой и сернонатриевой солей, зная сумму сернокислых солей  $q$  и количество серной кислоты  $p$ , в них заключающееся. Частичный вес серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98,08$ , сернокалиевой соли  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 174,36$ , сернонатриевой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,16$ . Высчитывая найденное количество  $p\text{H}_2\text{SO}_4$  все на  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , по порции  $98,08 : 174,36 = p : c$ , получим некоторое число  $c$ , большее против веса  $q$ , т. е. суммы полученных сернокислых солей. Разность  $c - q$  находится к количеству сернонатриевой соли в таком отношении, в каком стоит разность частичных весов сернокислых солей 32,2 к частичному весу сернонатриевой соли:

$$32,2 : 142,16 = (c - q) : x$$

$x$  есть количество сернонатриевой соли в сумме веса сернокислых солей калия и натрия. Как калий, так и натрий можно во многих случаях определять в виде сернокислой соли по описанному приему (способ неприменим только в тех случаях, когда серная кислота не разлагает данного соединения K или Na).

<sup>1)</sup> В виду того, что свежeproкаленная известь жадно поглощает влагу и угольный ангидрид, некоторые авторы рекомендуют переводить шавелевокальциевую соль в сернокальциевую или фтористый кальций и взвешивать эти соли кальция, а не окись.

<sup>2)</sup> Когда заканчивается выделение паров  $\text{SO}_3$ , масса в тигле включает кроме сернокислых еще пирсернокислые соли  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , которые разрушаются лишь при очень сильном нагревании ( $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ). Углеаммониевая соль дает с последними  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , которая легко летит; тут нет опасности, что будет лететь  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (она летит легче, чем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

## III.

§ 123. Анализ сплавов. Точный качественный анализ должен быть сделан предварительно; сообразно с полученным результатом иногда приходится изменять ход анализа; относительно выбора вещества см. § 113.

9. Дельное серебро, монета (содержит часто следы золота). Навеска от 0,7 до 1 гр. Растворение в стакане, накрытом часовым стеклом или в конической колбе в 8—10 куб. с. азотной кислоты уд. веса 1,2 (золото, если было в сплаве, не растворяется, собирается на фильтр, промывается, прокаливается и взвешивается).

Определение серебра осаждением соляною кислотою совершается так же, как определение хлора в № 1. В фильтрате (если нужно, предварительно выпарив) медь определяется, как в № 4.

10. Латунь (кроме меди и цинка содержит часто небольшие количества олова, свинца, иногда железа). Навеска около 0,7 гр. Растворение в азотной кислоте в фарфоровой чашке, покрытой часовым стеклом. В присутствии олова должно выпарить в фарфоровой чашке на водяной бане до-суха; к остатку прибавляют немного азотной кислоты и воды. Нагрев и отфильтровав окись олова (определение см. № 11), к раствору прибавляют немного (3—4 куб. с.) крепкой серной кислоты и выпаривают сперва на водяной бане почти до-суха, потом или на песчаной бане, или просто на голом огне, осторожно обводя чашку пламенем горелки. Когда начнут выделяться густые белые пары серной кислоты, охлаждают, остаток обрабатывают водою и отфильтровывают серносвинцовую соль: ее определяют на взвешенном фильтре по § 116 или в тигле Гуча, см. № 11. В фильтрате производят отделение меди от цинка.

Определение меди. Раствор разбавляют водою до 100 куб. с., нагревают до кипения и пропускают сероводород, пока жидкость не остынет. Осадок сернистой меди фильтруют и промывают сероводородной водою, подкисленной серной кислотой, а под конец—чистой сероводородной водою. Высушив, осадок помещают во взвешенный тигель Розе, сжигают фильтр отдельно (необходимо сжечь его вполне, чтобы не оставалось угля), бросают золу в тигель и присыпают чистой серы (перекристаллизованной из сероуглерода). Теперь можно начать пропускание водорода из прибора Киппа со скоростью 4-х пузырьков в секунду (см. рис. 25; водород осушается пропусканием через промывалку Дрекселя с крепкой серной кислотой и через столб с хлористым кальцием); тигель нагревается сперва осторожно, потом полным пламенем горелки (в вытяжном шкапу): при этом сернистая медь переходит в полусернистую. Когда сгорание серы окончилось, усиливают ток водорода из прибора Киппа вдвое, тушат горелку, дают тиглю остыть в струе водорода и взвешивают; затем операция повто-

ряется, пока вес тигля не сделается постоянным. По весу полу-сернистой меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  вычисляется вес меди. Упомянем, что относительно чистоты серы должен быть сделан предварительно опыт; необходимо, чтобы при навеске около 5 граммов сера не оставляла остатка при улетучивании.

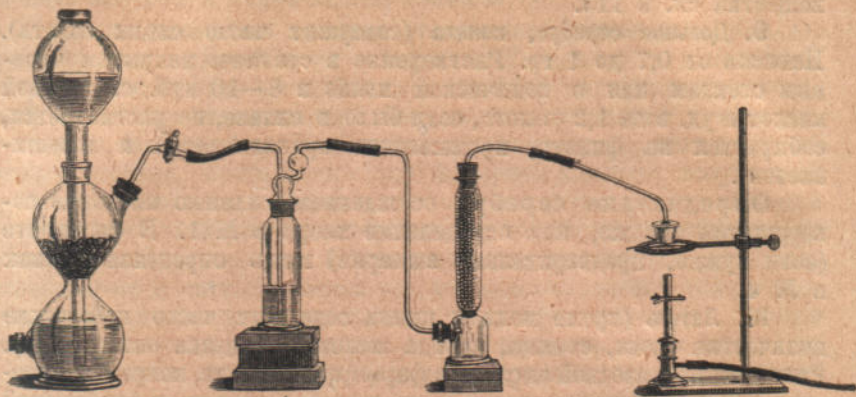


Рис. 25.

Определение цинка. Фильтрат от сернистой меди, заключающий цинк, усредняют содой, нагревают до кипения, осаждают избытком раствора угленатриевой соли, кипятят минут 10 и дают отстояться. Затем осадок несколько раз кипятят с горячей водой и окончательно промывают на фильтре горячей водой (конец— когда промывные воды при выпаривании не дают остатка). После высушивания осадок снимают с фильтра, помещают последний в фарфоровый тигель и осторожно сжигают его; затем в тот же тигель помещают углещинковую соль и прокаливают на обыкновенной горелке до постоянного веса (крупные куски следует раздавить острием стеклянной палочки). Взвешивается окис цинка  $\text{ZnO}$ .

Железо, если было в латуни, находится в осадке вместе с окисью цинка.

#### 11. Припой, оловянная фольга (свинец и олово).

Определение олова. Измельченный сплав (навеска 0,6—0,7 гр.) обливают в стаканчике 8—9 куб. сант. крепкой азотной кислоты, затем медленно прибавляют 3—4 куб. сант. воды и накрывают часовым стеклом. Начинается реакция, сопровождающаяся выделением бурых паров двуокиси азота; по окончании выделения нагревают на водяной бане, пока нерастворимый остаток не сделается белым. Раствор с осадком переносят в фарфоровую чашку, выпаривают до-суха на водяной бане и прибавляют 50—60 куб. сант. кипящей воды. Когда осадок (метаоловянная кислота) хорошо отсел, фильтруют, промывают горячей водой и высушивают фильтр



в воздушной бане. Затем помещают осадок в фарфоровый тигель и прокалывают его на обыкновенной горелке; фильтр сжигают, обернув его платиновой проволокой, помещают золу в тот же тигель и смачивают ее несколькими каплями азотной кислоты; тигель надо теперь высушить на водяной бане, потом прокалить на паяльной горелке или большой горелке Теглю. После охлаждения тигель взвешивают, все олово в виде окиси  $\text{SnO}_2$ . Если в припое кроме олова и свинца были другие металлы, напр., железо, медь, то часть их находится, в виде окисей, при окиси олова, а часть — в фильтрате от серносвинцовой соли <sup>1)</sup>.

Определение свинца (в виде серносвинцовой соли  $\text{PbSO}_4$ ). Фильтрат от окиси олова выпаривается в фарфоровой чашке на водяной бане с избытком слабой серной кислоты до-суха (чтобы удалить избыток азотной кислоты, в которой серносвинцовая соль заметно растворяется, см. § 66), затем осторожно нагревается на маленьком пламени до появления белых паров серного ангидрида. По охлаждении прибавляют воды, перемешивают и после нескольких часов фильтруют в тигле Гуча, промывают сперва очень слабой серной кислотой, потом спиртом, пока промывные воды перестанут давать реакцию на серную кислоту, сушат серносвинцовую соль при  $100^\circ$ , затем слабо прокалывают и взвешивают. Если употребляют бумажный фильтр, то осадок серносвинцовой соли промывается спиртом, высушивается и помещается в фарфоровый тигель. Фильтр сжигается в платиновой проволоке, зола помещается в тигель. Для перевода в  $\text{PbSO}_4$  восстановившейся при сгорании фильтра серносвинцовой соли, смачивают содержимое тигля несколькими каплями слабой азотной кислоты, выпаривают до-суха на водяной бане, прибавляют 2—3 капли крепкой серной кислоты и нагревают на горелке осторожно, пока не кончится выделение паров серного ангидрида; тогда слабо прокалывают и взвешивают по охлаждению.

**12. Нейзильбер** (медь, никкель, цинк и обыкновенно небольшие количества олова, свинца, железа, кобальта и марганца). Сплав

<sup>1)</sup> Количество окисей железа и меди, увлеченных с окисью олова, можно определить так: после взвешивания полученная окись олова растирается как можно тоньше в агатовой ступке, прокаленная навеска ее в фарфоровом тигле смешивается с тремя частями безводной соды и тремя частями чистой серы и прокаливается на маленьком пламени, пока не сгорит избыток серы. По охлаждении обрабатывают содержимое тигля небольшим количеством горячей воды; олово, которое теперь находится в виде натриевой тиосоли, растворяется, также часть сернистых железа и меди. Приливают раствора сернистонатриевой соли (для перевода многосернистых соединений в односернистые) и нагревают немного, пока раствор из темного не станет светложелтым: все количество сернистых железа и меди теперь в осадке; его отфильтровывают, промывают сперва слабым раствором сернистого натрия, затем сероводородной водой, высушивают, прокалывают при доступе воздуха и взвешивают. Вес окисей, по перечислению на все, полученное при анализе, количество окисей олова, вычитают из последнего.

растворяют в азотной кислоте и определяют олово, как в № 11. Азотнокислый раствор от этого определения испаряется; прибавив под конец 20—30 капель крепкой серной кислоты, серносвинцовую соль определяют, как в № 11. К полученному по отделении свинца фильтрату прибавляют крепкой соляной кислоты (примерно 2 куб. сант. на 100 куб. с. раствора), нагревают его до кипения и осаждают медь сероводородом, пока вся сернистая медь не осядет на дно. Ее фильтруют и промывают сероводородной водою, высушивают и определяют в виде полусернистой меди, прибавив серы и прокаливая в тигле Розе в струе водорода, как в № 10. Фильтрат от сернистой меди испаряют для удаления соляной кислоты, остаток растворяют в воде, точно усредняют едким кали и, прибавив несколько капель раствора уксуснонатриевой соли (1 : 10), осаждают на холоду сероводородом, ведя осаждение в конической колбе и оставляя по окончании стоять несколько часов. Сернистый цинк определяется, как таковой, по Розе, употребляя тот же прием, как при определении сернистой меди. Из фильтрата от сернистого цинка удаляют сероводород кипячением раствора, окисляют небольшим количеством бромной воды, осаждают железо аммиаком и определяют в виде окиси железа (§ 121, № 2). К фильтрату прибавляют еще аммиака и осаждают никкель (и кобальт) электролитически <sup>1)</sup>.

## IV.

§ 124. 13. Жженая кость (углекальциевая и фосфорнокальциевая соли и небольшое количество фосфорномагниевои соли). Для анализа употребляют хорошо выжженную (сохранившую форму) кость. Для всех опытов употребляют жженую кость, высушенную при 100°.

Определение углекислоты из потери, как в № 7. Навеска 1 гр. Для определения других составных частей берут навеску в 1 гр. Растворив в возможно малом количестве слабой соляной кислоты (в стакане, закрытом часовым стеклом), усредняют

<sup>1)</sup> Электролитическое определение никкеля по Гиббеу. Объем раствора (не должен заключать азотной кислоты) около 150 куб. сант.; на каждые 0,25—0,3 гр. Ni прибавляется 5—10 гр. твердой серноаммониевой соли и 30—40 к. с. крепкого аммиака. Катодом служит платиновая, внутри матированная, чашка емкостью в 200 куб. сант., анодом—спираль платиновой проволоки или платиновый диск, диаметром в 3,5—4 сант., приклепанный к толстой проволоке. Электролиз производится током в 0,5—1,5 амп. и 2,8—3,3 вольта напряжения; при обыкновенной температуре электролиз продолжается около трех часов, в полноте осаждения убеждаются прибавлением сернистого аммония к нескольким каплям раствора: если никкель весь выделился, черного осадка не происходит. Тогда размыкают ток, выливают жидкость, промывают чашку сперва водою, потом абсолютным спиртом и эфиром, ставят на одну минуту в сушильный шкаф при 98°—100° и взвешивают (ср. § 126, электролиз).

угленатриевой солью, прибавляют уксусонатриевой соли и уксусной кислоты. Осаждение кальция щавелевоаммониевой солью по № 7 (прибавим, что необходимо двойное осаждение: отфильтрованный и несколько раз промытый осадок щавелевокальциевой соли растворяется в соляной кислоте и вновь осаждается). Фильтрат выпаривается на водяной бане и по охлаждении осаждается аммиаком по § 121, № 6. Осадок фосфорноаммониевомагниевого соли отфильтровывается и взвешивается. Этот осадок включает весь магний, бывший в кости, и часть фосфорной кислоты. Фильтрат от предыдущего опыта, если нужно, выпаривается и для определения остаточного количества фосфорной кислоты осаждается магниальной смесью (по § 121, № 6). Таким образом полное количество фосфорной кислоты узнается из двух определений.

**14. Карналлит,  $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$ .** Минерал обыкновенно включает немного хлористого натрия, гипса и окиси железа. Определение воды лучше всего вести в присутствии окиси свинца для удержания хлористого водорода, выделяющегося при нагревании хлористого магния. Взвесив тигель, помещают в него от 3 до 4 граммов окиси свинца, нагревают до  $150^\circ$  и точно взвешивают количество взятой окиси свинца. Прибавив вещества, смешав и вновь взвесив тигель, его нагревают до полной потери воды при  $150^\circ$ . Потеря веса тигля равна количеству воды. Для определения других составных частей растворяют новую порцию минерала в воде; оставшуюся нерастворенной окись железа фильтруют и взвешивают. Если в минерале находится известь, ее отделяют по № 13 (двойное осаждение) и определяют по № 6. Фильтраты выпаривают в фарфоровой чашке до-суха на водяной бане. Высушив остаток, можно в той же чашке удалить аммониевые соли прокаливанием. Лучше однако, собрав платиновым шпателем сухой остаток в другую чашку, поставить ее под эксикатор; первоначальную чашку обмывают водой, раствор и промывные воды вносят в тарированную платиновую чашечку и выпаривают на водяной бане до-суха. Прокалив, сюда же по частям вносят сухой остаток, который был сначала отложен в сторону, и постепенно удаляют аммониевые соли прокаливанием. Окончательно помещают сюда и промывные воды второй чашки, выпаривают до-суха и прокачивают.

Отделение магния от щелочей. Растворив остаток в воде и соляной кислоте, магний отделяют избытком осажденной едким натром, хорошо промытой и сохранившейся под водою окиси ртути. Операцию совершают в маленькой фарфоровой чашечке, нагревая от 1 до 2 часов на водяной бане и часто помешивая, затем выпаривают до-суха и осторожно прокачивают, обязательно в закрытом вытяжном шкафу, до полного удаления ртутных соединений. При обработывании водою остается окись магния, которая фильтруется, промывается, высушивается, прокачивается и взве-

шивается<sup>1)</sup>; извлекаются водою соли щелочных металлов. Щелочные металлы могут быть определены в виде хлористых металлов выпариванием фильтрата и промывных вод и осторожным прокаливанием остатка. По окончании определения, их растворяют в возможно малом количестве воды, отфильтровывают и определяют оставшиеся при них следы окиси магния<sup>2)</sup>.

Определение магния. К подкисленному соляной кислотой содержащему соли аммония (напр., хлористый аммоний) раствору навески соединения магния прибавляют избыток фосфорноаммониевой соли (или фосфорнонатриевой соли), нагревают до кипения и при помешивании приливают  $\frac{1}{2}$  по объему аммиака (10%). Через 12 часов сливают прозрачный раствор через фильтр, несколько раз декантируют осадок  $\frac{1}{2}$ %-ным раствором аммиака и вновь растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты, приливая ее через фильтр в стакан, где находится главная масса осадка. Обмыв фильтр водою и доведя объем раствора до 100 к. с., на холоду, медленно, по каплям, прибавляют аммиака при постоянном помешивании. Когда весь осадок выделится, прибавляют еще немного аммиака и дают отстояться. Часа через 4 фильтруют, промывают осадок  $\frac{1}{2}$ %-ным аммиаком и поступают дальше по § 121 (№ 5).

15. Отделение железа от марганца. Для приготовления закисью-окиси марганца,  $Mn_2O_4$ , осаждают в фарфоровой чашке слабокислый раствор хлористого марганца, нагретый почти до кипения, раствором углеаммониевой соли, приливая его по капле, по окончании осаждения кипятят несколько минут и оставляют на тепловой водяной бане, пока все не отсыдет. Слив раствор, осадок кипятят с водою и окончательно промывают на фильтре. Осадок сильно прокалывают в фарфоровом тигле на паяльном столе или пламени большой горелки Теклю при полном доступе воздуха, до постоянного веса. Навеска от 0,1 гр.—0,2 гр. железной проволоки и около 0,3 гр. чистой закисью-окиси марганца. Растворение в колбе, или стакане (закрытом стеклышком) в соляной кислоте, затем окисляют железо прибавлением нескольких кристаллов  $KClO_3$  при нагревании и кипятят до полного удаления хлора.

Определение железа. Раствор для отделения железа разбавляют водою до 100 куб. сант., помещают в стакан и, прикрыв часовым стеклом, осторожно, капля за каплей, усредняют раствором соды, все время сильно взбалтывая для растворения появляющейся мути. О конце операции судят по изменению цвета раствора, который при значительном содержании железа становится из желтого красно-бурым. Тогда берут более разбавленный раствор соды и продолжают приливать его до тех пор, пока от одной капли не появится уже исчезающая при взбалтывании муть. Ее уничтожают каплей разведенной соляной кислоты и переливают совершенно прозрачный раствор в большую фарфоровую чашку (600 куб. сант.) или, за неимением таковой, в большой стакан. Затем прибавляют очень слабо подкисленный уксусной кислотой

<sup>1)</sup> Если требуется узнать количество одного только магния, то определяют его в виде пиррофосфорномагнезиевой соли  $Mg_2P_2O_7$ .

<sup>2)</sup> Определение калия в виде хлороплатината см. § 125, № 24.

раствор 2—3 гр. уксусонатриевой соли в небольшом количестве воды, разводят все кипятком до 400—500 куб. сант. и нагревают до кипения. Когда жидкость закипит, чашку снимают с огня и, дав главной массе осадка сесть на дно, немедленно фильтруют. Для успеха отделения существенно важно не давать жидкости остывать ниже  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  — в противном случае осадок частью растворяется; поэтому во время фильтрования чашку нужно подогревать на водяной бане. Промыв 6—8 раз горячим слабым раствором уксусонатриевой соли, осадок вместе с фильтром переносят в ту же чашку, которая служила для первого осаждения, и поступают далее для вторичного осаждения (на этот раз — аммиаком) таким же точно образом, как было описано выше.

Определение марганца. Фильтрат от предшествующего опыта выпаривается в фарфоровой чашке до-суха, аммониевые соли удаляются прокаливанием. Остаток растворяется в соляной кислоте и марганец определяется по тому приему, который был указан в начале этого номера для приготовления закись-оксида марганца. Полученная закись-окись заключает следы щелочи, которую можно извлечь горячей водой.

## V.

§ 125. Силикаты. Состав естественных силикатов—минералов и горных пород — очень разнообразен. Большинство силикатов заключает кремнекислоту (часто небольшие количества титановой кислоты) и следующие металлы: железо (закись и окись), алюминий, марганец (почти всегда мало), магний, кальций и щелочи. Другие составные части встречаются гораздо реже и в меньших количествах, например, барий в полевых шпатах<sup>1)</sup>. Зная минералогическую природу исследуемого силиката, обыкновенно не приходится делать предварительного качественного анализа, а если и встречается в этом надобность, то испытание обыкновенно сводится к отдельным пробам.

Приготовление вещества для анализа. Большие куски минерала или породы разбивают молотком на наковальне и, отобрав кусочки помельче, дробят их в стальной ступке. Для этой цели очень удобна ступка Гиллебранда, представляющая собою цилиндр с неплотно входящим в него пестиком. Окончательное измельчение (малыми порциями) производят в агатовых ступках до тех пор, пока в порошке силиката, растертом между кончиками пальцев, уже нельзя ощутить отдельных крупинок.

Для всех определений берут навески полежавшего на воздухе, «воздушносухого», порошка минерала, определив в нем, если возможно, содержание гигроскопической воды отдельным опытом.

<sup>1)</sup> При анализе горных пород можно встретить, по Гиллебранду, до 30 различных элементов. Отсылаем интересующихся к его книге: *The analysis of silicate and carbonate rocks.* By W. F. Hillebrand. Washington, 1920.

16. **Определение воды.** А. Гигроскопическая вода. Навеску (1 гр.) помещают в большой платиновый тигель и сушат в сушильном шкафу при  $120^{\circ}$  до постоянного веса. Убыль в весе редко превышает 1—2 мгр. Если же она оказывается большей, причем долго не удается получить постоянного веса, то это признак, что силикат, кроме влажности, теряет при сушении еще и химически связанную воду. В таких случаях, вообще говоря, нет надежного способа определения гигроскопической воды, и его лучше вовсе не делать.

Б. Химически связанная вода. 1. В тех случаях, когда силикат не содержит фтора, хлора, серы, углерода, а также легкоокисляющихся или восстанавливающихся веществ (напр., FeO), определение химически связанной воды сводится к так называемой «потере при прокаливании»: навеску, служившую для определения влажности, прокаливают на паяльном пламени до постоянного веса. Убыль в весе равняется количеству воды, бывшей в силикате.

2. Если силикат содержит одно из перечисленных выше веществ, прокаливание уже не может дать точных результатов, и для определения воды приходится прибегать к более сложным приемам. Наиболее прост и удобен в исполнении способ Розе-Яннаша. Берут отрезок толстой стеклянной трубки из тугоплавкого стекла, какие употребляются для органического анализа (см. отдел IV), длиной 26 сант., внутр. диам. 1 сант. На расстоянии 8—10 сант. от одного конца трубки выдувают толстый в стекле шарик емкостью около 25 куб. сант. Вслед за шариком, между двумя пробочками из прокаленного азбеста, помещают слой совершенно чистой и сухой окиси свинца длиной от 3 до 5 сант. Снарядив трубку, ее короткий конец соединяют посредством просверленной каучуковой пробки с сушильным аппаратом, а длинный конец затыкают пробкой с пропущенной сквозь нее хлоркальциевой трубкой (не взвешенной). Подогревая прибор горелкой и все время просасывая через него сухой воздух, внутренность трубки и слой окиси свинца освобождают от влажности. Дав трубке остыть в струе сухого воздуха, переднюю пробку вынимают и вводят в шарик навеску силиката (1 гр.), пользуясь для этого длинной полоской глянцевитой бумаги, согнутой в виде желобка. Затем по той же бумажке сыпают 6—8 гр. чистой и сухой окиси свинца и, осторожно вращая трубку вокруг оси, перемешивают как можно лучше содержимое шарика. Вновь соединив прибор с сушильным аппаратом, переднюю хлоркальциевую трубку заменяют такой же трубкой, но взвешенной и надлежащим образом приготовленной, а снятую помещают позади ее при помощи каучуковой смычки. Теперь снова начинают просасывать сухой воздух и постепенно нагревают шарик — до полного сплавления силиката с окисью свинца. Воду, сгущающуюся на холодных частях трубки, сгоняют, время от времени обмахивая горелкой, нагревают также и слой окиси свинца, лежащий вне шарика, но осторожно — не доводя

до плавления. Примерно через 15 — 20 минут после окончания выделения воды прибор разбирают вторично и взвешивают хлоркальциевую трубку с обычными в таких случаях предосторожностями <sup>1)</sup>.

**17. Разложение силикатов.** По отношению к реагентам силикаты делятся на две группы: 1) разлагаемые кислотами силикаты, куда относятся цеолиты и нек. др. минералы, и 2) неразлагаемые кислотами. При анализе силикатов первой группы отсутствует необходимость вводить постороннее вещество — плавленый (обыкновенно соду), а следовательно является возможность произвести все определения, в том числе и щелочных металлов, из одной навески.

**А. Разложение соляной кислотой.** Навеска 1 гр. Порошок силиката в фарфоровой чашке осторожно смачивают водой, покрыв большим часовым стеклом во избежание распыливания. Прибавив 25—30 куб. сант. крепкой соляной кислоты, нагревают на водяной бане до тех пор, пока не прекратится характерное хрустение при помешивании, производимое крупинками неизменного минерала. Относительно продолжительности нагревания, а также наружного вида выделившейся кремнекислоты (студенистая или порошковатая), силикаты относятся различно. Окончив разложение, выпаривают до-суха на водяной бане и поступают далее по № 18 и след.

**Б. Сплавление.** В качестве плавня для разложения силикатов, не разлагаемых кислотами, употребляют обыкновенно чистую безводную соду, реже углекалиевонатриевую соль. Происходящая при сплавлении реакция может быть выражена следующим равенством, взяв для примера ортоклаз:  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{CO}_2$ .

Навеску силиката (1 гр.) помещают в большой платиновый тигель и смешивают с 6 гр. безводной соды. Для этого берут глянцевитую бумажку и по ней осторожно сыпают в тигель почти всю соду, оставив на бумажке меньше грамма. Затем, придерживая тигель пальцами, как можно лучше перемешивают его содержимое тонкой стеклянной палочкой. Приставшие к палочке пылинки обтирают об оставшуюся на бумажке соду и окончательно сыпают все в тигель.

Закрыв тигель крышкой, начинают нагревать — сперва на самом маленьком пламени горелки Теклю, лишь постепенно увеличивая его. Начинаящееся разложение силиката сказывается вспучиванием и вспениванием расплавленной массы от выделяющейся углекислоты. Последнее не должно быть слишком сильным

<sup>1)</sup> О приготовлении и взвешивании хлоркальциевых трубок, сушильных аппаратов и о приемах работы с ними см. отдел IV—Анализ органических соединений.

во избежание разбрызгивания. Поэтому нагревание нужно усиливать постепенно, доводя наконец до полного пламени. Вся операция занимает 30—40 минут и лишь в редких случаях требует более сильного нагревания на большой горелке Теклю или на паяльном огне. Когда разложение силиката кончилось (что заметно по полному прекращению выделения углекислоты даже при очень сильном нагревании), крышку снимают и кладут на чистую стеклянную пластинку, захватывают тигель за край кончиками щипцов и, вращая его, стараются распределить быстро застывающую массу тонким слоем по стенкам. Сделав это, еще раскаленный тигель опять покрывают крышкой и погружают на несколько секунд дном в холодную воду, вследствие чего сплав растрескивается и отстает от стенок. Дав остыть, содержимое тигля стараются по возможности полнее перенести в стакан, для чего действуют маленьким платиновым шпателем, постукивают тигель пальцами и т. п. Сплав обливают кипятком, то, что осталось на стенках и крышке тигля, смывают туда же, пользуясь горячей водой и несколькими каплями соляной кислоты. Покрыв стакан часовым стеклом, очень осторожно приливают 25—30 куб. сант. соляной кислоты (сильное вспенивание!) и нагревают на водяной бане, перемешивая палочкой, когда выделение углекислого газа ослабевает от обволакивания нерастворившихся еще кусочков сплава пленкой кремнекислоты. Когда все твердые кусочки исчезнут и углекислота вся выделится, содержимое стакана переносят в фарфоровую или, лучше, платиновую чашку; не забыв обмыть самый стакан и покрывное стекло. Если в силикате был марганец, то сплав зеленого цвета, а раствор розовый. В таком случае нагревание продолжают до исчезновения розовой окраски хамелеона: иначе развивающийся хлор может испортить платиновую посуду. Если бы, что часто бывает с начинающими, не удалось извлечь сплав из тигля, его помещают в стакан вместе с тиглем и поступают, как только что описано.

**В.** Разложение смесью плавиковой и серной кислот применяется в тех случаях, где желательно сделать какое-нибудь отдельное определение, например, железа, бария, титановой кислоты, за исключением, разумеется, кремнекислоты. Разложение производят в платиновой чашке, употребляя для перемешивания толстую платиновую проволоку или платиновый шпатель, в вытяжном шкафу.

Навеску силиката осторожно (распыливание!) обливают 20—30 куб. сант. воды, прибавляют 2—3 куб. сант. крепкой серной кислоты и около 40—50 куб. сант. чистой, перегнанной из платиновой реторты, плавиковой кислоты. Смесью нагревают на водяной бане, при постоянном помешивании до полного исчезновения крупинок неразложившегося силиката, и выпаривают насколько возможно. Потом чашку переносят на песчаную баню и повысив температуру, выпаривают большую часть серной кислоты (густые



белые пары  $\text{SO}_3$ ). Дальнейшая обработка остатка, который не должен быть совершенно сухим, указана. При всех работах с плавиковой кислотой нужно соблюдать величайшую осторожность: от действия ее паров болят и даже сходят ногти, сильно страдают органы дыхания и т. п. Поэтому в общих рабочих помещениях, где тяга не особенно сильная, работать с нею нельзя.

**18. Определение кремнекислоты.** После разложения силиката по № 17 *А* и *Б* кремнекислота не вся находится в осадке — часть ее остается в растворе. Переход в нерастворимое состояние происходит при выпаривании солянокислого раствора до-суха и до полного удаления соляной кислоты. Это производят в платиновой или фарфоровой чашке. Влажный остаток солей, сильно пахнущий хлороводородом, часто перемешивают стеклянной палочкой, конец которой расплюснут в форме пестика. Крупные комки стараются измельчать так, чтобы в конце концов остающаяся в чашке масса имела вид совершенно сухого порошка. Высушивание продолжают до тех пор (2 — 3 часа), пока совершенно не исчезнет запах хлороводорода: от этого существенно зависит успех отделения. Высушенную массу снова смачивают 5 — 7 куб. сант. дымящей соляной кислоты (чтобы перевести образовавшиеся при выпаривании нерастворимые основные соли в средние) и, покрыв чашку стеклом, оставляют стоять 10 минут. Затем обливают 100 куб. сант. горячей воды, нагревают до кипения и дают осадку кремнекислоты отстояться, после чего сейчас же фильтруют и промывают — сначала декантацией, потом на фильтре (9 сант. д.) горячей водой (15—20 раз). Фильтрование кремнекислоты значительно ускоряется, если поместить на фильтре немного бумажной кашицы, полученной сильным разбалтыванием  $\frac{1}{4}$  кружка фильтровальной бумаги с небольшим количеством воды в маленькой конической колбе. После первого отделения в фильтрате все-таки остается довольно много растворенной кремнекислоты (до 5% общего ее количества), вследствие чего весь фильтрат нужно вторично выпарить до-суха и повторить отделение кремнекислоты таким же точно образом, как только что описано. Отфильтровав через маленький фильтр и промыв выделившийся небольшой осадок, обыкновенно темнее окрашенный, чем предыдущий, фильтрат и промывные воды собирают для последующих определений. Фильтры — сперва маленький, потом большой — сжигают влажными, вместе с осадком, в платиновом тигле, осадок прокалывают 15—20 минут на большой горелке до постоянного веса и взвешивают.

Поправка на чистоту кремнекислоты. Осадок выделенной из силикатов кремнекислоты всегда содержит немного примесей — обыкновенно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Чтобы определить их количество, кремнекислоту переводят в летучий фтористый кремний и взвешивают остающееся. Так как реакция между сухой  $\text{SiO}_2$  и плавиковой кислотой происходит слишком бурно, осадок в тигле смачивают несколькими каплями воды, прибавляют каплю крепкой

серной кислоты и около 5 куб. сант. чистой, не оставляющей остатка, плавиковой кислоты. Выпаривают на песчаной бане почти до-суха, не доводя жидкость до кипения (нужна хорошая тяга!). Когда прекратится выделение кислых паров, нагревают сильнее, до полного удаления серной кислоты (густой белый дым), наконец прокалывают на голом огне и взвешивают. Разница между этим весом и предыдущим отвечает содержанию чистой  $\text{SiO}_2$ . Тигель с этими примесями сохраняют для следующего определения.

**19. Определение суммы окисей железа и алюминия (и титановой кислоты).** Фильтрат от кремнекислоты, содержащий соли алюминия, железа, марганца, кальция, магния и щелочных металлов, а также титановую кислоту, подвергают дальнейшей обработке, в зависимости от содержания марганца, по одному из следующих двух методов.

**А.** Осаждение аммиаком из горячего раствора, в присутствии избытка аммониевых солей, является наиболее точным приемом для отделения алюминия, железа и титановой кислоты от металлов второй группы, но не от марганца. Способ, поэтому, в чистом его виде применим только в отсутствии марганца или при наличии очень малых количеств этого элемента наряду с большим содержанием алюминия. В последнем случае ничтожная ошибка, происходящая от неполного отделения марганца, с избытком покрывается полнотою осаждения алюминия, которой нельзя достигнуть, работая по второму способу (см. ниже, *Б*).

*а)* Фильтрат от кремнекислоты (№ 18), доведенный выпариванием до 150—200 куб. сант., помещают в большую фарфоровую чашку и, прибавив несколько куб. сант. крепкого раствора хлористого аммония, нагревают до кипения. Отставив огонь, осаждают небольшим избытком чистого, отогнанного с извести, аммиака, не заключающего угольной кислоты, прибавляя реактив по каплям. Не давая жидкости остывать, фильтруют через большой (11-ти сант.) фильтр (или, если осадка слишком много—через два таких фильтра) и промывают 6—8 раз кипятком. Осадок никогда не бывает чист: кроме щелочей, он всегда увлекает с собой некоторое количество соединений кальция и магния, которых нельзя отмыть. Вследствие этого осаждение аммиаком повторяют. Промытый осадок вместе с фильтром помещают в ту-же самую чашку, которая служила для первого осаждения, прибавляют 10 куб. сант. крепкой соляной кислоты и осторожно нагревают, пока осадок не растворится, а бумага фильтра не превратится в кашницу (Диттрих). Затем, прибавив воды, осаждают аммиаком таким же точно образом, как и первый раз, но фильтруют не тотчас, а продержав жидкость минут 5 при температуре начинающегося кипения, чтобы разрушить могущие быть в осадке алюминаты магния. Благодаря присутствию бумажной кашницы, осадок на этот раз фильтруется и промывается в высшей степени легко. Промывание (кипятком) производят до тех пор, пока подкисленная азотной

кислотой проба промывных вод не перестанет давать муть с азотно-серебряной солью.

Если в силикате нет бария и больших количеств кальция, осаждение марганца можно сделать полным, прибавив к раствору до осаждения его аммиаком около 1 гр. надсерноаммониевой соли: тогда весь марганец в виде двуокиси сядет вместе с алюминием и железом.

б) Фильтраты от осаждения аммиаком выпаривают отдельно до небольшого объема. Чтобы избавиться от слишком большого избытка аммониевых солей, последний фильтрат выпаривают до-суха и удаляют аммониевые соли прокаливанием. Небольшой остаток извлекают несколькими каплями соляной кислоты и—безразлично, растворится он весь или нет—присоединяют к первому фильтрату. Чтобы удалить последние следы окисей железа и алюминия, могущие еще быть в растворе, жидкость нагревают до кипения, прибавляют немного аммиака, фильтруют через маленький фильтр и, промыв, присоединяют к главной массе. Фильтрат служит для определения Са и Mg.

в) Осадок вместе с фильтром кладут в тот же самый тигель, который служил для определения кремнекислоты и содержит бывшие в ней примеси. Затем фильтр осторожно высушивают, обугливают и, наконец, усилив пламя, сжигают уголь, постоянно заботясь о хорошем доступе воздуха. Остающиеся после сгорания угля окислы имеют вид мелкого коричневатого порошка, иногда содержащего некоторое количество магнитной окиси железа вследствие восстановительных процессов, имевших место во время предыдущей операции. Для обратного окисления железа осадок смачивают 2—3 каплями крепкой азотной кислоты и, покрыв тигель крышкой, осторожно высушивают, вода под ним горелкой. Когда вся избыточная кислота испарится, тигель прокалывают в течение 10 минут на сильном огне до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Разность между найденным весом и весом тигля, за вычетом веса пепла трех фильтров, даст вес бывших в силикате окислов железа, алюминия и титановой кислоты. Дальнейшая обработка осадка см. № 20.

Б. Осаждение уксусонатриевой солью. Применяют в тех случаях, когда силикат содержит много марганца и не особенно мало железа. В противном случае, т.-е. когда железа мало, а алюминия много, способ не может дать хороших результатов (ср. выше А).

а) Для производства отделения фильтрат от кремнекислоты (§ 125, № 18) сгущают до 100 куб. сант. и поступают с ним по § 124, № 15, употребляя 1—2 гр. уксусонатриевой соли.

б) Фильтрат от основных уксуснокислых солей выпаривают почти до-суха, растворяют остаток в небольшом объеме горячей воды и ставят не надолго на водяную баню. Выделившийся небольшой осадок основных уксуснокислых солей, которые обык-

новенно остаются еще в растворе, отфильтровывают через маленький (7 сант. диам.) фильтр. Со вторым фильтратом (от аммиака) поступают, как описано в А б, причем, если образуется небольшой осадок, его отфильтровывают через тот же фильтр. Соединив оба фильтрата вместе, в них осаждают марганец сернистым аммонием. (См. ниже, № 22).

**20. Определение общего содержания железа.** Полученную по § 19 А, в смесь окислов переводят в раствор сплавлением с пирро-сернокалиевой солью <sup>1)</sup>. Для этого в тигель, где находится осадок, помещают 12—15 весовых частей соли и нагревают на маленьком пламени так, чтобы расплавленная масса лишь слегка дымилась. Сплавление требует времени и безусловно не удастся, если нагревание было слишком сильным. Когда последние крупинки осадка исчезнут, сплав охлаждают, помещают вместе с тиглем в стакан, обливают 15% горячей серной кислотой и ставят на водяную баню, время от времени осторожно перемешивая жидкость.

Когда все растворилось, тигель вынимают и обмывают водой, а в горячий раствор, объем которого должен быть по возможности меньше, пропускают сероводород, поставив стакан на кипящую водяную баню. Восстановление сопровождается выделением серы, окрашенной в черный цвет сернистой платиной, происходящей от разъедания стенок тигля во время сплавления. О конце восстановления судят, смачивая жидкостью кончик стеклянной палочки и приводя его в соприкосновение с каплей раствора роданистого калия на крышке фарфорового тигля. Розового окрашивания в первый момент быть не должно. Когда реакция закончилась и осадок сбился в комки, его отфильтровывают и промывают, собирая фильтрат в коническую колбу. Пропустив в отфильтрованный раствор сероводород в течение еще некоторого времени и еще раз убедившись, что восстановление полное, сероводородный прибор заменяют аппаратом для получения углекислоты и, не прекращая нагревания, пропускают через жидкость быструю струю  $\text{CO}_2$  <sup>2)</sup> для удаления растворенного в ней сероводорода. Когда смоченная водой свинцовая бумажка, поднесенная к отверстию колбы, не будет больше чернеть, перестают нагревать и ставят колбу в холодную воду, не прекращая тока углекислоты до полного охлаждения раствора. Затем, отняв аппарат и ополоснув

<sup>1)</sup> Если нет под руками готового препарата ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), его можно получить следующим образом: кислую сервокалиевую соль ( $\text{KHSO}_4$ ) плавят в большом платиновом тигле на маленьком пламени. Уже около  $300^\circ$  соль плавится и пенится, выделяя воду:  $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Когда вспенивание прекратится, расплавленную массу выливают в платиновую чашку; дают остыть и пускают в дело в виде маленьких кусочков.

<sup>2)</sup> Углекислый газ должен быть совершенно чист. Для очистки его пропускают через воду, раствор двууглекислой соли и трубку, наполненную битым стеклом или пемзой, смоченной раствором медного купороса. Соляную кислоту для добывания  $\text{CO}_2$  в этом случае лучше брать чистую, не содержащую свободного хлора.

водою приводившую газ трубку, сейчас же титруют железо  $\frac{1}{20}$  норм. раствором хамелеона (см. Объемный анализ). После титрования раствор сгущают выпариванием до объема, меньшего 100 куб. сант., и, прибавив перекиси водорода, определяют в нем титановую кислоту колориметрически.

**21. Колориметрия.** Окраска раствора зависит от количества растворенного вещества и поэтому может служить для определения этого количества. Такое определение, само по себе мало точное, применимо для целей количественного анализа лишь в том случае, когда мы имеем дело с очень интенсивными красящими веществами, малейшие количества которых сообщают раствору ясно различные окрашивания. В простейшем виде колориметрические определения производятся так: заготавливают ряд «нормальных» растворов, крепость которых известна, содержащих, например, 1, 2, 3 и т. д. миллиграмма красящего вещества. Эти растворы наливают в одинаковые цилиндры с прозрачным дном (или просто в пробирки) и помещают их в ряд над листом белой бумаги, заботясь, чтобы они были хорошо и равномерно освещены рассеянным светом. Испытуемый раствор наливают в такой же цилиндр и сравнивают его окраску с окраской нормальных растворов. Положим, испытуемый раствор займет по тону среднее положение между растворами, содержащими 3 и 4 мгр. В таком случае можно сказать, что он содержит около 3,5 красящего вещества.

Вместо того, чтобы иметь перед собою одновременно целую гамму цветов, несравненно удобнее наблюдать в лупу одно поле зрения, в котором, благодаря известной комбинации отражательных призм, сходятся лучи, проходящие через два раствора — испытуемый и «нормальный». С другой стороны, вместо нескольких «нормальных» растворов, проще приготовить один и, изменяя толщину его слоя отливанием, подгонять окраску к окраске испытуемого раствора. Приборы, служащие для этой цели, называются колориметрами. На рис 26 дана схема одного из употребительнейших колориметров—Вольфа. Прибор состоит из зеркала *C*, отражаясь от которого, лучи проходят вверх через два совершенно одинаковых градуированных цилиндра с боковыми кранами, служащими для выпуска жидкости. По выходе из

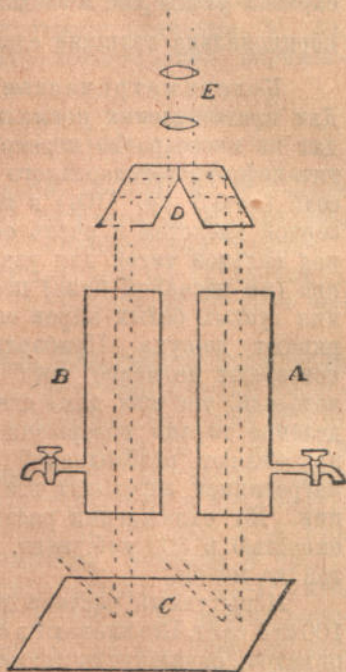


Рис. 26.

цилиндров лучи дважды претерпевают полное внутреннее отражение в призмах *D* и соединяются в поле зрения лупы *E*, которое имеет вид разделенного пополам диска. Положим, что в цилиндр *A* налит до верхней метки (не показанной в схеме) испытуемый раствор. Назовем его искомую концентрацию через *c*, а толщину слоя через *h*. Нальем теперь в цилиндр *B* до той же метки «нормального» раствора, которого концентрация *c*<sub>1</sub> нам известна. Положим, далее, что, глядя в лупу, мы видим, что левая сторона поля зрения, отвечающая «нормальному» раствору, темнее, чем правая. Открыв кран и отлив часть раствора, мы, положим, сравняли окраску обеих половин поля зрения, уменьшив толщину слоя «нормального» раствора и сделав ее равной *h*<sub>1</sub>. Полагая теперь, что окраска растворов, а следовательно их концентрация, обратно пропорциональна толщине слоя, имеем  $\frac{c}{c_1} = \frac{h_1}{h}$  откуда  $c = c_1 \cdot \frac{h_1}{h}$ .

Колориметрическое определение титановой кислоты. Для приготовления нормального раствора титановой кислоты исходят из многократно перекристаллизованного и слабо прокаленного титанофтористоводородного калия. Отвешивают 1,5 грамма этой соли (= 0,5 гр. TiO<sub>2</sub>) в платиновой чашке, обливают крепкой серной кислотой и очень осторожно (разбрызгивание!) нагревают под сильной тягой для удаления фтористого водорода. Нагревание (на песчаной бане) постепенно усиливают вплоть до появления густых белых паров серного ангидрида, но отнюдь не выпаривают до-суха. Прибавляя серной кислоты, ту же операцию повторяют не менее трех раз до полного удаления фтористого водорода, так как даже следы его делают колориметрическое определение титана совершенно неверным. Дав остыть, постепенно прибавляют разбавленной 5%—10% серной кислоты и легким нагреванием переводят все в раствор при постоянном помешивании. По охлаждении раствор сливают в измерительную колбу емкостью в 500 куб. сант. и разводят разбавленной серной кислотой до метки.

Испытуемый раствор должен занимать объем меньший, чем 100 куб. сант. Его вливают в один из градуированных цилиндров колориметра, окрашивают двумя-тремя куб. сант. перекиси водорода <sup>1)</sup>, доводят водой до верхней метки (100) и перемешивают стеклянной трубкой, конец которой раздут в шарик несколько меньшего диаметра, чем диаметр цилиндра. Во второй цилиндр наливают немного воды, потом точно отмеривают пипеткой 10 куб. сант. нормального раствора, закрашивают таким же точно количеством

<sup>1)</sup> Вследствие образования надтитановой кислоты TiO<sub>3</sub>, раствор окрашивается в интенсивно-желтый цвет. Это одна из чувствительнейших реакций.

Несмотря на простоту колориметрических определений, для получения точных результатов необходимо соблюдение многих предосторожностей. См. W. Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. 39 1392, 1917.

перекиси водорода, как и в первом цилиндре, доливают водой до метки и перемешивают. Если бы при сравнении цвета обоих растворов оказалось, что окраска нормального раствора слабее, чем испытуемого, последний нужно разбавить вдвое или втрое, смотря по надобности, и взять для опыта 100 куб. сант. Поставив колориметр так, чтобы оба поля зрения были хорошо и совершенно равномерно освещены рассеянным светом, вдвигают цилиндры и, подставив стаканчик, отливают через боковой край столько нормального раствора, чтобы окраска обеих половин поля зрения казалась одинаковой. Сделав отсчет, отлитую часть раствора снова вливают в цилиндр и повторяют опыт. В среднем, отдельные наблюдения могут отличаться друг от друга примерно на пять—десять делений шкалы. Положим, например, что, сделав четыре наблюдения, мы получили для  $h$  следующие значения: 31, 39, 34 и 36. Взяв среднее, 35, и зная, что концентрация нормального раствора  $c_1 = 10$  mgr.  $TiO_2$ , имеем:

$$c = 10 \text{ mgr. } \frac{35}{100} = 3,5 \text{ mgr. } TiO_2.$$

По определении общего содержания железа и титановой кислоты, количество алюминия находят из разности. Из методов, позволяющих определять алюминий непосредственным взвешиванием, укажем на метод Яннаша <sup>1)</sup>, видоизмененный Диттрихом <sup>2)</sup>, и на фенилгидразинный способ Гесса и Кэмпбелля <sup>3)</sup> (Hess and Campbell).

**22. Отделение и определение марганца.** Фильтрат от осаждения окисей железа, алюминия и проч. уксуснонатриевой солью содержит еще марганец. Наиболее точным способом отделения его от кальция и магния является осаждение бесцветным сернистым аммонием, который лучше всего приготовить во время самого осаждения следующим образом. Раствор помещают в коническую колбочку 150—200 куб. сант. емкостью, прибавляют 2—3 куб. сант. чистого, не содержащего углекислоты, аммиака и пропускают сероводород до насыщения; потом прибавляют еще 1—1½ куб. сант. аммиака, доливают водой почти до-верху и плотно затыкают пробкой. Колбочку оставляют стоять сутки или даже дольше. Выделившийся осадок отфильтровывают на маленький фильтр и промывают водой с примесью хлористого и сернистого аммония. Если выпаривание производили в платиновых чашках, в растворе могут быть небольшие количества платины, которые, частью осаждаясь сернистым аммонием, окрашивают осадок в черный цвет. Для отделения марганца осадок на фильтре обрабатывают слабой соляной кислотой (1 объем кислоты на 4 объема воды), насыщенной сероводородом. В фильтрате, удалив избыток кислоты

<sup>1)</sup> Jannasch, Anleitung.

<sup>2)</sup> Dittrich, Anl. zur Gesteinsanalyse.

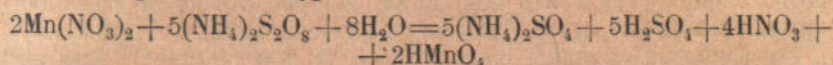
<sup>3)</sup> Hillebrand, The analysis of silicates.

выпариванием, определяют марганец в виде закись-окиси по § 124, № 15.

Если марганца мало (менее  $\frac{1}{2}\%$ ), как обыкновенно бывает в большинстве минералов и горных пород, выгоднее осадить его надсерноаммониевой солью вместе с алюминием и железом, а самое определение его произвести колориметрически в отдельной навеске силиката. Найденное количество, по перечислении на закись-окись, следует вычесть из веса суммы окислов.

Колориметрическое определение марганца по Вальтерсу (Walters). 1,0—0,5 гр. измельченного силиката разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот по № 17 В. По удалении плавиковой кислоты, прибавляют 15 куб. сант. крепкой азотной кислоты, воды и нагревают на водяной бане при постоянном помешивании, пока почти все не растворится. Если остался небольшой осадок ( $BaSO_4$  и  $CaSO_4$ ), его отфильтровывают. Объем фильтрата не должен превышать 60—70 куб. сант.

Для окисления закисной соли марганца в марганцовую кислоту пользуются надсерноаммониевой солью  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутствии азотносеребряной соли, которая действует каталитически, как «переносчик кислорода». В азотно- или сернокислом растворе реакция протекает по уравнению:



Для производства определения нужны два раствора: 1) раствор азотносеребряной соли, содержащий 2 гр.  $AgNO_3$  в литре, и 2) «нормальный» раствор азотно- или серномарганцовой соли. Последний удобно готовить, отмерив некоторый объем титрованного раствора хамелеона, который подкисляют серной кислотой, обесцвечивают сернистым газом и разводят водой с таким расчетом, чтобы в 10 куб. сант. раствора содержалось количество марганца, эквивалентное 2 мгр.  $MnO$ .

Самое определение производят так: 10 куб. сант. «нормального» раствора помещают в колбочку, сильно подкисляют не содержащей хлора азотной кислотой (10—15 куб. сант.), прибавляют 20 куб. сант. раствора азотносеребряной соли и 1 гр. сухой надсерноаммониевой соли. Когда все растворится, колбочку ставят на водяную баню. Окисление происходит в несколько минут, что заметно по появлению интенсивной малиновой окраски, быстро достигающей максимума. Затем колбочку охлаждают, переливают окисленный раствор в измерительную колбочку в 100 куб. сант. и разбавляют водой до метки.

Таким же точно образом (не прибавляя, разумеется, «нормального» раствора!) окисляют и разбавляют испытуемый раствор<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Если бы, после прибавления азотносеребряной соли, раствор оказался мутным (следы  $HCl$ ), его необходимо осветлить фильтрованием через плотную бумагу и потом уже производить окисление.



Если бы оказалось, что окраска его интенсивнее «нормальной», разведение увеличивают и в дальнейшем поступают так, как указано при колориметрическом определении титановой кислоты.

**23. Определение кальция, магния и бария. Кальций.** Фильтрат от осаждения аммиаком или, если было много марганца—сернистым аммонием, служит для определения кальция и магния. Нагрев до кипения и не прибавляя хлористого аммония, который уже содержится в растворе, кальций осаждают щавелевоаммониевой солью по § 122, № 6. Дав постоять не более 4-х часов, осадок фильтруют, промывают раза три кипятком и тут же на фильтре растворяют в соляной кислоте. Фильтрат собирают в тот же стакан, где производили осаждение первый раз. Бумагу фильтра отмывают от раствора, собирая жидкость туда же и стараясь, чтобы конечный объем ее был как можно меньше. Прибавив к солянокислому раствору 5—10 куб. сант. насыщенного раствора щавелевоаммониевой соли, нагревают до кипения и вторично осаждают кальций, усредняя свободную кислоту небольшим избытком аммиака. Фильтрование через 4—6 часов. Промывание и взвешивание—как в № 6.

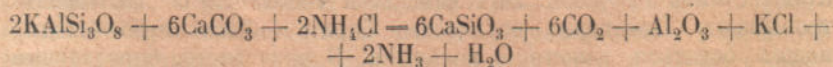
**Магний.** Фильтраты от первого и второго осаждений кальция стущают выпариванием <sup>1)</sup> и, прибавив немного соляной кислоты, при кипячении дважды осаждают в них магний фосфорноаммониевонатриевой солью по § 124, № 14 (примечание), не удаляя солей аммония. В случае силикатов, разлагаемых кислотами, когда в том же растворе можно произвести и определение щелочей, магний отделяют от К и Na свежесосажденной окисью ртути и определяют его в виде окиси по § 124, № 14. Обработка остатка, заключающего только хлористые калий и натрия, по § 125, № 24.

**Барий.** В силикатах часто встречаются небольшие количества бария. Присутствие этого элемента, не нарушая общего хода анализа, делает, однако, необходимым отделение его до осаждения магния. Для этого к горячему, кислому от соляной кислоты, раствору прибавляют несколько капель серной кислоты и оставляют стоять 12 часов. Выделившийся небольшой осадок отфильтровывают. Некоторое количество бария (обыкновенно—следы) может остаться вместе с кальцием. В виду этого, определение бария удобнее произвести в отдельной навеске силиката (2 гр.), разложив ее в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот по № 17, В. По удалении фтористого водорода, остаток в чашке обливают 5% серной кислотой и нагревают на водяной бане при частом помешивании. Нерастворившаяся часть—сернобариевая соль (с примесью гипса). С осадком поступают, как

<sup>1)</sup> Если раствор содержал сернистый аммоний, его нужно выпаривать почти до-суха, подкислив соляной кислотой, растворить выделившиеся соли в небольшом количестве воды и отфильтровать от серы, окрашенной в темный цвет следами сернистой платины.

в № 1. После прокаливания, чтобы очистить от гипса, осадок растворяют в тигле в небольшом количестве крепкой горячей серной кислоты и, дав остыть, выливают в воду. Вторично выделившаяся  $BaSO_4$  уже не содержит кальция и после обычных операций взвешивается.

**24. Определение щелочей.** В случае силикатов, разлагаемых кислотами, после отделения магния окисью ртути и удаления образовавшейся сулемы, смесь хлористых металлов прямо растворяют в воде и обрабатывают хлорной платиной, как описано ниже. В силикатах, не разлагаемых кислотами, определение производят в отдельной навеске. Из существующих способов рекомендуем американский способ Л. Смита (L. Smith), вполне точный, удобоисполнимый и не требующий применения плавиковой кислоты. Навеску силиката (0,5 гр.) помещают в большой платиновый тигель и смешивают при помощи тонкой стеклянной палочки с равным по весу количеством возогнанного хлористого аммония. Затем отвешивают на глянцевитой бумажке 4 гр. совершенно чистой углекальциевой соли и большую часть ссыпают в тигель, перемешивая тою же палочкой как можно лучше. Палочку обтирают об оставшуюся на бумажке щепотку мела, которую потом присоединяют к главной массе. Плотнo закрыв тигель крышкой, его вставляют в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона так, чтобы он входил туда до половины, ставят все на треугольник и начинают нагревать очень маленьким пламенем. При этом должен выделяться аммиак, но не должно быть заметно белых паров нашатыря: если они показались, нагревание нужно уменьшить. Примерно через  $\frac{1}{4}$  часа выделение аммиака прекращается—запах исчезает. Тогда нагревают сильно—на полном пламени обыкновенной горелки Теклю—причем верхняя половина тигля, защищенная куском асбестового картона, остается сравнительно холодной, тогда как нижняя сильно раскалена. Этим предотвращается возможность улетучивания хлористых калия и натрия, образующихся при разложении силиката. Реакцию, на примере ортоклаза, можно представить так:



Через  $\frac{3}{4}$  часа операцию можно считать законченной. Сплавления, собственно, не происходит—получается спекшаяся, отставшая от стенок масса, которую почти всегда удается отделить стеклянной палочкой от дна тигля и перенести в подставленную чашку из хорошего берлинского фарфора. Если это не удается, в тигель наливают горячей воды и ждут, пока образовавшаяся известь не погасится и масса не рассыплется. Так или иначе, пользуясь палочкой и промывалкой, содержимое тигля переносят в чашку, не обращая внимания на остающийся иногда на стенках тигля красноватый налет (железо). Туда же смывают и крышку тигля.

Чашку нагревают часа два на водяной бане, доливая, если нужно, водой, и, когда остающиеся твердые кусочки размягчатся, их раздавливают маленьким фарфоровым или агатовым пестиком. Горячую жидкость фильтруют через 9-ти сантиметровой фильтр и не менее 20 раз промывают водой. Фильтруется отлично. В фильтрате—хлористые калий, натрий и кальций, а также известь, вследствие чего он мутится на воздухе; на фильтре—все остальное. Чтобы убедиться в полноте разложения силиката, осадок растворяют в соляной кислоте. Когда все растворится (выделяются белые хлопья кремнекислоты), при помешивании стеклянной палочкой не должно быть хруста. Этот раствор отбрасывают.

Фильтрат, содержащий щелочи, нужно теперь освободить от избытка кальция <sup>1)</sup>. К нему, нагрет до кипения, прибавляют несколько куб. сант. свежее-приготовленного аммиака и раствор  $1\frac{1}{2}$  гр. углеаммониевой соли. Дав осадку сесть, фильтруют, собирают фильтрат в большую платиновую (или фарфоровую) чашку и ставят выпариваться. Осадок на фильтре растворяют в слабой соляной кислоте, покрыв воронку часовым стеклом и прибавляя кислоту по каплям сбоку. Фильтр промывают водой, солянокислый фильтрат помещают в ту же чашку или стакан, где производили первое осаждение, и, прибавив избыток аммиака, повторяют осаждение. Промыв осадок углекальциевой соли, его выбрасывают, а второй фильтрат присоединяют к первому и выпаривают до-суха.

Высушенный как можно лучше остаток от выпаривания освобождают от аммониевых солей прокаливанием. Для этого чашку помещают на кольцо штатива (в тяге) и водят под нею пламенем горелки до прекращения выделения белых паров. Небольшой, обыкновенно очень грязный, остаток растворяют в нескольких куб. сант. воды, нагревают и прибавляют немного горячего раствора шавелевоаммониевой соли и аммиака для осаждения последних следов кальция. Через 12 часов фильтруют, промывают, фильтрат выпаривают до-суха и опять слабо прокаливают для удаления избытка шавелевоаммониевой соли. Остаток, состоящий из хлористых калия и натрия, и на этот раз обыкновенно бывает загрязнен частичками угля. Еще раз фильтруют через очень маленький фильтр и, промыв водой, собирают фильтрат во взвешенную маленькую платиновую чашечку или большой тигель. Прибавив каплю соляной кислоты, выпаривают до-суха и слабо прокаливают до прекращения потрескивания (остерегаться потери!). Охладив и взвесив, узнают сумму хлористых калия и натрия, бывших в силикате.

<sup>1)</sup> Если имеют дело с серу-содержащими силикатами (напрям., при анализе многих горных пород), нужно предварительно прибавить каплю—другую раствора хлористого бария для осаждения серной кислоты, а затем уже, не фильтруя, осадить кальций.

Смесь солей растворяют в нескольких куб. сант. воды, переносят в маленькую фарфоровую чашку и прибавляют избыток раствора платинохлористоводородной кислоты (хлорной платины). Ярко-оранжевый раствор выпаривают на не кипящей водяной бане почти до-суха; охладив, обливают 96° спиртом и дают с полчаса постоять, растирая осадок время от времени стеклянной палочкой, конец которой расплюснут в виде пестика. Фильтруют через тигель Гуча и хорошо промывают спиртом. Сняв и обтерев тигель, ему дают высохнуть на воздухе, а потом сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при 140°—160° и взвешивают в стаканчике, как известь (§ 122, № 7). Умножив найденный вес хлороплатината на 0,306, найдем вес хлористого калия, бывшего в смеси с натрием. Дальнейший расчет сам собою понятен.

Если нет под руками тигля Гуча, спиртовый раствор фильтруют через обыкновенный маленький фильтр (смоченный предварительно спиртом), промывают и высушивают осадок на воздухе, потом в сушильном шкафу, но не выше 80°—90°. Главную массу осадка бережно снимают с фильтра на часовое стекло. Чашку, если на стенках ее еще остались крупинки хлороплатината, смывают кипящей водой через фильтр до полного растворения всего, что пристало к бумаге. Фильтрат собирают во взвешенную платиновую чашечку или большой тигель, выпаривают на водяной бане до-суха, присоединяют главную массу осадка, сушат в шкафу при 160° и взвешивают.

**25. Определение закиси железа.** Для производства определения по способу Кука (Cooke), усовершенствованному Тредвелем, необходим особый прибор, состоящий из маленького свинцового ящика *C*, изображенного на рисунке 27. Ящик *C* снабжен крышкой, в которой сделаны два отверстия: одно посредине, другое сбоку. В боковое отверстие вставляется на каучуковой пробке трубка *A*, приводящая углекислоту. Платиновая чашка *D*, в которой производится разложение силиката, помещается на треугольнике, находящемся на дне ящика. Весь прибор ставится в параффиновую или глицериновую баню *B*, на дно которой положено несколько отрезков толстой стеклянной трубки. В баню вставляют термометр *F*. Силикат растирают как можно лучше,

<sup>1)</sup> Чтобы не тратить даром этого дорогого реактива, Тредвель советует употреблять раствор, отвечающий ровно 10%-ному содержанию металлической платины. Количество реактива вычисляется так: предположив, что сумма хлоридов *p* состоит только из хлористого натрия, вычислим количество платинохлористоводородной к., нужное для превращения его в хлороплатинат:  $2\text{NaCl}:\text{Pt} = p : x$ ;  $x = \frac{\text{Pt}}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p$  — гр. платины в виде платинохлористоводород. к. Так как наш реактив 10%, имеем: 10 гр. платины: 100 куб. сант.  $\frac{\text{Pt}}{2\text{NaCl}} \cdot p : x$ , откуда  $x = \frac{\text{Pt} \cdot 10}{2 \cdot \text{NaCl}} \cdot p$  — числу куб. сант.  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .

но не заблаговременно, а перед самым опытом, так как при хранении на воздухе очень тонко измельченного порошка находящаяся в нем закись железа может частью окислиться. Навеску (2 гр.) помещают в небольшую платиновую чашку, обливают 5—10 куб. сант. серной кислоты (1:4), ставят на треугольник внутри прибора и, закрыв ящик крышкой, пропускают в течение трех минут углекислоту, чтобы вытеснить воздух. Быстро сняв крышку, вливают 15—20 куб. сант. крепкой плавиковой кислоты, не содержащей органических веществ, опять закрывают крышкой и, все время пропуская углекис-

лоту, перемешивают толстой платиновой проволокой или шпателем *E*, вставленным через среднее отверстие. Одновременно парафиновую баню нагревают до 100° и поддерживают при этой температуре в течение часа, часто перемешивая содержимое чашки. (Мешалку не вынимают, а оставляют в положении, показанном на рисунке). Затем температуру

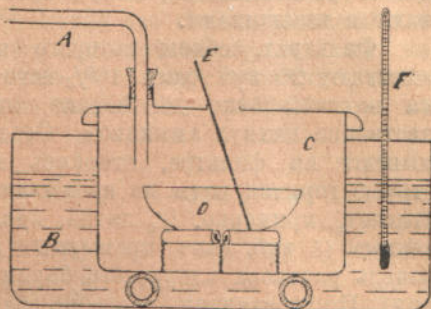


Рис. 27.

бани повышают до 120°, чтобы изгнать большую часть плавиковой кислоты, и еще через час времени тушат огонь и дают прибору остыть в струе углекислоты (Чтобы ускорить остывание, свинцовый ящик хорошо вынуть из бани. Для этого к нему приделывают с боков ручки, не показанные на рисунке). По охлаждении содержимое платиновой чашки смывают прокипяченной и охлажденной водой в большую фарфоровую чашку, прибавляют 50 куб. сант. разведенной серной кислоты и титруют хамелеоном ( $\frac{1}{20}$  норм.) до появления первого розового окрашивания во всей массе жидкости. Всегда остающаяся в растворе плавиковая кислота быстро уничтожает окрашивание; поэтому чем больше ее осталось, тем труднее уловить момент конца титрования. Зная количество закиси железа и общее содержание железа в силикате, легко высчитать процентное содержание этого металла в той и другой степени окисления.

## VI.

## § 126. 26. Колчеданы (Пирит, медный колчедан).

Определение серы (по Лунге). Навеска 0,5 гр. как можно тоньше измельченного минерала, просеянного через шелковый газ. В стакане, покрытом часовым стеклом, порошок обливают смесью 3 частей азотной к. уд. в. 1,40 и 1 части дымящей соляной кислоты. Реакцию закачивают на кипящей водяной бане. В ред-

ких случаях при этом выделяются крупинки серы, которую окисляют прибавлением небольшого количества хлорнокалиевой соли. Переместив раствор в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане до-суха, прибавляют 5 куб. сант. крепкой соляной кислоты и выпаривают еще раз. К сухому остатку прибавляют 1 куб. сант. дымящей соляной кислоты так, чтобы он весь ею пропитался, затем 100 куб. сант. горячей воды; фильтруют через маленький фильтр и промывают—сперва холодной, потом горячей водой. В осадке—пустая порода (кварц и силикаты). Если нужно определить ее количество, осадок сушат в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают.

Фильтрат, объем которого не превышает 150 куб. сант., осаждают 20 куб. сант. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ного аммиака и нагревают 15 минут на водяной бане до 70°, не выше, следя, чтобы он все время явственно пахнул аммиаком. Осадок гидрата окиси железа промывают на фильтре, стараясь каждый раз перемешивать его струей горячей воды из промывалки. Когда объем жидкости достигнет, примерно,  $\frac{1}{2}$  литра, промывание можно считать законченным (1 куб. сант. промывных вод по прибавлении нескольких капель раствора хлористого бария не должен мутиться при стоянии). По усреднении раствора соляной кислотой, прибавляют еще 1 куб. сант. дымящей соляной кислоты и нагревают до кипения. В отдельном стаканчике отмеривают 24 куб. сант. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ного раствора хлористого бария, разводят водою до 100 куб. сант. и, нагрев до кипения, сразу <sup>1)</sup> смешивают оба раствора. Минут через 40, когда жидкость над осадком достаточно осветлится, ее сливают через фильтр, трижды промывают осадок декантацией горячей водой, переносят на фильтр, промывают до исчезновения реакции на Cl<sup>-</sup>, сушат, прокаливают и взвешивают BaSO<sub>4</sub>, как в § 121, № 1.

Определение железа (и меди). Навеска 0,5 гр., обрабатывается по предыдущему. Медь, если была, осаждают сероводородом из солянокислого раствора по § 123, № 10. Окислив фильтрат азотной кислотой и удалив окислы азота кипячением, железо осаждают аммиаком, как только что описано. Обработка осадка по § 121, № 2.

27. Блеклые руды (Cu, Fe, Zn, Bi, Hg, Ag, Sb, S, As). Навеска 1 гр. тонко измельченного минерала берется при помощи длинной и тонкой пробирки и помещается в расширение тугоплавкой шариковой трубки R (см. рис. 28<sup>2)</sup>). Один конец трубки загибается под прямым углом и вставляется с помощью пробки в горло приемника V, где опускается почти до поверхности жидкости. На случай, если не все поглотится в первом приемнике, к нему

<sup>1)</sup> Если осаждают BaSO<sub>4</sub> медленно, она увлекает с собою из раствора много сервоаммониевой соли. Последняя при прокаливании разлагается, и таким образом часть серной кислоты теряется.

<sup>2)</sup> Рисунок заимствован из учебника Тредвелля.

присоединяют второй, *Z*, в виде трубки с несколькими шариками. В приемники наливают раствор 3,5 гр. винной кислоты в 100 куб. сант. слабой соляной кислоты (1 : 4), помещая в *Z* столько жидкости, чтобы при прохождении газов она не вылилась из верхнего шарика. Наконец, стаканчик *D* с крепким раствором щелочи служит для уловления выходящего из прибора хлора. Если работают под хорошей тягой, он может и отсутствовать. Прибор для получения хлора *K* (на рисунке—аппарат Киппа, снаряженный хлорной известью и соляной кислотой) соединяют с тремя промывными склянками Дрекселя: в *A* наливают воду, а в *B* и *C*—крепкую серную кислоту. Когда все готово, вытесняют из них воздух хлором и соединяют *C* с трубкой *R*, где лежит навеска. Реакция с хлором идет уже на холоду с выделением тепла; когда она прекратится, шарик с навеской нагревают очень ма-

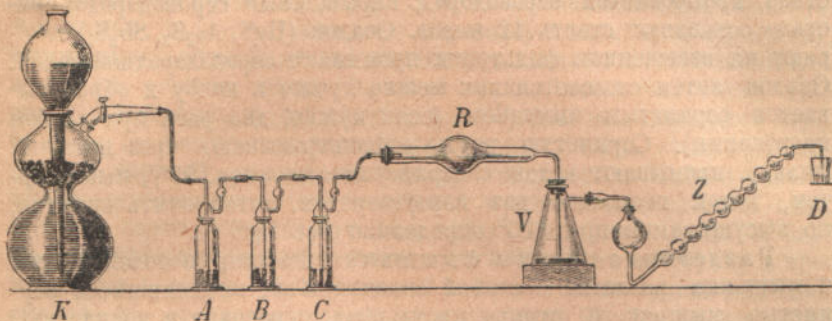


Рис. 28.

леньким пламенем, обводя горелкой (ток хлора должен быть слабый в конце операции). Когда все легко летучие хлористые металлы будут согнаны в приемник, по охлаждении аппарата в струе хлора, трубку *R* разрезают в том месте, где она переходит в узкую, и на оба ее конца одевают мокрые пробирки. Все оставляют стоять 24 часа, чтобы отсублимированные хлористые металлы притянули влажность. Содержимое узкого отрезка трубки смывают соляной и винной кислотами в стакан и соединяют с жидкостью приемников; если в приемниках выделилась сера, ее фильтруют и определяют на взвешенном фильтре.

1. Анализ нелетучего остатка. Содержимое шарика, заключающего нелетучие хлористые металлы, растворяют в слабой соляной кислоте, после продолжительного нагревания разбавляют водою, фильтруют, хорошо промывают горячей водою (чтобы избавиться от хлористого свинца). Так как здесь же будет найдаться пустая порода, то растворяют хлористое серебро на фильтре аммиаком и, отфильтровав нерастворившийся в аммиаке остаток, снова осаждают аммиачный раствор соляной кислотой и поступают далее, как в § 121, № 1. Нерастворившийся в аммиаке

остаток вводится в платиновый тигель, прокаливается и взвешивается. Из фильтрата от хлористого серебра в слабокислом растворе сероводородом выделяют сернистые медь и свинец; их отфильтровывают, промывают, растворяют в азотной кислоте и разделяют.

Отделение меди от свинца. К азотнокислому раствору приливают избыток серной кислоты, выпаривают, чтобы удалить азотную или соляную кислоту, и определяют свинец в виде серно-свинцовой соли по § 123, № 10, а медь по § 123, № 9.

Фильтрат от сернистых меди и свинца, заключающий часть бывших в минерале Fe и Zn, соединяется с фильтратом от обработки сероводородом раствора приемника (см. II).

II. Анализ раствора приемника. После пропускания струи углекислоты для удаления хлора, в нагретый (до 60°) раствор пропускается сероводород; насыщенный сероводородом раствор оставляют стоять 12 часов. Осадок ( $HgS$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ) собирают на взвешенном фильтре и промывают сероводородной водой. Осадок затем смывается как можно лучше в колбу и обрабатывается сернистым аммонием (если нужно, два раза при слабом нагревании). Сернистую ртуть отфильтровывают чрез прежний фильтр, промывают водою с сернистым аммонием, 95%-ным спиртом, потом несколько раз сероуглеродом, потом опять спиртом; по высушивании при 110° определяют вес  $HgS$  <sup>1)</sup>.

Разделение сурьмы и мышьяка. Раствор тиосолей сурьмы и мышьяка разлагают слабой соляной к-ой, выделившиеся сернистые мышьяк и сурьму промывают, переводят в коническую колбу и кипятят с соляной кислотой и бертолетовой солью: получается раствор сурьмяно- и мышьяковокалевой солей. Отделение сурьмы и мышьяка основано на том, что из виннокислого раствора солей мышьяковой и сурьмяной кислот магниальная смесь осаждает только мышьяк. К солянокислому раствору прибавляют винной кислоты и избыток аммиака (при этом, если прибавлено достаточно винной кислоты, осадка быть не должно), после некоторого времени осаждают по каплям примерно 20-ю куб. сант. магниальной смеси (50 гр.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и 70 гр.  $NH_4Cl$  растворяются

<sup>1)</sup> Если качественный анализ показал присутствие висмута, то сернистый висмут будет вместе с сернистой ртутью. Осадок сернистых ртути и висмута обрабатывают азотной кислотой уд. веса 1,2, кипятят, прибавляют равный объем воды и определяют в фильтрате висмут; сернистая ртуть не растворяется и определяется, как указано выше.

Определение висмута. Разбавленный водою раствор (при разбавлении водою могла образоваться муть, на нее не обращают внимания) осаждают избытком раствора углеаммониевой соли, нагревают до кипения, фильтруют, промывают горячей водою. Осадок растворяют прямо на фильтре в слабой, горячей азотной кислоте. Этот раствор (и промывные воды) собирают во взвешенный фарфоровый тигель, выпаривают до-суха и прокаливают: весь висмут в виде окиси  $Bi_2O_3$ . Способ этот применим только в присутствии азотной кислоты; при других кислотах надо определять висмут в виде сернистого висмута  $Bi_2S_3$ .



в 650 куб. сант. воды, раствор доводится до одного литра крепким раствором аммиака) и оставляют стоять не менее 12 часов. Осадок промывают слабым аммиаком (около  $2\frac{1}{2}\%$ ) декантацией, затем—так как в нем всегда есть винномагнезиевая соль—растворяют в соляной кислоте и снова осаждают аммиаком и несколькими каплями магниезиальной смеси. После 12 часов такое же промывание, потом на фильтре, пока фильтрат не перестанет давать реакцию на  $\text{Cl}^-$  с  $\text{AgNO}_3$ . По высушивании при  $100^\circ$ — $110^\circ$  осадок переносится в платиновый тигель (фильтр, смоченный раствором азотноаммониевой соли, сжигается отдельно) и прокаливается, сперва очень осторожно, потом полным пламенем горелки. Мышьяк в виде пиромышьяковомагнезиевой соли  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . Определение мышьяка возможно производить и в тигле Гуча.

Определение сурьмы совершается обыкновенно в виде трехсернистой сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Раствор, заключающий соляную и винную кислоты, осаждают сероводородом, сперва на холоду, потом при нагревании до кипения, оставляют стоять некоторое время в теплом месте, и, когда осадок отсел, фильтруют чрез взвешенный фильтр (сушение при  $100^\circ$ ). Для окончательного определения (в осадке еще вода и иногда сера) часть осадка растворяют в крепкой соляной кислоте при кипячении. Полное растворение доказывает отсутствие серы, нужно только удалить воду; в таком случае остальную часть осадка (взвесив) кладут в фарфоровую лодочку, которую помещают в стеклянную трубку и прокаливают в струе сухой угольной кислоты, пока оранжевый цвет осадка не сделается совершенно черным. Прибор охлаждается в струе угольной кислоты. Взвесив фарфоровую лодочку, определяют количество сернистой сурьмы, полученную потерю высчитывают на все количество осадка. В присутствии серы нагревание необходимо вести до полного улетучивания серы.

Фильтрат после осаждения сероводородом, содержащий железо и цинк, соединяют с фильтратом от I, осаждают аммиаком и сернистым аммонием; осадок отфильтровывается, растворяется в соляной кислоте и окисляется крепкой азотной кислотой.

Отделение железа от цинка лучше всего достигается при помощи углебариевой соли. Кислый (не серноокислый) раствор усредняют в конической колбе осторожно раствором соды, пока не появится муть (последняя растворяется в нескольких каплях соляной кислоты). Затем прибавляют свежесосажденную, хорошо промытую, взболтанную с водою углебариевую соль в избытке и оставляют колбу стоять в течение нескольких часов, время от времени встряхивая ее. Осадок промывается три раза водою декантацией, потом на фильтре хорошо холодной водою; он заключает окись железа и избыток углебариевой соли, в фильтрате весь цинк. Осадок растворяется в соляной кислоте, барий осаждается по § 121, № 1, в виде сернобариевой соли, а железо определяется по § 121, № 2. Из фильтрата точно также надо

сперва осадить сернобариевую соль, а затем определить цинк по § 123, № 9.

Определение серы лучше совершать в отдельной порции (0,5 гр.) минерала сухим путем, прокаливанием мелкоизмельченного минерала с смесью  $2\frac{1}{2}$  ч. селитры и 10 ч. соды в никкелевом или платиновом тигле. Дно тигля покрывают слоем угленатриевой соли и вносят затем смесь. Нагревание должно вести сначала очень осторожно, под конец сильно, до расплавления смеси. Сплав выщелачивается водою, фильтрат подкисляется соляною кислотою, кипятится для удаления углекислоты и выпаривается до-суха. Сухой остаток смачивается 10 куб. сант. крепкой соляной кислоты и еще раз выпаривается. Наконец прибавляют 1 куб. сант. крепкой соляной кислоты, растворяют в 350 куб. сант. воды и из раствора серная кислота осаждается хлористым барием по § 126, № 26.

## VII.

§ 127. Определения электролитическим путем. Определение металлов выделением их из растворов солей действием тока является одним из весьма удобных приемов, особенно в технике, а потому мы и считаем нужным дать пример электроаналитического определения.

В настоящее время, когда электрическая энергия является доступною и в лабораториях, и на заводах, источником тока обыкновенно служат вторичные элементы—аккумуляторы, представляющие немало удобств сравнительно с прежде употреблявшимися первичными элементами, как по простоте ухода за ними и зарядки их, так и потому, что электродвижущая их сила остается постоянною весьма продолжительное время. Так как для разложения солей необходима определенная электродвижущая сила, а с другой стороны, качество осадка металла в высокой степени зависит от плотности электролизующего тока (отношения числа единиц силы тока к поверхности электрода), то в цепь батареи должен быть включен амперметр для определения силы тока и реостат, позволяющий менять сопротивление цепи и, следовательно, силу тока. Величина электродвижущей силы определяется посредством вольтметра, приключаемого к зажимам электродов. Если в цепь батареи должно быть введено несколько приборов для электроанализа, то они вводятся параллельно, причем, разумеется, самая проводка усложняется ответвлениями от электролизаторов к общим измерительным приборам.

Электролиз производится различно: иногда в платиновой чашке (Классена), которая и служит одним из электродов (обыкновенно катодом), другим электродом является платиновая пластинка. Для более удобного введения в цепь чашка помещается на латунном кольце, снабженном зажимным винтом для сообщения с батареей и укрепленном на стеклянном штативе, а другой электрод

укрепляется в латунном зажиме, перемещающемся по тому же стеклянному штативу. Чаще же электролиз ведется в стаканчике: тогда катодному электроду обыкновенно придают форму конуса из платиновой жести с припаянную платиновую проволокою (см. рис. 29); анодом в этом случае служит улиткообразно свернутая толстая платиновая проволока (рис. 29); оба электрода закрепляются в сообщенных с батареей латунных зажимах, сидящих на стеклянном штативе, причем анод находится внутри катода и несколько ниже его нижнего ребра. Неудобства катода в виде сплошного конуса (трудность перемешивания жидкости, осаждение металла на одной поверхности) вызвали применение продырявленных электродов, но наиболее удобными являются

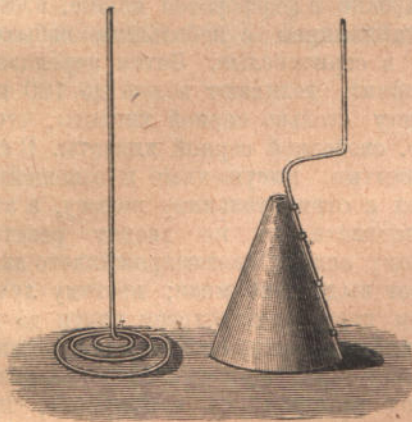


Рис. 29.

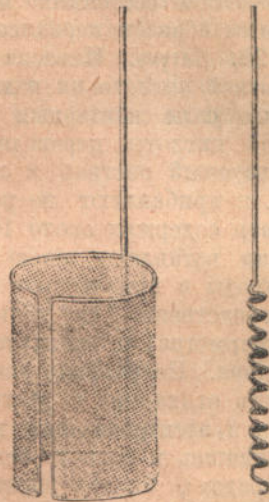


Рис. 30.

предложенные в последнее время (Винклером, Павеком, Голларом и др.) сетчатые катоды (см. рис. 30, электроды Винклера). Для них берется платиновая сетка (около 0,12 мм. толщины отдельной проволоочки), и из нее выдвигается цилиндрик в 5 сантиметров высоты и около 3,5 см. диаметром (из куска сетки 10,5 см.  $\times$  5 см.); для сообщения с батареей к нему прилаживается толстая платиновая проволока.

Сетчатый электрод соединяют с отрицательным полюсом аккумуляторной батареи; положительным полюсом служит платиновая спираль, вставленная симметрично по оси сетчатого цилиндрического катода. Электролит наливают в стаканчик, погружают в него оба электрода, зажатые в зажимы штативов, следя за тем, чтобы они не касались друг друга. Нередко ныне применяются и вращающиеся с большой скоростью электроды.

Для пробы на полноту осаждения пользуются вспомогательным электродом: платиновой или золотой проволочкой, зацепляемой за тот электрод, на котором происходит осаждение; если по прошествии 15—50 минут на этой проволочке не будет заметно выделения металлического слоя, то осаждение полное; в противном случае выделившийся в проволочке металл переводят снова в раствор, коснувшись проволочкой другого электрода.

Чрезвычайно большое значение имеет при электролизе абсолютная чистота катода; перед производством определений его моют в хромовой смеси или в крепкой азотной кислоте.

Электролиз производится в различных растворах—средних, кислых и щелочных. Металлы по большей части выделяются в свободном состоянии на катоде, реже—в виде соединений, главным образом перекисей (свинец)—на аноде.

**28. Латунь.** Навеска латуни (около 0,5 гр.) растворяется в азотной кислоте на водяной бане в фарфоровой чашке, азотно-кислые соли повторным выпариванием с небольшим избытком серной кислоты переводятся в сернокислые. Затем переливают анализируемый раствор в стаканчик, доливают водой до 100 куб. сант. и прибавляют по расчету столько серной кислоты, чтобы раствор содержал около 10 гр. свободной серной кислоты. В стаканчик вставляют теперь промытые, высушенные и взвешенные электроды и приключают катод к отрицательному полюсу, а анод непосредственно (в цепь следовательно не вводят реостата и амперметра) к положительному полюсу свежезаряженного аккумулятора. Нагревание ускоряет выделение меди; поэтому лучше нагреть стаканчик с раствором перед электролизом почти до кипения и электролизовать горячий, медленно остывающий раствор. Убедившись в полноте осаждения (платиновым вспомогательным электродом), быстро вынимают электрод из стаканчика, промывают его в воде, потом в спирте, высушивают при 100° и взвешивают: увеличение веса катода дает вес осевшей на нем меди <sup>1)</sup>.

Если сплав содержал свинец, то он оседает в указанных условиях на аноды; привес анода дает количество образовавшейся перекиси свинца.

Оставшаяся жидкость (первоначальный раствор и промывные воды) немного сгущается выпариванием, переливается по каплям при постоянном помешивании в стакан, содержащий около 40 к. с. 30% раствора едкого натра, не заключающего Cl и тяжелых металлов. Затем вставляют зажатые в зажимы штатива электроды в стаканчик, приключают два последовательно включенных аккумулятора и вводят в цепь амперметр и регулируемое сопротивление. Платиновый катод рекомендуется при этом покрывать

---

<sup>1)</sup> После взвешивания платиновый катод очищается растворением меди в азотной кислоте и промыванием водой.

слоем меди или серебра во избежание разъедания его цинком (последний легко дает в этих условиях сплав с платиной). Сопротивление регулируют таким образом, чтобы плотность тока (т.-е. число амперов на каждый квадратный дециметр катода) равнялась 0,7—0,8 амп.; проба на полноту осаждения вспомогательным золотым или медным электродом необходима. Промывание катода, сушение и т. д. как при меди. Осаждение цинка обязательно надо производить на сетчатом электроде (Винклера); на чашке Класена цинк часто садится в губчатом виде.

Желающим ближе ознакомиться вообще с электролизом, а в особенности с электролизом при помощи вращающихся электродов, приобретших в последнее время значительное распространение, главным образом в технических лабораториях, указываем книги: A. Fischer. *Elektroanalytische Schnellmethoden*; *Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode*. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart, W. D. Treadwell. *Elektroanalytische Methoden*. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1915. Classen. *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*.

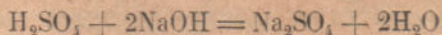
## О Т Д Е Л II.

### ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ.

§ 128. Объемный анализ или анализ титрованием представляет собою второй метод анализа, при котором искомое количество вещества определяется количеством другого вещества, способного вступать с первым в химическую реакцию, протекающую быстро и до конца. Момент окончания реакции должен быть хорошо замечен по какому-нибудь внешнему признаку.

То вещество, посредством которого определяют, берется в растворе определенной крепости или титра. Измеряя объем такого раствора, мы тем самым узнаем количество одного из действовавших веществ; известно, далее, что вещества всегда реагируют в количествах, выражаемых их частичными весами или кратных им, согласно уравнению реакции; зная, сколько пошло одного вещества, и зная уравнение, по которому протекает реакция, мы, следовательно, имеем все данные для расчета искомого количества другого вещества.

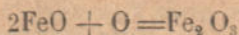
Возьмем для примера действие серной кислоты на едкий натр, выражаемое уравнением:



При этой реакции действительно 98,08 весовых частей (граммов, миллиграммов и т. д.) серной кислоты действуют на 80,12 частей ( $2 \times 40,06$ ) едкого натра, производя 142,16 весовых частей сернонатриевой соли и 36,04 частей воды. Значит, употребленный при анализе вес серной кислоты, положим  $a$ , будет указывать на искомое количество едкого натра,  $x$ , стоящее в таком отношении к  $a$ , как 98,08 : 80,12, т. е.

$$a : x = 98,08 : 80,12 \quad x = \frac{a \cdot 80,12}{98,08}$$

То же будет и при других реакциях объемного анализа, напр.



16 ч. кислорода соединяются с 143,8 ч. закиси железа, образуя окись железа; количество кислорода  $a$ , издержанное при анализе закисного соединения железа на его окисление, указывает количество закиси железа  $x$  по равенству:

$$a : x = 16 : 143,8 \qquad x = \frac{a \cdot 143,8}{16}$$

Разберем еще следующую реакцию, применяемую к анализу хлористого натрия:



Количество хлористого натрия  $x$  узнается из употребленного для реакции количества азотносеребряной соли  $a$  по пропорции:

$$a : x = 169,94 : 58,5 \qquad x = \frac{a \cdot 58,5}{169,94}$$

Чтобы иметь возможность, пользуясь весовыми отношениями между частичными весами, применить их к анализу, необходимо момент конца реакции—тот момент, когда взаимодействие между действующими веществами произошло действительно в количествах, выраженных их частичными весами,—уловить как можно точнее. При объемном анализе употребляют или вещества, дающие окрашенные растворы (напр., марганцовокалиевая соль), причем момент исчезновения или появления окрашивания, показывающий, что следы окрашенной жидкости имеются неизменными в растворе, свидетельствует об окончании реакции; или же прибегают к употреблению указателей, индикаторов. Индикаторами употребляют вещества, не препятствующие главной реакции, но дающие с которым-нибудь из действующих веществ характерное окрашивание; и здесь, поэтому, момент исчезновения или появления окрашивания будет моментом окончания реакции. Так, напр., употребляя для анализа раствор иода, индикатором служит крахмальный клейстер, дающий с иодом темносинее окрашивание. Титрование иодом основано на переводе его в иодистый водород, который не окрашивает крахмального клейстера. Приливая титрованный иодный раствор к анализируемому веществу (напр., к мышьяковистой кислоте), момент появления синего окрашивания в бесцветном до этого растворе свидетельствует об окончании реакции (переводе мышьяковистой в мышьяковую кислоту, иода в иодистый водород в приведенных примерах). Наконец, момент окончания реакции может сказаться или моментом появления осадка, или же концом осаждения. Об индикаторах будет сказано подробнее в §§ 132 и 135.

§ 129. Приборы для измерения жидкостей и их употребление. Единицей объема жидкостей в метрической системе принят литр, равный 1000 кубических сантиметров. Это — объем, занимаемый 1 килограммом воды при температуре ее наибольшей плотности (4°)

и при взвешивании в пустоте. Приборы, употребляемые в объемном анализе для отмеривания жидкостей, представляют собой различной формы стеклянные сосуды—колбы, цилиндры, шипетки и бюретки, снабженные метками и надписями, указывающими их емкость в долях литра или в целых литрах, а также нормальную температуру (см. ниже).

Измерительные колбы (рис. 31) представляют обыкновенные колбы, но с длинной узкой шейкой, которая закрывается шлифованной стеклянной пробкой. Так как с изменением температуры объем стеклянного сосуда меняется, в зависимости от коэффициента кубического расширения стекла, то нужно раз навсегда условиться относительно «нормальной» температуры, при которой будет производиться калибровка измерительных сосудов. Такой температурой принято считать  $15^{\circ}$  Ц. Объем, занимаемый в колбе

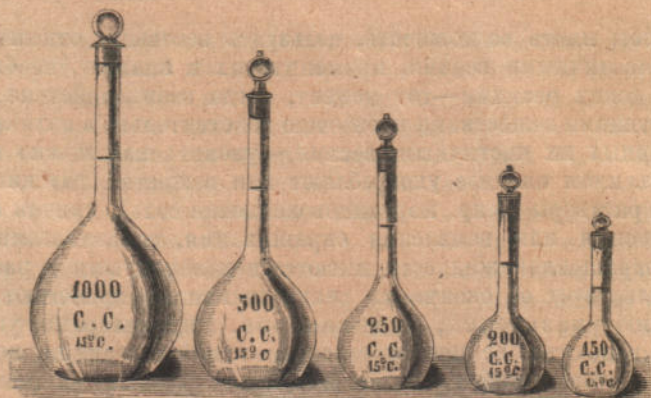


Рис. 31.

нормальной температуры одним килограммом воды, взвешенным в пустоте при  $4^{\circ}$  Ц, называется нормальным литром. Так как очевидно невозможно взвесить воду одной температуры в колбе другой температуры, то прибегают к вычислениям, пользуясь имеющимися таблицами плотностей воды и вводя поправки на потерю в весе при взвешивании в воздухе и на изменение объема колбы, если температура опыта отличается от  $15^{\circ}$ . Величины поправок сведены Шлессером в таблицу, которую мы здесь приводим <sup>1)</sup>. Слева и сверху обозначены градусы температуры (взвешиваемой воды и колбы) и их десятые доли. Четырехзначные цифры обозначают число миллиграммов, которое нужно отнять от 1000 гр., чтобы получить вес истинного литра воды при нормальном барометрическом давлении в 760 мм., при температуре воздуха  $15^{\circ}$  и при нормальной средней влажности. Если баро-

<sup>1)</sup> W. Schloesser, Ueber massanalytische Messgeräte. Chem. Ztg. 1904, 4.



<i>t</i>	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239

метрическое давление при  $15^{\circ}$  выше или ниже нормального, то найденную по таблице величину поправки нужно соответственно увеличить или уменьшить на 1,4 mgr. на каждый миллиметр. Если температура воздуха отличается от  $15^{\circ}$ , то наоборот: для высших температур—на каждый градус скидывается 4 mgr., в противном случае та же величина прибавляется.

Проверка измерительных колб производится следующим образом. Сухой сосуд ставят на правую чашку весов и туда же кладут соответствующую гирию (1000 гр. для литровых колб, 500 гр.— для полулитровых и т. д.). На левую чашку весов кладут тару до равновесия. Затем гирию и сосуд снимают и наполняют последнюю дистиллированной водой до метки. Когда колба опять поставлена на весы, она оказывается легче тары. Для достижения равновесия нужно положить на правую чашку некоторый вес (мелкими разновесками). Когда это сделано, отмечают температуру воды, воздуха и барометрическое давление и ищут по таблице величину поправки. Разность между этой величиной и весом, действительно понадобившимся для приведения колб в равновесие с тарой, даст величину погрешности, допущенной при изготовлении колбы. Для литровых колб разности в весе воды не более 0,2 гр., против требуемых, не имеют значения. Вода и водные жидкости не представляют в шейке колбы горизонтальной поверхности, но вогнутую, как говорят, образуют мениск. Черту на шейке колбы проводят так, чтобы она отвечала наиболее низкой точке мениска.

Мы описали, как должно производить приготовление или проверку колб, которые точно вмещают желаемый объем жидкости. В Германии, по указаниям профессора Мора, одного из ученых, наиболее сделавших для объемного анализа, прежде поступали иначе. По Мору, литровая колба изготовляется или проверяется так, что, уравновесив колбу другою колбою и дробью, на одну чашку весов ставят 1000 граммов и приливают в колбу воды температуры в  $17^{\circ},5$  Цельсия до равновесия и отмечают чертою занимаемый ею объем. Таким образом приготовленная колба вмещает приблизительно на 2 куб. сантиметра более, чем истинный литр. Попытка Имперской палаты мер и весов уничтожить такое неправильное приготовление измерительных приборов для анализа сначала встретила отпор, в особенности со стороны известного аналитика профессора Р. Фрезениуса, отпор, впрочем, серьезно не мотивированный, и в Германии продолжали изготовлять приборы по указаниям Мора. Эта практика перешла и к нам в Россию: часто и теперь продажные измерительные приборы не отвечают истинному литру. Это нужно иметь в виду при их проверке. Вреда или неточности для объемного анализа от этого не происходит; можно пользоваться какою угодно единицею для измерения, лишь бы все употребляемые при анализе приборы были приготовлены соответственно этой произвольной единице. Сделанные замечания

прилагаются не только к колбам, но и ко всем другим приборам: цилиндрам, пипеткам и бюреткам. Закон 26 июля 1893 г., изданный Германским рейхстагом, определил для Германии употребитель для измерительных приборов истинный литр при нормальной температуре  $15^{\circ}$  Цельсия. Для отличия сосудов, калиброванных по нормальному литру и по Моровскому, их снабжают меткой  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  или  $\frac{17,5}{17,5}$ <sup>1)</sup>.

Измерение жидкостей с помощью измерительных колб происходит так, что, влив жидкость в колбу почти до черты, затем осторожно, если нужно по каплям, приливают жидкости. Совпадение нижней точки мениска жидкости с чертою на шейке колбы наблюдается, поместив колбу так перед собою, чтобы черта находилась на одной высоте с глазом (чтобы черта на шейке представлялась прямой линией). Для большинства обыкновенных анализов несколько иная температура при измерении, чем та, при которой градуирована колба, так как это повторяется при всех операциях анализа, имеет весьма малое значение. Указываем на то, что измерение должно происходить несколько времени (2 минуты) после наполнения колбы, чтобы дать время жидкости стечь со стенок шейки колбы. Колбы большой емкости (в литр и  $\frac{1}{2}$  литра) употребляются для приготовления титрованных растворов, растворяя отвешенное количество твердого тела или измеренное количество жидкости в 1 литре или в  $\frac{1}{2}$  литре воды. Операция должна совершаться таким образом, что, поместив в колбу растворяемое тело, наливают воды несколько менее, напр., одного литра, закрывают колбу стеклянной пробкой и взбалтывают. Когда растворение произошло и жидкость стекла с шейки колбы, тогда окончательно добавляют (1 или 2 куб. сант.) воды до черты, руководствуясь при измерении сделанными выше указаниями. Если, при растворении вещества в воде, температура последней понижается или повышается, понятно, окончательное измерение нужно делать, оставив жидкость нагреться или охладиться до надлежащей температуры. Колбы малой емкости употребляются, в большинстве случаев, при определении титра и при самом анализе: употребление их сводится на те же приемы.

Измерительные цилиндры бывают также различной емкости (1 литр,  $\frac{1}{2}$  литра и менее). Они отличаются от колб тем, что в одном и том же приборе можно измерить литр и все его подразделения, так как весь цилиндр разделен на кубические сантиметры. Прием измерения при их употреблении тот же, как и при

<sup>1)</sup> Встречаются сосуды с метками  $\frac{17,5}{4^{\circ}}$ . Они калиброваны по истинному литру, но нормальная температура принята другая—именно  $17,5$ . Есть также и Моровские литры, приготовленные отвешиванием воды при  $15^{\circ}$  или  $20^{\circ}$  вместо  $17,5$ . На них метки  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$  и  $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$ .

измерительных колбах. В большинстве случаев они употребляются для разбавления жидкостей водою до определенного объема, напр., если требуется, положим, 380 куб. сант. разбавить до 400 куб. сант. Измерение объема в цилиндре производится так, что наблюдают низшую точку мениска жидкости и черты, сначала с одной стороны цилиндра (напр., сначала с той, где нанесено деление на цилиндре), поместив глаз опять на одной высоте с чертою; оборотив затем цилиндр, наблюдают мениск жидкости и черту с другой стороны. Быть может, не излишне будет прибавить, что в измерительных цилиндрах, которые сравнительно очень широки, невозможно достигнуть столь точного измерения объема, как в измерительных колбах.

Пипетки (рис. 32) градуируются так, чтобы давать при истечении определенный объем жидкости. Они бывают различных величин, начиная от пипетки в 1 куб. сант. (с подразделениями), до пипетки в 100 куб. сант. Маленькие пипетки (от 1 до 10 куб. сант.) представляют трубки с оттянутым кончиком, большие пипетки представляют такую же трубку, но в середине раздутую в продолговатый резервуар. Черта на шейке указывает, до какой высоты нужно наполнить пипетку, чтобы из нее вытекло то количество жидкости, которое обозначено цифрами, выгравированными на резервуаре.

Пипетки употребляются для того, чтобы взять определенный объем жидкости из сосуда. Опустив конец трубки в сосуд, осторожным несильным всасыванием, чтобы не было пены, наполняют пипетку жидкостью немного выше черты; верхнее отверстие плотно закрывают вторым пальцем и вынимают пипетку из сосуда. Поставив глаз на одну высоту с чертою на шейке, осторожным приподниманием пальца опускают уровень жидкости настолько, чтобы сильно вогнутый мениск низшей своей точкой коснулся черты. Сняв висящую на конце каплю о стенку сосуда, переносят пипетку в стакан или колбу, куда выпускают жидкость. При выпусканьи жидкости из пипетки раз навсегда нужно держаться правила: касаться кончиком пипетки стенки сосуда. Пипетка все время держится спокойно; когда вся жидкость вылилась, подождав  $\frac{1}{4}$  минуты, ее осторожно вынимают из жидкости. Мы уже сказали, что раз навсегда нужно усвоить себе этот прием для выпускания жидкости из пипетки и не выпускать жидкость, оставляя кончик пипетки в воздухе, или выдувать жидкость из пипетки.

Бюретки (рис. 33) употребляются для измерения вытекающего произвольного объема жидкости. Они бывают различных форм. Главным образом употребляются два рода бюреток: один, допускающий употребление каучуковых смычек и применяемый при титровании растворами, не действующими на каучук; при употреблении титрованных растворов, действующих на каучук, употребляют бюретки другого рода. Первый род бюреток нан-

более часто употребляется и мы исключительно им здесь займемся; второй род описан в примерах (см. титрование хамелеоном).

Бюретка представляет цилиндрическую, различного диаметра, стеклянную трубку, с нанесенными на ней делениями (наверху 0, затем цифры по порядку) на кубические сантиметры и подразделения их ( $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{2}{10}$ ,  $\frac{1}{2}$  и т. д. куб. с.) для измерения истекающей жидкости. Нижний конец бюретки вытянут в узкую трубку, на конце несколько вздутую, на которую надевается каучуковая Smyчка. В свободный конец каучуковой Smyчки вставляется маленькая стеклянная трубка, вытянутая в кончик. На свободное место каучуковой Smyчки помещается зажим, закрывающий бюретку и препятствующий истечению из нее жидкости. Бюретка (обыкновенно их две, иногда и более) помещается в штатив или как-нибудь иначе и прикрепляется вертикально.

Форм зажимов предложено множество: без сомнения, латунный зажим Мора—один из самых удобных, так как он открывается нажатием двумя пальцами двух медных пуговок. Упругость медной проволоки требует для его открытия некоторой силы; с знакомым зажимом, даже не глядя (часто бывает нужно смотреть на деление трубки, а не на зажим при выпускании жидкости), по степени нужной силы, можно выпускать жидкость произвольно каплями. Стеклянная трубка, приставленная к бюретке, должна быть так вытянута, чтобы давать от 20—25 капель на каждый кубический сантиметр. Важно, что должно обращать внимание на каучуковые Smyчки и перемещать их, чуть только они перестают плотно облегать бюретку.

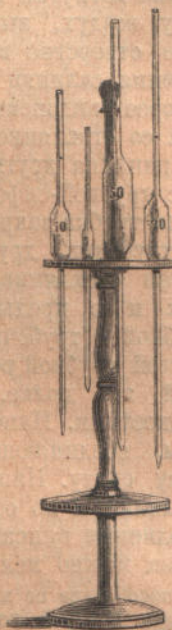


Рис. 32.

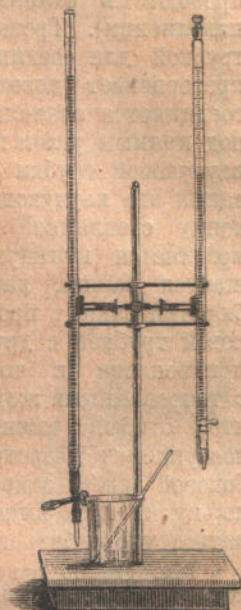


Рис. 33.

Если приходится наполнить заново пустую бюретку, нижний кончик ее вставляют в жидкость, которую будут наполнять ее, и, открыв зажим, втягивают всасыванием с верхнего конца немного жидкости в бюретку (чтобы наполнить стеклянную трубку и каучуковую Smyчку). Закрыв зажим, в верхний конец бюретки вставляют маленькую стеклянную вороночку с вытянутым кончиком, приложив который к стенке бюретки, наполняют ее жидкостью выше нуля деления. Осторожным выпусканием жидкости из бюретки с помощью зажима по каплям, доводят уровень жидкости до 0 (как производится отчитывание см. ниже). Если в бюретке уже имеется раствор и требуется добавить его, приливают прямо с помощью воронки.

При мытье бюреток и пипеток, чтобы не ждать, когда они высохнут, вымыве водою, их несколько раз ополаскивают тем раствором, который вольтют, а затем прямо им наполняют бюретку.

Там, где приходится довольно часто наполнять бюретки, употребляется следующее приспособление: титрованный раствор помещают довольно высоко на полке в резервуаре, представляющем склянку с широким горлом, закрывающимся пробкой с тремя отверстиями. Через одно проходит трубка, доходящая до дна склянки и снаружи отогнутая книзу—она представляет сифон, чрез который будет идти жидкость из резервуара в бюретку. В другое отверстие вставляется маленькая загнутая под прямым углом трубочка (она проводит в склянку воздух, вытесняемый из бюретки при ее наполнении). Третье отверстие в пробке закрывается шариковой трубкой для соединения склянки с наружным воздухом. Бюретка претерпевает некоторое видоизменение: каучуковая смычка ее соединяется сначала со стеклянной трубочкой, в середине которой под прямым углом припаяна другая, для соединения при помощи каучуковой трубки с трубкой-сифоном резервуара (во время титрования эта каучуковая трубка закрывается зажимом). К свободному концу стеклянной трубочки, другою каучуковою смычкою, прикрепляется вытянутая стеклянная трубочка, над которой помещается зажим, как и в предыдущем случае. Верхний конец бюретки закрыт пробкой с трубкой, которая соединяется каучуковой трубкой с другою трубкой резервуара. Удобно, если бюретка прикреплена к той же полке, на которой стоят резервуары с титрованными жидкостями. Наполнение бюретки происходит так, что, открыв зажим, соединяющий ее с резервуаром, раствор поступает в бюретку снизу. Наполнив ее несколько выше нуля, боковой зажим закрывают и по обыкновенному спускают раствор, до нуля. При выполнении описанного устройства должно постараться употребить как можно меньше каучуковых трубок.

Там, где это приспособление не может быть применено, весьма удобно пользоваться склянкой, в которой помещается титрованный раствор, на шейке которой при помощи латунной держалки, изображенной на рисунке 34, прикрепляется бюретка, наполняемая при помощи каучуковой трубки с шаром.

Верное отчитывание показаний бюретки должно сопровождаться следующими необходимыми предосторожностями: 1) выпустив жидкость из бюретки, тотчас отчитывать невозможно, нужно дать несколько времени (2 минуты) стечь жидкости со стенок бюретки,—тогда только уровень будет постоянным; 2) глаз помещать на одну линию с измеряемым уровнем жидкости; 3) избирать одну и ту же линию водного мениска для отчитывания. Рассматривая вогнутый мениск жидкости в бюретке, если за нею находится освещенный белый предмет (стена), он представляется темной, широкой (относительно), вогнутой полосой, на верху которой виден светлый сегмент, ограниченный горизонтальной линиею. Пользуются темной полосой, по наиболее глубокой точке верхней или нижней линии

ее (смотря по имеющемуся раствору) отчитывают деление на бюретке. По Мору, чтобы избавиться от необходимости иметь за бюреткой белый освещенный предмет, на нижнюю половину квадратного кусочка белой бумаги наклеивают полосу черной бумаги. Если надеть его на бюретку или лучше—держать руку за бюреткой так, чтобы линия разграничения белой и черной бумаги приходилась на 2 или на 3 миллиметра ниже уровня жидкости в бюретке, то вследствие отражения является на белом фоне резкий, черный сегмент; по горизонтальной верхней или нижней линии сегмента имеется возможность весьма точного отчитывания. Теперь имеются очень удобные деревянные визиры Гегеля, которые позволяют с большей точностью производить отчет. Употребление стеклянного поплавка, с проведенной на нем горизонтальной чертой, причем отчитывают не по уровню жидкости, но по горизонтальной черте поплавка, не может быть рекомендовано.

Мы указали в начале этого §, как изготовляют и поверяют литровые колбы. При пипетках и бюретках точно также можно вести поверку: поставив на чашку весов колбочку (в которую будут вливать воду из поверяемой пипетки или бюретки) и требуемый вес гириями, уравнивают их, кладя на другую чашку тару. Сняв гири, приливают из пипетки или бюретки нужное количество (сколько поставлено было гирь) кубических сантиметров воды, снова уравнивают мелкими разновесками и т. д. Величины поправок, данных в таблице для веса в 1000 гр., нужно, разумеется, соответственно уменьшить. Бюретку таким образом можно поверить по всей длине ее, начиная каждый раз от 0 и взвешивая. Бюретка или пипетка хороша, если разность при 10 куб. с. не будет превышать 0,010 гр. Если бы оказалась при подобной поверке некоторая ошибка приборов, это не важно, если ошибка будет везде одинакова; при титрованном анализе не нужно отмерять именно кубические сантиметры: можно избрать иной произвольный объем, и если только все приборы тождественны относительно произвольного деления, то анализы будут совершенно точны. При проверке важно только поверить соответствие приборов, измерительных колб, пипеток, бюреток. Положим, литровая колба вмещает только 998 куб. с. воды, а пипетка в 50 куб. с.,

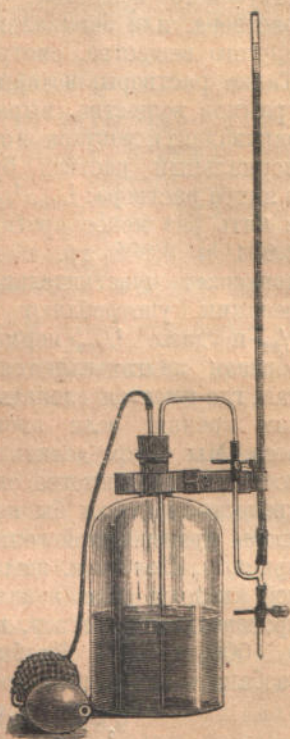


Рис. 34.

е которой будут делать анализ, дает при истечении только 49,9 куб. с. Оба прибора отвечают друг другу:

$$1000 : 50 = 998 : 49,9.$$

§ 130. **Титрованные растворы.** Для производства объемного анализа употребляются, как говорят, титрованные растворы, т. е. такие, в которых вес действующего вещества, заключающегося в данном объеме раствора, известен. Титром зовется вес действующего вещества, содержащегося в одном куб. сантиметре раствора, или эквивалентное этому весу количество какого-нибудь другого вещества, смотря по тому, что удобнее для работающего. Такие растворы, которые заключают в литре (1000 куб. с.) число граммов вещества, выражаемое его эквивалентным весом (грамм-эквивалент), зовутся нормальными. Для серной кислоты, напр., нормальный раствор будет заключать 49,04 граммов кислоты в литре раствора;  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ -нормальные растворы заключают в десять, в пять раз менее против нормального; для серной кислоты, напр., 4,904 и 9,808 гр. в литре. При точных работах, если только допускает чувствительность применяемой для объемного анализа реакции, употребляют еще более слабые титрованные растворы,  $\frac{1}{20}$ -и даже  $\frac{1}{100}$ -нормальные. Нормальные растворы главным образом приготавливаются для облегчения вычислений, что важно там, где имеется сделать много определений; такие растворы слишком крепки, если производить анализы с навесками обычного веса. Мы будем делать анализы с растворами произвольной крепости, в большинстве случаев близкими к  $\frac{1}{10}$ -нормальным, такой крепости, которая бы не вредила точности опыта. Перевести растворы произвольной концентрации в нормальные можно следующим приемом. Положим, желаем получить  $\frac{1}{5}$ -нормальный раствор серной кислоты, т. е. заключающий 9,808 гр. в 1000 куб. с. раствора; произвольный раствор, который имеем, заключает, положим, 10 гр. в 1000 куб. с. Чтобы перевести его в  $\frac{1}{5}$ -нормальный, нужно разбавить его водою; пропорция

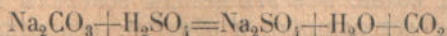
$$9,808 : 1000 = 10 : x \quad x = 1019,47$$

указывает, что прибавить нужно именно 19,47 куб. с. воды.

Приготовление титрованных растворов происходит различно и будет своевременно указано. Определение количества действующего вещества в титрованном растворе, определение титра раствора, хотя и совершается также различно, но мы считаем небесполезным теперь же указать на некоторые примеры. Если действующее вещество твердо и может быть приготовлено совершенно чистым, титр раствора определяется отвешиванием этого вещества и растворением его в определенном объеме воды. Например, для приготовления титрованного раствора соды отвешивают, положим, 2 гр. ее, т. е. 2000 миллиграммов, и, растворив навеску в небольшом количестве воды, доводят прибавлением воды объем



раствора до 250 куб. сант.; титр раствора будет  $\frac{2000 \text{ мгр.}}{250} = 8 \text{ мгр.}$  т. е. в каждом куб. сант. раствора находится 8 миллиграммов соды. Если же вещество, или потому, что недостаточно чисто, или по другим причинам, не может быть отвешено, сначала приготавливают произвольный, неопределенный раствор и определяют титр отдельным опытом. Серная кислота продажная, напр., не представляет чистого соединения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так как всегда заключает некоторое количество воды. Определение титра неопределенного раствора серной кислоты производят по отвешенному количеству чистой угленатриевой соли. по реакции:



106,1 гр. угленатриевой соли соответствуют 98,08 граммам серной кислоты. Положим, мы отвесили 1 гр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и нашли, что этому количеству соответствует 100 куб. сант. взятого раствора серной кислоты. По пропорции:  $106,1 : 98,08 = 1 : x$ , количество серной кислоты в 100 куб. сант. раствора  $x = \frac{98,08}{106,1} = 0,9244$  грм. Титр раствора, т. е. количество серной кислоты в 1 куб. сант., будет:  $\frac{0,9244}{100} = 9,24$  миллиг. серной кислоты. Вот некоторые из приемов для определения титра; приемы видоизменяются сильно, хотя все основаны на подобных же простых соображениях и опытах.

**Вычисление объемных анализов.** Мы предполагаем, что занимающийся приступил к изучению объемного анализа после того как освоился с количественным весовым анализом, а потому ограничимся упоминанием, что и при объемном анализе имеют силу все те указания, которые мы сделали относительно выбора вещества для анализа, величины навесок и т. п. Объемные анализы, как это мы сейчас увидим, могут представлять весьма различные реакции. Производство этих анализов описано далее: здесь мы ограничимся общими указаниями относительно вычисления анализов, соблюдая правила, данные для вычисления весовых анализов. При анализе, напр., едкого натра, мы находим, сколько нужно серной кислоты для его усреднения, т. е. обращения в сернокислую соль. Если отвешено  $a$  вещества, где мы определяем количество едкого натра, а употреблено количество серной кислоты  $b$ , то, как это было указано в § 128, имея в виду, что частичные веса серной кислоты = 98,08, а едкого натра = 40,01, пропорция:

$$98,08 : 2 \times 40,01 = b : x$$

дает нам количество едкого натра в навеске анализуемого вещества. Это количество, пусть оно будет  $c$ , перечисляем на 100 частей анализуемого вещества:

$$a : c = 100 : x$$

и получаем выражение аналитических данных в процентах. При объемных анализах затем полученный процент сверяем с процентом, требуемым теорией, и можем производить все проверки, на которые было указано при весовом анализе.

§ 131. Главные методы объемного анализа. Основанием для объемных определений могут служить весьма разнообразные химические реакции; применяемые ныне могут быть соединены в некоторые группы, это и будут главные методы объемного анализа.

I. *Алкалиметрия и ацидиметрия* сопоставляют методы для объемного определения кислот, оснований и некоторых кислых и средних солей. Все эти методы основаны на реакции насыщения кислот основаниями и обратно: оснований—кислотами.

II. *Методы окисления и восстановления* допускают производить следующие определения:

1. Оксидиметрия дает методы для определения низших степеней окисления металлов по переводу их в высшие степени окисления.

2. Иодометрия позволяет производить анализ высших степеней окисления действием галогеноводородных кислот, выделением иода и определением последнего.

3. Хлорометрия имеет предметом методы для определения свободных галогенов, хлора и брома.

III. *Методы осаждения* представляют весьма многочисленные и разнообразные определения, основанные на осаждении определяемого элемента в виде нерастворимого соединения.

§ 132. Индикаторы. Индикаторами называются вещества, указывающие при титровании, по изменению цвета, момент прекращения или наступления той или иной химической реакции. Вещества эти всегда принимают участие в главной реакции: поэтому их не следует употреблять в большом количестве, чтобы они не оказывали влияния на нее. На практике кроме того важно, чтобы изменение цвета происходило возможно скоро и резко; если этого нет, следует поставить перед собою образчики окрашенных индикатором жидкостей, отвечающих начальной и конечной фазам реакции, и сравнивать с ними получаемые результаты; иногда приходится даже прибегать к колориметру (§ 125, 21). Необходимо также отметить, что титрование при искусственном свете во многих случаях может дать иные результаты, чем при дневном.

При применении индикаторов надо иметь всегда в виду их участие в главной реакции. Так из употребляющихся в ацидиметрии и алкалиметрии индикаторов некоторые (тропеолин 00, метиловый оранжевый, метиловый красный<sup>1)</sup>, конго, лакмоид

<sup>1)</sup> Применяем эти названия, предложенные В. Г. Шапошниковым в его рациональной номенклатуре красящих веществ на русском языке; обычные названия—метилоранж, метилрот.

и т. д.) весьма слабые основания или явственно кислотного характера: первые чувствительны лишь относительно сильных кислот, вторые хорошо образуют соли и со слабыми основаниями, так что вообще они мало чувствительны к кислотам (первая группа); другие (флуоресцеин, лакмус, нитрофенол и др.) обладают слабым кислотным характером; они чувствительнее первых к кислотам, но менее чувствительны к основаниям (вторая группа); наконец третьи (розоловая кислота, тропеолин ООО, фенолфталеин), являющиеся весьма слабыми кислотами, очень чувствительны к кислотам и мало чувствительны к основаниям (третья группа). Мы увидим далее, каким образом сказываются эти отношения индикаторов при титровании кислот или оснований.

Изменение цвета индикатора при реакции объяснялось прежде предложенной В. Оствальдом теорией, предполагавшей, что индикатор — весьма слабая кислота; или основание — окрашен различно в ионизованном состоянии и в неионизованном, т. е. что цвет недиссоциированной частицы иной, чем цвет ее ионов. В настоящее время эта теория оставлена почти всеми, так как обширные исследования А. Гантцша и многих других показали, что всякая перемена цвета какого-либо вещества сопровождается изменением химического строения его; наоборот, пока это строение остается одним и тем же, не изменяется и цвет вещества. Таким образом цвет недиссоциированной частицы и ионов ее должен быть одинаковым, если их химическое строение тождественно, как это и принимается теорией электролитической диссоциации.

Весьма многие вещества, служащие индикаторами, принадлежат к числу тех органических соединений, которые ныне называются «псевдокислотами» и «псевдооснованиями». Такие названия они получили потому, что сами по себе они не являются кислотами или основаниями (псевдокислоты, напр., не имеют атома водорода, способного непосредственно замещаться металлом), но при действии оснований или кислот дают соли, имеющие, как это доказано для многих случаев, другое химическое строение, другой цвет, чем исходные вещества. Из этих солей можно выделить отвечающие им настоящие кислоты и основания, но последние оказываются очень непрочными и быстро перегруппировываются снова в псевдокислоты и псевдооснования, представляющие собою устойчивые формы.

Наблюдающиеся здесь отношения во всем их разнообразии рассматриваются в органической химии; мы можем привести здесь лишь схематический пример простейшего случая. Допустим, что индикатором служит нам псевдокислота  $\text{HXO}$  ( $\text{X}$  — органический остаток), которая при действии щелочи дает металлическую соль иного химического строения  $\text{XOMe}$ , диссоциирующую в растворе на ионы  $\text{XO}'$  и  $\text{Me}'$ . При разложении этой соли кислотами получается настоящая кислота  $\text{XOH}$ , несколько ионизованная в водном растворе на ионы  $\text{XO}'$  и  $\text{H}'$ , быстро переходящая почти на-

дело обратно в псевдокислоту НХО. Таким образом в растворе псевдокислоты будет равновесие  $\text{ХОН} \rightleftharpoons \text{НХО}$ , причем частиц НХО будет очень много, а частиц ХОН—очень мало. При прибавлении щелочи частицы ХОН дают соответствующую соль, распадаясь на ионы  $\text{ХО}'$  и Н; так как частиц ХОН в растворе очень мало, то для поддержания равновесия (см. § 3) частицы НХО переходят в ХОН и в конце реакции мы имеем в растворе очень мало частиц псевдокислоты НХО, частицы ХОН, ионы  $\text{ХО}$  и другие. Частицы НХО и ХОН имеют различное химическое строение и окрашены в разные цвета; если предположить, что цвет частиц НХО красный, ХОН (а также и ионов  $\text{ХО}$ ) желтый, то при этой реакции красный цвет индикатора перейдет в желтый, так как цвет растворов обусловлен находящимися в них соединениями и их ионами.

Перемена цвета индикатора в огромном большинстве случаев есть результат гораздо более сложных превращений, так как обычно индикатор представляет равновесную систему не двух, но большего числа форм. Эта перемена цвета при химической реакции должна происходить возможно быстрее. Как мы видели на примере, она обусловлена двумя процессами: а) ионизацией одной из форм индикатора, б) переходом в эту форму другой формы. Процессы образования и соединения ионов можно считать протекающими мгновенно; переход же одной формы в другую требует измеримого времени: в качестве индикаторов могут служить лишь такие вещества, где этот переход совершается быстро. Здесь невозможно рассматривать химическое строение форм употребительных индикаторов, так как для этого необходимы основательные сведения по органической химии, с которой обычно еще не знакомы занимающиеся анализом. Об индивидуальных свойствах некоторых важных индикаторов для титрования кислот и оснований, будет сказано в следующем параграфе, а в § 135 даны общие указания об их применении.

Желающим подробнее ознакомиться с индикаторами указываем: *Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie*, von Dr. F. Glaser, Wiesbaden, 1901. *Der Stand der Indikatorenfrage*, von A. Thiel, Stuttgart, 1911, а также приведенные в § 135 книги.

## I. Алкалиметрия и ацидиметрия.

### АЛКАЛИМЕТРИЯ.

§ 133. Основанием объемного определения щелочей служат реакции образования средних солей при насыщении кислот щелочами (реже углещелочными металлами):



Анализ совершается титрованным раствором серной или соляной кислоты.

1. Приготовление титрованного раствора кислоты. При описываемых определениях лучше всего пользоваться приблизительно  $\frac{1}{5}$ -нормальными растворами; приготовление таких растворов и указываем.

Серная кислота. Отвешивают около 10 гр. крепкой серной кислоты (уд. веса 1,84) и растворяют в воде, доводя общий объем раствора до одного литра (см. § 130). Так как состав продажной чистой крепкой серной кислоты не постоянен, то титр этого раствора не может быть определен по вычислению, необходим самостоятельный опыт.

Соляная кислота. Для получения приблизительно  $\frac{1}{5}$ -нормальной кислоты 1 литр раствора должен заключать около 17 куб. сант. чистой продажной соляной кислоты уд. веса 1,19. Титр ее также устанавливается особым опытом.

2. Приготовление раствора щелочи. Едкий натр. Для приготовления раствора берут продажный (лучше так наз. «очищенный спиртом») едкий натр. Вследствие непостоянства состава препарата, для нормального раствора его надо отвесить несколько больше, чем требуется теорией — около 50 гр. для одного литра норм. раствора, а для  $\frac{1}{5}$ -нормального — 10 гр. Этот раствор, при продолжительных титрованиях, лучше готовить чаще вновь, так как при хранении в стеклянных сосудах последние им разбавляются.

Едкое кали готовится так же; надо около 12 гр. в литре  $\frac{1}{5}$ -нормального раствора.

Приготовленные из продажных препаратов щелочи всегда заключают углекислоту; если надо иметь щелочи без нее (напр., для титрования в присутствии фенолфталеина), то раствор (около 1 ч. щелочи на 10 ч. воды) кипятят с известковым молоком до полного удаления углекислоты (поверочный опыт: при приливании отфильтрованной пробы раствора к слабой соляной кислоте не должна выделяться углекислота) и разбавляют водою. Раствору дают отстояться в сосуде, заткнутом пробкой, через которую проходит трубочка, наполненная натровой известью. Через несколько дней осветлившуюся жидкость сливают сифоном, не трогая осадка, в резервуар, назначенный для ее хранения. Резервуар соединяют с бюреткой при помощи сифонной трубки (см. § 129), а с наружным воздухом — трубой, наполненной натровой известью. Можно также для приготовления растворов щелочей, не содержащих углекислоты, исходить из соответствующих металлов натрия и калия и навески их растворять в небольшом количестве спирта, а потом разводить полученный спиртовый раствор выкипяченною водою до требуемого объема.

3. Индикаторы. Мы коснемся здесь лишь наиболее употребительных в ацидиметрии и алкалометрии индикаторов: метилоранжа, лакмуса и фенолфталеина (см. далее § 135).

а) М е т и л о в ы й о р а н ж е в ы й представляет собою натриевую соль парадиметиламиноазобензолсульфоновой кислоты

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ; он носит и названия геллантин, тропеолин D. Употребляется весьма слабый водный раствор его, (1 ч. на 5—10000 ч. воды) в количестве нескольких капель. Чистую воду и щелочные жидкости индикатор окрашивает в желтый цвет; избыток сильной кислоты производит перемену цвета в розово-красный, проходя через промежуточные коричневатокрасные тона. Чем меньше количество индикатора и чем крепче раствор, тем резче заметна эта перемена. Удобнее всего работать с  $1/5$ -нормальными растворами, но и  $1/10$ -нормальные растворы титруются еще хорошо. Главное применение индикатора — при титровании сильных и слабых оснований, а также солей, в которых сильное основание и слабая кислота, напр., щелочных солей углекислоты, сероводорода, борной, кремневой кислот. Как индикатор, принадлежащий к первой группе (§ 132), он чувствителен лишь к более сильным кислотам, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Присутствие в щелочах углекислоты не мешает точности титрования; точность уменьшается, если присутствуют большие количества средних солей.

б) Лакмус заключает в качестве красящего вещества азолитмин. Он имеет синефиолетовый цвет, от кислот переходящий в красный; средняя реакция фиолетовая, щелочная синяя. Долгое время он был излюбленным индикатором, но сложные приемы титрования (необходимость кипятить жидкость при титровании вследствие чувствительности лакмуса к углекислоте) заставили перейти ныне к метиловому оранжевому. Лакмус—представитель второй группы индикаторов и может служить для определения сильных кислот и оснований.

в) Фенолфталеин  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}-\text{O} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ . Употребляется раствор этого вещества в водном спирте, 1:1000. В среднем растворе он бесцветен, окрашивается щелочами в малиновый цвет, от кислоты вновь исчезающий. Применяется главным образом при титровании слабых неорганических и органических кислот (едким баритом).

Из этих индикаторов лучше всего пользоваться метиловым оранжевым и фенолфталеином. Далеко не безразлично, который из них применяется при титровании: если по одному из них установлен титр, то и все дальнейшие определения надо делать с ним же. Так напр. при титровании 10 куб. сант.  $1/10$ -нормальной серной кислоты  $1/10$ -нормальным-же раствором едкого натра с разными индикаторами получаются такие результаты: с метиловым оранжевым—9,9 куб. сант.; с лакмусом 10 куб. сант.; с фенолфталеином—10,1 куб. сант. (титр раствора в данном случае был установлен по лакмусу). Как и следует ожидать, очень большое разведение водою еще более подчеркивает эту разницу: так 10 куб. сант.  $1/100$ -нормального раствора серной кислоты требуют при ме-

тиловом оранжевом 9,55 куб. сант.  $\frac{1}{100}$ -нормального раствора NaOH, при лакмусе 10,3 и при фенолфталеине 10,7 куб. сант.

Прежде чем приступить к определению отношения между растворами кислоты и основания и к определению титра кислоты, начинающий должен хорошо ознакомиться со всеми оттенками цвета, приобретаемыми данным индикатором в присутствии кислоты или щелочи. При всех определениях надо титровать приблизительно одинаковые количества жидкости и употреблять одинаковые количества индикатора.

4. Отношение между растворами кислоты и щелочи должно быть установлено как можно точнее. Налив в бюретку кислоту и щелочь (см. § 129), выпускают в круглую широкогорлую или коническую колбу 30 — 40 куб. сант. щелочи, прибавляют 1—2 капли метилоранжа и при постоянном взбалтывании колбы сначала довольно быстро, потом по каплям приливают раствора кислоты до конца реакции, т. е. когда от одной прибавленной капли щелочи жидкость примет промежуточный между желтым и розовым цвет. Для того, чтобы лучше видеть изменение цвета, под колбу удобно подложить лист белой бумаги (можно также взять фарфоровую чашку и перемешивать жидкости палочкой). Для уловления точного конца реакции следует поставить перед собою несколько таких же колбочек, заключающих по 40—50 куб. сант. воды; в каждую колбочку помещают 1—2 капли метилового оранжевого и прибавляют последовательно: в первую ничего, во вторую 1 каплю кислоты и в третью 2 капли кислоты. При таком расположении конец реакции (т. е. появление избытка кислоты) определить легко по сравнению цвета контрольных растворов с получаемым при титровании. По окончании титрования производится отчет числа израсходованных куб. сант. по § 129.

Первый опыт в большинстве случаев не точный, из него мы узнаем приблизительное отношение титрованных растворов. Для точного определения требуются дальнейшие опыты. Вылив жидкость из колбочки, вновь наливают 40 куб. сант. раствора щелочи и повторяют опыт. Уже известно приблизительно, сколько сразу можно прилить кислоты, затем приливают ее по капле при взбалтывании, так что можно почти совершенно точно подметить переход цвета от одной капли. Для проверки титруют еще раз или два. Если результаты близки (разница должна быть не более 0,3% от пошедшего на титрование объема жидкости), берут среднее из всех опытов кроме первого (обращаем внимание на предосторожности при отчитывании, см. § 129). Отношение между кислотой и щелочью установлено. Для анализа удобно, если оно простое, напр. 1 : 1 или 1 : 1,5. Если отношение более сложное, для удобства вычисления высчитывают фактор, на который будут умножать куб. сант. щелочи при переводе в куб. сант. кислоты. Теперь приступают к определению титра кислоты.

5. Определение титра кислоты производится при помощи безводной соды или свежее перекристаллизованной буры.

Сода. В продаже имеется достаточно чистая безводная угленатриевая соль совершенно белого цвета, без остатка растворимая в воде и не дающая реакции на  $\text{Cl}'$  и  $\text{SO}_4''$ . В этом нужно убедиться, взяв для каждой пробы по 2 гр. соды. Если продажный препарат выдерживает испытание, его перед отвешиванием нужно еще высушить. Проще всего это делается таким образом: берут квадратный кусок азбестового картона  $20 \times 20$  сант. и в середине его вырезают круглое отверстие такой величины, чтобы можно было плотно вставить туда платиновый тигель. Картон вместе с тиглем укрепляют в наклонном положении на кольце штатива. В тигель кладут 5—6 гр. соды и нагревают тигель маленьким пламенем так, чтобы дно его едва начало краснеть, все время перемешивая содержимое толстой платиновой проволокой или стеклянной палочкой. Картон отводит в сторону продукты горения светильного газа, могущие загрязнить соду ( $\text{SO}_2$ ). Через 20 минут нагревание прекращают и охлаждают тигель в эксикаторе. Если бы оказалось, что часть соды спеклась—признак слишком сильного нагревания—нужно взять другую порцию вещества: при спекании может образоваться некоторое количество едкого натра. Вернее пользоваться другим, несколько более сложным приемом, а именно: нагревать тигель в песчаной бане в течение 20 минут до  $270^\circ$ — $300^\circ$ . Тигель ставится в песок так, чтобы песок снаружи находился на такой же высоте, как сода внутри. Температура измеряется термометром, воткнутым в песок рядом с тиглем.

Если нет под руками хорошей соды, ее легко приготовить из двуугленатриевой соли, предварительно очистив последнюю.

Нечистая соль очищается так: двуугленатриевую соль растворяют в 250 куб. сант. воды, нагретой в стакане до  $80^\circ$ , до полного насыщения. Затем раствор фильтруют через горячую воронку и охлаждают его до  $10^\circ$ : выделяются кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ : они отфильтровываются, промываются холодной водою и высушиваются.

Превращение двунатриевой соли в соду с потерей кристаллизационной воды происходит очень легко при нагревании в течение  $\frac{1}{2}$ —1 часа до  $270^\circ$ — $300^\circ$ . Нагревают на песчаной бане, как только что описано. Для определения титра берется всякий раз свежая навеска.

Для установки титра отвешивают около двух граммов такой безводной соды и растворяют в воде в колбочке в 250 куб. сант. Отвешивание производится в стеклянной трубочке (§ 113), из трубочки затем отсыпают соду в колбу и, закрыв трубочку пробкой, вновь взвешивают: разность обоих взвешиваний дает вес взятой угленатриевой соли. По растворении соды раствор ее в колбе надо взболтать и прибавлением воды довести ровно до 250 куб. сант.; затем пипеткой берут 50 куб. сант. раствора (т. е.  $\frac{1}{5}$  часть взятой соды) и помещают в широкогорлую колбу (прием § 129).



По прибавлении к раствору метилового оранжевого (опять 1—2 капли) титруют серной кислотой до коричневатого-красного промежуточного цвета. Затем производят тот же опыт второй и третий раз, отмеривая каждый раз пипеткой по 50 куб. сант. раствора соды. Из трех опытов, если они близки (разница не должна быть больше 0,3% от пошедшего на титрование объема кислоты), берут среднее; умножив это число на 5, получают количество куб. сант. кислоты, отвечающих всему отвешенному количеству соды, и вычисляют титр кислоты по пропорции:

$$106 : M = a : x$$

где 106—частичный вес соды,  $M$ —частичный вес кислоты (если взята соляная кислота, то ее частичный вес надо помножить на 2),  $a$ —отвешенное количество угленатриевой соли и  $x$ —количество куб. сант. кислоты. Титр ее выражают частным от деления всового количества ее на число взятых кубических сантиметров.

Бура,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Чистая продажная соль растворяется в теплой воде ( $50^\circ$ — $60^\circ$ ) и перекристаллизовывается 2—3 раза при темп. не выше  $60^\circ$  (при более высоких температурах выделяется из растворов гидрат состава  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ ). Отфильтрованная соль высушивается на воздухе, растирается в тонкий порошок и оставляется на воздухе, при частом перемешивании, до постоянства в весе. При определении титра берут навеску около 1,5 гр. и титруют в присутствии метилового оранжевого.

При ответственных определениях лучше определять титр кислоты по двум разным веществам; для соляной кислоты можно еще произвести определение титра и при помощи азотосеребряной соли, путем осаждения определенного объема раствора и взвешивания количества получившегося при этом хлористого серебра (см. § 121, № 1).

Кроме описанных приемов было предложено еще много других. Упомяну лишь о способе Серенсена, который исходит из шавелевонатриевой соли и осторожным накаливанием, обработкой водой, высушиванием и повторным накаливанием переводит ее в соду. Другие рекомендуют кислоту фталевокислую соль. Мор при алкалиметрических определениях исходит из гидрата шавелевой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , по которому устанавливается титр щелочи. Сводка прежних приемов, предложенных для установки титра, имеется в статье В. Вормса (Ж. Р. Х. О. 1896, 432).

**Примеры алкалиметрических определений.** Имея титрованный раствор серной кислоты, можно приступить к алкалиметрическим определениям. Анализ совершается при употреблении тех же приемов, как и при установлении титра растворов серной кислоты. Анализуемое вещество отвешивают (все равно—жидкость или твердое тело) и растворяют в воде с таким расчетом, чтобы полученный раствор был приблизительно эквивалентен имеющемуся титрованному раствору (немного слабее). Чтобы иметь возможность проверить свою работу, берут навески в не-

сколько раз больше, напр. в пять раз. Растворив такую навеску в воде и доведя объем жидкости до 250 кубич. сант., берут для титрования пипеткой 3 пробы по 50 кубич. сантим. Взяв среднее из двух последних опытов и умножив его на 5, получают количество кубических сантиметров титрованной кислоты, потребное для всей навески. При достаточном навыке в титровании можно титровать небольшую навеску сразу, не применяя деления раствора на несколько частей; в этом случае удобнее иметь не более 50 куб. сант. раствора. Умножая на титр кислоты, узнают весовое количество употребленной при титровании кислоты. По пропорции находят отвечающее этому количеству весовое количество анализованиого вещества. Переведение этого количества на проценты происходит, как и при весовом анализе (см. § 130). Напомним еще раз, что делать определения надо с тем же индикатором, при помощи которого установлены титры растворов, и титровать до того же цвета.

1. Определение щелочей происходит без изменения приема: титруют, как указано в § 133, 4, в присутствии метилового оранжевого, серною кислотою. Пример вычисления анализа едкого натра дан в § 130.

2. Определение общего количества щелочи в углекислых солях щелочных металлов (поташ, сода) легко производится при применении метилового оранжевого  $\frac{1}{5}$ -нормальной серной или соляной кислотой.

3. При одновременном присутствии едких щелочей и углекислых солей щелочных металлов потребны для их определения два опыта: 1) определяют все количество щелочей титрованием серной кислотой в присутствии метилового оранжевого, как выше; 2) количество едких щелочей определяют так: часть раствора осаждают избытком раствора хлористого бария (для осаждения углекислоты в виде нерастворимой углебариевой соли) и после некоторого стояния, не фильтруя, очень медленно, при постоянном помешивании, титруют кислотой в присутствии фенолфталеина до полного обесцвечивания индикатора.

4. Определение аммиака. При очень крепком растворе необходимо брать навеску в закрытом стеклянной пробкой сосуде; при слабом можно взять пробу пипеткой, затем определить удельный вес и таким образом узнать приблизительный состав раствора. Титрование производится серной кислотой в присутствии метилового оранжевого.

5. Определение аммиака в солях аммония. Прибавляют отмеренное количество титрованного раствора едкого натра, кипятят до полного удаления аммиака и определяют титрованным раствором кислоты количество оставшейся щелочи. Разность отвечает количеству аммиака, бывшего в соли.

Для солей аммония, растворимых в спирте, возможно определение аммиака употреблением титрованного спиртового рас-

твора едкого натра (приготовление см. § 135, ацидиметрия) и титрованием непременно в присутствии фенолфталеина до первого появления окрашивания. Определение основано на том, что раствор аммиака в абсолютном спирите не дает окрашивания с фенолфталеином. Щелочи, вполне вытесняя аммиак из солей, при первом избытке дают слабофиолетовое окрашивание (Н. А. Меншуткин, Ж. Р. Х. О. 15, 95). В этих же условиях точно определяются и сложные аммиаки, напр. метиламины, этиламины в их солях с кислотами. Соли анилина и вообще соли оснований, не представляющих щелочной реакции, титруются по 1.

6. Определение щелочей в присутствии аммиака, согласно предшествующему, может быть сделано в спиртовом растворе, в присутствии фенолфталеина, прибавляя титрованной кислоты до уничтожения окрашивания.

7. Определение окисей бария, стронция и кальция совершается так же, как и определение щелочей; погашенные окиси должны быть разболтаны с водою. Применение фенолфталеина как индикатора в этом случае весьма удобно. Употребляют титрованную соляную кислоту; прибавляют избыток ее, кипятят раствор и затем, охладив, титруют обратно избыток кислоты щелочью.

8. Дальнейшие обобщения алкалиметрического приема состоят в том, что осаждением отмеренным количеством титрованного раствора едкого натра окисей металлов из их средних солей и определением неизрасходованного избытка анализируются средние соли многих металлов (Mg, Cu, Ag, Fe, Hg). Для анализа средних солей Ba, Sr, Ca, Al, Zn, Bi, Ni, Co, Pb и др. можно употребить титрованный  $\frac{1}{5}$ -нормальный раствор угленатриевой соли, который готовится отвешиванием чистой безводной соли и растворением в потребном количестве воды.

#### Ацидиметрия.

§ 134. При алкалиметрии, помощью титрованных растворов кислот, мы производим анализ оснований; при ацидиметрии определение кислот совершается титрованными растворами оснований, преимущественно едкого натра, иногда едкого барита. Относительно величины навесок см. § 133, примеры.

Возможность применения ацидиметрического приема обуславливается тем обстоятельством, что нормальные соли определяемых кислот показывают среднюю реакцию и не действуют на применяемый при анализе индикатор. Так как в этом отношении кислоты относятся различно, то и приемы ацидиметрических определений разнообразятся. Для титрования сильных кислот, т. е. таких, соли щелочных металлов которых водою не разлагаются гидролитически и имеют в растворе среднюю реакцию, употребляют едкий натр и опыт ведут в водном растворе. Если соли

щелочных металлов анализуемой кислоты представляют, вследствие гидролитического действия воды, в водном растворе щелочную реакцию, берут едкий барит вместо едкого натра. Наконец, для весьма слабых кислот, к каковым принадлежит большинство органических кислот, можно вести опыт при отсутствии воды, напр. в спиртовом растворе, употребляя титрованный спиртовый раствор едкого натра.

На основании вышесказанного, в примерах мы укажем ближе, как производить определения различных кислот.

**Примеры ацидиметрических определений.** 1. Определение сильных кислот, т. е. таких, которых средние соли щелочных металлов дают вполне средние растворы, совершается применением титрованного  $\frac{1}{5}$ -нормального раствора едкого натра, в присутствии индикатора метилового оранжевого. Приготовление титрованного раствора едкого натра или едкого кали описано в § 133.

Когда для серной кислоты титр определен, то, если известно отношение между растворами серной кислоты и едкого натра, определяется и титр последнего. Предположим, что отношение растворов будет 1 : 1 и что титр серной кислоты =  $a$ , тогда титр едкого натра  $x$  находим из пропорции;

$$98,08 : 80,02 = a : x.$$

Как указано в том же § 133, чтобы иметь титрованный раствор едкого натра, не содержащий углекислоты, применяют кипячение с известковым молоком или исходят из металлического натрия.

Определив количество титрованного раствора едкого натра, вычисление производят, как указано при алкалиметрических определениях. Описанным приемом титруются сильные кислоты: хлороводородная, азотная, серная, щавелевая, винная, лимонная, муравьиная.

2. Определение органических кислот лучше совершать титрованием едким баритом, так как органические кислоты дают со щелочными металлами соли, растворяющиеся в воде с щелочной реакцией, бариевые же соли их имеют реакцию среднюю. Индикатором служит фенолфталеин.

Приготовление титрованного раствора едкого барита совершается так, что отвечают количеству кристаллического едкого барита, близко отвечающее  $\frac{1}{5}$ -нормальному раствору, и в колбе, закрытой пробкой, растворяют в нужном количестве воды. Через несколько дней, когда в колбе осадок углебариевой соли хорошо отсел и жидкость над ним прозрачна, при помощи сифона раствор быстро переливают в банку, в которой будут сохранять едкий барит. Эта банка должна быть предварительно хорошо продута воздухом, прошедшим через трубку с натровой известью, т. е. лишенным углекислоты. Банка соединяется с бюреткой посредством сифонной трубки, а с наружным воздухом—посредством трубки с натровой

известью (см. § 129). Определение титра раствора едкого барита совершается таким образом, что, отлив несколько куб. с. раствора в платиновый тигель, прибавляют по каплям чистой, крепкой серной кислоты, выпаривают до-суха в муфеле, нагреваемом внутри газовой горелкой, прокаливают и взвешивают сернобариевую соль. Само собою, если имеется титрованная кислота, то титр барита проще всего установить по ней.

3. Определение углекислоты, при исследовании воздуха жилых помещений на углекислоту (метод Петтенкофера). Осажденные измеренного объема воздуха совершают определенным объемом титрованной баритовой воды. Воздух продувают ручным мехом в сосуд точно измеренной емкости (5—10 литров), причем замечают температуру и барометрическое давление. Влив в сосуд 100 куб. сант. баритовой воды, закрывают его хорошо пришлифованной пробкой, продолжительное время встряхивают и оставляют стоять. При стоянии образовавшийся осадок углебариевой соли чрез некоторое время делается кристаллическим. Оставшийся избыток баритовой воды, не вошедший в соединение с угольной кислотой, определяется соляной кислотой. Вылив содержимое сосуда в сухую колбу, быстро берут пипеткой 25 куб. сант. раствора и очень медленно приливают титрованного раствора соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания. Соляную кислоту готовят такой крепости, чтобы 1 куб. сант. ее отвечал 0,25 куб. сант.  $\text{CO}_2$  при  $0^\circ$  и 760 мм. (для этого нужно взять 224,7 куб. сант.  $\frac{1}{10}$ -норм. кислоты и разбавить водою до 1 литра). Раствор барита готовят примерно такой же крепости. Положим, что на 25 куб. сант. раствора барита идет  $N$  куб. сант. кислоты. На 100 куб. сант. пойдет, следовательно,  $4 \cdot N$  куб. сант. Называя объем сосуда через  $V$  и помня, что вливанием раствора барита мы уменьшили объем исследуемого воздуха на 100 куб. сант., приведем этот объем ( $V - 100$ ) к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot B \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

( $B$  — наблюдаемое барометрическое давление,  $t$  — температура). Тогда, если на обратное титрование каждый раз шло  $n$  куб. сант. кислоты, содержание  $\text{CO}_2$  вычисляется по формуле:

$$x = \frac{1000 (N - n)}{V_0} = \text{CO}_2\%.$$

§ 135. Применим к индикаторам, употребляемым в ацидиметрии и алкалометрии, развитие в § 3 соображения о кислой и щелочной реакции раствора. Если допустить, согласно Оствальду, что у индикатора кислотного характера свободная кислота  $\text{HA}$  будет характеризовать кислую реакцию, а ион  $\text{A}'$  — щелочную, то отношение между обеими формами индикатора определяется концен-

трацией  $H$ -ионов раствора и константой диссоциации индикатора,  $c_H \cdot c_A : c_{HA} = K_A$ ; логарифмируя это уравнение (по § 3  $lg c_H = -p_H$ ,  $lg K_A = p_A$ ) имеем  $lg c_A : c_{HA} = p_A - p_H$ .

А отсюда следует, что цвет индикатора зависит только от реакции раствора: если  $c_H$  раствора равна  $K$  индикатора, то индикатор претерпел превращение ровно на половину (средняя реакция); если  $c_H$  больше, имеем кислотный цвет индикатора, если меньше — щелочной. Когда обе формы индикатора (напр. лакмуса) окрашены, то простым глазом можно уловить лишь присутствие приб.  $1/20$  одной формы в  $19/20$  другой; другими словами, если водородный показатель больше или меньше кислотного показателя индикатора на  $lg 19/20 : 1/20 = 1,28$ , то индикатор находится уже вне той области, где он явственно изменяет цвет с изменением водородного показателя. Область превращения цвета занимает по водородной шкале около 2,6 единиц — по 1,3 единиц в обе стороны от кислотного показателя индикатора: в ней цвет индикатора изменяется количественно, вне ее индикатор показывает только более кислую или более щелочную реакцию. Эти области превращения, выраженные в величинах  $p_H$ , даны в табличке для некоторых из обычных индикаторов по определением Серенсена.

	$p_H$	превращение	$p_T$
метилловый оранжевый . . . . .	3,1—4,4	удовлетворительное . . . . .	4
метилловый красный . . . . .	4,2—6,3	» . . . . .	5,5
розовая к. . . . .	6,9—8,0	хорошее . . . . .	6,5
лакмус . . . . .	—	удовлетворительное . . . . .	ок. 6—7
фенофталеин . . . . .	8,3—10,0	» . . . . .	ок. 9

При употреблении всегда одной и той же концентрации индикатора и при титровании до одного и того же оттенка цвета мы титруем до одного и того же водородного показателя раствора: этот показатель называется показателем титрования индикатора  $p_T$  и приведен в табличке.

Точность титрования. При ацидиметрии и алкалиметрии по окончании титрования в растворе должна быть только соль, образовавшаяся при усреднении кислоты щелочью. Это и имеет место при сильных кислотах и основаниях; но при слабых в растворе может быть свободная кислота или свободное основание, что и является нередко источником значительных ошибок. Разберем для примера случай титрования  $n$ -нормального раствора слабой кислоты  $HA$  с показателем силы  $p_A$   $n$ -нормальным раствором едкого натра при помощи индикатора  $p_T$ . По окончании титрования в растворе (объема  $v$ ) кислота может быть в виде водородных ионов и недиссоциированных частиц, основание же как весьма сильное — почти исключительно в виде ионов  $OH'$ , так что мы имеем а) ошибку от водородного иона ( $H$ -ошибка), б) ошибку от гидроксильного иона ( $OH'$ -ошибка) и в) ошибку от неонизованной кислоты ( $HA$ -ошибка).  $H$ -ошибка выражается через  $c_H \cdot v : n = 10^{-p_T} \cdot v : n$  куб. сант. титрованного раствора;

ОН'-ошибка =  $c_{\text{OH}} \cdot v : n = 10^{-(14-p_T)} \cdot v : n$  куб. сант. Для ошибки кислоты проще всего определить ее величину по отношению ко всему титруемому количеству кислоты. Так как в конце титрования главная масса кислоты усреднена и находится в растворе в виде иона  $A'$ , то относительную величину ошибки мы получаем из отношения между недиссоциированными частицами кислоты и ионами  $A'$  в растворе по окончании титрования.  $c_{\text{HA}} : c_A$ . Из уравнения  $c_{\text{H}} \cdot c_A = c_{\text{HA}} \cdot K_A$  имеем  $c_{\text{HA}} : c_A = c_{\text{H}} : K_A = = 10^{-p_T} : 10^{-p_A} = 10^{p_A - p_T}$ ; это и будет относительная ошибка кислоты. Напр. при титровании уксусной кислоты едким натром (причем объем раствора после титрования  $v = 100$  куб. сант. и растворы 0,1 нормальные) и при индикаторах 1 — фенолфталеин, 2 — лакмусе, 3 — метиловом оранжевом, ошибки эти будут такими:

	Н-ошибка, куб. сант.	ОН'-ошибка, куб. сант.	НА-ошибка
1	весьма мала	$10^{-(14-9)} \cdot 100 : 0,1 = 0,01$	$10^{4,75-9} = 1 : 18000$
2	$10^{-7} \cdot 100 : 0,1 = 10^{-4}$	$10^{-7} \cdot 100 : 0,1 = 10^{-4}$	$10^{4,75-7} = 1 : 180$
3	$10^{-4} \cdot 100 : 0,1 = 0,1$	весьма мала	$10^{4,75-4} = 6$

Из приведенных чисел очевидно, что для титрования надо брать фенолфталеин, а метиловый оранжевый совершенно не пригоден — он показывает конец титрования, когда только  $1/7$  уксусной кислоты дала соль, а  $6/7$  находятся в виде свободной кислоты. Н- и ОН'-ошибки не зависят от силы кислоты, но зависят от объема раствора; кислотная же НА-ошибка наоборот — зависит только от силы кислоты, но не от объема раствора. Если мы хотим сделать НА-ошибку малой, то, очевидно,  $p_T$  должен быть значительно больше  $p_A$  титруемой кислоты и для титрования слабых кислот надо брать индикатор с  $p_T$  не менее 9 — т. е. из обычных — фенолфталеин. Слабые основания лучше всего титровать сильными кислотами, Н- и ОН'-ошибки здесь такие же, но вместо кислотной ошибки имеем относительную ошибку основания, совершенно такого же характера: для точности титрования необходимо, чтобы  $p_{\text{OH}}$  был значительно больше  $p_B$  (см. § 3); так для титрования аммиака ( $p_B = 4,75$ ) надобно взять индикатор, коего  $p_{\text{OH}}$  по меньшей мере будет  $4,75 + 3 = 7,75$ , а  $p_T$  меньше, чем  $14 - 7,75 = 6,25$ ; для этого годится лакмус. Однако брать индикатор, имеющий  $p_T$  меньше 5, невыгодно — иначе становится очень большой Н-ошибка, которую можно уменьшить путем уменьшения объема титруемой жидкости. Поэтому хорошим индикатором при титровании оснований будет метиловый красный, а метиловый оранжевый имеет слишком малый  $p_T$  и пригоден только при титровании крепких растворов.

Нечувствительность индикаторов к весьма слабым кислотам (ср. § 133, примеры) является тем более полной, чем менее ионов кислоты в растворе. Если весьма слабую кислоту обозначить через  $Na$ , то ошибка, происходящая от иона кислоты, выражится отношением  $c_a : c_{\text{Na}} = K_a : c_{\text{H}} = 10^{p_T - p_a}$ , следовательно,

чтобы кислота  $\text{H}_2\text{A}$  не титровалась, необходимо, чтобы  $p_a$  кислоты был больше  $p_T$  индикатора; если разность  $p_T - p_a = -2$ , то  $\text{H}_2\text{A}$ -ошибка будет составлять 1% всего количества кислоты, при  $-3$  0,1%. Так для метилового оранжевого  $p_T = 4$ , а для углекислоты наименьший  $p_a = 6,52$ —следовательно  $\text{H}_2\text{A}$ -ошибка  $= 10^{-2,52} = = 0,003$ , т. е. только 0,3% всей углекислоты титруются. Для других индикаторов эта ошибка будет: для метилового красного—от 3% до 10%, лакмуса—от 30% до 100%, фенолфталеина—100%: значит только метиловый оранжевый может считаться нечувствительным к угольной кислоте.

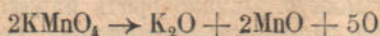
В заключение заметим, что при титровании смеси кислот надо принимать во внимание  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{HA}$ -ошибки каждой кислоты в отдельности и соответственно выбирать индикатор. То же относится и к титрованию многоосновных кислот, имеющих, как мы видели (§ 3), несколько показателей силы—вполне кислота будет титроваться только при индикаторе,  $p_T$  коего больше самого большого  $p_a$  кислоты. Так, напр., углекислота ( $p_a = 6,52$  и  $10,22$ ) в присутствии фенолфталеина ( $p_T$  около 8,5) титруется как одноосновная кислота. Желающим ознакомиться в больших подробностях с развитыми в этом параграфе соображениями указываем: L. Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914. N. Bjerrum. Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Chem.-techn. Vorträge 21, 1914. Zeit. analyt. Chemie 56 14,81 1917.

## II. Метод окисления и восстановления.

### Оксидиметрия.

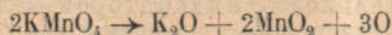
§ 136. Окислителем в объемном анализе главным образом служит марганцовокалиевая соль (хамелеон), реже двуххромовокалиевая соль. Восстановителями служат: закисные соли железа, щавелевая кислота, мышьяковистая кислота и др.

Реакция окисления хамелеоном протекает различно, смотря по тому, происходит ли она в присутствии свободной кислоты или без нее. В первом случае марганцовокалиевая соль раскисляется до закиси марганца, отдавая пять атомов кислорода:



С избытком кислоты образуются растворимые соли калия и закисные марганца—жидкость остается прозрачной.

В средней или щелочной среде хамелеон раскисляется лишь до двуокиси марганца, которая выделяется в виде бурого осадка <sup>1)</sup>, а на окисление расходуется всего три атома кислорода:



<sup>1)</sup> На самом деле состав осадка сложнее: он представляет собою смесь манганитов, т. е. солей кислоты, отвечающей  $\text{MnO}_2$ .



Большинство оксидиметрических определений производят в кислом растворе. Для подкисления берут кислоту, которая относилась бы индифферентно и к окислителю и к окисляемому веществу: этому требованию вполне удовлетворяет разбавленная серная кислота и лишь в особых условиях соляная (см. ниже, примеры, 2). Растворы хамелеона обладают таким интенсивным малиновым цветом, что кажутся почти черными. Одна капля децинормального раствора окрашивает в заметный розовый тон несколько сот куб. сант. воды. Это обстоятельство в связи с тем, что продукты реакции или бесцветны, или окрашены очень слабо, делает излишним употребление каких-либо индикаторов в оксидиметрии: момент конца реакции определяется появлением розового окрашивания титруемой жидкости, не исчезающего в течение некоторого времени.

Ознакомление с приемами этого анализа мы расположим в той последовательности, как это бывает на практике. Заметим, что вследствие действия хамелеона на каучук вместо обыкновенной бюретки нужно брать бюретку со стеклянным краном, шлиф которого слегка смазан вазелином.

1. Раствор марганцовокальевой соли готовится примерно  $\frac{1}{10}$ -нормальный. Выше было указано, что каждые две гр.-молекулы марганцовокальевой соли в кислом растворе отдают на окисление пять гр.-атомов или десять эквивалентов кислорода. Следовательно нормальный раствор должен содержать в литре  $\frac{158 \times 2}{10} = 31.6$  гр. хамелеона, а децинормальный—3,16 гр. или, с округлением, 3,2 гр.

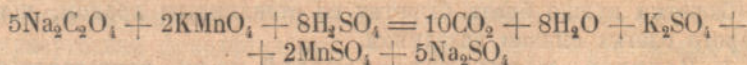
Растворение лучше производить в теплой воде, чтобы быть уверенным в его полноте: вследствие густой окраски раствора можно не заметить кристалликов, оставшихся на дне колбы. Раствор сохраняется в сосуде с притертой пробкой, в темном месте (на свете он быстро изменяется). При малой прозрачности раствора в бюретке вогнутого мениска не видно, потому отсчитывают по верхней линии, пользуясь визиром и помещая за ним белую бумагу.

Так как перегнанная вода всегда содержит в себе незначительные количества способных окисляться веществ (следы аммиака, пыль), установку титра нельзя произвести по отвешиванию. Приготовив раствор, нужно дать ему выстояться в течение недели или двух и тогда уже установить титр отдельным опытом. Правильно приготовленные и хорошо сохраняемые растворы не изменяются очень долго.

2. Определение титра марганцовокальевой соли. Из многих предложенных способов описываем самый простой и в то же время очень точный: именно по щавелевонатриевой соли, приготовленной по Серенсену<sup>1)</sup>. Последняя имеется в продаже

<sup>1)</sup> Служащий для этой цели препарат изготавливается немецкими химическими фабриками (Кальбаума, Мерка и др.) под названием: «Natrium oxalat nach Sørensen».

в вполне чистом и сухом виде; она кристаллизуется без воды и не гигроскопична. Тем не менее продажную соль перед определением лучше посушить в течение нескольких часов в эксикаторе над серной кислотой. Навеску соли около 1,5 гр. растворяют в теплой воде. Охладив прибавляют 50 куб. сант. серной кислоты (1 объем кислоты на 3 объема воды) и разводят водой до 250 куб. сант. в измерительной колбе. Для определения титра берут пипеткой по 50 куб. сант. этого раствора в широкогорлую колбочку или в фарфоровую чашку и титруют предварительно подогретую до 70° жидкость. Первые порции хамелеона обесцвечиваются довольно медленно; затем, когда уже образовалось некоторое количество закисной соли марганца, реакция идет быстро (катализ). Конец опыта определяется появлением от одной капли раствора хамелеона исчезающего в течение некоторого времени розового окрашивания всей жидкости. Титр вычисляют по равенству



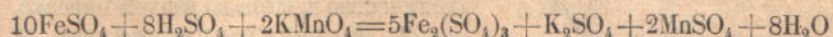
Средний результат второго, третьего и четвертого опытов, умноженный на пять, дает число куб. сант. хамелеона, пошедших на окисление взятой навески. Далее: 2 частицы  $\text{KMnO}_4$  выделяют при действии серной кислоты 5 атомов кислорода, а  $5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  отвечают двум частицам  $\text{KMnO}_4$ , так что 670,0 гр.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  отвечают 316,0 гр.  $\text{KMnO}_4$  и 80 гр. O. Отсюда вычисляется титр раствора марганцовокалиевой соли по кислороду. Так как реакция окисления закиси железа идет по равенству:  $2\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ , то 16 гр. кислорода отвечают 111,7 гр. железа и, чтобы перевести титр хамелеона по кислороду в титр его по железу, надо умножить первый на  $\frac{111,7}{16}$ , т. е. на 6,98.

Прежде применялся другой способ определения титра раствора марганцовокалиевой соли — металлическим железом: для этого растворяли отвешенное количество фортепианной проволоки в баллоне при небольшом нагревании в слабой серной кислоте в струе углекислоты, вытеснявшей воздух из баллона. По растворении и охлаждении жидкости ее выливали в стакан, обмывали баллон несколько раз водою и приливали раствора хамелеона до появления исчезающего розового окрашивания. Этот способ не является точным, так как железная проволока всегда имеет те или иные примеси; лишь при применении электролитически осажденного железа, приготовленного по Тредвелю, можно получить точные числа.

Титр марганцовокалиевой соли можно установить также и по щавелевой кислоте, после определения состава ее титрованным раствором щелочи: здесь мы имеем непосредственный переход от ацидиметрического метода к оксидиметрическому. Связь

с подометрией устанавливается способом определения титра серноватистонатриевой соли по Фольгардту (см. § 137, 3). Описание прежних способов определения титра раствора  $\text{KMnO}_4$  дано у В. Е. Павлова (Ж. Р. Х. О. 1896, 62); новейшие способы определения титра изучены Лунге (Zeit. angew. Chemie, 1904, 265).

**Примеры анализов по окислению.** Определение железа (способ Маргеритта). Объемное определение железа основано на окислении солей ряда закиси железа в соли окисные в кислом растворе:



Растворы солей закисного железа и закисного марганца бесцветны; слабые растворы серножелезной окисной соли едва окрашены в желтый цвет; поэтому и здесь момент конца реакции—розовое окрашивание жидкости—определяется очень точно. Если избыток кислоты слишком мал, в конце титрования могут образоваться интенсивно окрашенные соли железа, маскирующие окраску хамелеона. Во избежание этого кислоты следует прибавлять с таким расчетом, чтобы в каждых 100 куб. сант. раствора было около 5 куб. сант. крепкой серной кислоты. Титруют на холоду: нагретые растворы закисных солей железа заметно окисляются кислородом воздуха.

1. Анализ соединений ряда закиси железа. Отвешивают количество вещества, содержащее приблизительно 0,20—0,25 гр. Fe. Легко растворимые вещества растворяют в выкипяченной воде, подкисляют разбавленной серной кислотой (1 объем кислоты, 3 объема воды) и медленно, при постоянном взбалтывании, приливают хамелеона до остающегося розового окрашивания. Если вещество легко растворяется только в кислотах, берут разбавленную серную (10%) или соляную кислоту (о титровании в присутствии последней см. ниже). Если желательно произвести несколько титрований из одной навески, отвешивают в пять раз больше и поступают, как описано при определении титра. При больших навесках и малой растворимости вещества объема в 250 куб. сант. может оказаться недостаточным: тогда разбавляют до 500 куб. сант. или до литра и берут для каждого опыта  $\frac{1}{3}$  часть всего объема жидкости. Трудно растворимые вещества, например естественные соединения железа, а также металлическое железо и его сплавы, растворяют в кислоте при нагревании в атмосфере инертного газа. Навеску помещают в длинногорлый баллон, в который вставлена стеклянная трубка, приводящая углекислоту. Укрепив баллон в наклонном положении и налив кислоты, подогревают прибор горелкой, все время пропуская не слишком быстрый ток газа. Когда все растворится, гасят огонь и дают остыть в струе угольного ангидрида. Другой прием состоит в употреблении клапана Бунзена (рис. 35), который пропускает газы и пары из баллона наружу, но препятствует

воздуху проникнуть внутрь баллона <sup>1)</sup>). Перед началом растворения, для вытеснения воздуха, в баллон бросают несколько кристалликов соды и затем уже закрывают пробкой с клапаном и нагревают. Когда процесс закончится, прибор охлаждают водою под краном. Если все было в исправности, прибор баллона должно быть отрицательное давление: пробку можно вынуть только с некоторым усилием. В дальнейшем поступают, как только что описано. Число куб. сант. раствора, пошедших на титрование, умноженное на

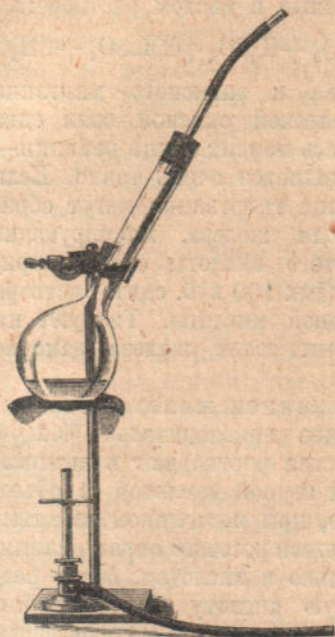


Рис. 35.

величину титра по железу, дает количество железа во взятой навеске.

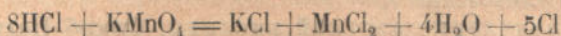
2. Определение железа в соединениях ряда окиси требует предварительного восстановления их в закисные соединения. Для этого существует несколько способов. Прием восстановления сероводородом описан в § 125, № 20. Восстановление сернистым ангидридом требует предварительного удаления свободной кислоты—иначе реакция неполная. Анализируемый раствор усредняют содой до появления мути, прибавляют к нему избыток насыщенного раствора сернистого газа и кипятят при одновременном пропускании углекислоты. Опыт ведут в косо поставленном баллоне, заткнутом пробкой с двумя отверстиями: в одно вставляется длинная трубка, приводящая углекислоту, в другое—короткая трубка, служащая для отвода газов. Когда исчезнет запах сернистой кислоты, выходящей из

баллона, газ пропускают в разведенную серную кислоту, подкрашенную одной каплей раствора хамелеона. Если в течение 2—3 минут хамелеон не обесцветится, сернистый газ удален сполна. Жидкость охлаждают в струе углекислоты, подкисляют серной кислотой, разбавляют и титруют. Восстановление цинком производят в таком же баллоне или в струе углекислоты, или, что проще, применяя клапан Бунзена. Холодные и слишком

<sup>1)</sup> Клапан состоит из каучуковой трубки с продольным прорезом с одной стороны. Прорез делается острым перочинным ножом; длина прореза 1 сантим., он должен иметь ровные края. Таким образом приготовленный клапан надевается одним концом на стеклянную трубку, в другой конец вставляют кусочек стеклянной палочки. Перед употреблением необходимо испытать вдвухванием в стеклянную трубку, может ли воздух проходить через прорез изнутри наружу.

разбавленные растворы восстанавливаются очень медленно; недостаток кислоты препятствует полному растворению цинка и вызывает образование белого осадка основных солей. Поступают следующим образом: при обычных размерах навески объем раствора не должен превышать 50 куб. сант. Цинк берется не содержащий железа, гранулированный или в палочках, в количестве около 5 гр. Затем прибавляют 20 куб. сант. серной кислоты 1 : 3 и закрыв баллон пробкой с клапаном, ставят его в наклонном положении на кипящую водяную баню или на сетку, положенную на кольцо штатива. На расстоянии 6—10 сантиметров от сетки помещают горелку с приспущенным пламенем. Когда весь цинк растворится, баллон охлаждают, открывают и пробуют, окончилось ли восстановление: маленькая капля раствора, вынутая из баллона при помощи стеклянной палочки и приведенная в соприкосновение с каплей раствора роданистого калия в фарфоровой чашке, в первый момент не должна давать красного окрашивания. В противном случае нужно прибавить еще немного цинка и довести реакцию до конца. Отфильтровывать нерастворившийся цинк не следует: на нем почти всегда выделяется некоторое количество металлического железа, ускользающее при удалении цинка от определения. Приемы титрования уже описаны.

Если при анализе употреблялась соляная кислота (напр. при растворении железных руд), титрование нужно производить в присутствии избытка закисной соли марганца. При нагревании разбавленной соляной кислоты с раствором хамелеона последний обесцвечивается, причем выделяется хлор:



На холоду эта реакция не идет. Но в присутствии закисных солей железа наблюдается выделение хлора и из холодных растворов, благодаря чему результаты титрования получаются выше действительных. Это объясняется образованием очень нестойких перекисных соединений железа высшего типа, которые окисляют соляную кислоту уже на холоду. Не входя в подробности, укажем, что закисные соли марганца так меняют условия происходящих реакций, что выделение хлора не имеет места.

К солянокислому раствору анализуемого вещества прибавляют 6—8 куб. сант. раствора серномарганцовой соли<sup>1)</sup>, содержащего фосфорную кислоту (для обесцвечивания хлорного железа), и титруют хамелеоном. Этот способ титрования (Циммермана—Рейтгардта) позволяет производить восстановление окисных солей железа посредством хлористого олова. Навеску растворяют в 20 куб.

<sup>1)</sup> Раствор готовится так: 67 гр. кристаллической серномарганцовой соли ( $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 500—600 куб. сант. воды; по прибавлении 138 куб. сант. фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 130 куб. сант. крепкой серной кислоты (уд. в. 1,84) доводят водою общий объем до 1 литра.

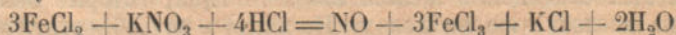
сант. соляной кислоты (1 ч. крепкой HCl, 1 ч. воды), нагревают до кипения и, сняв с огня, прибавляют по каплям раствора хлористого олова <sup>1)</sup> до обесцвечивания жидкости. Затем разбавляют выкипяченной холодной водой и сейчас же прибавляют 10 куб. сант. насыщенного раствора судемы для окисления избытка хлористого олова. При этом выпадает небольшой белый шелковистый осадок каломеля. (Если осадок велик или серого цвета, значит хлористого олова было взято слишком много: опыт лучше повторить). Далее с восстановленным раствором поступают, как только что описано.

3. Определение закиси и окиси железа (например: окислившийся железный купорос). Требуется два опыта: 1) прямое титрование для определения количества железа в виде закиси, 2) титрование с предшествующим восстановлением для определения всего количества железа. Вычитание первого определения из второго дает количество железа, бывшего в виде окиси. Для этих опытов берутся отдельные навески.

55,84 железа Fe—71,84 закиси железа (FeO)—79,84 окиси железа  $\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2}\right)$ .

4. Отделение окиси алюминия и окиси железа. Окиси алюминия и железа по определении суммы их весовым путем, сплавляют с пироксернокалиевой солью. Сплав растворяют в воде и серной кислоте и, восстановив цинком по № 2, титруют железо. Если присутствует титановая кислота, поступают, как указано в § 125 (опред. № 20). Вычислив на окись железа и вычитая количество ее из прежде определенной суммы окисей, находят количество глинозема.

5. Определение азотной кислоты. Способ Пелуза и Фрезениуса. Способ основан на определении оставшегося, неокисленного азотной кислотой, избытка закисной соли железа при посредстве хамелеона. Из количества окислившейся закисной соли железа вычисляют количество азотной кислоты,  $3\text{Fe}=\text{HNO}_3$ , по равенству:

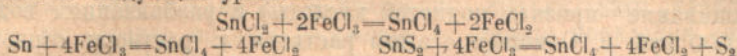


В баллоне (емкостью в 200 куб. с.), закрытом пробкой с двумя трубками—для привода и отвода газа—растворяют около 1 гр. фортепианной проволоки в 30—40 куб. с. дымящей соляной кислоты и в струе водорода или угольной кислоты нагревая на водяной бане. Когда железо растворилось и баллон охладился (в струе того же газа), открывают пробку и бросают в него трубочку с веществом (последнего берут столько, чтобы было около 0,2 гр. азотной кислоты) и тотчас закрывают пробкой. Баллон нагревают на водяной бане (около  $\frac{1}{4}$  часа), все время про-

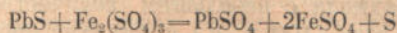
<sup>1)</sup> Растворяют 250 гр. хлористого олова в 100 куб. сант. крепкой соляной кислоты и разводят водой до 1 литра.

пуская углекислоту. Затем удаляют баню и горелкой доводят жидкость до кипения. Когда окислы азота удалены и раствор из буроого стал желтым, снимают горелку и оставляют прибор охлаждаться в струе газа. Сильно разбавив водою и прибавив ок. 15 куб. сант. раствора серномарганцовой соли (см. выше № 2), хамелеоном определяют количество неокисленной закисной соли железа. Вычисление понятно. Видоизменение способа состоит в том, что прямо определяют количество образовавшейся окисной соли железа титрованием хлористым оловом (см. иодометрия).

6. Определение олова. Анализируют или металлическое олово или хлористое олово, также двусернистое олово. Реакция основана на восстановлении хлорного железа этими соединениями. На определенное количество раствора хлорного железа (отвешивают фортепианную проволоку, состав которой определен, и растворяют в соляной кислоте, прибавляя бертолетовой соли) действуют хлористым оловом или нагревают с измельченным металлическим оловом; происходит, вследствие восстановления, известное количество закисной соли железа, которое и определяется хамелеоном. Так как титрование происходит в присутствии соляной кислоты, должно соблюдать предосторожности, указанные выше. Количество олова узнается вычислением по следующим уравнениям:



7. Дальнейшие обобщения приема оксидиметрии состоят: 1) в применении титрованного раствора марганцовокальевой соли для анализа легко окисляющихся веществ, каковы, напр., щавелевая кислота, щавелево-кислые соли и т. п.; 2) в применении закисных солей железа к анализу веществ, их окисляющих, какова, напр. хромовая кислота. Эти последние анализы происходят по тем приемам, которые выше указаны при объемном определении азотной кислоты; 3) в определении сернистых металлов, восстанавливающих окисную серножелезную соль, напр. сернистого свинца, по равенству:



Титруется образовавшаяся железная закисная соль.

### Иодометрия.

§ 137. Основание метода представляет определение иода серноватистонатриевой солью по равенству:

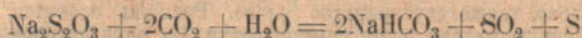


Рассмотрение практических приемов будет изложено в последовательности хода анализа. Начинаем с определения иода, на котором основаны все другие анализы. Титрование нужно производить в бюретках со стеклянным крапом.

**Определение иода.** Определение совершается серноватистонатриевой солью, применяя метод обратного титрования раствором иода. Индикатором служит крахмальный клейстер. Момент конца реакции — появление синего окрашивания.

1. Приготовление растворов. Согласно вышеприведенному равенству 1 грамммолекула серноватистонатриевой соли эквива-

лентна 1 гр.-атому иода и, следовательно, 1 гр.-атому водорода. Поэтому в литре децинормального раствора должно содержаться 24,82 гр. соли. Отвешивают около 25 гр.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 куб. с. По нечистоте соли, титр должен быть установлен отдельным опытом. Если раствор приготовлен на предварительно прокипяченной воде, можно определять титр немедленно после изготовления; если употребляется вода обыкновенная, то лишь через несколько дней, так как углекислота разлагает сероватистонатриевую соль, и в течение первых дней титр раствора постоянно изменяется:



Иодистый раствор, для обратного титрования, готовят растворением около 12,7 гр. продажного иода в крепком водном растворе 20—25 гр. иодистого калия (не заключающего иодно-ватой соли; поверочный опыт на чистоту иодистого калия заключается в том, что, прибавив к раствору несколько крахмального клейстера, приливают соляной кислоты: появляющееся синее окрашивание—признак иодистой кислоты) и разбавлением водою до 1000 куб. с. Отношение этого раствора к раствору сероватистонатриевой соли определяется опытом. Раствор иода от времени, особенно на свете, изменяется: проверка отношения и титра его должна быть часто производима.

Иодные растворы, как и иод, сохраняют в склянках, лучше из желтого стекла, со стеклянными пробками; обыкновенные пробки ими разъедаются.

Крахмальный клейстер готовят так: растирают 1 гр. картофельного крахмала с небольшим количеством воды, выливают в кипящую воду (100 к. с.) и кипятят еще 1—2 минуты. Быстро охладив и дав отстояться, фильтруют через слоеный фильтр. Крахмальный клейстер не сохраняется. Он портится, его каждый день нужно готовить свежий; для каждого опыта берут около 3 куб. с. его. Можно также пользоваться растворимым крахмалом Пулковского, раствор его держится довольно долго.

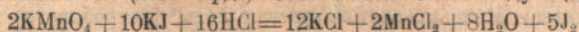
2. Отношение между растворами иода и сероватистонатриевой соли устанавливается следующим образом: около 30—40 куб. с. раствора сероватистонатриевой соли из бюретки вносят в колбочку для титрования, прибавляют крахмального клейстера и титруют иодным раствором до момента появления синего окрашивания. Отчитывание (см. § 129) через 2 минуты. Для точного установления отношения берут среднее из нескольких опытов. Если отношение сложно, вычисляют фактор (как в § 130) для перевода куб. с. подного раствора в куб. с. раствора сероватистонатриевой соли.

3. Определение титра сероватистонатриевой соли совершается отвешенным количеством сублимированного иода.

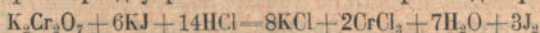


Для получения его смешивают под с  $\frac{1}{4}$  по весу иодистого калия и смесь помещают в стакан, накрытый колбочкой, наполненной холодной водой; стакан окружают цилиндром из асбестовой бумаги. При очень слабом нагревании под возгоняется и осаждается на холодную дне стакана. Полученную корку нода лучше возогнать еще раз (без иодистого калия), затем измельчить и высушить в эксикаторе с хлористым кальцием (не менее 24 часов). Для определения титра берут маленькие стаканчики с припильфонованной стеклянной крышечкой, помещают в них по 2—3 гр. чистого иодистого калия и около  $\frac{1}{2}$  куб. сант. воды и взвешивают их, закрыв крышечкой. Затем прибавляют около 0,4—0,5 гр. нода и после вторичного взвешивания (через 20—30 минут после прибавления нода) опускают стаканчик, вместе с крышечкой, в стакан или большую коническую колбу, где находится 200 куб. сант. раствора иодистого калия ( $\frac{1}{2}$  грамма на 100 куб. сант.). В момент опускания стаканчика крышечку снимают. После полного растворения нода к раствору прибавляют из бюретки серповатистонаатриевой соли до совершенного обесцвечивания (записать количество употребляемых куб. с.) и по прибавлении крахмального клейстера титруют обратно иодным раствором до первого появления синего окрашивания <sup>1)</sup>. Затем переводят употребленные куб. с. иодного раствора в куб. с. серповатистонаатриевой соли и вычитают их из всего употребленного количества последних. Титр раствора (его выражают прямо в миллиграммах нода) равен отвешенному количеству нода, разделенному на соответствующее ему количество куб. сант. Для вычисления титра берут среднее из нескольких согласных между собою опытов.

Для замены свободного нода при определении титра серповатистонаатриевой соли предложено много веществ, выделяющих иод из иодистых соединений. Удобно пользоваться для этого титрованным раствором марганцовокальевой соли (Фольгардт). Способ основан на следующей реакции:



В стаканчике отвешивают около 1—2 гр. чистого иодистого калия, растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 2 куб. сант. крепкой соляной кислоты. При приливании отмеренного количества раствора  $\text{KMnO}_4$  получают в растворе в  $\text{KJ}$  известное количество нода, которым и определяется, как выше, титр серповатистонаатриевой соли. Подобным же образом действует двуххромокальевая соль (Кризмер). Измельченную навеску высушенной при  $130^\circ$  соли (около 1 гр.) растворяют в воде и доводят объем раствора до 250 куб. сант. В коническую колбу емкостью около  $\frac{2}{3}$  литра помещается 1 гр. чистого иодистого калия, 10 куб. сант. воды и 2 куб. сант. крепкой соляной кислоты. В эту смесь вливают при помощи пипетки 50 куб. сант. раствора двуххромокальевой соли. Происходит реакция:



<sup>1)</sup> Здесь, как и во всех аналогичных случаях, можно обойтись и без обратного титрования: серповатистонаатриевой соли приливают не до обесцвечивания раствора, а до тех пор, пока оранжево-бурый цвет нода не перейдет в соломенно-желтый. Тогда прибавляют крахмального клейстера и осторожно дотитровывают до обесцвечивания жидкости.

Покрыв колбу стеклом, выжидают 5 минут, затем разбавляют водою до  $\frac{1}{2}$  литра и титруют. Слабо зеленое окрашивание окисной соли хрома не мешает заметить момент конца реакции. Этот способ хуже предыдущих, т. е. реакция идет до конца лишь в крепких растворах и требует времени для своего окончания (Цулковский).

Напомним, что, установив титр серноватистонариевой соли и зная отношение этого раствора к раствору иода, употребленному для обратного титрования, мы очевидно этим же опытом определили и титр иодного раствора. Мы упоминаем об этом, чтобы не говорить другой раз о приготовлении титрованного раствора иода.

§ 138. Примеры иодометрических определений. I. 1. Определение иода, напр. в продажном иоде, совершается при помощи титрованного раствора серноватистонариевой соли, соблюдая те же приемы, которые указаны для определения титра упомянутой соли.

Имея титрованный раствор иода, возможны объемные определения веществ, переводящих иод в иодистый водород. Приведем примеры таких определений.

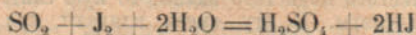
2. Определение сероводорода обыкновенным путем может быть произведено титрованным раствором иода, согласно равенству:



Сероводородную воду берут пипеткой и вливают в титрованный раствор иода, взятый в избытке. Обратное титрование раствором серноватистонариевой соли по предыдущему: определяют оставшееся количество иода и отсюда вычисляют, сколько его пошло на реакцию с сероводородом. Опыт идет согласно вышеприведенному равенству только в том случае, если имеется слабый раствор сероводорода.

По Мору осаждают сероводород отвешенным избытком мышьяковистонариевой соли и определяют иодом оставшийся избыток мышьяковистой кислоты (см. далее). Мышьяковистонариевая соль употребляется в титрованном растворе, титр его определяется иодом. Взяв его измеренное количество, осаждают в присутствии соляной кислоты измеренным количеством сероводородной воды (разбавив примерно до 300 куб. с.). Отфильтровав сернистый мышьяк, в части раствора определяют иодом оставшуюся мышьяковистую кислоту и вычисляют на все количество раствора. Вес сероводорода узнаем по отношению  $\text{J}_2 = \text{H}_2\text{S}$ .

3. Определение сернистой кислоты совершается иодом согласно равенству:



Опыт ведется, как в предшествующем случае. Бунзен применяет этот способ только для растворов сернистой кислоты, заключающих не более 0,04 процента этого соединения. По Фольгардту и для более крепких растворов способ остается точным при условии приливания раствора сернистой кислоты к измеренному избыточному количеству иода. Сернистая кислота в солях

ее определяется прибавлением водного раствора их к подкисленному соляной кислотой раствору иода.

4. Определение мышьяковистой кислоты. Мышьяковистая кислота (0,1 гр.) или соль ее растворяется в насыщенном растворе двууглекислотной соли; прибавляют крахмального клейстера и титруют титрованным раствором иода. Вычисление совершают по уравнению



$\text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{I}_2$ . Титрование сурьмянистой кислоты совершается в этих же условиях.

5. Определение закиси олова. Олово или закисную соль растворяют в соляной кислоте, в струе угольной кислоты (в присутствии листочка платины, если растворяют олово), прибавляют двойной виннокислой соли калия и натрия (сегнетова соль) и избыток двууглекислотной соли. К раствору прибавляют крахмальный клейстер и определяют количество закиси олова титрованным раствором иода. Два атома иода (253,84) отвечают одному (118,7) олова.

Возможность иметь титрованный раствор хлористого олова допускает определять соединения, восстанавливаемые этим веществом. Приводим один пример таких определений.

6. Определение окиси железа. Объемное определение окисных соединений железа основано на восстановлении хлорного железа в хлористое действием хлористого олова:



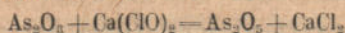
Титр раствора хлористого олова устанавливают, отвешивая некоторое количество фортепианной железной проволоки и растворяя в соляной кислоте, прибавляя бертолетовой соли; полученный раствор (выгнав хлор кипячением), горячий, титруется хлористым оловом. Момент окончания реакции будет момент обесцвечивания раствора (первоначально он желтый). Для проверки в случае, если прибавлен был избыток хлористого олова, можно определить его, прибавляя к охлажденному раствору крахмального клейстера и титруя раствором иода в иодистом калие, отношение которого к раствору хлористого олова установлено, пока не появится синего окрашивания. Если хлористого олова оказался избыток, вычитают из употребленного количества его, сколько окажется нужным по титрованию иодом. Анализ железных соединений, имея титрованный раствор хлористого олова, совершается таким же приемом. Другой способ иодометрического определения железа основан на реакции:  $\text{FeCl}_3 + \text{HI} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{FeCl}_2 + \text{I}$ . Увеличивая концентрацию иодистого водорода, уменьшая концентрацию соляной кислоты и иода и применяя нагревание, можно довести эту реакцию практически до конца (Мор). Раствор хлорного железа должен содержать около 0,25 гр. железа и лишь немного соляной кислоты. К нему прибавляют около 5 гр. иодистого калия, растворенного в небольшом количестве воды, и сейчас же титруют выделившийся иод, прибавив под конец титрования крахмала. В обесцвеченный раствор погружают термометр и нагревают на водяной бане до 50°, самое большее до 60°. При этом снова выделяется иод. Быстро охладив жидкость и прибавив еще крахмала, дотитровывают до конца.

II. Переходим ко второй группе иодометрических определений, к определению свободных галогенов, хлора и брома, совершаемых по вытеснению ими эквивалентного количества иода, и определению последнего.

7. Определение хлора в белильной извести (хлорометрия). 10 гр. белильной извести растирают с водою, сливают в литровую колбу и разбавляют водою до литра. Взболтавши

колбу, берут для опыта измеренное количество жидкости и осадка и прибавляют раствора подистого калия произвольной концентрации и соляной кислоты. Выделенный вод определяется титрованным раствором серноватистонатриевой соли. 1 атом вода (126,92) отвечает 1 атому хлора (35,46).

Для анализа белильной извести применяются еще другие способы, напр. по способу Гэ-Люссака окисляют раствором белильной извести отвешенное количество мышьяковистой кислоты:



Индикатором употребляется раствор индиго в серной кислоте; момент окончания реакции—обесцвечивание индиго.

Описанный метод служит для определения хлора в хлорной воде, брома—в бромной воде (или в ином растворе); здесь количество выделяющегося из подистого калия вода эквивалентно количеству хлора или брома.

III. Анализ соединений, выделяющих хлор при кипячении с соляной кислотой: двуокисей, некоторых окисей, хромовой и др. кислот. Происходит восстановление кислородных соединений. Получающийся хлор пропускается в раствор подистого калия, выделенный вод определяется, причем количество выделенного вода  $2\text{J} = 2\text{Cl} = 1$  атому кислорода.

8. Двуххромокалиевая соль. Отвешенное количество соли (навеска около 0,3 гр.) помещается вместе с дымящею соляною

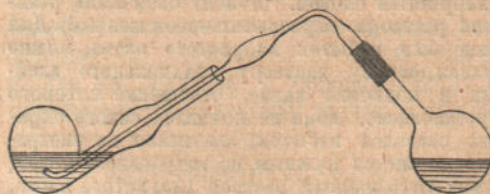


Рис. 36.

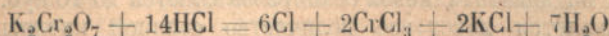
кислотой в маленький баллон. Его ставят наклон и соединяют при помощи каучуковой (черной) Smyчки с особой газоотводной трубкой (рис. 36); конец трубки вставляется в приемник с раствором подистого калия. Упо-

требляются также баллончики с припаянной газоотводной трубкой. Приемником служит реторта, поставленная брюшком кверху; ее помещают в фарфоровую чашку и охлаждают водою, так как без этого вследствие энергичной реакции произойдет сильное разогревание. Раствора подистого калия (5 гр. соли) наливают в приемник такое количество, чтобы и при быстром токе газа не выбрасывало раствор из приемника. В баллон кроме того кладут кусочек магнетита, достаточный, чтобы угольная кислота выделялась в продолжение всего опыта (иначе может произойти перебрасывание жидкости из приемника в баллон). Когда прибор составлен, баллон сначала осторожно нагревают, затем кипятят (достаточно 10 минут кипячения). Нагревание требует внимания: раз начав его, нельзя уже отнимать горелки от прибора. По окончании реакции, не отнимая горелки, вынимают газоотводную трубку из горла баллона. Реторту-приемник

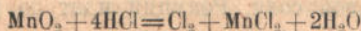
взбалтывают, охлаждают и выливают содержимое в стакан; ее, а также конец газотводной трубки, омывают несколько раз водою, затем слабым раствором подистого калия; промывные воды помещают в тот же стакан. Обесцветив известным количеством раствора серноватистонариевой соли, поступают далее, как указано выше. Вычисляют на хромовый ангидрид или двуххромокалиевую соль по следующим отношениям:

380,8 вода (3J)—106,4 хлора (3Cl)—100,0 хромового ангидрида ( $\text{CrO}_3$ )  
761,5 вода (6J)—212,8 хлора (6Cl)—294,2 двуххромокалиевой соли ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Эти отношения выводятся из равенства, по которому совершается реакция:

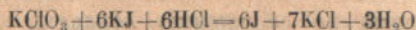


9. Двухокись марганца. Анализ совершается так же, как и хромовой кислоты. Вычисление по равенству:



т. е.  $\text{Cl}_2$  (70,9 гр.)— $\text{MnO}_2$  (87 гр.).

Для анализа хлорноватой и подноватой кислот и их солей применяется тот же метод. Вычисление по равенству, напр. хлорноватой кислоты:



По исследованиям Гуча и учеников, метод может быть применен для определения селенистой и селеновой кислот. Точно также он прилагается для определения молибденовой кислоты, см. также V.

IV. Анализ низших степеней окисления, способных при действии хлора переходить в высшие степени, составляет дальнейшее обобщение этого приема.

Зная количество введенного хлора (по количеству двуххромокалиевой соли, отвешенной для каждого опыта), потребного для воспроизведения какой-нибудь реакции окисления, определяя количество оставшегося хлора (опять осаждением и определением вода), мы можем по разности найти количество бывшей низшей степени окисления.

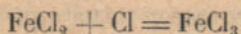
10. Мышьяковистый ангидрид. Отвешивают около 0,5 гр. двуххромокалиевой соли (вычисляя, по предыдущему, количество хлора, ею выделяемого) и 0,3 гр. мышьяковистого ангидрида. Опыт ведется в том же приборе и с соблюдением тех же приемов, как описано при анализе двуххромокалиевой соли. Для составления пропорции руководствуются следующими отношениями:



141,84 хлора (4Cl)—197,9 мышьяковистого ангидрида ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

11. Закись и окись железа. Способ Буизена. Определение закиси и окиси железа производится тем же приемом. Помещают в прибор дымящую соляную кислоту и кусочек магнетита; изгнав воздух из прибора угольной кислотой и открыв пробку, бросают отвешенное количество анализуемого вещества и отвешенное количе-

ство двуххромовакалиевой соли в стеклянной трубке. Дальнейшее— как выше. Дефицит в хлоре отвечает количеству закиси железа:



35,46 ч. хлора (Cl) = 71,84 закиси железа (FeO)

V. Иодометрическое определение кислот. Для определения сильных кислот можно воспользоваться их отношением к солям многокислородных кислот в присутствии иодистого калия (см. III). Берут обыкновенно иодноватокалиевую соль. Определение содержания или даже титра соляной кислоты можно совершать следующим образом. Около 2 гр. KJ и 30 куб. с. трехпроцентного раствора иодноватокалиевой соли разбавляются до 10 куб. с. водою и прибавляется некоторое количество соляной кислоты (напр. 30 куб. с., если имеется проверить титр соляной кислоты). Количество выделенного иода определяется титрованным раствором серноватистонатриевой соли. Реакция идет по равенству:



### III. Анализы по осаждению.

§ 139. Анализы по осаждению основаны на образовании нерастворимого соединения из двух растворимых; момент конца реакции — окончание образования осадка или, в немногих случаях, момент появления осадка. В большинстве случаев— момент окончания осаждения указывается индикатором. Хотя в принципе метод способен к многочисленным обобщениям, на практике, вследствие трудности определения момента конца реакции, метод применим не во всех случаях.

1. Определение хлора в хлористых металлах (растворимых в воде). Сущность приема состоит в том, что хлористый металл (хлороводородную кислоту при анализе точно усредняют) осаждается титрованным раствором азотносеребряной соли. Определение момента конца реакции совершается употреблением средней хромовакалиевой соли, несколько капель насыщенного на холоду раствора которой прибавляется к хлористому металлу: появляющееся при титровании красное окрашивание осадка исчезает, покуда имеется хлористый металл в растворе; первое появление исчезающего при взбалтывании окрашивания осадка есть момент окончания реакции.

Серебряный раствор ( $\frac{1}{10}$ -нормальный) готовят растворением около 17 гр. азотносеребряной соли в литре воды (если требуется меньше раствора, берут соответственные количества: 8,5 на 500 куб. с. воды и т. д.). Титр этого раствора должен быть определен отдельным опытом.

Определение титра совершается хлористым натрием. Хлористый натрий в чистом состоянии получается пропусканием хлористого водорода в насыщенный на холоду раствор хлористого

натрия или осаждением этого раствора дымящей соляной кислотой. Кристаллический осадок фильтруют, высушивают, осторожно прокаливая (не сплавляя), растирают еще теплый и помещают для отвешивания в стеклянную трубочку с пробкой. Отвешивают 2—3 пробы в широкогорлые колбочки (или фарфоровые чашки), взяв навеску для каждой пробы от 0,1 до 0,2 гр. Пробы растворяют в воде (20—30 куб. с.), к каждой прибавляют 1 или 2 капли насыщенного раствора средней хромовокалневой соли. Приливают затем серебряного раствора из бюретки, взбавывая или помешивая жидкость чашечек. Момент окончания реакции—первое появление едва заметного краснобурого окрашивания осадка. Белый осадок хлористого серебра в момент конца реакции делается как будто грязным. При каждой пробе должно стараться достигнуть однообразной степени окрашивания осадка. При согласии последних двух опытов титр установлен. Титр высчитывают на серебро или прямо на хлор; по следующим весовым отношениям составляют пропорцию:

58,46 хлористого натрия—35,46 хлора—107,88 серебра—169,9 азотно-серебряной соли.

**Примечание.** Метод обратного титрования хлористым натрием, в случае, если бы было прибавлено несколько более, чем нужно, серебряного раствора (т.-е. когда окрашивание осадка слишком темное), вполне применим. Для обратного титрования употребляют  $\frac{1}{10}$ -нормальный раствор хлористого натрия, заключающий 5,85 гр. хлористого натрия в литре. Титр этого раствора определяется отвешиванием чистого хлористого натрия (см. выше), растворением его и разбавлением затем водою до объема в один литр.

Определение хлора в хлористых металлах этим путем возможно только в среднем растворе. Отвесив пробу вещества (навеска около 0,5 гр.), растворив в воде (по усреднении азотной кислотой или угленатриевой солью, если нужно) и разбавив водою до 200 куб. с., берут пробы в 50 куб. с., подкрашивают 1 каплей средней хромовокалневой соли и производят анализ, как указано выше. Вычисление анализа совершается по количеству куб. с. употребленного для анализа серебряного раствора.

Можно также приготовить  $\frac{1}{10}$ -нормальный раствор хлористого натрия и определить его титр по химически чистому серебру (0,5 гр. серебра растворяют в 10 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2, не содержащей хлора, и затем кипятят раствор до полного удаления бурых паров окислов азота), а по этому раствору—найти титр раствора азотносеребряной соли.

Примеры: хлористый кальций, хлористый натрий, хлористый аммоний. Также титруются и растворимые бромистые металлы.

2. Синильная кислота, синеродистый калий. Объемное определение совершается раствором азотносеребряной соли. Момент конца реакции—первое появление мути (осадка).

Серебряный раствор ( $1/10$ -нормальный) готовится растворением азотосеребряной соли в литре воды. Титр определяется, как выше или как описано при способе Фольгардта.

Синеродистый калий. Отвешивают около 0,3 гр. соли, растворяют в 100 куб. с. воды и пипеткой берут по 25 куб. с. для анализа.

Синильная кислота. Если имеется сделать определение крепкой синильной кислоты, отвешивают от 2 до 3 гр. ее, насыщают едким кали, разбавляют до 150 к. с. водою. Для каждого опыта берут 20—30 к. с.

В обоих случаях при приливании из бюретки серебряного раствора момент конца реакции—первое появление мути, не исчезающей при взбалтывании.

Вычисление производят по равенству:



169,9 азотосеребряной соли = 130,22 синеродистого калия = 54,04 синеродистого водорода.

3. Определение серебра. Способ Фольгардта. Роданистый аммоний в азотнокислом растворе производит полное осаждение серебра в виде роданистого серебра. Момент конца реакции определяется при помощи индикатора—серножелезной окисной соли, на которую роданистый аммоний начинает действовать только после полного осаждения серебра: кровавокрасный цвет раствора, не исчезающий при взбалтывании, представляет момент конца реакции. Приготовление индикатора указано дальше.

Необходимые для анализа растворы готовятся так. Роданистого аммония растворяют в 1 литре воды приблизительно 8,5 гр. (нормальный раствор содержит в 1 л. 7,6 гр., но продажная соль всегда заключает воду). Раствор азотосеребряной соли готовится или растворением в азотной кислоте, не содержащей галогена, 10,788 гр. химически чистого серебра (после растворения прокипятить раствор до прекращения выделения бурых окислов азота) и доведением раствора до 1 литра,—или растворением около 17 гр. азотосеребряной соли в 1 литре; в первом случае титр по вычислению, во втором он устанавливается, как описано дальше.

Отношение между растворами серебра и роданистого аммония должно быть установлено точно. В качестве индикатора употребляют насыщенный на холоду водный раствор аммониевожелезных квасцов  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ , к которому прибавлено азотной кислоты, не содержащей хлора, до перехода бурого цвета раствора в желтый. Индикатора следует всегда употреблять одинаковое количество (известное число капель, напр. 20, или 1—1,5 куб. сант.). Из бюретки с раствором  $\text{AgNO}_3$  берут 20—25 куб. сант. раствора, прибавляют к нему несколько капель несодержащей галогена  $\text{HNO}_3$  и индикатора и титруют роданистым аммонием. Тотчас же



жидкость мутится и выделяются хлопья роданистого серебра:  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} = \text{AgSCN} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Приливать роданистого аммония (при хорошем помешивании жидкости) надо до появления не пропадающего при взбалтывании краснобурого цвета от образующегося роданового железа. Момент окончания реакции виден хорошо; одна капля раствора серебра должна переводить цвет титруемой жидкости в белый, одна капля раствора роданистого аммония— снова восстанавливать красный цвет. Опыт надо повторить 2—3 раза, причем результаты не должны расходиться более, чем на 0,1 куб. сант.

Определение титра раствора азотосеребряной соли лучше всего производить при помощи бромистого натрия или бромистого аммония. Бромистый натрий, перекристаллизованный из воды, содержит две частицы воды; его или продажный чистый бромистый натрий перед определением титра надо высушить (предварительно хорошо измелчив) при  $150^\circ$ — $160^\circ$  до постоянного веса. Бромистый аммоний, так как он кристаллизуется без воды, достаточно высушить при  $110^\circ$ — $115^\circ$  до постоянного веса. Около 1,5 гр.  $\text{NaBr}$  или  $\text{NH}_4\text{Br}$  отвешивают точно, растворяют в воде и доводят объем до 250 куб. сант., затем берут по 50 куб. сант. раствора и титруют азотосеребряной солью, предварительно прибавив несколько капель азотной кислоты, индикатора и 1—2 капли раствора роданистого аммония, чтобы не приливать большого избытка раствора серебра; титрование производится, как сказано выше (при определении отношений растворов). По среднему из нескольких сходящихся определений вычисляется титр азотосеребряной соли, а по нему и титр роданистого аммония.

Анализ серебра или сплава серебра (серебряная монета). Около 0,5 гр. растворяют в азотной кислоте уд. веса 1,2, по изгнании кипячением окислов азота разбавляют водою до 100—150 куб. сант. и затем титруют, прибавив азотной кислоты и индикатора, роданистым аммонием. Присутствие других металлов (кроме ртути) не вредит точности определения, если их не более 60% сплава.

4. Определение галогенов совершается весьма удобно по способу Фольгарда; при этом титр серебряного раствора удобно выражать галогеном ( $107,88$  гр.  $\text{Ag} = 35,46$  гр.  $\text{Cl} = 79,92$  гр.  $\text{Br} = 126,92$  гр. J).

Определение хлора. При титровании по обычному способу хлора в хлористых металлах представляются затруднения: нельзя точно уловить момент конца реакции, красное окрашивание наступает и исчезает не сразу, но постепенно. Происходит это потому, что между осадком хлористого серебра и родановым железом происходит реакция:  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{AgCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{AgSCN}$ ; вследствие перехода роданового железа в хлорное исчезает красное окрашивание. Реакция эта идет с заметной скоростью и потому чем медленнее производить титрование в конце, тем неопреде-

ленные становятся результаты. Избежать этого можно только так, что после прибавления к раствору хлористого металла в присутствии азотной кислоты избытка азотосеребряной соли (это легко заметить по прекращению образования осадка и полному осветлению, после встряхивания, жидкости над осадком) отфильтровать хлористое серебро, промыть фильтр несколько раз водою и, прибавив к фильтрату индикатора, титровать обратно избыток азотосеребряной соли роданистым аммонием. Такое видоизменение способа Фольгардта дает совершенно точные результаты (см. также М. Розанов и А. Гилль, *Chemical News*, 1907, 264).

Бром в бромистых металлах титруется превосходно; реакция  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{AgBr} = \text{FeBr}_3 + 3\text{AgSCN}$  идет настолько медленно, что и без фильтрования конец реакции виден совершенно отчетливо.

Иод также титруется хорошо, но здесь надо сперва осажждать иодистое серебро без индикатора и лишь после прибавления избытка раствора азотосеребряной соли (признаки избытка, как выше при хлоре) прибавить железных квасцов и титровать обратно избыток  $\text{AgNO}_3$ .

5. Определение серебра по способу Гэ-Люссака. Способ допускает определение серебра в азотнокислом растворе. Частности процесса разработаны Мульдером и Стасом. Теория этого анализа весьма простая. Хлористый натрий осаждает хлористое серебро, положим, из азотосеребряной соли, образуя азотонатриевую соль:



Определенному количеству (отвешенному, отмеренному) хлористого натрия соответствует при осаждении определенное количество хлористого серебра, и, значит, определенное количество серебра. Теория весьма простая усложняется на практике. В известную стадию реакции, именно к концу осаждения серебряного раствора хлористым натрием, в растворе устанавливается равновесие между прилитым хлористым натрием, азотонатривой солью и азотосеребряной солью; раствор тогда безразлично осаждается раствором азотосеребряной соли и раствором хлористого натрия. Прибавляя того или другого, равновесие нарушается и выделяется хлористое серебро. Чтобы уничтожить вредное влияние (ошибку) этого явления, титр раствора хлористого натрия при объемном определении серебра не может быть определен отвешиванием хлористого натрия, но должен быть эмпирически установлен серебряным раствором, содержание серебра в котором известно. С другой стороны, моментом конца реакции могут быть выбраны различные моменты: 1) тот момент, когда хлористый натрий перестает давать осадок хлористого серебра; 2) в полученном растворе азотосеребряная соль производит осадок: определяя число капель (серебро берут в титрованном растворе), нужных, чтобы образование осадка кончилось, получаем раствор, осаждающийся хлористым натрием; определяем опять, сколько нужно этого раствора до прекращения образования осадка. Если крепота растворов азотосеребряной соли и хлористого натрия соответствовали друг другу (положим были  $\frac{1}{10}$  нормальн. растворы), число капель будет одинаково, положим 20—нейтральный пункт, т. е. момент, когда азотосеребряная соль и хлористый натрий дают одинаково сильные осадки (в нашем примере 10-я капля), может быть также принят за момент конца реакции. Наконец, можно 3) избрать момент, когда азотосеребряная соль при обратном титровании перестает давать осадок. Устанавливая эмпирически титр хлористого натрия, все равно, который из моментов выбрать за момент конца реакции—анализ будет точен, если и при определении титра и при самом анализе

будем ее останавливать на одном и том же моменте. Практически удобнее всего пользоваться первым моментом, т. е., когда хлористый натрий перестает давать осадок.

Определение титра раствора хлористого натрия совершается следующим образом: 5,4145 гр. хлористого натрия растворяют в литре воды (при 16°). По вычислению 1 куб. сант. такого раствора = 0,01 гр. серебра: 100 куб. сант. = 1 гр. серебра. Для эмпирического определения титра такого раствора 1,001 гр. металлического серебра растворяют в 5 куб. сант. азотной кислоты (уд. в. 1,2). Растворение производят в так называемой пробирной стеклянке вместимостью в 200 куб. сант., припаянная стеклянная пробка которой кончается острием (пробирные склянки во время опыта находятся в футляре из черной бумаги с крышкой). Растворение производится, поставив пробирную склянку наклонно и осторожно нагревая. Когда полученный раствор охладится (до 16°), его осаждают 100 куб. сант. приготовленного раствора хлористого натрия. Склянка закрывается и сильно взбалтывается, пока хлористое серебро не отсядет. Теперь нужно окончательно установить титр хлористого натрия; это достигается употреблением  $\frac{1}{10}$ -нормальных растворов.  $\frac{1}{10}$ -нормальный раствор хлористого натрия готовится, взяв 50 куб. сант. крепкого раствора хлористого натрия, приготовление которого описано выше, и разбавив в измерительной (поллитровой) колбе до 500 куб. сант. водою (при 16°). 1 куб. сант.  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора соответствует 0,001 гр. серебра.  $\frac{1}{10}$ -нормальный раствор серебра получают растворением 0,5 гр. серебра в азотной кислоте (2—3 куб. сант. уд. веса 1,2) и разбавлением водою до 500 куб. сант. (при 16°). 1 куб. сант. этого серебряного раствора заключает 0,001 гр. серебра. Серебряный  $\frac{1}{10}$ -нормальный раствор употребляется только для обратного титрования, на случай, если бы хлористого натрия при определении титра было прилито много.—Обращаемся теперь к дальнейшему описанию операции определения титра. Прилив крепкого (нормального) раствора хлористого натрия и оставив после взбалтывания хлористое серебро отстояться, прибавляют  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора хлористого натрия (сначала—куб. сант., затем по каплям). После каждого прибавления взбалтывают до осветления жидкости. Момент окончания реакции, т. е. момент окончания образования осадка, виден хорошо, тем более, что обратно титруя  $\frac{1}{10}$ -нормальным раствором серебра (прибавив его 2—3 куб. сант.), можно повторить опыт, если было какое-нибудь сомнение в верности первоначального определения. Переводя израсходованное количество куб. сант.  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора хлористого натрия на нормальный, получаем его эмпирический титр (обыкновенно 1 гр. серебра соответствует не 100 куб. сант. раствора хлористого натрия, но 100,1 куб. сант., или несколько более). Руководствуясь эмпирическим титром, производятся вычисления при анализах серебра.

При анализе испытуемого серебра или сплава отвешивают такое количество, чтобы серебра приходилось несколько более одного грамма, 1,002 или 1,003 гр. Его растворяют в азотной кислоте (с теми же приемами, как было выше описано), прибавляют 100 куб. сант. нормального (крепкого) раствора хлористого натрия и кончают титрование  $\frac{1}{10}$ -нормальным раствором, принимая за момент окончания реакции тот же самый момент, как и при определении титра. Вычисление количества серебра производят по эмпирическому титру хлористого натрия. Так как серебра или сплава берут в количестве, соответствующем одному грамму серебра, необходимо предварительное знание приблизительного количества серебра в анализуемом веществе. Предварительный опыт делается при тех же условиях, употребляя только нормальный (крепкий) раствор хлористого натрия.

Этот метод объемного определения серебра необыкновенно точен. Он послужил Стасу для определения атомных весов многих элементов, причем опыты обставлены были предосторожностями, не вошедшими в наше описание. Желаящим указываем на описание опытов Стаса в собрании его сочинений, см. § 119. В лабораториях метод этот употребляется лишь там, где пред-

стоит ряд анализов серебра; один отдельный анализ скорее производится весовым путем.

6. Объемное определение фосфорной кислоты совершается титрованным раствором уксуснокислой окиси урана: фосфорная кислота осаждается в виде фосфорнокислой соли окиси урана  $U_2O_5 \cdot HPO_4$ ; в присутствии аммониевых солей—в виде двойной урановоаммониевой соли  $(UO_2)(NH_4)PO_4$ . Количество урана одинаково в обоих солях. Момент конца реакции узнается, употребляя индикатором желтую синильную соль. В растворе соли урана (около 35 гр. водной уксуснокислой окиси урана в литре) титр устанавливается фосфорнокальциевой солью в присутствии раствора уксусноаммониевой соли и уксусной кислоты (100 гр. соли и 100 куб. сант. кислоты на литр). Берут 50 куб. сант. раствора фосфорнокальциевой соли (готовится растворением 19,18 гр. чистой продажной  $KH_2PO_4$  в 1 литре; титр проверяется по весу полученного из определенного числа куб. сант. осадка  $Mg_2P_2O_7$ ), прибавляют около 10 куб. сант. раствора уксусноаммониевой соли и уксусной кислоты и приливают раствора уксуснокислой окиси урана, пока одна капля, вынутая из стакана, не даст с порошком железистосинеродистой соли бурого окрашивания. Затем нагревают титруемую жидкость до кипения: реакция капли жидкости с  $K_4FeCy_6$  теперь не происходит и надо прибавить еще урана, пока реакция не наступит. Титр вычисляется путем деления числа граммов фосфорной кислоты, содержащейся в 50 куб. сант. раствора  $KH_2PO_4$ , на число употребленных куб. сант. раствора урана. Также производится и титрование щелочных солей фосфорной кислоты. По титровании фосфорнокальциевой соли лучше пользоваться титрованным раствором фосфорнокальциевой соли (готовится растворением 5,436 гр.  $Ca_3P_2O_8$  в литре воды; вычисленный титр необходимо проверить).

## ОТДЕЛ III.

### АНАЛИЗ ЧУГУНА, СТАЛИ И ЖЕЛЕЗА.

§ 140. В этом отделе мы даем более сложные примеры количественного анализа, обнимающие и весовые и объемные определения—именно анализ железа, стали и чугуна.

1. Неоднородность металла и взятие средней пробы для анализа. В технических железных сплавах кроме железа неизменно находятся пять обычных примесей—C, Si, Mn, S и P; кроме них во многих сплавах находятся одна или несколько специальных примесей, прибавляемых в сплав для повышения его механических или иных свойств; к ним относятся Cr, Ni, W, V, Mo. Абсолютные количества указанных примесей часто бывают очень незначительны, однако полезное или вредное влияние их на свойства сплава обнаруживается очень резко. Чаще всего обыкновенные и специальные примеси распределяются во всем объеме данного сплава совершенно равномерно, так что анализ небольшой части его, взятой в любом месте, дает правильные результаты и вполне характеризует исследуемый металл. Но иногда примеси распределяются в металле далеко не равномерно, в этом случае правильность анализа в значительной степени зависит от правильного взятия пробы.

Примеси оказываются неравномерно распределенными уже при самом застывании металла, если имеет место ликвация. Сущность последней заключается в том, что из застывающего металла выделяется сначала более чистое железо, а затем железо с примесями. Если между первыми выделениями и последующими не успевает произойти диффузия примесей и выравнивание состава, то середина слитка, состоящая из последних выделений, содержит больше примесей, чем периферия его, состоящая из начальных выделений. Получается явная неоднородность металла, которую легко обнаружить путем травления соответствующими

реактивами отшлифованного сечения слитка или полученного из него изделия. Неравномерно распределенными обычно оказываются С, S и P.

При дальнейшей механической и термической обработке слитков в них может возникнуть неоднородность вследствие выгорания примесей с поверхности или, наоборот, вследствие обогащения ими поверхности слитка. Выгорание чаще всего распространяется на С, так что поверхностные слои металла являются децементированными, т. е. содержат углерода меньше, чем внутренние; такую же децементацию путем продолжительного нагревания производят иногда намеренно, чтобы получить металл определенных качеств (напр., ковкий чугун). Если железный сплав нагревается в присутствии угля или углеводородов, то наружный слой его насыщается углеродом, происходит цементация железа,— явление, обратное децементации. Иногда децементация происходит по внутренним трещинам в металле; часто металл получается с неравномерным распределением шлаковых включений; нередко металл подвергается сварке в местах излома,— все это причины большей или меньшей неоднородности его, которые заставляют относиться к взятию средней пробы более внимательно и осторожно, чем в случае химически однородных веществ.

Правильнее всего было бы перед взятием пробы железного сплава знакомиться с его макроструктурой, но это выполнимо на практике в сравнительно редких случаях. Поэтому, в тех случаях, когда нет оснований ожидать особенно резкой неоднородности, получаемой в металле намеренно (децементация, цементация, сварка, многослойность и др.), при взятии средней пробы его важно руководствоваться следующими правилами:

1. Поверхностный децементированный слой удалять на большую или меньшую глубину в зависимости от продолжительности предшествующего нагрева металла.

2. Брать стружку металла в возможно большем числе мест, в различных сечениях и на различных глубинах.

3. Взятие пробы с помощью строгального станка со всего сечения сплава более надежно, чем с помощью сверлильного, поэтому первому следует отдать предпочтение перед последним во всех случаях, где возможно применение строгального станка.

4. В случаях явной и резкой неоднородности металла (цементация, сварка, многослойность и др.) следует брать для анализа не одну среднюю пробу, а несколько отдельных проб, характеризующих распределение примесей в данном объеме.

При взятии пробы необходимо следить, чтобы она не была загрязнена смазочными веществами или частицами режущих инструментов и чтобы она не окислялась с поверхности вследствие разогревания.

2. Общие указания при анализе железных сплавов. При анализе железных сплавов очень редко приходится производить качественное испытание их, так как обыкновенные примеси С, Si, Mn, S и P всегда имеются в них, а присутствие специальных примесей обыкновенно отмечается той или иной заводской маркой. В редких случаях, когда имеется металл неизвестного происхождения и неизвестного состава, приходится производить качественное испытание лишь на пять специальных примесей, принятых в технике, — Cr, Ni, W, Mo и V. Присутствие этих элементов обнаруживается с помощью характерных для них частных реакций, описанных в §§ 33, 46 и 82. Открытие их производится в отдельных порциях раствора, причем в одних случаях необходимо предварительное отделение железа, в других испытание ведется в его присутствии.

Для растворения металла пользуются обыкновенно азотной к. уд. в. 1,20, причем количество ее не должно превышать 10 куб. сант. на 1 гр. навески. Растворение стружки металла в этой кислоте идет настолько энергично, что приходится бояться возможности разбрызгивания; поэтому растворение производится без подогревания, в сосуде, прикрытом часовым стеклом, и приливая кислоту небольшими порциями; лишь по прилитии всей кислоты и окончании растворения следует начинать нагревание сосуда и содержимого.

Почти для всех определений азотнокислый раствор является неудобным, поэтому обычно непосредственной за растворением операцией является выпаривание раствора до-суха и растворение сухого остатка в соляной кислоте. Выпаривание производится в отрытой чашке на песчаной бане, имеющей температуру около 120°, причем необходимо следить, чтобы не было кипения и разбрызгивания жидкости. Сухой остаток затем нагревается на песчаной бане или на асбестовой сетке над горелкой для разложения азотнокислых солей; конец этого разложения узнается по прекращению выделения окислов азота. Растворение сухого остатка производится в соляной к. уд. в. 1,19, количество которой не должно превышать 10 куб. сант. на 1 гр. навески. Чем сильнее был прокален сухой остаток, тем медленнее идет растворение его в соляной кислоте, поэтому растворение производится при нагревании в прикрытой чашке. Для отделения  $\text{SiO}_2$  этот раствор снова выпаривается до-суха, нагревается при температуре выше 135° и снова растворяется в HCl (1,19), который берется не больше 7 куб. сант. на 1 гр. навески. При дальнейшем фильтровании концентрированного солянокислого раствора его необходимо разбавлять водой в количестве около 50 куб. сант. на 1 гр. навески. Если по ходу анализа необходимо иметь сернокислый раствор, то по окончании растворения к азотнокислому раствору прибавляют серной кислоты (1:1) в количестве 20 куб. сант. на 1 гр. навески и выпаривают жидкость до появления белых паров  $\text{SO}_3$ . К охла-

жденному остатку прибавляется вода в количестве около 50 куб. сант. на 1 гр. навески и растворение производится в прикрытой чашке при нагревании. В этом случае  $\text{SiO}_2$  также переходит в нерастворимое состояние и количественно отделяется при фильтровании; поэтому, выпаривание с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нередко применяют для отделения  $\text{SiO}_2$  от раствора.

Сплавы, богатые какой-либо специальной примесью и носящие название ферросплавов, часто не растворяются в кислотах,— для переведения их в раствор приходится сплавлять навеску в никелевом тигле с перекисью натрия, причем последнего берется около 1,5 гр. на 0,1 гр. ферросплава. Полнота сплавления зависит от тонкости измельчения анализуемого материала, от тщательности смешения навески с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и от продолжительности нагревания; чаще всего бывает достаточно получасового нагревания смеси при температуре темно-красного каления. Медленнее идет спекание ферросплава в платиновом тигле со смесью  $\text{Pote}$  (1 ч.  $\text{MgO} + 2\text{г. Na}_2\text{CO}_3$ ), которой берется около 1 гр. на 0,1 гр. навески, но за то происходящие в этом случае реакции, несмотря на более сильное нагревание, не идут так бурно, как при сплавлении с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Из титрованных растворов, применяемых при анализе железных сплавов, наиболее употребительными являются растворы  $\text{KMnO}_4$  и соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (§ 136); применяются  $1/_{10}$  —  $1/_{3}$ -норм. раствор  $\text{KMnO}_4$  и  $1/_{2}$  —  $1/_{6}$ -норм. раствор соли Мора.

При колориметрических определениях (С, Мп, V) пользуются колориметром, описанным в § 125, руководствуясь данными там указаниями. Электролитический метод определения (§ 127) при анализе железных сплавов применим лишь при определении Ni, но эта примесь с меньшей точностью и более удобно определяется по методу осаждения, поэтому электролиз при анализе железных сплавов не имеет такого значения, как при анализе цветных сплавов.

Следует, наконец, отметить, что железо, главная составная часть сплавов, никогда не определяется при анализе их, так как примеси можно определить с большей точностью, чем железо, поэтому последнее определяется, как разность  $100 \rightarrow 0\%$  сод. примесей.

Из многочисленных предложенных способов определения примесей в железных сплавах здесь выбраны те, которые, с одной стороны, достаточно точны, чтобы найти применение при научных исследованиях, и, с другой стороны, не настолько сложны, чтобы не найти места в технике, которая стремится анализировать свои продукты возможно быстро, просто и точно. Прежде чем приступить к изложению способов определения примесей в железных сплавах, мы укажем примерные количества их, находящиеся в технических сплавах; приводимые в таблице цифры имеют целью характеризовать лишь порядок величин, с которыми приходится иметь дело.



## Примерный химический состав технических железных сплавов.

	Процентное содержание.					
	C.	Si.	Mn.	S.	P.	
Железо . . . .	0,08	0,2	0,3	0,03	0,03	—
Сталь . . . .	0,2—1,2	0,2	0,3—0,6	0,02	0,02	—
Чугун . . . .	3—4	0,5—2	0,3—1	0,03—0,1	0,1—2	—
Ферросилиций .	4	30—50	1	0,03	0,1	—
Зеркальный чугун . . . .	5	0,2	10—12	0,03	0,03	—
Ферромарганец . . . .	5—6	0,2	75—80	0,01	0,1	—
Хромовая сталь . . . .	1	0,15	0,3	0,2	0,02	Cr 1—15
Феррохром . . .	0,1—3	1—2	0,2	0,1—0,3	0,1	Cr 60
Никелевая сталь . . . .	0,3	0,15	0,6	0,02	0,02	Ni 1—5
Вольфрамовая сталь . . . .	0,7	0,15	0,3	0,02	0,02	W 4—50
Ферровольфрам . . . .	0,2—1	2—3	1—2	0,03	0,1	W 60—80
Ванадиевая сталь . . . .	0,3—1	0,2	0,5	0,02	0,02	V 0,2—1
Феррованадий .	0,5—3	1	1	0,03	0,1	V 25—40
Молибденовая сталь . . . .	0,5	0,1	0,2	0,02	0,01	Mo 1—4
Ферро- молибден . . .	0,5	1	1	0,2	0,1	Mo 60—80

3. Определение общего содержания углерода. Все способы определения углерода в железных сплавах основываются на окислении его и измерении количества образующейся углекислоты. Последнее производится или весовым путем — поглощением углекислоты во взвешенных трубках, наполненных натровой известью, или измерением объема  $\text{CO}_2$  по методам газового анализа, или, наконец, путем поглощения  $\text{CO}_2$  раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и последующего определения количества выпавшего  $\text{BaCO}_3$  в виде  $\text{BaSO}_4$ . Колориметрическое определение C основывается на способности карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$ , в виде которого углерод находится в железо-углеродистых

сплавах, растворяться в азотной кислоте с бурой окраской, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию углерода. Из этих способов мы приведем наиболее употребительные—Марса, Корлейса и Этгерца.

а) *Способ Марса.* Лучшим способом определения углерода является способ Марса, состоящий в том, что навеска углеродсодержащего материала сжигается в электрической печи в струе кислорода. Твердые продукты окисления— $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др. остаются в фарфоровой трубке печи,  $\text{SO}_2$  поглощается находящимися в трубке кусками  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , а  $\text{CO}_2$  выделяется из печи и поглощается во взвешенных U-образных трубках с натровой известью.

Прибор Марса в собранном виде представлен на рис. 37. Центральной частью его является электрическая печь сопроти-

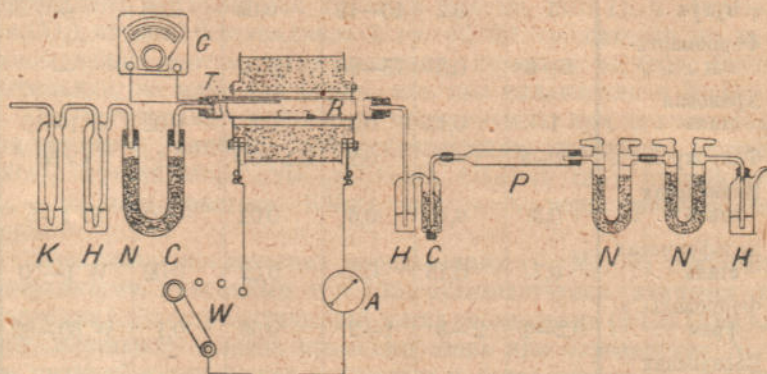


Рис. 37.

вления (O) с вставленной в нее нагревательной фарфоровой трубкой (R), концы которой на 20—25 сант. выдаются из печи и закрываются резиновыми пробками с проходящими через них стеклянными трубками. Температура печи измеряется пирометром Ле Шателье (T, G), причем горячий спай термозлемента (T) помещается между стенками печи и фарфоровой трубкой. С одной стороны печи находится газометр с кислородом (не изображен на рисунке) и прибор для очищения его от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; этот прибор составляет из трех погложительных сосудов, содержащих последовательно  $\text{KOH}$  (K),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (H), натровую известь (N) и  $\text{CaCl}_2$  (C). С другой стороны печи находятся сосуды с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (H) и  $\text{CaCl}_2$  (C), горизонтальная трубка с  $\text{P}_2\text{O}_5$  (P) и две U-образные трубки с натровой известью (N). В этих трубках, в коленах, более удаленных от печи, над натровой известью помещается слой  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2—3 сант. толщиной), предназначенный для поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , образующейся по реакции  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Последняя U-образ-

ная трубка соединяется с промывной склянкой (*H*), наполненной серной кислотой и служащей в качестве гидравлического запора.

Перед определением углерода *C* в фарфоровой трубке со стороны выхода газов помещается слой (3—4 сант. толщиной) крупнозернистого  $K_2CrO_4$ ; он служит для поглощения  $SO_2$  и помещается в трубке в месте выхода ее из печи. Для окисления образующейся  $CO$  рядом с  $K_2CrO_4$ , ближе к середине трубки, помещается такой же толщины слой  $CuO$ , отделенный от предыдущего азбестовой ватой.

Для определения углерода берется навеска чугуна в 1 гр., стали и железа в 2—3 гр., помещается в фарфоровую лодочку и вдвигается до середины нагревательной трубки; лодочка, равно как и выстилающий ее дно чистый азбест, должны быть предварительно хорошо прокалены для удаления  $C$  и  $CO_2$ . Когда лодочка с навеской вдвинута в нагревательную трубку, чрез нее пропускается в течение 10—15 минут слабый ток кислорода для вытеснения из прибора воздуха и заключающейся в нем углекислоты; при этом присоединяются лишь сосуды *H* и *C*, трубка с  $P_2O_5$  (*P*) и промывная склянка с  $H_2SO_4$  (*H*). Затем присоединяются обе взвешенные трубки с натровой известью (*N*) и при продолжающемся токе кислорода начинается нагревание печи с таким расчетом, чтобы максимальная температура нагрева  $1.050^\circ - 1.100^\circ$  была достигнута в течение около часа. Окисление примесей железного сплава начинается около  $800^\circ$ , но наиболее энергично оно идет при  $1.050^\circ - 1.100^\circ$ . При этой температуре нагревание продолжается в течение около часа, после чего обе трубки в отдельности взвешиваются, и из общего привеса их вычисляется %-содержание углерода  $x = \frac{a \cdot 27,27}{b}$ , где *a*—количество поглощенной в трубках  $CO_2$ , *b*—величина навески <sup>1)</sup>.

При многократных определениях углерода нет надобности охлаждать печь перед каждым определением до комнатной температуры, достаточно охладить ее до  $500^\circ - 600^\circ$ ; в такую печь вдвигается лодочка с новой навеской, включаются в прибор взвешенные U-образные трубки, и определение производится вышеописанным способом. Достигаемая по этому способу точность определения *C* в чугунах равняется  $\pm 0,05\%$ , в стали и железе  $\pm 0,03\%$ .

*б) Способ Корлейса.* Способ Марса не всегда применим, так как требует специальных приборов, поэтому до сих пор более распространенным, но менее удобным, является способ Корлейса. Сущность его заключается в окислении навески железного сплава

<sup>1)</sup> В дальнейшем изложении при вычислении анализов везде *a* означает вес вещества, в виде которого производится определение, *b*—навеску анализуемого материала, число—переводный множитель, находимый из стехиометрических отношений (§ 119).

хромовой смесью, причем железо и большая часть примесей переходит в раствор, а углерод выделяется в виде углекислоты, поглощаемой во взвешенных U-образных трубках с натровой известью.

Прибор Корлейса в собранном виде схематически изображен на рис. 38. Центральной частью его является колба *C* (на рисунке она представлена оклеенной асбестовой бумагой снизу, чтобы не лопалась) с притертым холодильником, наполненная хромовой смесью и служащая для окисления углерода. Левая боковая трубка колбы, доходящая до дна ее, служит для пропускания воздуха, правая — для выведения этого воздуха и образующейся

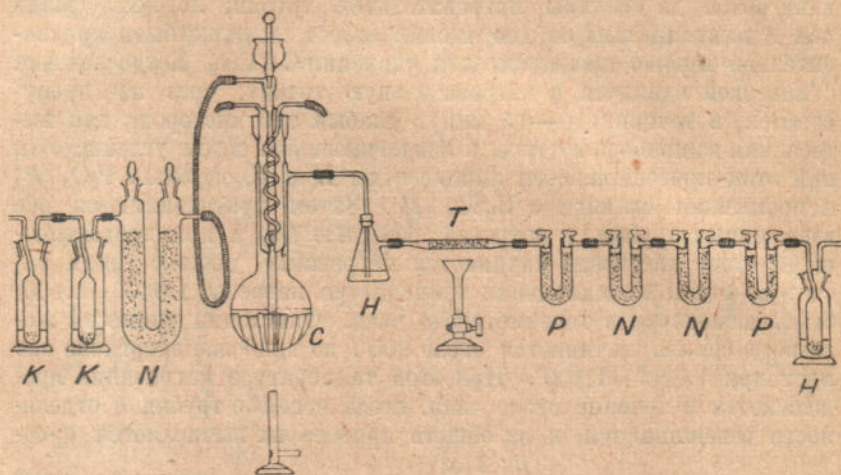


Рис. 38.

$\text{CO}_2$ . К левой трубке присоединяется прибор для поглощения  $\text{CO}_2$  воздуха и состоящий из сосудов, наполненных раствором  $\text{KOH}$  (*K*) и натровой известью (*N*); к правой присоединяются последовательно-промывная колба с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*H*), сожигательная трубка (*T*) с окисью меди для сожигания образующихся углеводов, U-образная трубка с  $\text{P}_2\text{O}_5$  (*P*), две U-образные трубки с натровой известью (*N*), U-образная трубка с  $\text{P}_2\text{O}_5$  (*P*) и промывная склянка с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*H*); последняя соединяется с аспиратором, поддерживающим постоянный ток воздуха слева направо.

Перед определением в колбу через верхнюю воронку ее вливают последовательно 20 куб. сант. раствора  $\text{CrO}_3$  (180:100) и 200 куб. сант.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и кипятят смесь в течение получаса для окисления случайных органических веществ, причем во время кипячения в холодильник пускают ток холодной воды; по окончании кипячения через колбу пропускают воздух в течение 15 минут для удаления  $\text{CO}_2$ . К приготовленной таким образом колбе

присоединяются на свои места взвешенные U-образные трубки с натровой известью (N) и зажигается горелка под сожигательной трубкой с CuO. В колбу затем опускается в стеклянном ведрке навеска железного сплава такого же веса, как и в способе Марса, и начинается осторожное нагревание колбы; с момента опускания навески в приборе поддерживается постоянный ток воздуха, о скорости которого можно судить по пузырькам в промывных склянках. Содержимое колбы постепенно доводится до кипения, каковое затем продолжается в течение двух часов. После этого нагревание прекращается, U-образные трубки взвешиваются и по полученному в них привесу вычисляется %-содержание углерода. Точность определения такая же, как и в способе Марса, т. е.  $\pm 0,03\%$  —  $\pm 0,05\%$ .

*Способ Эггерца.* Этот способ основан на способности стали давать при растворении в азотной кислоте окрашенные растворы, причем интенсивность окраски прямо пропорциональна %-содержанию С. Имея сталь с известным уже содержанием углерода и сравнивая окраску, получающуюся при растворении ее в  $\text{HNO}_3$  с окраской раствора исследуемой стали, можно довольно точно определить содержание углерода в последней. Прежде, чем производить определение углерода по этому способу, необходимо озаботиться получением 8—10 анализированных по способу Марса или Корлея эталонов с содержанием углерода от 0,1% до 1%. Для определения навеску исследуемой стали в 0,1 гр. помещают в мерную пробирку, емкость которой до черты равняется 5 куб. сант. Точно такие же навески (0,1 гр.) берутся от 3—4 эталонов, наиболее близких по содержанию углерода к исследуемой стали и помещаются в такие же пробирки. Во все пробирки наливают по 5 куб. сант.  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,2), погружают их в кипящую воду и выдерживают в ней до полного растворения навесок, обычно в течение получаса. Содержимое пробирок доводится до черты азотной кислотой и охлаждается. Окраска раствора исследуемой стали сравнивается с окраской эталонов и находится из слабее окрашенных тот эталон, к которому ближе всего подходит исследуемая сталь. Затем в пробирку с раствором исследуемой стали приливают из бюретки воды до тех пор, пока окраска не делается одинаковой с окраской соседнего эталона. Тогда содержание С в стали  $x_1$  находится по формуле  $x_1 = \frac{x(m+5)}{5}$ , где  $x$ — содержание С в эталоне,  $m$ —число куб. сант. прибавленной воды. Колориметрическое сравнение растворов в пробирках производится или с помощью колориметра или путем непосредственного сравнения пробирок на белом фоне. Способ Эггерца применим только к сталям, притом лишь к углеродистым и находящимся в отожженном состоянии. В таких сталях углерод находится в виде свободного карбида, растворяющегося в азотной кислоте с бурой окраской, стали же закаленные, слабо отпущенные и специаль-

ные, в которых карбид находится в растворе, не дают нормальной окраски и являются несравнимыми по этому методу. Таким образом, этот способ применим только к хорошо известному материалу, иначе он может повести к грубым ошибкам. В указанной очень узкой области применения способ Эггерца является быстрым, простым и довольно точным; точность его равняется  $\pm 0,03\%$ .

**4. Определение графита в чугунах.** Это определение складывается из двух отдельных операций: выделения свободного графита из навески чугуна и сжигания его в приборах Марса или Корлейса. Первая операция состоит в растворении навески чугуна в кипящей азотной кислоте и отфильтровании через азбестовый фильтр остающегося в осадке графита. Вторая операция состоит в сжигании графита и может быть проведена или в приборе Марса, для чего требуется тщательное промывание и высушивание осадка, или проще и удобнее в приборе Корлейса.

Навеска чугуна, величина которой определяется предполагаемым содержанием графита (1—3 гр.), растворяется в азотной кислоте (1,2) в колбе Эрленмейера, прикрытой часовым стеклом. По окончании растворения содержимое колбы подвергается кипячению в течение часа, затем разбавляется равным объемом воды и фильтруется через азбестовый фильтр, приготовленный в воронке или титле Гуча (§ 116). Фильтрация ведется под уменьшенным давлением, на фильтре остается слой черного осадка, который промывается несколько раз водой. Этот слой затем вынимается вместе с азбестом и вносится в колбу Корлейса, приготовленную для анализа, или же подвергается высушиванию и вносится в лодочку для сжигания в печи Марса. Точность определения графита  $\pm 0,1\%$ .

**5. Определение кремния.** Кремний всегда определяется в железных сплавах в виде  $\text{SiO}_2$ , в которую он переходит при растворении их в кислотах или при сплавлении со щелочами. Отличие способов заключается лишь в применяемых кислотах и щелочах, а также в приемах, применяемых для перевода  $\text{SiO}_2$  из состояния гидрозольа в состояние гидрогеля.

*а) Способ растворения.* При растворении железных сплавов в азотной кислоте кремний окисляется в кремнекислоту, которая сначала находится в коллоидальном состоянии, но затем при нагревании солянокислого раствора до температуры выше  $135^\circ$  переходит в безводное состояние, удобное для фильтрования и дальнейшего прокалывания и взвешивания (§ 101, 2).

Для определения берется навеска чугуна в 1 гр., стали и железа — в 3—5 гр., растворяется в азотной кислоте, прокаливается, снова растворяется в соляной кислоте, нагревается до температуры выше  $135^\circ$  и окончательно растворяется в  $\text{HCl}$ ; способы производства этих операций были приведены в § 140, 2. Из полученного солянокислого раствора осадок отфильтровывается, промывается горячей водой с небольшим количеством  $\text{HCl}$  (5%),

затем одной водой до исчезновения в промывных водах реакции с KCNS. В чугунах полученный осадок—черного цвета вследствие присутствия графита, в стали и железе—серого цвета от находящихся углеводородов. Осадок затем прокаливается во взвешенном платиновом тигле, пока не сделается совершенно белым или равномерно окрашенным; прокаливание ведется сначала на обыкновенной горелке, под конец—на паяльной и продолжается обычно  $\frac{1}{2}$ —1 час. После взвешивания тигля осадок снова прокаливается до постоянного веса. Полученный осадок кремнекислоты должен быть снежно-белого цвета, та или иная окраска его указывает на присутствие примесей— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др. В этом случае необходимо обработать осадок в том же тигле плавиковой кислотой и определить количество  $\text{SiO}_2$  по разности взвешиваний до обработки и после нее. Обработку производят, как описано в § 125, причем плавиковой кислоты берется около 2 куб. сант. на 0,1 гр.  $\text{SiO}_2$ .

*б) Способ сплавления.* Нерастворимые в кислотах ферросплавы ( $\text{FeCr}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeW}$  и др.) для определения в них  $\text{SiO}_2$  приходится сплавлять с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или смесью  $\text{PbO}$  (§ 140, 2). При этом навеска ферросплава в зависимости от предполагаемого %-содержания Si и легкости его сплавления может колебаться от 0,1 до 1 гр. Выщелоченный сплав подкисляется соляной кислотой, выпаривается до-суха, остаток нагревается выше  $135^\circ$  и растворяется в HCl. Из солянокислого раствора осадок отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвешивается.

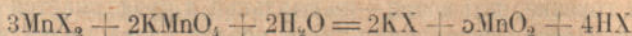
$$\% \text{ Si} = \frac{a \cdot 46,93}{b}$$

Достигаемая точность определения в обоих способах колеблется от  $\pm 0,005\%$  до  $\pm 0,03\%$  в зависимости от содержания Si в сплаве.

**6. Определение марганца.** Для определения марганца в железных сплавах имеются многочисленные способы—весовые, объемные и колориметрические. В весовых способах Mn выделяется из растворов или в виде  $\text{MnO}_2$  действием окислителей ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), или в виде  $\text{MnS}$  действием  $\text{H}_2\text{S}$ ; взвешивание производится или в виде  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , получающейся при прокаливании  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnS}$ , или в виде  $\text{MnS}$ . Неудобством почти всех весовых способов является предварительное отделение железа, составляющего главную составную часть сплавов, причем это отделение производится посредством уксуснонатриевой соли (§ 125, 19) или посредством извлечения хлорного железа эфиром. Объемные способы основаны частью на легком окислении  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}_4^-$  и на удобном титровании их солью Мора (§ 136), частью на количественном переходе  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_2$  при действии  $\text{KMnO}_4$  в присутствии слабых щелочей. Колориметрическое определение Mn сводится также к окислению  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$  и сравнению окраски

окисленного раствора с раствором  $\text{KMnO}_4$  определенной концентрации (§ 125, 22).

а) *Объемный способ Фольгард-Вольфа*. По этому способу, являющемуся одним из самых распространенных, марганец, находящийся в растворе в виде соли  $\text{Mn}^{++}$ , титруется раствором  $\text{KMnO}_4$  по реакции:



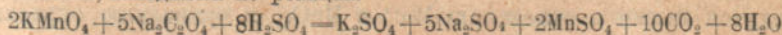
идущей теоретически до конца лишь в присутствии окиси цинка; эта последняя в то же время служит для осаждения солей  $\text{Fe}^{+++}$  и, следовательно, делает раствор настолько бесцветным, что конец реакции легко замечается по появлению розовой окраски  $\text{KMnO}_4$ .

Для определения берется навеска чугуна, стали и железа в 1—2 гр., растворяется обычным способом (§ 140, 2) в азотной кислоте, полученный раствор выпаривается с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , остаток растворяется в воде и фильтруется в мерную колбу в 250 куб. сант. Для титрования берут 100 куб. сант. полученного сернокислого раствора в колбу Эрленмейера и усредняют раствором соды; затем прибавляют взмученную в воде окись цинка до тех пор, пока все железо не будет находиться в осадке в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а раствор не сделается совершенно бесцветным. Содержимое колбы доводится затем до кипения и титруется раствором  $\text{KMnO}_4$  до тех пор, пока жидкость не сделается слабо-розовой. Первую порцию следует титровать грубо, приливая сразу по  $\frac{1}{2}$ —1 куб. сант.; после каждого приливания  $\text{KMnO}_4$  жидкость взбалтывается и подвергается отстаиванию, причем появляющаяся розовая окраска ясно заметна в быстро отстаивающемся растворе. Вторая порция в 100 куб. сант. титруется точно; для этого в нее после нагревания с  $\text{ZnO}$  вливается сразу приблизительно то количество  $\text{KMnO}_4$ , которое было израсходовано при первом грубом титровании, и затем окончательно титруется прибавлением раствора  $\text{KMnO}_4$  по кашлям; конец реакции наступает тогда, когда от капли  $\text{KMnO}_4$  раствор окрашивается в слабый розовый цвет.

$$\% \text{ Mn} = \frac{m \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 0.2951 \cdot 100}{b}$$

где  $m$ —число израсходованных куб. сант. раствора  $\text{KMnO}_4$ ,  $T_{\text{Fe}}$ —титр его по железу, 0,2951—переводный множитель для перевода  $T_{\text{Fe}}$  в  $T_{\text{Mn}}$ ,  $b$ —навеска материала <sup>1)</sup>. Точность определения колеблется от  $\pm 0,02\%$  до  $\pm 0,1\%$  в зависимости от  $\%$ -содержания  $\text{Mn}$ .

<sup>1)</sup> Титр раствора  $\text{KMnO}_4$  удобнее всего устанавливается по  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (§ 136, 2); тогда  $T_{\text{KMnO}_4} = \frac{b \cdot 0,4719}{m}$ , где  $b$ —навеска  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $m$ —число куб. сант. раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на титрование, 0,4719—переводный множитель, находимый по реакции:





Способ Фольгард-Вольфа требует для правильного выполнения навыка и соблюдения некоторых предосторожностей. Во-первых, не следует прибавлять к титруемому раствору большого избытка  $ZnO$ , так как в этом случае происходит частичное осаждение  $MnO_2$  и при титровании получаются ложные результаты. Эта ошибка сказывается тем заметнее, чем медленнее происходит самое титрование. Отсюда вытекает второе требование—приливать все необходимое количество раствора  $KMnO_4$  сразу и оканчивать титрование, прибавляя  $KMnO_4$  по каплям; ясно, что правильное титрование может быть произведено во второй или третьей порции раствора, когда из титрования первой порции приблизительно известно необходимое количество  $KMnO_4$ . Причиной ошибки определения может быть недостаточная чистота окиси цинка, что узнается титрованием навески ее, взмученной в кипящей воде. Если на титрование идет заметное количество  $KMnO_4$ , то взмученная в воде  $ZnO$  должна быть предварительно обработана при нагревании раствором  $KMnO_4$  до полного окисления всех примесей и хорошо промыта водой путем декантации.

**б) Весовой способ.** Весовые способы определения  $Mn$  применяются при анализе сплавов, очень богатых марганцем, для которых способ Фольгард-Вольфа становится недостаточно точным вследствие значительной концентрации  $Mn^{++}$  и частичного осаждения  $MnO_2$  окисью цинка. Опашем здесь способ осаждения  $Mn^{++}$  в виде  $MnO_2$  и определения в виде  $Mn_3O_4$ —способ сравнительно простой и достаточно точный. Для определения  $Mn$  навеску материала в 0,2—0,5 гр. растворяют в  $HNO_3$ , отделяют  $SiO_2$  по § 140,2 и из полученного солянокислого раствора отделяют железо в виде основной соли  $Fe(C_2H_3O_2)_{3-n}(OH)_n$ . Уксуснокислый фильтрат концентрируется до 150—200 куб. сант., уредняется аммиаком и осаждается бромной водой. Осадок  $MnO_2 \cdot H_2O$  отфильтровывается, промывается, прокаливается до постоянного веса и взвешивается в виде  $Mn_3O_4$ .

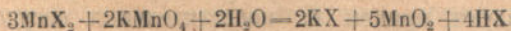
$$\% Mn = \frac{a \cdot 72,03}{b}$$

Точность определения  $\pm 0,1\%$  —  $\pm 0,3\%$ .

**7. Определение серы.** Определение серы в железных сплавах основывается на легкости выделения ее в виде  $H_2S$  при растворении их в  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . Выделяющийся  $H_2S$  определяется или путем окисления его ( $Br_2$ ,  $H_2O_2$ ) в  $H_2SO_4$  и определения в виде  $BaSO_4$ , или путем поглощения его раствором  $Cd(C_2H_3O_2)_2$ , перевода образовавшегося  $CdS$  в  $CuS$  и определения в виде  $CuO$ , или, наконец, путем сравнения окрасок, получаемых от действия

Отсюда  $T_{Fe} = T_{KMnO_4} \cdot 1,7665$ , где 1,7665—переводный множитель, находящийся по реакции:  $10FeSO_4 + 8H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$ .

Из приведенной выше реакции—



нетрудно получить выражение  $T_{Mn} = T_{KMnO_4} \cdot 0,5214$ . Если в этом равенстве вместо  $T_{KMnO_4}$  подставим  $\frac{T_{Fe}}{1,7665}$ , то получим  $T_{Mn} = \frac{T_{Fe} \cdot 0,5214}{1,7665} = T_{Fe} \cdot 0,2951$ .

$\text{H}_2\text{S}$  на  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  и раствор  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  с окрасками, получаемыми в тех же условиях от эталонных сплавов.

*а) Способ Шульте.* Сущность определения сводится к тому, что навеска железного сплава растворяется в закрытой колбе в соляной к., а выделяющиеся при этом газообразные продукты—  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  и др. пропускаются через раствор  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  — уксуснокислого кадмия, где  $\text{H}_2\text{S}$  поглощается с образованием осадка  $\text{CdS}$ . Осадок затем обрабатывается раствором  $\text{CuSO}_4$ , причем  $\text{CdS}$  переходит в  $\text{CuS}$ , которая отфильтровывается, прокаливается и взвешивается в виде  $\text{CuO}$ .

Колба, в которой производится растворение металла, или обыкновенная колба Корлейса (рис. 38), или специальная колба Шульте, не имеющая никаких преимуществ перед первой. Весь

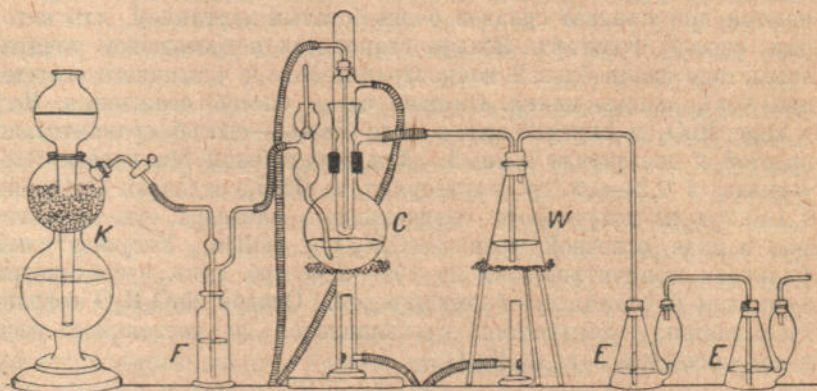


Рис. 39.

прибор для определения серы по Шульте располагается следующим образом (рис. 39). С одной стороны колба (C) соединяется с прибором Киппа для  $\text{CO}_2$  (K), с другой — с поглотительными сосудами. Прибор Киппа (K) присоединяется сначала с промывной склянкой с  $\text{HgCl}_2$  (F), предназначенной для очищения  $\text{CO}_2$  от  $\text{H}_2\text{S}$ , а эта последняя соединяется уже с боковой трубкой колбы Корлейса. Из поглотительных сосудов первый (W) наполнен водой для поглощения паров  $\text{HCl}$ , вторые два (E) — раствором  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  <sup>1)</sup>.

Для определения серы берется навеска металла в 10 гр. и всыпается в предварительно высушенную колбу Корлейса. Через нее пропускают в течение 15 минут струю  $\text{CO}_2$  для полного вытеснения воздуха, причем из поглотительных сосудов присоеди-

<sup>1)</sup> 25 гр.  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  растворяют при нагревании в 250 куб. савт.  $\text{H}_2\text{O}$  и 250 куб. савт. уксусной кислоты; по охлаждении жидкость разбавляют водой до 1 литра.

няется только первый (W). Затем прекращают ток  $\text{CO}_2$ , присоединяют остальные два поглотительные сосуда (E) и через воронку вливают в колбу небольшими порциями крепкую соляную кислоту (уд. в. 1,10—1,19). Скорость растворения, о которой можно судить по выделению пузырьков газов, зависит от свойств материала, поэтому необходимое для растворения навески количество кислоты (75—100 куб. сант.) вливается порциями через большие или меньшие промежутки времени. Когда выделение газовых пузырьков заметно ослабляется, колбу начинают подогревать и постепенно усиливают нагревание; одновременно пускают в холодильник колбы воду, чтобы предупредить перегонку  $\text{HCl}$ . По мере подогревания навеска растворяется, и выделение пузырьков газов замедляется или совсем прекращается, — тогда в колбу пускается струя углекислоты во избежание перебрасывания жидкости из поглотительных сосудов в колбу Корлейса. По окончании растворения кипячение жидкости и нагревание колбы прекращают и нагревают до кипения первый поглотительный сосуд (W). Затем прибор разъединяют, а содержимое первого поглотительного сосуда (E) с осадком  $\text{CdS}$  переливают в стакан, туда же вливают 10 куб. сант. раствора  $\text{CuSO}_4$  <sup>1)</sup>. Образовавшийся осадок  $\text{CuS}$  отфильтровывается, промывается, прокаливанием переводится в  $\text{CuO}$ , в виде которой и взвешивается.

$$\% \text{ S} = \frac{a \cdot 40,31}{b}$$

Точность определения колеблется от  $\pm 0,001\%$  до  $\pm 0,005\%$ .

В способе Шульце одной из причин ошибки является возможное выделение S не в виде  $\text{H}_2\text{S}$ , а в виде органических соединений, не поглощаемых раствором  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; возможность этой ошибки устраняется, если для растворения навески брать крепкую  $\text{HCl}$  уд. в. не ниже 1,10. Второй причиной неточности может быть окисление выделяющегося  $\text{H}_2\text{S}$  на счет воздуха, заключающегося в колбе; предварительным вытеснением воздуха углекислотой можно устранить это окисление. К достоинствам способа следует отнести возможность брать для анализа большие навески (до 30 гр.) и этим повысить его точность.

**б) Способ сплавления.** В случае нерастворимых в кислотах материалов, каковыми являются многие ферросплавы, определение серы производится путем сплавления навески со смесью соды и селитры (§ 126, 27), с перекисью натрия или со смесью  $\text{PbO}_2$  и осажждением полученного солянокислого раствора хлористым барием и взвешиванием в виде  $\text{BaSO}_4$ . Для определения берется тонко измельченная навеска материала в 0,5—1 гр. и сплавляется с одним из указанных веществ по § 140, 2. Полученный раствор выщелачивается водой, фильтруется, фильтрат подкисляется соляной кислотой и выпаривается для отделения  $\text{SiO}_2$ . По отделении  $\text{SiO}_2$  раствор осаждается хлористым барием (§ 126, 26),

<sup>1)</sup> 120 гр.  $\text{CuSO}_4$ , 800 куб. сант.  $\text{H}_2\text{O}$  и 120 куб. сант.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84).

полученный осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвешивается.

$$\% S = \frac{a \cdot 13,74}{b}$$

[При определении S в ферросплавах путем сплавления причиной ошибки может быть неполнота сплавления материала; во избежание этого следует обращать внимание на точность измельчения его, на тщательность перемешивания его с плавильной смесью; иногда бывает необходимо подвергать вторичному сплавлению остаток на фильтре после первого выщелачивания сплава для переведения в раствор последних следов серы].

**8. Определение фосфора.** Во всех способах определения фосфора первой стадией является осаждение его из раствора в виде  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Дальнейшая обработка этого осадка в различных способах различна: в одних он высушивается и взвешивается, как таковой, в других — прокаливается и взвешивается в виде  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ ; иногда он растворяется в аммиаке,  $\text{P}_2\text{O}_5$  осаждается магниезальной смесью, и взвешивание производится в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (§ 121, 5); иногда раствор  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  восстанавливается цинком и полученное соединение  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$  титруется раствором  $\text{KMnO}_4$ ; наконец, имеется способ титрования осадка  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  раствором  $\text{NaOH}$ , причем количество P определяется по числу куб. см.  $\text{NaOH}$ , связанных с  $\text{MoO}_3$  осадка.

*Способ весового определения фосфора в виде  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ .* Фосфор, переходящий в раствор обыкновенно в виде  $\text{P}_2\text{O}_5$ , легко и очень совершенно осаждается молибденовой жидкостью в виде желтого кристаллического осадка  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , который при слабом прокаливании переходит в  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ ; в виде этого соединения фосфор и определяется.

Для определения фосфора берется навеска стали и железа в 5 гр., чугуна в 2 гр., томасовского чугуна в 0,5 гр. и растворяется в азотной кислоте; к раствору прибавляется 5 куб. сант. насыщенного раствора  $\text{KMnO}_4$  для полного окисления P в  $\text{P}_2\text{O}_5$ , затем жидкость выпаривается до-суха, остаток растворяется в  $\text{HCl}$ , снова выпаривается, нагревается выше  $135^\circ$ , переводится в солянокислый раствор и фильтруется для отделения  $\text{SiO}_2$ . Солянокислый фильтрат осторожно выпаривается и полученный сиропообразный остаток растворяется в 10—30 куб. сант.  $\text{HNO}_3$ . К азотнокислому раствору, почти усредненному аммиаком, прибавляется около 30—50 куб. сант. молибденовой жидкости <sup>1)</sup>. Полученный ярко-желтый кристаллический осадок  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  отфильтровывают, промывают 5% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до исчезновения в промывных водах реакции с  $\text{KCNS}$  и слабо прокашивают в фарфоровом

<sup>1)</sup> 150 гр.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 1 литре воды, постепенно вливают этот раствор в 1 литр  $\text{HNO}_3$  (1,2) и после отстаивания фильтруют.

тигле, пока осадок не примет равномерный голубовато-серый окраски, свойственной соединению  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ .

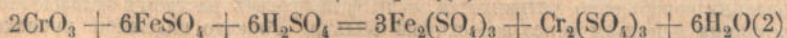
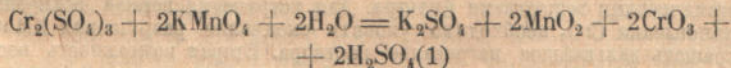
$$\% P = \frac{a \cdot 1,723}{b}$$

Точность определения колеблется от  $\pm 0,001\%$  до  $\pm 0,01\%$ .

Так как соединение  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ , получающееся при прокаливании, содержит лишь 1,723% P, то обычные причины неточности определения — потери при фильтровании, промывании, прокаливании и т. п. совершенно нечувствительно сказываются на результатах определения, и два параллельные определения по этому способу дают тождественные результаты. Причиной ошибки может быть слишком сильное нагревание осадка  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ , причем происходит разложение его и возгонка  $MoO_3$  в виде блестящих иголок, отлагающихся на стенках и крышке тигля; в виду этого тигель с осадком следует нагревать никак не выше температуры темнокрасного каления.

**9. Определение хрома.** Весовые способы определения хрома путем осаждения его в виде  $Cr(OH)_3$ ,  $Hg_2CrO_4$  и взвешивания в виде  $Cr_2O_3$  неприменимы к железным сплавам, так как для осаждения Cr необходимо иметь растворы, не содержащие Fe, фосфорной кислоты и других примесей. Отделение их делает весовое определение слишком сложным. Между тем имеются хорошие объемные способы, основанные на легкости окисления  $Cr^{III}$  в  $CrO_4^{II}$ . Указанное окисление может быть произведено различными окислителями ( $KMnO_4$ ,  $Na_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ); титрование производится затем или раствором соли Мора, причем избыток ее оттитровывается раствором  $KMnO_4$ , или раствором  $Na_2S_2O_3$ , причем титруется вытесненный хромовой кислотой из раствора KI iod (§ 137).

*Способ Стюда.* По этому способу  $Cr^{III}$  окисляется раствором  $KMnO_4$  в  $CrO_4^{II}$ ; к раствору полученной хромовой кислоты прибавляется в избытке титрованный раствор соли Мора для полного восстановления  $CrO_3$  в соль  $Cr^{III}$ . Избыток соли Мора затем оттитровывается титрованным раствором  $KMnO_4$ , и таким образом находят — количество соли Мора, пошедшей на восстановление  $CrO_3$ , соответствующее ему количество  $KMnO_4$  и, следовательно, количество хрома во взятой навеске. Окисление и восстановление хрома при этом выражаются следующими реакциями:



Для определения хрома берется навеска стали в 1—2 гр., растворяется в азотной кислоте и полученный раствор переводится в сернистый выпариванием его с  $H_2SO_4$  (§ 140, 2). К сернистому раствору прибавляется 5 куб. сант. насыщенного раствора  $KMnO_4$ ; затем жидкость нагревается до тех пор, пока весь  $KMnO_4$  не разложится с образованием  $MnO_2$ , что узнается по

исчезновению малиновой окраски раствора, принимающего более или менее интенсивный желтый цвет. По охлаждении раствора осадок, состоящий из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$ , отфильтровывается через бумажный или лучше асбестовый фильтр, промывается слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10), а фильтрат собирается в мерную колбу в 250 куб. сант. и служит для титрования. К отдельным порциям этого раствора, содержащего весь Сг в виде  $\text{CrO}_3$ , прибавляют из бюретки определенное количество раствора соли Мора, отношение которого к титрованному раствору  $\text{KMnO}_4$  должно быть точно установлено отдельным опытом.

Соль Мора должна быть прибавлена в количестве немного больше того, которое необходимо для восстановления  $\text{CrO}_3$ , что узнается по характерному изменению желтого цвета раствора в чистый зеленый. Затем производится титрование избытка соли Мора титрованным раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабого розового окрашивания.

Ферросплавы, содержащие хрома свыше 50%—60%, не растворяются в кислотах, поэтому для перевода их в раствор приходится прибегать к сплавлению с окисляющими веществами, из которых наилучшим является перекись натрия. Тонко измельченная навеска феррохрома в 0,2—0,3 гр. сплавляется с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , как было указано в § 140, 2. Сплав выщелачивается в 100—150 куб. сант. воды, раствор нагревается для разрушения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и по охлаждении фильтруется в мерную колбу в 250 куб. сант., усредняется слабой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), подкисляется и титруется отдельными порциями, как было указано выше.

$$\% \text{Сг} = \frac{m \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 0,3107 \cdot 100}{b}, \text{ где } m \text{—число куб. см. раствора}$$

$\text{KMnO}_4$ , отвечающее необходимой для восстановления  $\text{CrO}_3$  соли Мора,  $b$ —навеска материала, 0,3107—переводный множитель <sup>1)</sup>. Точность определения Сг в стали равняется  $\pm 0,03\%$ , в феррохроме  $\pm 0,1\%$ .

Главной причиной ошибки определения Сг является неполнота окисления его в  $\text{CrO}_3$ . При окислении раствором  $\text{KMnO}_4$  требуется значительный избыток последнего; окисление при этом происходит нацело, но затем возможно обратное восстановление или вследствие слишком продолжительного нагревания раствора, или вследствие соприкосновения горячего раствора с органическими веществами фильтра. Для устранения первой возможности восстановления  $\text{CrO}_3$  необходимо уловить окончание разрушения  $\text{KMnO}_4$  и прекращать дальнейшее нагревание раствора. Вторая возможность восстановления совершенно устраняется, если фильтровать раствор в охлажденном состоянии и притом через асбестовый фильтр. Гораздо надежнее происходит окисление Сг при сплавлении с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,—в этом случае необходимо лишь

<sup>1)</sup> Из вышеприведенной реакции 2 и реакции окисления соли закиси железа хамелеоном (§ 140, 6) не трудно найти  $T_{\text{Сг}} = T_{\text{KMnO}_4} \cdot 0,5488$ ; подставляя в это выражение вместо  $T_{\text{KMnO}_4}$  равную величину  $\frac{T_{\text{Fe}}}{1,7665}$  получим  $T_{\text{Сг}} = \frac{T_{\text{Fe}} \cdot 0,5488}{1,7665} = T_{\text{Fe}} \cdot 0,3107$ .

самое тщательное измельчение материала, чем гарантируется полнота его славления и дальнейшего перехода в раствор. При усреднении профильтрованного раствора не должно происходить разогревания его во избежание частичного разрушения  $\text{CrO}_3$ . Титрование полученного раствора производится с большой точностью,—ошибки опыта при этом вполне покрываются ошибками, возникающими в предыдущих операциях. Разложение избытка  $\text{KMnO}_4$  при окислении  $\text{Cr}^{+++}$  в  $\text{CrO}_4^{--}$  иногда замедляется,—тогда приходится прибавлять к раствору несколько капель  $\text{HCl}$  до полного разложения  $\text{KMnO}_4$ ; но в этом случае необходимо производить кипячение окисленного раствора до полного удаления хлора, что узнается пробой с иодо-крахмальной бумажкой.

**10. Определение никкеля.** Для определения никкеля имеется три весовых способа: осаждение его в виде  $\text{NiS}$  и взвешивание в виде  $\text{NiO}$ ; электролитическое выделение его в виде  $\text{Ni}$ ; наконец осаждение диметилглиоксимом в виде  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ . Первые два способа требуют предварительного отделения железа, поэтому в применении к железным сплавам они почти оставлены; применяется лишь третий способ.

*Способ осаждения диметилглиоксимом.* Никкель количественно осаждается из слабо-аммиачного раствора диметилглиоксимом— $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ , причем осаждение беспрепятственно ведется в присутствии солей  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ , если прибавлено достаточное количество винной кислоты. Полученный осадок никкель-диметилглиоксима отфильтровывается через предварительно взвешенный тигель Гуча, высушивается при  $120^\circ$  и взвешивается.

Для определения берется навеска стали в 1—2 гр., растворяется в азотной кислоте; азотнокислый раствор переводится в сернокислый, который фильтруется для отделения от  $\text{SiO}_2$ . К раствору прибавляется 7 гр. винной кислоты в кристаллах или в растворе; после нагревания почти до кипения раствор усредняется аммиаком, причем последний прибавляется в небольшом избытке, что узнается пробой на лакмусовую бумажку. К слабо-аммиачному раствору прибавляется 10—20 куб. сант. 1% раствора диметилглиоксима в спирте; избытка этого раствора следует по возможности избегать, так как в этом случае в осадок может выпасть диметилглиоксим, мало растворимый в воде. Полученный карминно-красный осадок (§ 46) отфильтровывается через тигель Гуча, предварительно высушенный при  $120^\circ$  и взвешенный. После тщательного промывания осадка горячей водой он вместе с тиглем высушивается при  $120^\circ$  и взвешивается. Фильтрацию можно производить также через предварительно высушенный при  $110^\circ$  и взвешенный бумажный фильтр (§ 116, б); после промывания и высушивания при  $110^\circ$  осадок вместе с фильтром взвешивается и по количеству его находится %-содержание  $\text{Ni}$ .

$$\% \text{Ni} = \frac{a \cdot 20,32}{b}$$

Точность определения  $\text{Ni}$  в стали равняется  $\pm 0,01\%$ — $\pm 0,05\%$ .

Диметилглиоксим является одним из лучших реактивов, какими располагает аналитическая химия, так как осаждение никкеля происходит количественно, фильтрование и промывание осадка достигается полное, состав осадка постоянный. Неудивительно поэтому, что осаждение диметилглиоксимом имеет целый ряд преимуществ перед электролитическим осаждением и является в настоящее время широко применимым способом определения Ni.

**11. Определение вольфрама.** Чаще всего определение вольфрама в железных сплавах производится в виде  $WO_3$ , получающейся при растворении их в  $HNO_3$  или при разложении кислотами вольфрамвоокислых солей; в различных способах различны только приемы перевода  $WO_3$  из состояния гидрозоля в состояние гидрогеля и приемы отделения от  $WO_3$  кремнекислоты и других примесей. Иногда осаждение вольфрама из вольфрамовых щелочных солей производится в виде  $Hg_2WO_4$ , и определение ведется также в виде  $WO_3$ . Объемные способы основаны или на восстановлении  $WO_3$  в окись вольфрама  $WO_2$  и обратном окислении последней титрованным раствором  $KMnO_4$ , или на растворении  $WO_3$  в титрованном растворе  $NaOH$  и определении избытка  $NaOH$  обратным титрованием раствором  $HCl$ .

*а) Способ весового определения в виде  $WO_3$ .* При растворении стали в  $HNO_3$  вольфрам переходит нацело в  $WO_3$ , которая при выпаривании солянокислого раствора и нагревании выше  $135^\circ$  переходит вместе с  $SiO_2$  в нерастворимое состояние и отфильтровывается вместе с последней. После прокаливания осадка и взвешивания он обрабатывается плавиковой кислотой для удаления  $SiO_2$ , а остающаяся  $WO_3$  снова взвешивается.

Для определения вольфрама берется навеска стали в 1—2 гр. и растворяется в азотной кислоте. Раствор затем подвергается обработке, как для отделения  $SiO_2$ , т.е. выпаривается до-суха, остаток прокаливается, растворяется в соляной кислоте, снова выпаривается, нагревается выше  $135^\circ$  и растворяется соляной кислотой. Из солянокислого раствора отфильтровывается осадок  $SiO_2 + WO_3$ , промывается, прокаливается в платиновом тигле и взвешивается. Взвешенный остаток смачивается серной кислотой и выпаривается с 1—3 куб. сант. плавиковой кислоты для удаления  $SiO_2$ ; после прокаливания и взвешивания остатка получается весь  $WO_3$ . Чаще всего получающаяся  $WO_3$  содержит примесь  $Fe_2O_3$  и  $Mn_2O_4$ , поэтому ее необходимо бывает очистить сплавлением с содой. По сплавлении и выщелачивании весь вольфрам получается в виде растворимой соли  $Na_2WO_4$ , а примеси остаются в осадке; их отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают; найденный вес примесей вычитают из веса загрязненной  $WO_3$ .

$$\%W = \frac{a \cdot 79,31}{b}$$

*б) Объемный способ.* При массовых определениях вольфрама является удобным объемный способ, состоящий в титровании  $WO_3$



раствором NaOH. Для этого выделенный по предыдущему и промытый 5% раствором NaNO<sub>3</sub> осадок WO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> вместе с фильтром помещается в колбу Эрленмейера и растворяется в 20—30 куб. сант. титрованного (1/3—1/10 норм.) раствора NaOH при слабом нагревании. По охлаждении раствора к нему прибавляется несколько капель фенолфталеина, и избыток NaOH оттитровывается раствором (1/3—1/10 н.) HCl, отношение которого к раствору NaOH устанавливается отдельным опытом (§ 133, 4). По количеству связанного вольфрамовой кислотой едкого натра вычисляется количество вольфрама и % содержание его в материале.

$\% W = \frac{m \cdot T \cdot 2,2995 \cdot 100}{b}$ , где  $m$  — число израсходованных куб. см. раствора NaOH,  $T$  — титр его, 2,2995 — переводный множитель, легко вычисляемый по реакции



Ферровольфрам нерастворим в кислотах, поэтому переведение его в раствор производится путем сплавления со щелочами; при этом весь вольфрам переходит в Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, из которого WO<sub>3</sub> выделяется выпариванием с кислотами и взвешивается в виде таковой.

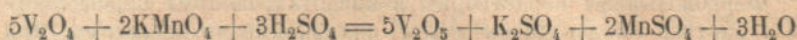
Для определения берется тонко измельченная навеска ферровольфрама в 0,1—0,2 гр., сплавляется с перекисью натрия или смесью Роте (§ 140, 2) и полученный сплав выщелачивается при нагревании. Раствор Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> отфильтровывается от осадка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>, подкисляется азотной кислотой и выпаривается до-суха; полученный осадок смачивается аммиаком и снова выпаривается до-суха. Сухой остаток растворяют в возможно малом количестве воды, к раствору прибавляют равный объем HNO<sub>3</sub> (1,2), кипятят и фильтруют его. Остаток на фильтре, состоящий из WO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>, промывается 5% раствором азотноаммониевой соли, прокаливается в платиновом тигле и взвешивается. После обработки плавиковой кислотой находится вес чистый WO<sub>3</sub>. Точность определения вольфрама по указанным методам колеблется в стали от ± 0,03% до 0,1%, в ферровольфраме от ± 0,1% до ± 0,5%.

Отделение WO<sub>3</sub> путем нагревания высушенного солянокислого раствора выше 135° дает точные результаты лишь тогда, когда WO<sub>3</sub> получается в свободном виде, а не в виде Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. В последнем случае при выпаривании раствора с кислотой большая часть вольфрамово-натриевой соли разлагается с выделением свободной WO<sub>3</sub>, но небольшая часть его переходит в Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, который остается в растворе и затем переходит в фильтрат. Поэтому, сухой остаток после выпаривания с кислотами необходимо обработать аммиаком, — при этом Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> переходит в Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, окончательно разлагаемые кислотами при нагревании. Другим обстоятельством, могущим повести к ошибке при определении W, является способность WO<sub>3</sub> переходить в гидрозоль при промывании ее на фильтре, поэтому к промывной воде необходимо прибавлять азотную кислоту или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

**12. Определение ванадия.** Определение ванадия во всех весовых методах производится в виде V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, выделение же из раствора производится или в виде HgVO<sub>3</sub> и Pb(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или в виде V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Весовые способы требуют предварительного отделения Fe и других примесей; поэтому для определения V более удобны объемные способы, основанные на легкости перехода  $V_2O_5$  в  $V_2O_4$  и обратно. Если ванадий получен в виде  $V_2O_4$ , то определение производится посредством титрования раствором  $KMnO_4$ ; если же V получен в виде  $V_2O_5$ , то определение его легко может быть произведено, или посредством титрования раствором соли Мора в присутствии  $K_3Fe_4Cu_6$ , или посредством титрования раствором  $Na_2S_2O_3$  иода, вытесняемого из раствора KI при переходе  $V_2O_5$  в  $V_2O_4$ . Наконец, имеется способ титрования раствором  $KMnO_4$  окиси ванадия— $V_2O_2$ , получаемой посредством восстановления раствора  $V_2O_5$  металлическим цинком.

*Объемный способ Кампаня.* При кипячении ванадиевых растворов с соляной кислотой и спиртом весь ванадий получается в виде  $V_2O_4$ , которая удобно титруется в сернокислом растворе хамелеоном по реакции:



По количеству израсходованного  $KMnO_4$  вычисляется %-содержание ванадия в металле.

Для определения берется навеска стали в 2—3 гр., феррованадия в 0,2—0,5 гр., растворяется в азотной кислоте, раствор выпаривается до-суха и прокаливается для разложения азотно-кислых солей. Сухой остаток растворяют в соляной кислоте, прибавляют 20—30 куб. сант. спирта и выпаривают до малого объема; прибавляют  $H_2SO_4$  (1 : 1) и выпаривают раствор до появления белых паров  $SO_3$ . Полученный сернокислый раствор фильтруют и по охлаждении подвергают титрованию раствором  $KMnO_4$  до появления постоянной розовой окраски.

$$\% V = \frac{m \cdot T_{Fe} \cdot 0,914 \cdot 100}{b}, \text{ где } m \text{—число куб. см. раствора}$$

$KMnO_4$ ,  $T_{Fe}$ —титр его по железу, 0,914—переводный множитель,  $b$ —навеска материала <sup>1)</sup>. Точность определения колеблется от  $\pm 0,03\%$  до  $\pm 0,1$ .

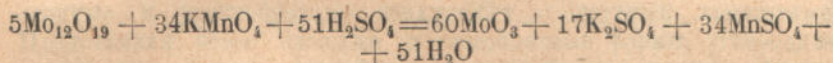
**13. Определение молибдена.** Весовые способы определения молибдена сводятся к осаждению его в виде  $MoS_2$ ,  $Hg_2MoO_4$  и  $PbMoO_4$  и взвешиванию в виде  $MoS_2$ ,  $MoO_3$  и  $PbMoO_4$ . Объемные способы основываются на легком переходе  $MoO_3$  при действии восстановителей в  $Mo_{12}O_{19}$  и титровании последнего раствором  $KMnO_4$ .

*а) Объемный способ Оши.* Этот способ заключается в том, что молибденово-железный сплав растворяется в азотной кислоте, причем молибден переходит в  $MoO_3$ ; из полученного раствора

<sup>1)</sup> Из приведенной выше реакции легко вычисляется соотношение  $T_V = \frac{T_{KMnO_4} \cdot 1,614}{1,7665}$ ; так как  $T_{KMnO_4} = \frac{T_{Fe}}{1,7665}$  (§ 140, 6), то  $T_V = \frac{T_{Fe} \cdot 1,614}{1,7665} = T_{Fe} \cdot 0,914$ .

едким натром отделяются  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и др., а отфильтрованный раствор  $\text{MoO}_3$  восстанавливается цинком и титруется раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Для определения навеска стали в 2 гр., ферромolibдена в 0,2 гр. растворяется в 30—10 куб. сант.  $\text{HNO}_3$  (1,4); полученный раствор выпаривают, остаток прокалывают, растворяют в соляной кислоте, снова выпаривают до-суха и нагревают выше  $135^\circ$ ; затем растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают  $\text{SiO}_2$ . Солянокислый фильтрат, содержащий весь Mo в виде  $\text{MoO}_3$ , усредняют едким натром, вливают в мерную колбу, содержащую 100 куб. сант. 10% раствора едкого натра, и содержимое колбы доводят до черты. Жидкость фильтруют через сухой фильтр и берут пипеткой из фильтрата 200 куб. сант. для восстановления. Эта часть раствора помещается в колбу Эрленмейера, подкисляется серной кислотой (1:1) и нагревается до кипения с 10 гр. цинка. При этом  $\text{MoO}_3$  восстанавливается в  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$ —окись постоянного состава. Раствор отфильтровывается от остатков цинка и титруется раствором  $\text{KMnO}_4$ , пока в обесцвечивающемся растворе не сделается заметной окраска от  $\text{KMnO}_4$ . При титровании имеет место реакция:



$$\% \text{ Mo} = \frac{m \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 0,6069 \cdot 100}{b}, \text{ где } m \text{—число куб. см. ра-}$$

створа  $\text{KMnO}_4$ ,  $T_{\text{Fe}}$ —титр его по железу,  $b$ —навеска материала, 0,6069—переводный множитель <sup>1)</sup>. Точность определения колеблется от  $\pm 0,05\%$  до  $\pm 0,5\%$ .

Причиной ошибки определения Mo по способу Оши может быть недостаточная чистота цинка, применяемого для восстановления  $\text{MoO}_3$ . В этом случае необходимо отдельно протитровать определенное количество цинка, растворенного в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Число куб. см.  $\text{KMnO}_4$ , идущих на титрование Zn, необходимо вычесть из общего числа куб. см.  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на титрование  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$ .

*б) Ртутный способ.* Из щелочного фильтрата, полученного описанным выше способом и содержащего весь Mo в виде  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , осаждение Mo может быть произведено раствором  $\text{HgNO}_3$ . Для этого щелочный раствор точно усредняют азотной кислотой, несколькими каплями раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  снова делают его слабо-щелочным и по охлаждении прибавляют раствора  $\text{HgNO}_3$  до тех пор, пока не прекратится образование осадка. Жидкость нагревают до кипения и фильтруют для отделения осадка, состоящего из  $\text{HgCO}_3 + \text{Hg}_2\text{MoO}_4$ ; последний промывают слабым раствором (1%)  $\text{HgNO}_3$ , высушивают и переносят с фильтра на часовое

<sup>1)</sup> Из приведенной выше реакции легко вычислить  $T_{\text{Mo}} - T_{\text{KMnO}_4}$ .  
 $\cdot 1,0908$ ; так как  $T_{\text{KMnO}_4} = \frac{T_{\text{Fe}}}{1,7665}$ , то  $T_{\text{Mo}} = \frac{T_{\text{Fe}} \cdot 1,0722}{1,7665} - T_{\text{Fe}} \cdot 0,6069$ .

стекло. Остаток на фильтре растворяют в  $\text{HNO}_3$ , раствор собирают во взвешенный фарфоровый тигель и выпаривают до-суха; сюда же переносят с часового стекла осадок  $\text{HgCO}_3 + \text{Hg}_2\text{MoO}_4$  и прокалывают на очень слабом пламени до полного удаления паров Hg; взвешивание производится в виде  $\text{MoO}_3$ .

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 66,67}{b}$$

## ОТДЕЛ IV.

### **АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.**

Углерод обладает способностью вступать в очень многочисленные и разнообразные соединения с другими элементами. Представляя более сложные и своеобразные формы, углеродные соединения, кроме простейших, для удобства изучения обыкновенно отделяются от соединений других элементов. Изучением их занимается органическая химия, химия органических или углеродных соединений.

В состав органических соединений входят, кроме углерода, по преимуществу водород и кислород: сравнительно меньшее число углеродных соединений включает, кроме поименованных элементов, также азот; еще меньше соединений, заключающих фосфор, мышьяк и серу. Указанные элементы представляют как бы основные элементы органических соединений: при этом однако не исключена возможность присутствия в органических соединениях и всех других элементов.

Элементы, входящие в состав органических веществ, при анализе определяются в виде тех же, более прочных, соединений, которые описаны в предыдущих отделах. Углерод для определения переводится в угольную кислоту, водород в воду, фосфор в фосфорную кислоту и т. д. Лишь для кислорода пути для прямого определения еще недостаточно разработаны; один прием анализа приведен дальше (§ 150), но обыкновенно кислород определяется из разности. Мы уже знакомы с конечными формами, в виде которых определяются элементы; при органическом анализе потому должно решить задачу — сполна перевести элементы органического соединения в эти прочные соединения и в виде их сделать определение. Своеобразие органических соединений влечет за собою и своеобразные приемы анализа этих соединений.

### Определение углерода и водорода.

§ 141. Органические соединения обладают характерными свойствами, резко отличающими их от соединений других элементов, что допускает легко качественно открывать эти соединения. При нагревании на воздухе большая часть органических соединений загорается и горит: летучие вещества сгорают без остатка (если только не заключают металлов), твердые вещества, при сжигании на платиновой пластинке, обыкновенно сначала обугливаются, затем выделившийся уголь сгорает. Если вещество заключало металлы, при сгорании остается зола. При нагревании при малом доступе воздуха в трубке, с одного конца запаянной, нелетучие органические соединения чернеют вследствие выделения угля—органическое вещество разрушается. Указанные признаки обыкновенно достаточны для открытия углерода в испытуемом веществе и лишь в редких случаях требуется особый опыт. Вещество смешивают с окисью меди, помещают в закрытую с одного конца трубку из тугоплавкого стекла с пробкой и газотводной трубкой, которая погружается в баритовую воду: углерод вещества, если он имеется, окисляется накаленной окисью меди в углекислоту, дающую в баритовой воде белый осадок углебаритовой соли.

Как уже указано, при количественном определении углерод органического соединения переводится в углекислоту, водород—в воду. Для производства этой операции органическое вещество подвергается реакции окисления при высокой температуре своеобразным приемом: углерод окисляется, сжигается в углекислоту, водород сжигается в воду. Оттого анализ органических соединений иногда зовут сожжением. Для сожжения употребляют вещества, легко отдающие кислород, окись меди или хромовосвинцовую соль; ведут анализ в стеклянных (или иных) трубках и образующиеся при этом угольную кислоту и воду собирают в особых приборах. Мы познакомимся сначала с приготовлением и применением окислителей, рассмотрим приборы, потребные для производства анализа и уже затем приступим к изучению приемов сожжения.

**Окислители. 1. Окись меди.** Окись меди применяется при анализе в различных формах: в виде рыхлой, чешуйчатой и зерненной окиси меди. Рыхлая, порошковатая, окись меди употребляется по преимуществу для сожжения твердых органических соединений, так как допускает хорошее смешение. Чешуйчатая и зерненная окись меди употребляются главным образом при анализе жидкостей, а также, вместе с рыхлою окисью меди, и для анализа твердых соединений.

Рыхлую окись меди готовят растворением металлической меди в азотной кислоте в фарфоровой чашке при нагревании и выпариванием до-суха. Если была медная окалина, ее растирают с азотной кислотой в тесте и после всучивания осторожно выпаривают до-суха. Сухую массу в обо-

их случаях переносят в гессенский тигель и подвергают на паяльной горелке или в особой печи сильному и продолжительному прокаливанию до тех пор, пока не разложится вполне азотномедная соль и вся азотная кислота не выделится в виде окислов азота. Смотря по степени прокаливанию, получается окись меди или рыхлая, легко растирающаяся в порошок, или, если прокаливанию производилось при очень высокой температуре, сильно спекшаяся, вынимающаяся из тигля в виде одного куска. Разбитая на маленькие куски и просеянная через сито, она представляет зерненую окись меди.

Для просеивания употребляются сита из жести, дно которых имеет круглые отверстия. Несколько таких сит, с отверстиями различного диаметра на дне, ставятся одно на другое и закрываются жестяной крышкой. При просеивании сразу получается и порошок (в нижнем сите) и зерна различных диаметров. Сита употребляются при анализе для получения одинакового диаметра зерен окиси меди, хлористого кальция, пемзы и т. д.

Чешуйчатая окись меди получается прокаливанием меди (медных стружек, опилок или проволоки) сначала в муфеле, затем в стеклянной трубке в струе кислорода.

Должно заметить, что окись меди, в особенности рыхлая, очень гигроскопична, потому при анализе нужно обратить особое внимание на ее осушение; приемы будут изложены далее при описании производства анализа.

Окись меди, сжигая и углерод, и водород органического соединения, восстанавливается в металлическую медь; при пропускании в конце анализа кислорода, восстановленная медь вновь окисляется и окись меди может быть прямо употреблена для следующего анализа. Если почему-либо анализ вели без кислорода, бывшую в деле окись меди смачивают азотной кислотой и прокаливают в тигле. Первый прием—прокаливание в трубке в струе кислорода—гораздо лучше. Окись меди, полученная прокаливанием азотнокислой соли, всегда содержит следы газообразных соединений; при определении азота такую окись меди не следует употреблять.

Из окислов других металлов, как показали исследования А. Куртенакера (*Zeit. analyt. Chemie* 50, 548, 1911), только  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , получающаяся при прокаливании азотнокобальтовой соли, может заменить окись меди.

2. Хромовосвинцовая соль. Употребление хромовосвинцовой соли такое же, как окиси меди. По меньшей гигроскопичности ее применяют там, где требуется точное определение водорода органического вещества. Сернистые соединения, а также иногда соли органических кислот, сжигают с хромовосвинцовой солью. Сжигание с хромовосвинцовой солью, так как эта соль плавится, происходит полнее, чем сжигание с окисью меди (без пропускания кислорода).

Для приготовления хромовосвинцовой соли раствор свинцового сахара осаждают двуххромовокислой солью, осадок промывают сначала декантацией, затем фильтруют через полотно и окончательно вполне промывают. Высушенный осадок сплавляется в горне в гессенском тигле малыми порциями. Газовая печь Перро удобна для этой цели, плавление происходит в ней очень скоро. При первом плавлении обыкновенно часть расплавленной хромовосвинцовой соли просачивается через стенки гессенского тигля. Тигель сохраняется; если, по окончании операции, оставить его охладиться вместе с горном, при новом плавлении хромовосвинцовой соли уже не происходит просачивания.

Сплавленную хромовосвинцовую соль выливают на железную (или каменную) пластину, при остывании образуется масса стальносерого цвета. Ее растирают в порошок в железной ступке. Порошок грязножелтого или красноватого цвета. Для анализа весьма часто употребляют хромовосвинцовую соль, сплавленную с  $\frac{1}{10}$  ч. двуххромокалиевой соли, что делает массу более легкоплавкой. Продажная хромовосвинцовая соль иногда бывает нечиста, а потому может быть пущена для анализа лишь после испытания.

Ритгаузен и затем Н. Н. Любавин указывают, что иногда хромовосвинцовая соль, хотя и правильно приготовленная, выделяет при прокаливании углекислоту. Любавин советует перед анализом хромовосвинцовую соль прокалывать в стеклянной трубке в струе кислорода.

Углерод и водород органического вещества сжигаются кислородом хромовой кислоты. С одной и той же хромовосвинцовой солью можно сделать два или три анализа. Бывшую в употреблении хромовосвинцовую соль делают вновь годной для анализа сплавлением с  $\frac{1}{10}$  двуххромокалиевой соли (если предварительно она не была так обработана). Лучше для той же цели смочить истертую в порошок хромовосвинцовую соль азотной кислотой и, высушив, сплавить.

§ 142. Трубки для сожжения. Сожжения производят в стеклянных трубках из тугоплавкого стекла (богемского или иенского) от 1 до 2 сантим. в диаметре. Длина трубки, смотря по роду анализа, меняется (размеры даны будут ниже); она должна быть, однако, не менее 0,5 метра. Трубка обыкновенно употребляется открытой с обоих концов; в одном конце находится пробка с стеклянным краном. Оба конца трубки должны быть хорошо обточены мокрым напильком и наждачной бумагой<sup>1)</sup>, затем трубка тщательно промывается. Перед каждым анализом трубка должна быть хорошо высушена нагреванием и пропусканьем сухого воздуха и закрыта хлоркальциевой трубкой; в таком виде она может быть оставлена до наполнения ее. При описании производства сожжения (§ 146 и след.) будет указано, в каких случаях можно обойтись без предварительного сушения.

Печи для сожжения. Газовая печь (рис. 40) состоит из жолоба, по всей длине нагреваемого горелками, на который помещают при анализе трубку, где производят сожжение. Жолоб бывает или железный (в таком случае он посыпается слоем обожженной магнезии или асбеста), или из шамотной массы. Вдоль жолоба с обеих сторон печи, на подставках, помещаются кафели: пламя, отражаясь на внутренней поверхности их, нагревает верхнюю часть трубки. Каждая из газовых горелок печи снабжена подвижным барабаном для уменьшения притока воздуха, если желают иметь малое пламя. Все газовые горелки вставлены в общую цилиндрическую трубку, которую с обеих сторон, с помощью каучуковых трубок, соединяют с газопроводом.

<sup>1)</sup> Нередко рекомендуют оплачивать концы трубок на паяльной горелке; но при этом трубки иногда трескаются, а иногда образуются значительные внутренние натяжения, вследствие которых трубка при нагревании лопается.



Так как для производства сожжения требуется большое количество газа, то газопровод должен быть снабжен кранами большими, чем обыкновенные.

В лабораториях нередко также употребляют печь Глазера, которая дает большой жар, так как в ней кафели расположены

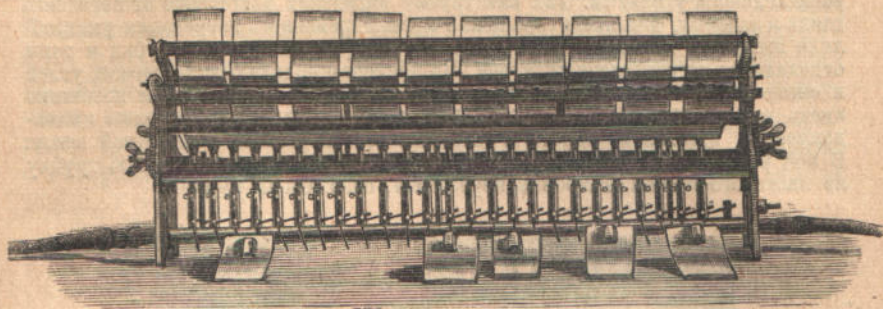


Рис. 40.

таким образом, что потеря тепла от охлаждения меньше. Рис. 41 изображает эту печь в видоизменении Фукса.

Керосиновые или бензиновые печи употребляются в лабораториях, где не проведен газ. В настоящее время описано несколько таких печей.

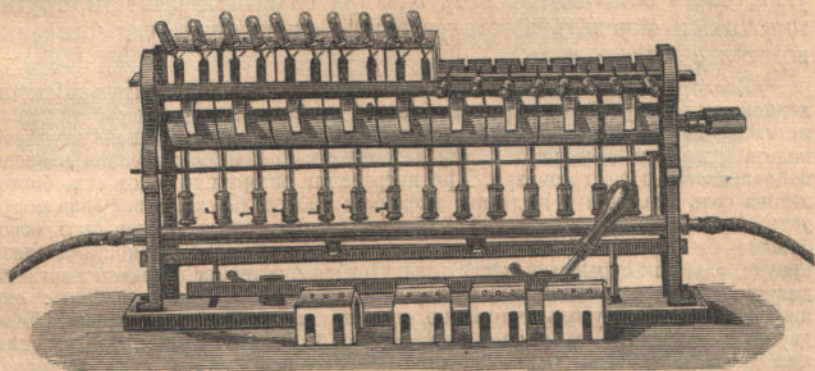


Рис. 41.

В недавнее время фирмой Герзуса построена электрическая печь для сожжения; она состоит главнейшим образом из фарфоровой трубки, обернутой полоской платиновой жести. Через последнюю пропускают ток, она раскаливается и нагревает трубку до желаемой степени. Теперь еще нельзя сказать, насколько практична такая печь; теоретически же она имеет перед обыкновенными газовыми значительные преимущества. Она подробно описана у Гольде (Holde, Berl. Ver. 39, 1916—1906).

Угольная печь Либиха (рис. 42) представляла несколько узкий, длинный ящик из листового железа, дно которого имеет подставки для помещения трубки для сожжения (подставки видны на разрезе печи, изображенном справа) и продолговатые отверстия для тяги. Передняя стенка печи А снабжена круглым отверстием, в которое выходит открытый конец трубки для сожжения, соединяемый с приборами для поглощения. Трубка нагревалась раскаленными угольями. Так как трубку нагревали постепенно от переднего конца к заднему, для предотвращения преждевременного нагревания употребляли железные ширмы, которые ставили поперек стеклянной трубки и этим отделяли ее от раскаленных углей. По временам подкладывали свежих углей и смотрели, чтобы отверстия для тяги не засыпались золой. Чтобы постоянно иметь раскаленные уголья, употребляли жаровню из листового железа цилиндрической или иной формы с отверстиями в стенках и решеткой внизу. В ней разогревали уголья, поставив для усиления тяги коническую трубку из листового железа. Жаровня переносная, снабженная ручкой.



Рис. 42.

§ 143. Приборы для выделения и осушения кислорода. К концу сожжения вещества через раскаленную трубку пропускают кислород, чтобы вытеснить находящуюся в трубке углекислоту в приборы для поглощения, а также для того, чтобы сжечь частицы угля, часто остающиеся в трубке при сжигании веществ трудно горючих, и окислить восстановленную окись меди, если сожжение ведется с окисью меди.

Кислород готовят из бертолетовой соли, предварительно сплавленной и растертой в порошок (иногда прибавляют  $\frac{1}{20}$  чистой двуокиси марганца или наждака) в реторте из тупоугольного стекла, на шейку которой надета широкая каучуковая трубка, другим концом вставляемая в носик наполненного водою газометра. При нагревании реторты на голом огне бертолетова соль плавится и выделяет кислород: 100 гр. бертолетовой соли могут дать до 27 литров кислорода. До употребления кислород должен быть освобожден от влажности, а также от случайных примесей (точности анализа вредит, главным образом, углекислота). При употреблении двуокиси марганца для приготовления кислорода должно ее как можно лучше выбрать: она иногда заключает уголь, часто (по ошибке) даже сернистую сурьму. Если двуокись марганца заключает показанные вещества, при приготовлении кислорода неминуемо будет взрыв. Нередко бертолетова соль выделяет хлор при прокаливании; в этом случае нужно очищать получаемый кислород.

Приборы для осушения и очищения кислорода. Кислород осушается и очищается в трубках, наполненных различными веществами. Длина трубок должна быть довольно значительна. Удобно, если они представляют форму U и прикреплены к особому штативу. Кислород из газометра проходит сначала для осушения через шариковые приборы с крепкой серной кислотой, затем через трубку, наполненную кусочками пемзы, смоченными серной кислотой (или кусочками стекла, осыпанными фосфорным ангидридом). После осушения кислород поступает в следующую

трубку, одно колено которой наполнено твердым едким кали, другое натровою известью: здесь он вполне очищается от угольной кислоты и поступает в трубку для сожжения (рис. 43).

Осушительные приборы готовят следующим образом. Если трубкам придана форма U, в сгиб помещают медную проволоку, свернутую в спираль для того, чтобы вещества, употребляемые для осушения, не падали в сгиб трубки и не затрудняли атим прохода газов. Над медною спиралью помещают пробочки из длинного волокнистого азбеста (их также не должно делать очень плотными), насыпают затем в оба колена вещество, накрывают пробочкой из азбеста и закрывают каучуковыми пробками с отверстиями, в которые вставлены трубочки для привода и отвода

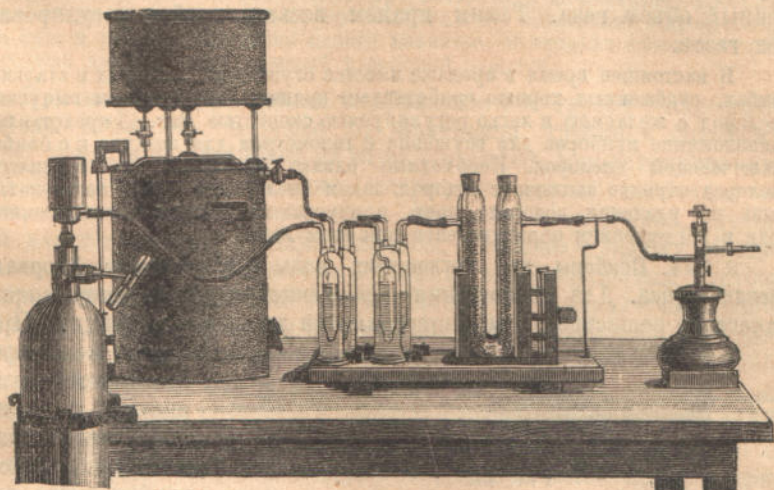


Рис. 43.

газа. При длине каждого колена трубки в 0,5 метра, ширине трубки от 1,5 до 2 сантим., при замене серной кислоты в шариковом приборе пред каждым анализом, свежий прибор служит очень долго (по крайней мере для 20 или более анализов). Пемзу разбивают на кусочки, зернят в сите, обливают серной кислотой и, промыв водою, сильно прокалывают в гессенском тигле до полного удаления серной кислоты. Пемзу помещают в трубку, или предварительно смочив серной кислотою, или же, всыпав пемзу, приливают сколько нужно серной кислоты; пред вставлением пробки стенки трубки хорошо обтирают. Натровая известь употребляется также зерненная (приготовление ее описано в § 153); едкое кали кладется в трубки в слезках.

Если во время анализа требуется пропускать воздух чрез трубку для сожжения (напр., при открытой трубке, или при сож-

жении с хромовосвинцовой солью), воздух осушается с помощью того же прибора.

Приборам для осушения кислорода или воздуха можно придать иные, чем указанную, вообще весьма разнообразные формы. Указываем на статью Глазера (Lieb. Ann. Splbd. 7, 213) как заключающую описание весьма удобных сушильных приборов. На рис. 43 воздух поступает в сушильный прибор из газометра, а кислород—из бомбы. Сушила для воздуха и кислорода разделены; лишь трубка, ведущая к крану, общая.

Сухой и чистый кислород или воздух должны протекать по трубке для сжигания достаточно медленно. Иногда правильного тока этих газов нельзя достигнуть, управляя лишь кранами газометра. По этой причине лучше между приборами для осушения и трубкой для сжигания поставить кран Реньо (рис. 43, справа), пропускающий, при каждом данном положении, определенный объем газа. Таким краном весьма удобно регулировать ток газов.

В настоящее время в продаже имеется сгущенный кислород в стальных бомбах, снабженных хорошо сработанным краном, допускающим выпускать кислород с желаемой и легко регулируемой скоростью. Рис. 43 представляет расположение приборов для осушения с газометром для воздуха и с бомбой, заключающей кислород. Необходимо однако заметить, что продажный кислород нередко заключает водород; таким кислородом можно пользоваться лишь по удалении водорода, напр., пропусканьем над раскаленной окисью меди и поглощением образующейся при этом воды.

§ 144. Приборы для поглощения воды и углекислоты. Хлоркальциевая трубка. Для поглощения образующейся при сжигании органического вещества воды употребляется хлористый кальций. При-



Рис. 44.

боры, в которые помещается хлористый кальций, представляют разнообразной формы трубки. Все они готовятся из тонкостенного стекла, для того, чтобы вес прибора был возможно малый. Прямая хлоркальциевая трубка (рис. 44) обыкновенно с одного конца выдута в значительный шарик, к которому припаяна тонкая трубочка; в этом шарике сгущается вода, образующаяся при сжигании, так что в самую хлоркальциевую трубку проникают только пары воды, что способствует более долговременному употреблению трубки без перемены хлористого кальция. Хлоркальциевая трубка в виде буквы U (рис. 45) представляет как бы изогнутую трубку предыдущей формы, причем трубочка с шариком припаяна к одному колену трубки. Употребляется также трубка формы U, в которую с помощью пробки вставляется тонкая трубочка с шариком-резервуаром для воды. Последняя форма удобна потому, что маленькую трубочку можно



Рис. 45.

сделать произвольной длины, а чем дальше шарик-резервуар от печи, тем полнее в нем сгущается вода, тем дольше трубка служит без перемены хлористого кальция; при трубках же предъидущих форм обыкновенно шарик-резервуар помещается на очень короткой стеклянной трубочке, слишком близко к печи. Когда при анализе определение воды кончено, после взвешивания встряхиванием прибора выливают воду, находящуюся в шарике-резервуаре, и высушивают трубку полосками фильтровальной бумаги.

Хлористый кальций для наполнения трубки готовится зерненный, выпариванием раствора, получаемого действием соляной кислоты на мрамор (остатки от получения угольной кислоты). Для очищения хлористого кальция раствор обрабатывают некоторым количеством извести до появления щелочной реакции. Отфильтровав и прибавив соляной кислоты до слабокислой реакции, раствор выпаривают на голом огне при постоянном помешивании до-суха. Сухую белую массу (безводный хлористый кальций) измельчают и просеивают через сито и употребляют зерна одного диаметра. В продаже имеется вполне пригодный для анализов зерненный хлористый кальций.

При наполнении прямой хлоркальциевой трубки закрывают сначала отверстие, ведущее от маленькой трубки к большому шару, неплотной пробочкой из ваты, насыпают, при встряхивании, зерненого хлористого кальция, накрывают другой пробочкой из ваты, вставляют пробку с прямой стеклянной трубочкой, служащей для соединения с калиаппаратом, и заливают пробку Менделеевской замазкой. При употреблении хлоркальциевых трубок U-образной формы в сгиб иногда помещают спираль из медной проволоки, затем пробочки из ваты, насыпают хлористого кальция, накрывают ватой и закрывают одно колено пробкой с трубочкой, изогнутой под прямым углом, другое же колено—пробкой, чрез которую проходит трубочка с шариком-резервуаром; пробки заливаются сургучом (или легкоплавкой мастикой). Хлоркальциевые трубочки, представленные на рис. 43, наполняются прямо хлористым кальцием, который накрывается неплотными пробочками ваты; открытые концы U-трубки закрываются пробками и заливаются мастикой. Легким просасыванием убеждаются, что воздух проходит чрез трубку легко. Для переведения едкой извести, всегда образующейся при выпаривании до-суха хлористого кальция на воздухе, в углекальциевую соль, чрез приготовленные трубки пропускают хорошо высушенную углекислоту в продолжение 3—10 часов, взвешивая трубку от времени до времени. Постоянство веса трубки при двух последовательно сделанных взвешиваниях указывает на конец опыта. Пред каждым взвешиванием осторожно просасывают воздух чрез трубку, чтобы удалить находящуюся в ней углекислоту. Трубка после этого готова к употреблению. Для предохранения от влажности воздуха, на концы трубочек надевают каучуковые шпалочки, приготовленные из маленького обрезка каучуковой трубочки, закрытой кусочком стеклянной палочки (рис. 44, правый конец). Для удобства взвешивания хлоркальциевые трубки снабжаются проволокой (лучше всего из чистого, но

не дельного, серебра) с ушком, за которое приборы подвешиваются на крючок, если таковой имеется при весах. Взвешивание производят без каучуковых шапочек.

С. Шмиц предложил для поглощения воды трубку, наполняемую фосфорным ангидридом; в этой трубке имеются пришлифованные стеклянные пробки. Такие же трубки употребляются ныне и для хлористого кальция; они позволяют обходиться без каучуковых шапочек.

**Калиаппараты.** Для поглощения угольной кислоты употребляют стеклянные приборы, наполненные крепким раствором едкого кали. Из весьма многочисленных приборов опишем две формы калиаппаратов: калиаппарат Либиха и калиаппарат Гейслера, представляющий видоизменение первого.

**Калиаппарат Либиха и его употребление.** Прибор (рис. 46) состоит из 5 шариков, находящихся в одной вертикальной плоскости, соединенных узкими трубками. Из верхних двух шариков один значительно больше другого, от них идут стеклянные

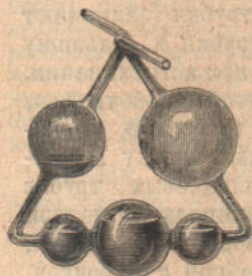


Рис. 46.

трубочки для соединения калиаппарата с одной стороны с хлоркальциевой трубкой, с другой стороны с кали-трубкой. При наклонном положении наполненного едким кали прибора углекислота должна пройти четыре шарика и тонкие трубки, наполненные едким кали, как это показано на рисунке. Этим достигается, при незначительном количестве едкого кали и, значит, малом весе прибора, большая поверхность для поглощения углекислоты. Выходную трубку калиаппарата, соединенную с малым верхним шаром, снабжают маленькой тонкостенной стеклянной трубочкой, вытянутой с одного конца, в которую между азбестовыми пробками помещают кусочки едкого кали. Кали-трубка с калиаппаратом соединяется пробкой, залитой сургучом, чрез которую проходит трубочка калиаппарата. Кали-трубка служит для поглощения паров воды, могущих выделиться из раствора едкого кали при быстром токе газов. Кали-трубку часто готовят так, что она представляет трубку формы U (или виной формы), которая соединяется с калиаппаратом. Вне употребления калиаппарат закрывается каучуковыми шапочками, которые при взвешивании снимают.

Для наполнения прибора употребляют крепкий раствор едкого кали (1 ч. твердого едкого кали и 1,5 ч. воды или, лучше, 2 ч. воды). Наполнение производят осторожно, всасыванием воздуха чрез каучуковую трубку, надетую на кали-трубку, при погружении другой трубки калиаппарата в едкое кали. Все 3 нижние шарика калиаппарата должны быть наполнены. На всякий случай, держа калиаппарат наклонно (как он стоит при анализе), протягивают воздух и наблюдают, проходят ли пузырьки воздуха чрез три слоя раствора едкого кали в трех нижних шариках и чрез четвертый.

В последнем, т. е. верхнем малом шарике, раствор должен занимать не более половины его. Наполнив калиаппарат едким кали, обтирают его снаружи; свернутыми полосками бумаги высушивают и внутренность трубки, чрез которую аппарат наполняли едким кали. Для взвешивания прикрепляют, как и при хлоркальциевой трубке, проволоку с ушком. Если калиаппарат не велик, едкое кали лучше переменять пред каждым анализом; если анализ делают с сравнительно большим калиаппаратом, то—через анализ.

Калиаппарат Гейслера (рис. 47) состоит из 5 шариков, соединенных тонкими трубками; аппарат стоит на трех нижних шариках. Калиаппарат Гейслера снабжают также кали-трубкой, как это показано на рисунке; кали-трубка наполняется наполовину кусочками едкого кали, наполовину натровой известью (правая половина на рисунке). Левый верхний шарик должен быть такого объема, чтобы вмещать все количество раствора едкого кали, находящегося в приборе. Наполнение и прочие манипуляции с калиаппаратом Гейслера делают, как выше указано.

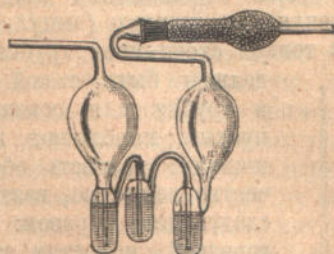


Рис. 47.

Кроме описанных имеется весьма значительное количество других аппаратов, построенных по тому же принципу.

Нельзя не отметить, что ныне во многих лабораториях у нас и за границей для поглощения углекислоты употребляют U-образные трубки с натровой известью; их ставят при анализе обыкновенно две, одну за другой. В этом случае необходимо за этими трубками поставить «счетчик пузырьков» — какой-нибудь сосуд, где видно было бы, с какой скоростью идет газ. Описание подобного калиаппарата имется в § 158, посвященном производству органического анализа по Деннштедту.

Описанные в этом параграфе приборы для поглощения располагаются при анализе, как сказано в § 146, рис. 51.

§ 145. **Отвешивание.** Сказанное в § 113 относительно выбора вещества для анализа сохраняется вполне в силу. Только при полном убеждении в однородности вещества анализ его может дать правильные выводы. При твердых соединениях однородность лучше всего сказывается кристаллической формой и постоянством точки плавления. Для жидких веществ признаками однородности служит постоянство удельного веса и точки кипения. Здесь не место ближе входить в разнообразные случаи определения однородности органических соединений в некоторых исключительных случаях. Вещество перед анализом должно быть тщательно высушено.

Отвешивание твердых веществ лучше всего производить в тонкостенных стеклянных трубках, закрываемых пробкой. Как уже указано в § 113, выгодно знать вес одной трубки, чтобы на

глаз можно было отсыпать нужное количество вещества для анализа. Количество вещества, взятого для анализа, узнается из двух взвешиваний: трубки, наполненной веществом, а затем трубки после отсыпания вещества для анализа. Длина трубочки зависит от того, как будут смешивать вещество при анализе (см. ниже). Если смешивание будут производить в ступочке, для взвешивания можно взять коротенькую трубку; если же вещество будет смешивать в трубке для сожжения, трубочка должна быть значительно длиннее (примерно 20—30 сантим.), так как в этом случае трубочку с веществом необходимо при отсыпании вставить как можно дальше в трубку для сожжения.

Для отвешивания жидких тел употребляют тонкостенные стеклянные шарики (ампульки, рис. 48): шарик готовится из тонкой стеклянной трубки, он снабжен длинной шейкой (шарик должен быть такой величины, чтобы свободно входил в трубку для сожжения). Сначала шарик взвешивают пустым, наполняют веществом, запаивают и вновь взвешивают: разность обоих взвешиваний представляет количество вещества, взятого для анализа. Шарик наполняют следующим образом: пустой шарик осторожно нагревают горелкой, поместив кончик шейки в жидкость; некоторое количество воздуха, расширяясь, выходит из шарика. Затем отставляют горелку; при охлаждении жидкость вступает в шарик; если сразу не вошло в шарик достаточное количество жидкости, нагревают еще раз и поступают вновь, как выше указано. Когда предположительно достаточно жидкости вошло в шарик, его вынимают из жидкости, осторожным нагреванием сгоняют всю жидкость из шейки в шарик и в верхней части шейку осторожно запаивают оттягиванием. Не должно забывать при взвешивании наполненного шарика положить на чашку весов и кусочек шейки, который отделен был при запаивании. При описании самого анализа будет указано, как далее поступают с шариками. Описанный прием взвешивания жидких соединений пригоден в большинстве случаев, т. е. для жидкостей, кипящих примерно от 50° до 200°. Для веществ, легко разлагающихся действием жара, а также и для таких, которые кипят ниже 50°, готовят такой же приборчик, но с двумя шариками: вставив его в жидкость, нагревают конечный шарик, причем вещество входит в другой, ненагреваемый, шарик. Приборчик потому удобен для анализа легко-летучих жидкостей, что шарик, который нагревался, можно затем сильно охладить смачиванием эфиром или льдом и т. д., и таким образом облегчить для легко летучей жидкости поступление в шарик. В шарики часто кладут некоторое количество окиси меди или хромовосвинцовой соли. Жидкости, кипящие выше 200°, или вовсе нелетучие, взвешивают в маленьких, запаиваемых с одного конца, открытых трубочках. О производстве анализа жидкостей будет сказано далее.



Рис. 48.



При сожжении в открытой с обоих концов трубке вещество взвешивается в фарфоровой или платиновой лодочке, которую затем помещают в трубку для сожжения.

**Навеска.** Анализ органических соединений, так, как он производится в настоящее время, представляет один из точных способов анализа. Сгорание органического вещества, за ничтожным числом исключений, полное; определение веса продуктов горения, воды и углекислоты поглощением также совершенно точное. Ошибка способа при сожжении с окисью меди для углерода в сторону потери равна около 0,2—0,1 процента, для водорода (вследствие гигроскопичности окиси меди) ошибка около + 0,1 — — 0,2 процента в сторону привеса. При сожжениях с хромовосвинцовой солью, при той же ошибке для углерода, ошибка для водорода несколько менее, примерно + 0,1 процента. Из этого уже явствует, что навеску вещества можно брать небольшую: для анализа соединений с средним содержанием углерода (примерно от 80% до 40%) берут около 0,3 гр. вещества; для богатых углеродом достаточно и 0,25 гр. С уменьшением количества углерода, напр., для веществ, заключающих большое количество других элементов (хлора, азота и т. д.), для солей органических кислот, навеску берут около 0,4 гр.; редко употребляют навеску до 0,5 гр.

**Вычисление анализов.** При анализе углерод органического вещества переводится в углекислоту и в виде таковой взвешивается, водород же — в виде воды. Углекислота в 44 весовых частях заключает 12 ч. углерода; вода в 18,015 ч. 2,016 ч. водорода. Положим, что при анализе отвешено  $a$  органического соединения, получено  $b$  воды и  $c$  углекислоты: в количестве  $c$  углекислоты находится  $c \times \frac{3}{11}$  углерода; в  $b$  воды —  $\frac{b}{8,94}$  водорода. Или в процентах: для углерода  $\frac{3c}{11} \times \frac{100}{a}$  для водорода  $\frac{b}{8,94} \times \frac{100}{a}$

Нам остается указать, что вычисление формулы и проверка анализа происходят по указаниям § 119; ограничиваемся приведением частного примера. Положим, при анализе получились следующие данные, выраженные в процентах, причем, как указано, кислород определен по разности (вычитанием суммы процентов непосредственно определенных элементов из 100); процентные количества сопоставлены с эквивалентными числами (см. § 119):

Углерода .	5,62	$\frac{5,62}{12} = 0,47 = 2 \text{ C}$
Водорода .	0,30	$\frac{0,30}{1,01} = 0,29 = 1 \text{ H}$
Иода . .	60,22	$\frac{60,22}{126,92} = 0,47 = 2 \text{ J}$
Серебра .	25,57	$\frac{25,57}{107,88} = 0,24 = 1 \text{ Ag}$
Кислорода	8,29	$\frac{8,29}{16} = 0,50 = 2 \text{ O}$
	100,00	

Соединение следовательно заключает  $C_2HJ_2AgO_2$  — это дио-доуксуносеребряная соль. Когда формула выведена, возможна и проверка вычислением. Действительно по формуле  $C_2HJ_2AgO_2$ :

	Вычислено:		Найдено:
$C_2$	24	5,73	5,02
H	1,01	0,23	0,30
$J_2$	253,84	60,52	60,22
Ag	107,88	25,78	25,57
$O_2$	32	7,74	—
	<u>418,73</u>	<u>100,00</u>	

При многочисленных случаях полимерии, встречающихся при органических соединениях, должно помнить, что анализ дает только простейшую формулу, которая может выражать состав многих соединений.

Сожжение с окисью меди в открытой с обоих концов трубке.

§ 146. Почти исключительно применявшийся прежде способ сожжения в закрытой с одного конца трубке (к трубке «с штыком», см. § 147) теперь почти никогда не употребляется, так как сожжение в открытой с обоих концов трубке представляет преимущества по своей простоте.

Стеклянная тугоплавкая трубка берется на 10 сант. длиннее жолоба печи, чтобы концы ее выставлялись по 5 сант. с каждой стороны. Ее приготавливают, как указано в § 142; особо тщательно высушивать перед анализом не надо. Кроме крупной окиси меди необходимо еще приготовить порошкообразную, если надо будет смешивать с ней вещество; ее прокаливают в фарфоровом тигельке минут 15—20 и охлаждают в эксикаторе. Необходимо также запастись несколькими медными пробками разной длины.



Рис. 49.

Эти пробки представляют из себя куски медной (не латунной) сетки, навитые на толстую медную проволоку, концы которой загнуты в ушко, позволяющее их легко вынимать из трубки (рис. 49). При анализе веществ, заключающих только С, Н и О, пробки употребляются окисленными; они готовятся накаливанием пробки на горелке и охлаждением в эксикаторе: вся поверхность пробки покрывается слоем  $CuO$ .

**Наполнение трубки окисью меди.** Сперва вдвигают в трубку небольшую окисленную медную пробку, длиною в 1—2 сант., такого диаметра, чтобы она входила в трубку с некоторым трением; конец ее должен находиться в 5—6 сант. от переднего конца трубки (передним концом я всегда обозначаю конец трубки, обращенный к поглотительным приборам). С другого конца насыпают грубую окись меди (прокаленную, см. § 141) слоем в 45 сант. длины; над окисью меди необходимо оставить небольшой проход

для газов, что легко достигается осторожным постукиванием рукой по наполненной трубке. Затем вдвигают в задний конец трубки еще маленькую медную пробку, не позволяющую окиси меди двигаться к заднему концу, а в самый задний конец, на расстоянии 10 сант. от маленькой пробки, длинную пробку в 15 сант. длину: в это пространство в 10 сант. будет потом помещено вещество для сжигания. Прилагаемый рис. 50 представляет снаряженную, как описано, трубку; окись меди и вещество занимают длину печи—обыкновенно 75 сант.



Рис. 50.

**Сушение окиси меди.** Сушить перед анализом окись меди необходимо в виду ее гигроскопичности. Задний конец сожигательной трубки закрывается каучуковой пробкой <sup>1)</sup> (употреблявшиеся прежде деревянные отборные бархатные пробки теперь почти совсем вышли из употребления) со стеклянным краном, при помощи каучуковой, довольно толстостенной, трубки соединяющимся с краном Релье (§ 143), через который можно пропускать сухой воздух или кислород. Трубка кладется на сожигательную печь и нагревается—осторожно, сперва маленькими пламенами, потом большими,—по всей длине одновременно, пока не наступит (при закрытых кафелях) темно-красное накаливание; все время через трубку пропускается сухой воздух. Скопляющуюся в открытом конце сожигательной трубки воду следует удалить фильтровальной бумагой, иначе трубка может лопнуть. Такое прокаливание продолжается минут 20—30; затем горелки газовой печи под длинной медной пробкой, пустым местом и под 7—10 сант. окиси меди, а также под 15 сант. с переднего конца, тунатся, кафели раскрываются и трубке дают охладиться; в то же время открытый передний конец трубки затыкают каучуковой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка (для этого лучше употребить длинную, прямую трубку § 144, рис. 44).

**Сожжение вещества.** Пока сожигательная трубка остывает в тех частях, где потушены горелки, можно взвесить хлоркальциевую трубку, калиаппарат и приготовить навеску вещества. Когда трубка охладилась, из заднего конца вынимаются: каучуковая пробка со стеклянным краном и стеклянным или металлическим крючком длинная медная пробка; последняя принимается на стеклянную пластинку. Затем, при помощи того же крючка и сте-

<sup>1)</sup> И. Марек (Journ. prakt. Chemie [2], 79, 510, 1909) вместо пробки предлагает пользоваться особым приспособлением с ртутным запором.

клянной пластинки, в трубку вдвигается фарфоровая лодочка с веществом или с ампулкой (предварительно вскрытой) и за ней опять длинная медная пробка (не брать ее руками!); задний конец затыкается каучуковой пробкой со стеклянным краном, который теперь надо закрыть. Передняя часть трубки затыкается тоже каучуковой пробкой, в которую вставлен шариком в печи взвешенная хлоркальциевая трубка, каучуковой смычкой соединяющаяся с калиаппаратом. Эту смычку надо делать из толстостенной каучуковой трубки, туго надевающейся на концы хлоркальциевой трубочки и калиаппарата (надевать осторожно, чтобы не поломать этих приборов); эти концы внутри резиновой трубки должны касаться друг друга и смычку полезно обвязать тонкой медной или серебряной проволокой или ниткой, чтобы обеспечить полную непроницаемость смычки. За калиаппаратом на резиновой трубочке помещается обыкновенная большая трубка, набитая хлористым кальцием (или, лучше, наполовину натровой известью и хлористым кальцием) для воспрепятствования проникновению в калиаппарат влаги и углекислоты из воздуха. Расположе-

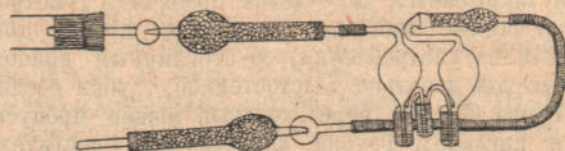


Рис. 51.

ние поглотительных приборов дано на рис. 51. Чтобы предохранить каучуковые пробки сожигательной трубки от пригорания, необходимо надеть на концы трубки, непосредственно за концом печи, куски асбестового картона с круглым прорезом.

Когда все снаряжено, нужно убедиться, держит ли прибор. Для этого легким нагреванием большого шара калиаппарата заставляют выйти из него несколько пузырьков воздуха; по прекращении нагревания уровни жидкости во всех трех шарах калиаппарата будут на разной высоте. Если по истечении нескольких минут положение уровней не изменяется, то это признак того, что прибор держит и можно приступить собственно к сожжению. Открывают стеклянный кран и, регулируя ток газа краном Реньо, через трубку пускают медленную (не более двух пузырьков в секунду) струю кислорода. Затем зажигаются горелки, сначала под окисью меди передней части трубки, потом одна за другой под длинной медной пробкой; пламя горелок понемногу увеличивается, пока пробка не накалится до темнокрасного каления: тогда можно зажигать потушенные раньше под окисью меди горелки, постепенно приближаясь к веществу, а также приближаться к нему со стороны длинной медной пробки. Эту часть операции надо

производить возможно осторожнее, так как от нее главным образом и зависит успех анализа. Чем легче летит взятое для анализа вещество, тем осторожнее надо приближаться к нему с зажженными горелками: при излишней поспешности может случиться, что пар вещества пройдет слишком скоро над раскаленной окисью меди и не успеет вполне разложиться. Показателем правильного хода нагревания может служить калиаппарат: как только в нем пузырьки будут идти слишком быстро (так, что их нельзя счесть), надо под веществом или около него потушить горелки и снова зажечь их, когда ток газа в калиаппарате замедлится. При начавшемся сожжении в передней холодной части трубки сгущаются обыкновенно капельки воды; то же иногда наблюдается и в задней части трубки; эту воду надо выгонять при помощи горячего кафеля, взятого щипцами и приближаемого к месту, где находится вода, или очень осторожным нагреванием маленьким пламенем горелки. Конец сожжения наступает, когда ток газа в калиаппарате, почти совершенно прекратившийся вследствие поглощения углекислоты, снова начинает увеличиваться и то место трубки, где находится вещество, накалено, как и вся трубка, до темно-красного каления. Остается выгнать из сожгательной трубки находящиеся там углекислоту и воду, для чего несколько усиливается ток кислорода, идущего из осушительных приборов; кислород следует пропускать до тех пор, пока он не будет выходить из последней хлоркальциевой трубки, что легко узнать по вспыхиванию поднесенной к ней тлеющей лучинки.

Сожжение окончено. Остается вытеснить из хлоркальциевой трубки и калиаппарата кислород сухим воздухом (хотя бы при посредстве сушила, употребляемого при анализе), разнять прибор и оставить хлоркальциевую трубку и калиаппарат, надев на них каучуковые шапочки, в весовой комнате на 30—40 минут, чтобы они приняли температуру комнаты. После взвешивания их (без шапочек) производится вычисление анализа, как указано выше (§ 145). Если нужно сделать еще один анализ, то можно сейчас же приступить к делу: опять потушить, как выше указано, часть горелок и т. д. Восстановившаяся отчасти при первом анализе окись меди окислилась снова при пропускании кислорода через трубку. Если же новый анализ сейчас же производится не будет, то передний конец трубки следует закрыть пробкой, потушить все горелки: тогда при охлаждении в трубку будет поступать сухой воздух из осушительных приборов и трубка будет вполне готова к следующему анализу. Если она нагревалась не выше, чем было указано, т. е. до темнокрасного каления при закрытых кафелях, то она обыкновенно выдерживает несколько анализов, не трескаясь.

Остается добавить, что нередко сожжение делается также с закрытым во время сожжения стеклянным краном, тогда кислород пропускается лишь в конце анализа, по окончании горения

вещества. Такой способ представляет удобство в том отношении, что легче следить за ходом сжигания взятого вещества. Очень трудно сгорающие вещества лучше смешивать с окисью меди в порошок. Для этого из медной жести складывают лодочку (по рис. 52), только что входящую в трубку для сожжения, длиною около 8 сант.; для снаряжения ее ставят на глянцевитую бумагу или стеклянную пластинку и наполняют сперва слоем сухой порошокватой окиси меди, прокаленной и остуженной в эксикаторе, потом веществом, потом снова окисью меди; все хорошо перемешивается толстой платиновой или медной проволокой. Все, упавшее на бумагу или стекло, тщательно переносится в лодочку при помощи перышка или кисточки.



Рис. 52.

Очень летучие жидкости при анализе помещаются в особые трубочки, описанные в § 145. Одним концом трубочка вставляется в трубку для сожжения и, когда накалилась окись меди, этот конец осторожно обламывается прикосновением к стенке трубки для сожжения. Для замедления испарения вещества трубочка в случае надобности охлаждается холодной водой или льдом. К концу анализа трубку полезно нагреть. Когда все вещество испарилось, соединяют ее с осушительными приборами и, вскрыв другой конец трубочки, пропускают кислород. Удобнее для анализа легко летучих жидкостей пользоваться аналогичными приспособлениями, описанными в § 158 (сожжение по Деннштедту) и применимыми при обыкновенном способе анализа.

При сжигании металлической соли органической кислоты в лодочке остается, смотря по металлу соли, окись, углекислая соль или сам металл. Об этом подробнее сказано в § 159.

Сожжение с окисью меди в запаиванной с одного конца трубке.

§ 147. Прежде для элементарного анализа применялся почти исключительно этот способ, по сравнению с только что описанным гораздо более мешкотный; скажем о нем несколько слов.

Трубка для анализа готовится так, что один конец тугоплавкой трубки вытягивается на паяльной лампе, изгибается в форме штыка и обрезается (см. рис. 53). Затем ее промывают и тщательно высушивают пропусканием при нагревании через нее воздуха; после высушивания кончик штыка запаивается, а в другой конец вставляется пробка с хлоркальциевой трубкой. Сушить окись меди перед анализом нужно или в трубке-приемнике тугоплавкого стекла (один конец ее сужен, чтобы мог входить в сожгательную трубку для быстрого пересыпания окиси меди), или в большом тигле, гессенском или медном. Навески жидких веществ берутся в ампулках, а твердых смешиваются с порошокватой окисью меди в глазурированной внутри

фарфоровой ступке, предварительно нагретой: сперва засыпается в нее слой окиси меди, потом вещество, потом опять слой окиси меди; пестиком перемешивают, не надавливая его.

Трубка снаряжается для анализа так. Ополоскав ее окисью меди, в задний конец (со штыком) насыпают слой окиси меди в 5—7 сант., затем через воронку красной меди смесь навески вещества (рис. 53б) и порошокобразной окиси меди, которую всыпают из ступки медным совочком; после этого ступка несколько ополаскивается порошком окиси и все ополоски тоже всыпаются в трубку<sup>1)</sup>. Затем трубка до конца наполняется зерненою окисью, после которой кладется асбестовая пробочка (рис. 53а), причем с переднего конца оставляется пустое место сант. в 5. Так приготовленная трубка кладется на печь и соединяется, как описано в предыдущем параграфе, с хлоркальциевой трубкой и калиаппаратом; после испытания, держит ли прибор, приступают к сожжению. На печи трубка должна быть помещена так, чтобы штык не высывался из нее. Нагревание производится как и при анализе с открытой трубкой, т. е. сначала с переднего конца накаливается до темнокрасного каления окись меди, затем постепенно с заднего конца зажигают горелки и лишь под конец нагревают то место, где



Рис. 53.

находится вещество. Когда через калиаппарат перестанут проходить пузырьки, тушат горелки под штыком и снимают здесь кафели (наблюдать при этом, чтобы едкое кали из калиаппарата не попало в хлоркальциевую трубку вследствие охлаждения сожгательной трубки); по охлаждении штыка на самом кончике его делают напильком черту, надевают на носик резиновую трубку от крана Реньо, подающую сухой кислород, и обламывают в каучуке кончик штыка. Эту операцию надо производить осторожно, чтобы не прорвать стеклом каучука. По достаточном пропускании кислорода (проба тлеющей лучинкой в последней хлоркальциевой трубке) анализ окончен.

#### Сожжение с хромовосвинцовой солью.

§ 148. Преимущества употребления при анализе хромовосвинцовой соли пред окисью меди были уже указаны: меньшая гигроскопичность этого вещества делает сушение более легким и, вместе с тем, определение водорода более точным. В некоторых случаях должно прибегать к сожжению с хромовосвинцовой солью, так как с окисью меди нельзя достигнуть точных результатов. При сожжении сернистых соединений с окисью меди сера сгорает в сернистую кислоту, которая, поглощаясь в хлоркальциевой трубке и далее проникая в калиаппарат, делает неверным определение и водорода, и углерода. При сожжении же с хромово-

<sup>1)</sup> Окиси брать немного, чтобы со всеми ополосками в трубке она заняла не более 10 сант.; лишь при анализе взрывчатых веществ надо брать ее больше.

свинцовой солью сера сернистых соединений дает серносвинцовую соль, достаточно постоянную при высокой температуре. Затем  $PbCrO_4$  успешно применяется для сожжения органических веществ, заключающих галоген (см. далее); наконец, она употребляется и при анализе солей органических кислот щелочных или щелочно-земельных металлов. Необходимо иметь в виду, что при сожжении образуются углекислые соли металлов, отчасти огнепостоянные, отчасти разлагаемые при температуре, при которой происходит сожжение. При сжигании этих веществ, к хромовосвинцовой соли прибавляют  $\frac{1}{10}$  по весу двуххромокалиевой соли: при сожжении хромовая кислота вытесняет угольную кислоту сполна<sup>1)</sup>. Изредка при сожжении применяют одновременно и окись меди, и хромовосвинцовую соль; так поступают при веществах трудно сжигаемых. В этом случае вещество смешивают с хромовосвинцовой солью, а передний конец трубки выполняют окисью меди (преимущественно зерненою). Длина и форма трубок при сожжении с хромовосвинцовой солью такие же, как и при сожжении с окисью меди.

Сушение хромовосвинцовой соли. Истертую в мелкий порошок хромовосвинцовую соль помещают в фарфоровую или железную чашечку и нагревают на газовой горелке в продолжение  $\frac{1}{4}$  часа, при постоянном помешивании стеклянной палочкой и накрыв для предохранения от пыли. Желтый порошок при нагревании делается все более темным; когда вся масса равномерно приняла кофейно-бурый оттенок, нагревание прекращают и чашку ставят для охлаждения в эксикатор. Для смешения с веществом, хромовокислую соль употребляют чуть тепленькую. В § 141 были указаны причины, по которым предложено хромовосвинцовую соль сушить в трубке в струе кислорода, нагревая на газовой печи. Операция требует большого внимания, чтобы не произошло сплавление хромовосвинцовой соли.

Во время охлаждения хромовосвинцовой соли взвешивают приборы; смешение с веществом, опыт—держит ли прибор и пр., производят во всех случаях так же, как было описано в предыдущих параграфах. При нагревании трубки должно соблюдать ту предосторожность, чтобы не нагреть слишком сильно. Во все время анализа хромовосвинцовая соль не должна сплавляться (иначе поверхность для окисления не вполне сторевших продуктов сожжения делается меньше и сгорание менее полным).

На этот пункт потому должно обратить внимание, что если раз хромовосвинцовая соль сплавится и желают уменьшить температуру хромовосвинцовой соли, трубка почти всегда трескается, анализ пропадает. При изучении анализа лучше поэтому делать сожжение с трудноплавкой, чистой хромовосвинцовой солью, а не со смесью с двуххромокалиевой солью.

<sup>1)</sup> Сожжение показанных в тексте солей и теперь иногда производят с одной окисью меди: в таком случае, взвесив калиаппарат, к количеству полученной угольной кислоты прибавляют количество угольной кислоты, которое по вычислению должно было остаться при металле. Такой путь однако менее точен, чем сожжение с хромовосвинцовой солью.



К концу анализа, напротив, дают сильный жар, чтобы сплавить хромовосвинцовую соль в лодочке, если вещество смешано с  $PbCrO_4$ , и тем сделать сожжение его полным. При сожжении солей, кроме того, должно заметить, что последние части углекислоты выделяются медленно, нужно терпеливо их выждать. При полном сгорании пропускание кислорода в конце анализа почти излишне, употребление его сводится только на вытеснение оставшейся в трубке угольной кислоты в приборы для поглощения. Сожжение с хромовосвинцовой солью далеко не так удобно, как с окисью меди: от свинца сильно разъедаются сожгательные трубки. С другой стороны, при сожигании веществ, содержащих галогены и серу, часть хромовосвинцовой соли переходит в сернистый свинец и галогенные его соединения, от которых невозможно потом избавиться; поэтому одну и ту же хромовосвинцовую соль нельзя употреблять более 4—5 раз.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ,  
ЗАКЛЮЧАЮЩИХ ГАЛОГЕНЫ ИЛИ АЗОТ.

§ 149. Присутствие в анализуемом веществе галогена или азота влечет за собою при определении углерода и водорода небольшое видоизменение приема анализа. При сожжении галогенных соединений, галогены выделяются отчасти как таковые; понятно потому, что это влечет за собою ошибку в определении и водорода, и углерода. При анализе азотистых соединений получается окись азота, которая, поглощаясь в каллаппарате, влечет за собою ошибку в определении углерода. Ошибку предотвращают употреблением металлической меди: галогены поглощаются ею, причем образуются галогенные соединения меди; окись азота раскаленною медью вполне разлагается—образуются окись меди и азот. Металлическая медь употребляется преимущественно в виде медных пробок.

Медные пробки готовят из чистой красной меди, как описано в § 146. Окисленные пробки восстанавливаются водородом в стеклянной трубке, открытой с обоих концов; один конец суживают, другой с помощью пробки и стеклянной трубочки соединяют с прибором для выделения водорода<sup>1)</sup>. Трубка с пробками помещается в газовой печи для сожжения. Когда весь прибор наполнен водородом (должно выждать 10—15 минут), трубку начинают нагревать от конца, ближайшего к прибору для водорода, и постепенно, при постоянном пропускании водорода, накаливают всю трубку. Когда пробки восстановились, что хорошо видно, нагревание постепенно прекращают и оставляют пробки

<sup>1)</sup> Для приготовления водорода берут цинк и слабую серную кислоту (1 ч.  $H_2SO_4$  и 5 ч.  $H_2O$ ). Водород пропускают чрез маленькую Вульфону склянку с крепкой серной кислотой, откуда он прямо идет на восстановление пробки.

вполне охладиться в струе водорода. Затем водород вытесняют сухой углекислотой и держат некоторое время в безвоздушном эксикаторе. Пробки сохраняются в банке с притертой стеклянной пробкой. Каждую пробку в дело пускают только один раз и затем вновь восстанавливают.

Замечено, что так приготовленные пробки заключают следы водорода, при анализах, где должно знать точное количество водорода, медные пробки восстанавливают парами муравьиной кислоты при прокаливании. Можно поступать и таким образом, что, раскалив медную пробку на горелке, горячую опускают в пробирку, содержащую немного метилового спирта, пары которого восстанавливают медь. Восстановленные таким образом пробки помещаются в трубку и высушиваются в струе углекислоты при нагревании трубки газовой горелкой или непосредственно в воздушной бане при 120°.

Вместо медных пробок хорошо и удобно употреблять металлическую медь, приготовленную восстановлением водородом зерненой окиси меди. Восстановление и сохранение в этом случае такие же, как выше указано.

При анализе органических соединений, заключающих галогены или азот, трубку для сожжений готовят, как прежде было указано, с тем отличием, что спереди оставляют около 15 сантим. места для помещения восстановленных медных пробок, которые непосредственно перед анализом были высушены при 110°. Сожжение в открытой трубке надо вести при закрытом стеклянном кране, иначе медная пробка окислится от пропускаемого водорода: во все время сожжения медные пробки должны быть накалены. К концу же сожжения заключающего галоген органического вещества, когда начинают пропускать кислород, горелки, находящиеся под медными пробками, закрывают и снимают кафели, чтобы не разрушить образовавшихся галогенных соединений меди и вообще чтобы напрасно не окислять медные пробки (отчего они скоро перегорают и рассыпаются); при сожжении же содержащих азот веществ под медными пробками горелок тушить не следует.

Вещества трудно сгорающие или оставляющие несгоревший, содержащий азот, уголь, надо смешивать перед сожжением с порошкообразной окисью меди. Для этого пользуются лодочкой, описанной в § 146 (рис. 52).

При анализе галогенных органических соединений нередко рекомендуется заменять медные пробки серебряными, готовящимися из серебряной проволоки, навитой в несколько рядов (на палочку); такая пробка хорошо поглощает галогены. Возможно для этой же цели употребить и двуокись свинца, как сказано в § 158.

Удобно делать сожжение содержащих галоген веществ при помощи хромовосвинцовой соли. Галогенные соединения свинца

гораздо менее летучи, чем соответствующие соединения меди, и сожжение производится без медных пробок. Нужно только обратить внимание на то, чтобы передний конец трубки с хромовосвинцовой солью нагревался не сильно (маленькими пламенами); тогда в этой, сравнительно холодной, части трубки задерживается весь галогенный свинец.

### § 150. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ПО СПОСОБУ КОПФЕРА.

Вышеописанные обычно применяемые приемы анализа органических соединений не всегда дают удовлетворительные результаты для веществ трудно горючих, каковы, напр., твердые ароматические углеводороды, белковые вещества и т. п.; для сожжения их особенно пригоден способ Копфера. Особенность этого способа состоит в том, что применяют для окисления платинированный азбест (мелкий азбест, продолжительное время встряхиваемый с платиновой чернью в банке с пришлифованной пробкой) и анализ ведется в струе кислорода. Сожжение твердого вещества ведут в весьма короткой, примерно 35 сант. длины, стеклянной трубке, причем вещество помещается в платиновой лодочке; трубка соединена с хлоркальциевой трубкой и калиаппаратом. Сожжение происходит в особой печи из листового железа и трубка нагревается всего четырьмя Бунзеновскими горелками, из коих три нагревают платинированный азбест, а четвертая, подвижная, служит для постепенного нагревания лодочки с органическим веществом. По окончании сожжения пропускают воздух. Лишь окончился анализ, все опять готово для следующего анализа, который может быть начат, как только охладится печь. Желающим ознакомиться с этим простым, удобным и дешевым способом сожжений указываем статью Копфера в *Berl. Ber.*, 1876, стр. 1377 и *Zeit. analyt. Chemie*, 17, 1.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА МОКРЫМ ПУТЕМ.

Огромная потеря времени, связанная с элементарным анализом (сожжение в самом лучшем случае требует не менее 2—3 часов времени), давно уже вызвала попытку заменить сожжение более скорым способом, — именно определением углерода мокрым путем. Здесь можно лишь упомянуть о работах Мессингера (*Berl. Ber.*, 21, 2910 и 23, 2756). Мессингер окислял органическое вещество смесью хромовой и крепкой серной кислот и поглощал образовавшуюся углекислоту в калиаппарате. В числе недостатков этого способа, не говоря уже о том, что водород не определяется, надо главным образом указать на невозможность сказать с уверенностью, нацело ли окислилось вещество. Кроме того, иногда наблюдалось и образование окиси углерода. Мессингер предлагал поэтому пропускать газы до калиаппарата через трубку, наполненную окисью меди и хромовосвинцовой солью, нагреваемую горелкой до слабого калення. Само собою от этого способ становился гораздо сложнее. В общем все-таки пока выгоднее применять старые, хорошо разработанные способы сожжения органических веществ.

### Определение кислорода.

Недавно М. Босвель (*M. Boswell. Journ. amer. chem. Soc.* 56 127. 1914) предложил такой прием, позволяющий находить содержание кислорода в органических веществах с точностью до 0,3—1%; одновременно определяются углероды и водороды. Кварцевая трубка внутреннего диаметра в 12 мм. длиной 98 сант. напол-

няется азбестом, пропитанным раствором точно отвешенного количества меди—около 4 гр.—в азотной кислоте и сильно прокаленным, чтобы вся медь на азбесте была в виде окиси; азбест начинается в 11 сант. от одного конца трубки и занимает 57 сант. Остальные 30 сант. трубки заполнены кварцевой лодочкой с навеской вещества (0,2 гр.), помещенной на расстоянии 6 сант. от азбеста. Через трубку пропускают 20 минут чистый, сухой азот; затем присоединяют обычные поглотители для углекислоты и воды, накаливают азбест возможно сильно, уменьшают ток азота до одного пузырька в секунду и начинают осторожно нагревать вещество; когда зажжены все горелки, увеличивают немного ток азота и оставляют гореть все горелки минут 20—30: самое сжигание тогда окончено, азот вытеснил все его продукты, поглотители отнимают, затыкают конец трубки пробкой и дают печи остыть. Когда трубка охладилась, к ней присоединяют другой поглотитель—U-образную трубочку с пемзой, облитой серной кислотой, и пускают через трубку, которая снова постепенно вся нагревается, струю электролитического водорода. Когда вся трубка раскалилась, водород пропускают еще полчаса, затем отнимают поглотитель и окисляют восстановленную медь кислородом, чтобы подготовить трубку для следующего анализа.

Кислород навески дает углекислоту и воду с углеродом и водородом ее; избыток последних с кислородом окиси меди образует воду и углекислоту, которые являются единственными продуктами сжигания. Вес кислорода навески  $x$  вычисляется так:  $a$ —вес всего кислорода в окиси меди;  $b$ —вес кислорода, оставшегося в трубке после сжигания (вычисляется по весу воды, образовавшейся при пропускании водорода);  $c$ —вес кислорода в образовавшейся при сжигании воде;  $d$ —вес кислорода в образовавшейся углекислоте. Тогда  $x + a = b + c + d$ ;  $x = b + c + d - a$ .

### Определение азота.

§ 151. В органических соединениях азот находится, главным образом, в следующих формах: 1) в виде аммиака и его остатков (амины, амиды, имиды, аминокислоты, аминовые кислоты, аммониевые соли и пр.); 2) в виде группы циана (цианистые соединения, нитрилы, карбиламины и пр.); 3) в виде остатка от азотной кислоты (нитро-, нитрозосоединения); сюда же, по отношению к производству анализа, можно отнести азо- и diaзосоединения.

Для определения азота применяются три основных способа. Первый способ, Дюма, общий для анализа всех форм азотистых соединений, состоит в полном сжигании органического вещества, выделении азота и измерении объема полученного азота (определение по объему). Другой способ, Варентраппа и Вилля, частный способ, заключается в переведении, с помощью натровой извести,

всего количества азота органического вещества в аммиак и определении количества последнего весовым путем в виде хлороплатината или титрованием. Способ пригоден только для анализа двух первых групп азотистых соединений, в которых азот находится или в виде аммиака и его остатков или в виде циана. Нитро-, азо- и диазосоединения не могут быть аналлизированы по этому способу, так как, при действии натровой извести, не все количество азота этих соединений переходит в аммиак. Третий способ, самый новый, способ Кьелдаля, состоит в разрушении и гидрогенации органических азотистых соединений при помощи серной кислоты и марганцовокалиевой соли и в окончательном определении азота в виде аммиака. При описании этого способа мы ближе укажем условия применения его.

Качественное открытие азота. Для качественного открытия азота в органических соединениях пользуются способностью их, при действии металлического калия или натрия, при высокой температуре давать синеродистый калий, образование которого доказывается переводением его в берлинскую лазурь. Опыт производится следующим образом: в пробирный цилиндр кладут испытуемое вещество и маленький кусочек калия или натрия (с калием опыт идет лучше) и нагревают. Металл плавится, происходит маленькая вспышка: часть вещества обугливается. По охлаждении прибавляют в пробирку воды, при чем избыток взятого металла переходит в едкие кали или натр. При употреблении натрия к концу реакции происходит обычное расбрасывание частиц окиси, сопровождаемое маленьким взрывом. Отфильтровав, если нужно, от угля, прибавляют небольшое количество закисной и окисной солей железа, при чем образуется осадок окислов железа. Действием соляной кислоты окислы железа растворяются, синий осадок берлинской лазури становится видимым. Это общая реакция, пригодная для открытия азота во всех азотистых соединениях, хотя Гребе нашел, что этот способ неприменим для открытия азота в некоторых диазосоединениях, впрочем, повидимому, только потому, что диазосоединение разлагается с выделением азота прежде, чем калий вступит в реакцию с соединением.

Для органических азотистых соединений, которые натровую известью разлагаются с выделением аммиака, можно воспользоваться этой последней реакцией для открытия в них азота.

Если в органическом веществе находится сера, то надо употребить большее количество калия для открытия азота.

#### Определение азота по объему (способ Дюма).

§ 152. Органическое азотное вещество сжигается с окисью меди в углекислоту, воду и азот. Газообразные продукты сжигания собираются в градуированном цилиндре, в котором, после поглощения угольной кислоты едким кали, при должных усло-

виях, измеряют объем полученного азота и знают, следовательно, его вес.

Как уже указано, способ применим для определения азота во всех без исключения азотистых соединениях.

Приборы. Сожжение органического вещества при определении азота производится в тугоплавкой стеклянной трубке, запаянной с одного конца, длиной 70—80 сант. Трубка закрывается пробкой, чрез которую проходит несколько изогнутая толстостенная трубочка, переводящая образующиеся при сожжении газы и азот в сосуд для собиранья последнего. Для большей подвижности эта трубочка в середине разрезана и отрезки соединены каучуковой смывкой, края последней обвязаны ниточками. Получаемые при сожжении газы собираются в приборе (см. дальше), наполненном раствором едкого кали для поглощения углекислоты. Под едким кали находится небольшое количество ртути, уровень которой должен быть чуть выше отверстия нижней боковой трубки (рис. 55, стр. 404).

Навеска и наполнение трубки. Навеска для определения азота берется такая, чтобы получить от 30 до 40 куб. сант. азота,

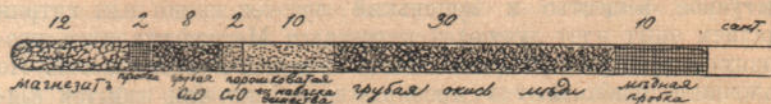


Рис. 54.

для чего в большинстве случаев требуется 0,2—0,3 гр. Вещества отweighиваются так же, как было указано при определении углерода и водорода.

Трубка для сожжения наполняется след. образом (рис. 54). Сначала помещают слой около 15 сант. отобранного, без черных кусочков, магнезита (иногда применяют двууглекислотную соль<sup>1)</sup>). Последний служит источником углекислоты, при помощи которой, при начале анализа, вытесняется из трубки весь воздух, а в конце анализа оставшийся в трубке азот вытесняется в приборе, в ко-

<sup>1)</sup> Магнезит следует безусловно предпочесть двууглекислотной соли. Так как однако не всегда можно найти хороший магнезит, приходится иногда прибегать к употреблению двууглекислотной соли. Последняя должна быть хорошо высушена над серной кислотой под колоколом (при 100° сушить нельзя, так как при этом уже много теряется углекислоты); хорошо высушенная двууглекислотная соль тем не менее дает воду, которая по неосторожности, во время анализа, может попасть на раскаленные части трубки, часто лопающейся при этом. В последнее время предложено магнезит помещать в отдельной маленькой трубке, соединенной при помощи трубочки и пробки с трубочкой для сожжения. Добавим, что иногда углекислоту получают прямо из прибора для добывания ее; в этом случае трубка делается открытой с обоих концов, в тот конец ее, который ближе к прибору с углекислотой, вставляется на резиновой пробке стеклянная трубка с крапом. Перед анализом необходимо убедиться, что углекислота, получающаяся из прибора, не содержит воздуха.

торых собирается. Слой магнезита или двуугленатриевой соли накрывается пробкой из асбеста или окисленной медной пробкой в 1—2 сант. Далее помещают слой около 5—10 сант. окиси меди и всыпают смесь вещества и окиси меди. Твердые вещества смешивают с окисью меди в ступочке, жидкие вещества отвешивают в ампульках, с соблюдением приемов, указанных в § 145. За смесью вещества и окиси меди следуют ополоски ступочки и затем слой чистой окиси меди, лучше всего зерновой, около 30 сант.; затем помещают свежевостановленные медные пробки в 10—15 сант. длины<sup>1)</sup> и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Рис. 54 показывает снаряженную для определения азота трубку. Поступиванием трубки делают канал для газов и помещают ее в печь; после соединения газоотводной трубки с азотометром (рис. 55), начинают выделять углекислоту, нагревая задний конец сожигательной трубки.

Из многочисленных приборов для определения азота мы предлагаем применять прибор Г. Шиффа, измененный Гаттерманом, который изображен на прилагаемом рисунке 55. Сообщив газоотводную трубку с прибором, опускаем стеклянный шар, наполненный раствором едкого кали (1 ч. КНО на 2 ч. воды) так, чтобы едкое кали стояло на 1 сант. над поверхностью ртути, которая должна быть чуть выше нижней боковой трубки. Открыв верхний кран прибора, осторожно нагреваем магнезит и вытесняем углекислотою в продолжение 15-ти минут воздух из трубки для сожжения. Затем поднятием стеклянного шара наполняют всю трубку для собирания азота едким кали; закрыв верхний кран, выделяют углекислоту в продолжение пяти минут и смотрят, вытеснен ли весь воздух из трубки. Если воздух не вытеснен, то маленькие пузырьки его поднимаются в азотометр и собираются у крана в виде пены. Достигнув полного вытеснения, открывают кран и, перемещая стеклянный шар с едким кали, наполняют едким кали верхнюю толстостенную с малым внутренним диаметром трубку, которая будет отводить азот из прибора для его собирания в прибор для его измерения (градированный цилиндр). Приступают далее к нагреванию переднего конца, где находится металлическая медь. Под задней частью трубки (с магнезитом) затем постепенно прикрывают и тушат горелки, при чем можно оставить одну горелку горячей полным пламенем. Когда металлическая медь и лежащий за нею слой окиси меди хорошо на-

<sup>1)</sup> Нужно иметь в виду сказанное в § 149 касательно восстановления медных пробок водородом; для определения азота их можно восстановить водородом, но в конце нужно пропустить углекислоту, которая вытеснит поглощенный водород. Еще лучше употреблять вместо меди пемзу, пропитанную крепким раствором средней хромокалиевой соли и высушенную (Паркин). Точно также уместно применять окись меди, прокаленную и охлажденную в струе углекислого газа — этим избегается ошибка от удержания ею воздуха.

калены, начинают нагревать слой окиси меди, лежащий непосредственно перед магнием, и постепенно, как и при обыкновенном сожжении, заставляют вещество сгореть. Эту операцию надо произ-

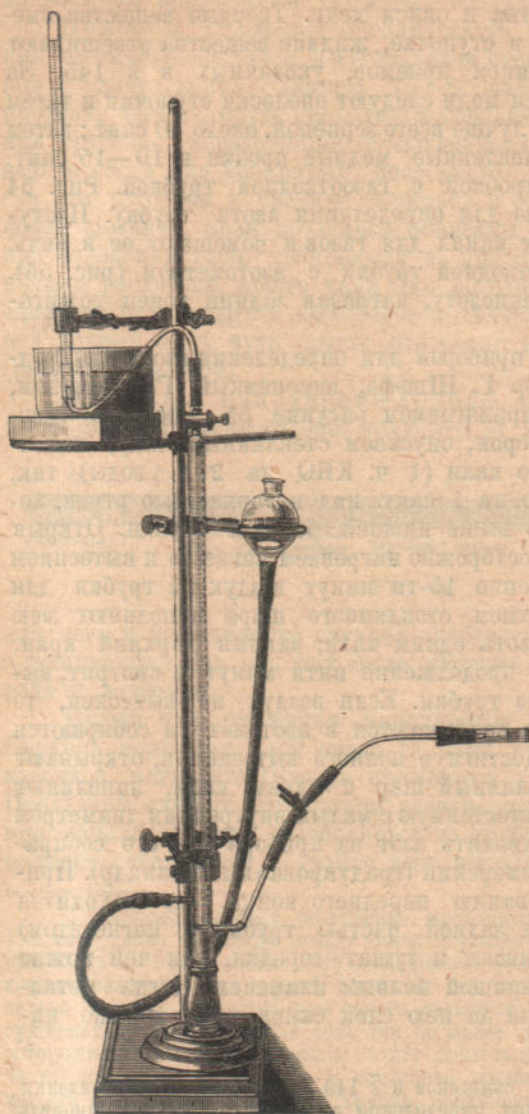


Рис. 55.

водить особенно внимательно, так как от нее главным образом зависит успех анализа. Во все время сожжения должно наблюдать, чтобы металлическая медь была сильно раскалена; к концу анализа смесь вещества с окисью меди сильно нагрета. Обращаем при этом внимание на то, что во время сожжения должно постоянно следить за нагреванием трубки, так как в приборе значительное давление: при сильном нагревании и недостаточно тугоплавкой трубке анализ пропадает, если трубка вздуется и образуется отверстие. Окончание сожжения сгазывается тем, что объем газа в цилиндре не изменяется. Тогда вновь начинают нагревать конец трубки, где лежит магнит, чтобы углекислотой вытеснить весь азот из трубки в цилиндр. При этом должно поступать особенно осторожно, так как в этот момент трубка часто лопаается.

После пропускания углекислоты в продолжение 20 минут анализ кончен. Прибор с азотом уединяют от трубки для сожжения, закрыв зажим на каучуковой смывке и вынув из сожгательной



трубки пробку с соединительной трубкой, оставляют 1 час стоять и переводят азот в градуированный цилиндр, подводя трубку, наполненную раствором едкого кали под него и, открыв кран, поднимают шар с едким кали. Трубку с азотом погружают в воду и когда (по истечении не менее получаса) азот принял температуру последней, поднимают из воды (лучше не рукою, но щипцами) и, приведя на одну высоту уровень воды в трубке и сосуде, быстро делают отчет. Для определения веса полученного при анализе объема азота при отчитывании записывают температуру водяной ванны и высоту барометра и тогда из следующей известной формулы находят вес азота (0,0012514—вес 1 куб. сант. азота при 0° и 760 мм. давления):

$$\text{Вес азота} = \frac{V(H-h)}{760(1+0,00367 \times t)} \times 0,0012514.$$

$V$  — объем азота в куб. сантиметр.

$H$  — высота барометра.

$h$  — давление водяного пара в мм. ртутного столба при температуре измерения.

$t$  — температура водяной ванны, при которой совершено измерение азота.

Величины давления водяного пара между 5° и 30°.

Темп.	Мм.	Темп.	Мм.	Темп.	Мм.
5°	6,54	13,5°	11,61	22°	19,83
5,5	6,78	14	11,99	22,5	20,44
6	7,01	14,5	12,38	23	21,07
6,5	7,26	15	12,79	23,5	21,72
7	7,51	15,5	13,21	24	22,38
7,5	7,78	16	13,64	24,5	23,06
8	8,05	16,5	14,08	25	23,76
8,5	8,32	17	14,53	25,5	24,48
9	8,61	17,5	15,00	26	25,21
9,5	8,91	18	15,48	26,5	25,97
10	9,21	18,5	15,97	27	26,75
10,5	9,52	19	16,48	27,5	27,54
11	9,84	19,5	17,00	28	28,36
11,5	10,18	20	17,54	28,5	29,19
12	10,52	20,5	18,09	29	30,05
12,5	10,87	21	18,65	29,5	30,93
13	11,23	21,5	19,24	30	31,83

Определение азота по способу Дюма представляется весьма точным. Способ не представляет ошибки: уклонение от теоретических чисел здесь происходит исключительно от ошибок на работу. Укажем некоторые из них. Так напр., почти невозможно вытеснить вполне весь воздух из трубки для сжигания. Привес в азоте может получиться также от неполного восстановления медью окислов азота или же от появления окиси углерода вследствие или неполноты горения или иногда при сжигании сернистых соединений. Должно также обратить внимание, чтобы анализуемое вещество не разлагалось при низкой температуре с выделением непоглощаемых едким кали газов (Гуарески, Ж. Р. Х. О. 1898, II отд., 278) и вообще иметь в виду, что многие горючие газы не сгорают, будучи в смеси с большим количеством негорючих газов (А. Готье, Ж. Р. Х. О. 1901).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА ПО ВЕСУ (СПОСОБ ВАРЕНТРАППА И ВИЛЛЯ).

§ 153. Способ основан на переводе азота органического соединения в аммиак, действием едкой извести и щелочи, при высокой температуре. Аммиак поглощается кислотой и определяется весовым или объемным путем. Углерод органического соединения окисляется кислородом щелочи в угольную кислоту, водород идет на образование аммиака или частью выделяется как таковой (или в форме углеводов). Образование цианистого металла часто предшествует образованию аммиака. При обсуждении способа, несколько далее, мы еще раз коснемся этой весьма сложной реакции.

Способ Вилля и Варентраппа неприменим для определения азота в нитро-, нитрозо-, азо- и диазосоединениях.

Приготовление натровой извести. Едкую известь гасят крепким раствором чистого едкого натра, прибавляя последнего в таком количестве, чтобы пришлось 2 ч. СаО на 1 ч. NaOH. Масса нагревается до-суха в железном сосуде, прокаливается в гессенском тигле, разбивается и просеивается через сито; порошок идет на смешение с органическим веществом, зерновая натровая известь—для заполнения трубки. Натровую известь сохраняют в сосуде с хорошо притертой пробкой.

Покупная натровая известь, если заключает азотисто- и азотнокислые соли, негодна к употреблению, так как последние разрушают аммиак. Испытание чистоты покупной натровой извести лучше всего совершить сжиганием с чистым сахаром, как при определении азота; образование аммиака в этих условиях служит признаком присутствия азотнокислых солей.

Натровую известь с полным удобством можно заменить смесью равных частей угленатриевой соли (приготовленной из двуугленатриевой) и сухой гашеной извести; повидимому, возможно применение и одной гашеной извести.

Трубки и приборы для поглощения. Определение азота производят в стеклянной тугоплавкой трубке, длиной 40—50 сантим., один конец которой вытянут в тонкий кончик и отогнут кверху. С помощью просверленной, хорошо входящей пробки, трубка соединяется с прибором Варентраппа и Вилля, в котором происходит поглощение аммиака. Прибор состоит из трех стеклянных шариков, из которых два крайние больше третьего, лежащего между ними. От одного из больших шариков идет трубка, которая при помощи пробки соединяет аппарат с трубкой для сжигания; другой шарик кончается тонкой стеклянной трубкой, см. рис. 56. Для поглощения аммиака употребляется соляная или серная кислота: первая, если желают аммиак определить в виде хлороплатината, вторая — если аммиак будут определять объемным путем. Первый путь, определение аммиака в виде хлороплатината, следует предпочесть второму (см. далее). Для наполнения прибора берется слабая, недымящая соляная кислота, уд. в. примерно около 1,1. Наполнение производят всасыванием кислоты, надев каучуковую трубку на более широкую стеклянную трубку прибора.

Количество помещенной в прибор кислоты должно быть таково, чтобы при быстром поглощении аммиака кислота не могла быть переброшена в трубку для сожжения и, обратно, чтобы при быстром токе газов не выкинуло части кислоты из прибора. Нужно потому при наполнении прибора кислотой сделать опыт просасывания и вдувания воздуха, тогда видно, на сколько изменяется уровень жидкости в шариках. Дальнейшие операции будут сообщены ниже. Если употребляют титрованную серную кислоту, берут 20 к. с.  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора (количество аммиака узнается обратным титрованием). Навеска вещества, смотря по количеству азота в веществе, бывает от 0,2 до 0,4 гр.

Наполнение трубки и ход анализа. Перед анализом натровую известь нагревают в железной или фарфоровой чашке на горелке при частом помешивании палочкой. Нагревание имеет целью удалить поглощенную воду или аммониевые соли (последние всегда бывают при продолжительном сохранении натровой извести в лаборатории). Когда натровая известь достаточно остыла,

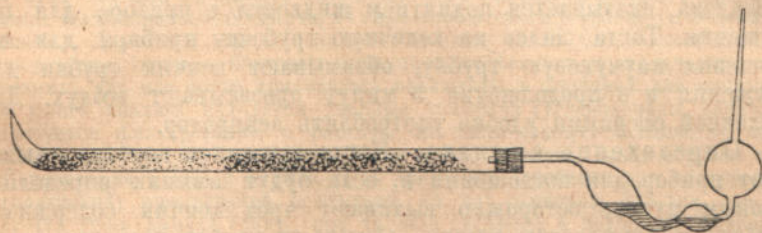


Рис. 56.

ополаскивают ею трубку для сожжения и затем в кончик трубки помещают асбестовую пробку. Всыпав слой зерновой натровой извести в 5 сант., помещают смесь вещества с натровой известью (20 сант.). Смешение производят в теплой ступочке, употребляя для смешения порошок натровую известь. Ступочку ополаскивают два или три раза натровой известью, всыпав ополоски в трубку, выполняют ее зерненою натровой известью, и помещают асбестовую пробку, чтобы частицы натровой извести не могли попасть в прибор для поглощения. Жидкости, как и при сожжении, для анализа помещают в стеклянные шарики. Трубку соединяют при помощи пробки с наполненным кислотой прибором для поглощения. Рис. 56 представляет снаряженную трубку. Сделав легким постукиванием канал для прохода газов (впрочем, необходимость делать канал оспаривается некоторыми химиками), трубку помещают в печь и начинают нагревать с переднего конца. Когда передний, не заключающий вещества, слой натровой извести раскален, начинают нагревать с заднего конца и постепенно слабо накаливают всю трубку. Должно обратить внимание,

чтобы нагревание было равномерно, так, чтобы не останавливался ток газов, проходящих чрез прибор для поглощения. При неравномерном нагревании, если произошла остановка, аммиак, находящийся в трубке, может быстро поглотиться и кислота из прибора может быть переброшена в трубку для сожжения (несколько ниже приведены приемы для предохранения от этого). Кроме того, необходимо, чтобы вода, выделяющаяся из вещества при анализе, не стучалась в передней части трубки; она заключает аммиак в растворе и должна быть осторожным внешним нагреванием трубки горелкой перегнана в прибор для поглощения. Наконец, к концу анализа смесь вещества с натровой известью должна быть сильно нагрета до полного исчезновения выделившегося в начале анализа угля, иначе возможно образование синеродистых соединений и, вместе с тем, потеря азота; продолжительным действием высокой температуры и синеродистые соединения разрушаются с выделением аммиака. Когда анализ шел правильно, т. е. все время чрез прибор для поглощения правильно проходили пузырьки газов, конец анализа, когда уже вся трубка раскалена, сказывается поднятием жидкости в приборе для поглощения. Тогда, надев на конечную трубочку прибора для поглощения каучуковую трубку, обламывают кончик трубки для сожжения и в продолжение 5 минут просасывают воздух. Для последней операции удобно употреблять аспиратор.

Определение аммиака. Когда сожжение кончено, вынимают прибор для поглощения и, если будут аммиак определять весовым путем, осторожно выливают чрез кончик содержимое прибора в фарфоровую чашку, обмывают прибор раза три водою и промывные воды выливают в ту же чашку. Выпарив на водяной бане почти до-суха, прибавляют хлорной платины<sup>1)</sup>, промывают спиртом и эфиром, сушат и прокалывают получившийся хлороплатинат. По количеству полученной при прокаливании платины вычисляют количество азота (определение на взвешенном фильтре неточно, как далее указано):

$$195,2 \text{ платины} = 28,02 \text{ азота.}$$

При определении объемным путем, для поглощения употребляют титрованную серную кислоту. По окончании анализа, переместив содержимое прибора в стаканчик вместе с промывными водами, по прибавлении метилового оранжевого, титрованным раствором едкого натра определяют количество свободной серной кислоты. Разность от взятого для анализа количества ее показывает, сколько кислоты пошло на усреднение полученного при анализе аммиака. Количество серной кислоты, соединившейся с аммиаком, указывает количество азота:

$$98,09 \text{ серной кислоты} = 28,02 \text{ азота.}$$

<sup>1)</sup> Раствор хлорной платины не должен заключать царской водки: для растворения берут кристаллизованную хлорную платину.

Обсуждение способа Вилля и Варентраппа. Описанный способ определения азота, изящный и в благоприятных обстоятельствах весьма точный, тем не менее должен быть употребляем с большими предосторожностями. При выполнении его одна из трудностей—это правильное нагревание и избежание быстрых перемещений уровня жидкости в приборе для поглощения. Вещества, заключающие мало азота, обыкновенно в этом отношении хорошо анализируются. Вещества, богатые азотом, заключающие 20 и более процентов его, во избежание быстрого поглощения, вследствие одновременного образования большого количества аммиака, смешивают с безазотистыми веществами, чтобы уменьшить количество аммиака в образующейся газобразной смеси. Для этого берут сахар или лучше щавелевую кислоту или щавелевокальциевую соль (Бунс); все эти вещества до употребления высушиваются. Еще одно неудобство способа Варентраппа и Вилля заключается в сложности реакции, происходящей между натровой известью и органическими азотистыми соединениями: многие из них (индиго, морфин, хинин и множество других) разлагаются с образованием лишь отчасти аммиака, отчасти же образуются сложные аммиаки. Поэтому необходимо при весовом определении взвесить платину, а не полученный хлороплатинат, поэтому также объемное определение может привести иногда к ошибке. Этим, однако, еще не вполне устраняется возможность ошибки от образования сложных аммиаков: последние часто дают хлороплатинаты, растворимые в спирте, так что при промывании их может произойти потеря. Гофман предлагает в этих случаях промывать хлороплатинаты эфиром, к которому прибавлено лишь несколько капель спирта, но этим лишь отчасти устраняется возможность ошибки. Далее при определении азота по этому способу в сложных азотистых соединениях (напр., в белковых веществах, особенно в ароматических соединениях), как мне часто приходилось наблюдать, в приборах для поглощения к концу анализа находятся твердые вещества (углеводороды, нафталины?), требуется фильтрование, в растворе же часто находятся вещества, восстанавливающие платину при выпаривании хлороплатината. Таким образом способ Варентраппа и Вилля должен быть применяем (особенно при анализе новых соединений) чрезвычайно осторожно, но нет сомнения, что там, где образуется лишь аммиак (напр., при анализе оксамида и подобных соединений), метод дает совершенно точные результаты.

#### Определение азота по способу Кьелдгала.

§ 154. Этот способ определения почти совершенно вытеснил описанный в предыдущем параграфе прием Вилля и Варентраппа. Принцип его заключается в том, что крепкая серная кислота преводит азот многих органических веществ в аммиак; прибавление марганцовокальциевой соли делает переход полным. Определение производится так.

Органическое вещество (навеска 0,5 гр.) отвешивается в колбе (лучше из калиевого стекла) ёмкостью около 100 куб. с. и окисляется при кипячении крепкой серной кислотой (10 куб. с.). Для этой цели колбочка из тугоплавкого стекла нагревается на проволочной сетке, сначала осторожно, затем сильнее; опыт производят в шкапу с тягой, так как окисление органического вещества серной кислотой происходит при выделении сернистого ангидрида. Кипятят около 2 часов, до прекращения газотделения и до обесцвечивания сначала темноокрашенной жидкости. Вещество (напр., мясо, удобрение и пр.) растворилось в серной кислоте и азот его находится в растворе в виде серноаммониевой

соли. Удалив горелку, к нагретой жидкости прибавляют понемногу измельченной марганцовокалиевой соли. Реакция весьма сильная, совершенно безопасна. Жидкость окрашивается сначала в малиновый цвет, затем делается зеленой; это и представляет признак окончания реакции. По охлаждении колбочки содержащее ее разбавляется водою, перемещается в колбу ёмкостью примерно в  $\frac{3}{4}$  литра. Прибавляют избыток едкого натра (40 куб. с. раствора удельного веса 1,3), бросают несколько цинковых стружек и нагревают для отгонки аммиака. Определение аммиака в перегоне совершается по обыкновенному, весовым или объемным путем.

По исследованиям Арнольда и Ведемейера можно вместо марганцовокалиевой соли употреблять сернокалиевую соль. При этом к серной кислоте (40 гр.) сначала прибавляется 5 гр.  $K_2SO_4$ , а через 15 или 20 минут еще 15 граммов. Получается вполне бесцветный продукт. При перегонке, вместо цинковых стружек, прибавляют цинковую пыль. Еще скорее происходит окисление, если к 40 гр.  $H_2SO_4$  и 20 гр.  $K_2SO_4$  прибавить 1 гр. окиси ртути и 1 гр. медного купороса (метод Гуннинг-Арнольда).

Способ Кьелдаля (описанный в *Zeit. analyt. Chemie*, 1883, стр. 366, см. также *Ж. Р. Х. О.* 1883, (2), стр. 520) особенно пригоден для определения азота в мясе, молоке, удобрительных и кормовых веществах: в выполнении он удобен, требует немного времени и позволяет не измельчать вышеуказанных веществ. Что касается теории и приложения этого метода для анализа азотистых органических соединений, все еще нельзя сказать, чтобы способ Кьелдаля был достаточно всесторонне изучен, несмотря на множество статей, появившихся в последнее время и имевших предметом исследование этого способа. Сам автор, применяя этот способ к определению азота в триэтилаmine, в аспарагине, в мочевиной кислоте и в мочевины, получил хорошие результаты, а для хлороводородной соли хинина слишком низкие. По опытам Асбота (*Ж. Р. Х. О.* 1887, (2), стр. 27) способ применим для определения азота во всех органических азотистых соединениях за исключением принадлежащих к группам пиридина и хинолина. Впрочем, и эти соединения дают хорошие числа при употреблении метода Гуннинг-Арнольда. Повидимому, и в этом последнем видеизменении метод не прилагается к кольчатым азотистым соединениям, заключающим несколько атомов азота в кольце. Определение азота в них иногда бывает возможным после восстановления разных азотных комплексов в аминогруппы. Затруднения при анализе креатина, соединений мочевиной кислоты и т. под. веществ устраняются окислением их водным раствором марганцовокалиевой соли или достаточно долгим нагреванием.

§ 155. В заключение описания способов определения органогенов в органических соединениях указываем еще несколько таковых.

Одновременное определение углерода, водорода и азота в органических соединениях, способ Яннаша и В. Мейера. Способ имеет целью не столько заменить существующие способы определения азота, сколько позволить определить углерод, водород и азот в тех случаях, когда имеется в распоряжении весьма мало вещества для анализа.

Вещество сжигается обыкновенным приемом с окисью меди в стеклянной трубке длиной в 1,2 метра. Продукты горения собираются в хлоркальциевой трубке и в калнаппарате. Калнаппарат соединен с прибором для собирания азота, который помещается значительно ниже первых из перечисленных приборов. Анализ ведется в струе кислорода: вначале его пропускают из газометра (вполне сухим и лишенным уголекислоты), затем, западая согнутый в виде штыка конец трубки для анализа, нагревают конец трубки для сжигения, в котором помещена смесь равных частей двухромовокалиевой соли и марганцовокалиевой соли. Расположение веществ в трубке для сжигения таково же, как при определении азота по способу Дюма, с тем различием, что в приборе для собирания азота находится не едкая щелочь, но раствор закисного хлористого хрома для поглощения избыточного кислорода. Наполнив приборы кислородом и поставив трубку для выделения азота под градуированный цилиндр, стоящий в ртутной ванне и наполненный раствором закисной соли хрома, ведут весь опыт, как при способе Дюма. Водород определяется по привесу хлоркальциевой трубки, уголекислота — по привесу калнаппарата, азот получается в свободном состоянии и измеряется в градуированном цилиндре. Подробности способа читатель найдет в статье Яннаша и В. Мейера в *Lieb. Ann.* 233, 375 и в *Ж. Р. Х. О.* 1888, (2), стр. 45, в статьях Клингемана (*Lieb. Ann.* 275, 92) и Фрича (Там же 294, 79). См. также *Z. anal. Chemie* 1898, стр. 1.

Применение калориметрической бомбы Бертело к органическому анализу разработано самим автором (см. *Comptes rendus.* 1900 г., т. 129, 1002 и 1265), равно как германскими учеными Гемпелем, Крёкером и др.

Проще выполнимо одновременное определение углерода и азота по способу Франкленда и Армстронга. Хорошо растертое с окисью меди или хромовосвинцовой солью органическое вещество сжигается в трубке, из которой выкачен весь воздух; выделяющиеся газы измеряются, уголекислота поглощается раствором едкого кали, а остаток является чистым азотом. (См. также Клингеман, *Lieb. Ann.* 275, 92).

### Определение галогенов.

§ 156. В органических соединениях галогены лишь в редких случаях находятся в форме, доступной для прямого открытия и определения их с помощью азотносеребряной соли. Таковы, напр., галогеноводородные соли органических оснований, галогенангидриды кислот, дающие прямо при разложении водою галогеноводородные кислоты. В этих немногих случаях, когда хлор имеется в виде иона, и для открытия, и для определения галогена применяют прямо действие раствора азотносеребряной соли в обыкновенных условиях, указанных в § 121. В огромном большинстве случаев галогенные органические соединения, будучи неэлектролитами, ни в водном, ни в спиртовом растворе не действуют на азотносеребряную соль. Открытие и определение галогена должно сопровождаться полным разрушением органического соединения.

**Качественное открытие галогенов.** Органические галогенные соединения, способные гореть, будучи зажженными, весьма часто показывают явление окрашивания пламени в зеленоватый цвет, особенно хорошо видимый по краям пламени. По предложению Ф. Бейльштейна, этот прием, для лучшего открытия галогенов, видоизменяют следующим образом. В ушко платиновой проволоки помещают кусочек зерновой окиси меди и прокалывают; на окись меди помещают испытуемое вещество и прокалывают во внешнем пламени. Сперва не происходит изменения в цвете пламени, но вскоре пламя окрашивается в зеленый или синий цвет, от улетучивания галогенных соединений меди. Продолжительность окраски пламени дает приблизительное указание на количество галогена в веществе. Пред каждым опытом необходимо убедиться в чистоте окиси меди; ее прокалывают или с водою, или капнув спиртом и прокалив сперва в восстановительном, потом в окислительном пламени. Опыт открытия галогенов прокалыванием с едкою известью, не всегда допускающий открытие их (напр., хлорбензол), производят так же, как количественное определение.

**Определение галогенов. Способ Карнуса.** Этот способ, один из наиболее употребительных, состоит в разрушении органического вещества крепкой азотной кислотой при высокой температуре и окончательном определении галогенов в виде серебряных соединений. Опыт ведут в запаянной трубке. Навеска, смотря по количеству галогена, берется от 0,2 до 0,5 гр. Жидкости взвешиваются в тонкостенных шариках (ампульках, рис. 48), которые можно дать и показанную на рис. 57 форму; твердые вещества в маленьких, запаянных с одного конца трубках. Отвешенное вещество помещается в стекля-

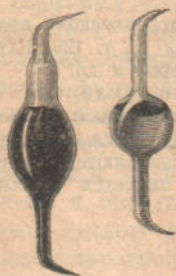


Рис. 57.



Рис. 58.

ную, легкоплавкую, запаянную с одного конца трубку (внутреннего диаметра в 1—1,2 сант.), хорошо промытую и высушенную. В трубку кладут затем азотносеребряной соли в кусочках несколько более, чем нужно для полного осаждения галогенов, и вытягивают шейку трубки, как показывает рис. 58. По охлаждении, чрез тонкую воронку с длинной трубочкой, которую легко сделать на паяльной горелке из пробирки, приливают чистой, не содержащей галогена, азотной кислоты раз в 15—20 более вещества. Азотная кислота, смотря по легкости разложения вещества, берется удельного веса от 1,2 до 1,37 (и более); жидкость должна занимать никак не более  $\frac{1}{6}$  объема трубки. Открытый конец трубки затем запаивают, вытянув его в толстостенный капилляр. Разбив осторожным встряхиванием трубки ампулку с веществом (если про-



изводится анализ жидкости), снаряженную трубку помещают в железный ствол и постепенно нагревают в воздушной бане. При анализе веществ жирного ряда бывает достаточно нагревать от  $150^{\circ}$  до  $250^{\circ}$  в течение 2—5 часов; ароматические вещества окисляются гораздо труднее, здесь требуется нередко нагревание в течение 10—30 часов, при чем полезно под конец нагреть еще несколько часов до  $300^{\circ}$  (для этого предварительно, по охлаждении трубки, выпускают образовавшиеся в трубке газы: ее вскрывают, как описано ниже, и вновь запаивают после выхода газов). Вообще степень нагревания и продолжительность его зависят от более или менее легкой разлагаемости вещества. По окончании разложения стеклянную трубку оставляют охладиться вместе с стволом и воздушной баней; вскрывают уже вполне охладившуюся трубку. Для этого, обернув ее полотенцем (для безопасности от возможного взрыва), вставляют кончик капилляра в пламя горелки: стекло плавится и трубка вскрывается давлением находящихся в ней газов. По окончании выделения газов отрезают еще кусок капилляра (иногда капилляр закупоривается и в трубке остается значительное давление газа), делают посредине трубки черту напильком и надламывают трубку, приложив к черте раскаленную стеклянную палочку. Галогенные соединения серебра, находящиеся в трубке, тщательно переводят в стакан, омывают ее несколько раз водою и нагревают стакан осторожно, пока все не осело и жидкость над осадком не стала прозрачной. Так как с галогенным серебром нередко увлекаются и кусочки азотносеребряной соли, то лучше раздавить вынутые из трубки комочки стеклянной палочкой. После стояния в течение нескольких часов фильтруют, промывают осадок и определяют его вес по § 121. При анализе жидкостей вместе с галогенным серебром собирают на фильтр и осколки стеклянной ампулки; так как вес ее известен, то вычитанием его из общего веса (галогенное серебро + ампулка) узнается количество галогенного серебра. Пробирочки, в которых отвешиваются твердые вещества, следует удалить при помощи стеклянной палочки из стакана после тщательного обмывания их водою.

Способ Карнуса по точности определения применяется предпочтительно перед другими для определения галогенов. Некоторое неудобство его состоит в том, что при каждом веществе приходится установить опытом крепость потребной азотной кислоты, а также время и степень нагревания. Его применить нельзя, если вещество не вполне разлагается действием азотной кислоты. В этих случаях Карнус предлагает брать смесь 3—4 ч. азотной кислоты уд. в. 1,4, одну ч.  $K_2Cr_2O_7$  и азотносеребряной соли; так как при этом образуется и хромосеребряная соль, жидкость до фильтрования галогенных соединений нужно прокипятить со спиртом (5—10 куб. с.) в продолжение часа. Этот прием, однако, редко применяют и пользуются описанным далее способом. При сере описано еще одно видоизменение способа Карнуса, которое можно приложить и для определения галогенов. Добавим, что Кюстер предложил нагревать навеску вещества лишь с 15—20 каплями дымящей азотной кислоты до  $320^{\circ}$ — $340^{\circ}$ , что значительно ускоряет анализ—нагревать достаточно 2—3 часа.

Определение прокаливанием с известью. Едкая известь (непогашенная) в порошке не должна содержать галогенов; ее обыкновенно готовят из чистого мрамора. Прокалывание производят в тугоплавкой стеклянной трубке длиной 40—50 сант., запаянной с одного конца. В трубку помещают сначала небольшой слой чистой извести, затем смесь с веществом. Твердые вещества смешивают в фарфоровой ступочке: ступочку ополаскивают и ополоски также помещают в трубку. Жидкости анализируются в шариках. Трубку затем наполняют известью и помещают асбестовую пробку. Образовав постукиванием канал для прохода газов, трубку накалывают, начиная от переднего конца. Когда осторожно прогрета вся трубка (спереди назад), нагревание прекращают, горячую трубку обтирают и высыпают содержимое в высокий стакан, в котором налито несколько воды. Прибавив слабой азотной кислоты до полного растворения всей извести и отфильтровав от выделившегося угля, в фильтрате определяют галогены азотно-серебряной солью по § 121. В виду присутствия азотнокальевой соли осадок галогенного серебра лучше промывать сперва слабым раствором азотносеребряной соли и потом уже водою. При анализе содержащих иод веществ в присутствии кислоты произошло бы выделение небольшого количества свободного иода; надо прибавить в этом случае перед фильтрованием немного раствора сернистой кислоты для перевода иода в иодоводород.

Вместо извести выгодно употреблять натровую известь (80 гр.  $\text{CaO}$  и  $20\text{NaOH}$ ) при определении галогенов. Можно также производить сожжение со смесью угленатриевой соли (1 часть) и селитры (2 части) в закрытом фарфоровом тигле для веществ труднолетучих или же в стеклянной трубке.

Способ Е. Кноппа. В трубку, запаянную с одного конца, помещают смесь органического вещества и железной окиси, полученной прокалыванием железного купороса. Смесь должна занимать 12—18 сант. За нею помещают пробку из тонкой железной проволоки, длиной в 20—25 сант. Трубка заполняется кусочками обезвоженных кристаллов соды. Сначала нагревают и раскаляют железную проволоку и постепенно сжигают вещество. Галогены образуют галогенные соединения железа. По окончании сожжения трубку кипятят с водою; фильтрат подкисляют азотной кислотой, осаждают азотно-серебряной солью и поступают далее по § 121.

Способ Шиффа. Этот способ является довольно удобным и скорым; в последнее время он несколько раз рекомендовался разными химиками. Он состоит в следующем. Навеска вещества (от 0,05 до 0,2 гр. в зависимости от количества галогена) помещается в маленький платиновый тигель (около 23 мм. высоты и 19 мм. в диаметре) и смешивается при помощи толстой платиновой проволоки с небольшим количеством смеси 1 части безводной, не содержащей галогена, соды и 4—5 частей негашеной извести в порошке (по новейшим сведениям, можно употреблять одну безводную соду) и засыпается до верха той же смесью или содой. Затем на него помещается большой платиновый тигель (около 36 мм. высоты, 30 мм. в диам.), который опрокидывается в положение, указанное на рис. 59. Пространство между маленьким и большим тиглем засыпается безводной содой (всего ее идет до 12 гр.). Нагревание производится маленьким пламенем, закрыв тигель крышкой, пока низ не начнет слабо светиться: при этом начинается разло-

жение вещества, находящегося, благодаря опрокинутому маленькому тиглю, дальше всего от пламени. Пламя постепенно увеличивают, в течение 20—30 минут, до слабого красного каления, но не плавления всей массы. По быстром охлаждении оба тигля помещаются в большой стакан, на дне которого налита на  $1\frac{1}{2}$  сант. вода; стакан закрывается часовым стеклом с дырочкой, в которую по каплям прибавляют азотную кислоту, так что растворение происходит в закрытом пространстве. Дальнейший ход анализа сводится к осаждению галогенного серебра. При анализе содержащих иод веществ к раствору соды надо сперва прибавить раствора азотносеребряной соли и потом уже азотную кислоту. Очень летучие органические вещества, повидимому, нельзя анализировать по этому способу.

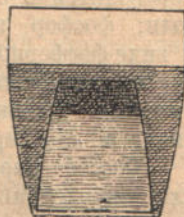


Рис. 59.

Способ А. Степанова, разработанный А. М. Розановым (Journ. am. ch. Soc. 38, 711, 1916) состоит в следующем: 0,3 гр. вещества, содержащего галоген, помещают в круглодонную колбу и приливают безводного спирта: 47,0 куб. сант. при анализе хлористых соединений, 20,5 к. с.—при бромистых и 13,5 к. с. при иодистых соединениях. Колбу с большим обратным холодильником нагревают на водяной бане до растворения навески, а затем в течение получаса повемногу вводят металлический натрий: для хлористых соединений 6,5 гр. Na, для бромистых 3,0 гр. и для иодистых 2,0 гр. Na. После этого оставляют колбу кипеть на водяной бане в течение часа, затем по охлаждении разбавляют осторожно водою до 250 куб. сант., подкисляют холодную жидкость азотной кислотой до сильной кислой реакции и титруют галоген по Фольгардту. Такой способ работы, по опытам А. М. Розанова, дает хорошие результаты.

При применении металлического калия (К. Мэриотт, 1911, Chemical News, 103, 1) к навеске вещества прибавляются 10—15 куб. сант. смеси 1 объема 98% спирта и 2 объемов чистого бензола (без тиофена). Затем через холодильник постепенно прибавляют, при небольшом нагревании на водяной бане, металлический калий в количестве, в 10 раз большем навески; далее производится обычным путем титрование по способу Фольгардта.

При всех способах окончательное определение галогенов можно совершать объемным путем, по методу Фольгардта, титрованием азотносеребряной солью и роданистым аммонием, см. § 139. Сначала приливают избыток азотносеребряной соли и титруют обратно роданистым аммонием.

Применение перекиси натрия для определения галогенов в нелетучих органических соединениях совершается, как указано в § 157 (способ Прингштейма).

И. Лемп и Г. Бродерсон (J. Lemp, H. Broderson Journ. am. ch. Soc. 39, 2069, 1917) употребляют для сплавления особый прибор, в который берут 10 гр.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 1 гр.  $\text{KNO}_3$ , 0,4 гр. сахара и 0,2 вещества; вакуливание докрасна. Затем плав растворяют в горячей воде, подкисляют азотной кислотой и титруют галоген по Фольгардту.

### Определение серы и фосфора (мышьяка).

§ 157. Органические сернистые соединения представляют большое разнообразие, а потому и приемы анализа различны. Качественная проба на серу состоит в нагревании вещества с металлическим натрием: если была сера, образуется сернистый натрий, который и доказывается обычными реакциями, напр., нитропрусс-



отвешенное количество вещества и вновь расплавляют при помешивании серебряной лопаточкой, пока масса не делается совершенно белой. По охлаждении, растворив в воде и насытив соляной кислотой, прибавлением хлористого бария осаждают сернобариевую соль, соблюдая для очищения последней условия, указанные в § 126.

2. Для анализа летучих сернистых соединений употребляют следующее видоизменение этого способа (не вполне удобное по мешкотности работы). Вещество сплавляется в стеклянной трубке, 40—50 сант. длиной, запаянной с одного конца, со смесью обезвоженной соды и селитры или бертолетовой соли. Смесью является из 8 ч. соды и 1 ч. селитры или бертолетовой соли (при большем количестве последних легко может быть взрыв). Наполнение трубки, смешение с веществом, производится в условиях, приведенных в § 156. Жидкие вещества помещаются в стеклянных шариках. Нагревание ведут с переднего конца и продолжают, пока масса не побелеет вполне. Горячую трубку обтирают и высыпают массу в колбу или стакан с водою (см. § 156). Насытив соляной кислотой и отфильтровав от стекла, раствор выпаривают до-суха в фарфоровой чашке (чтобы перевести кремнекислоту, происшедшую из стекла, в нерастворимое состояние), остаток извлекают водою и определяют по обыкновенному. Сернобариевую соль необходимо очистить по § 126.

При совместном присутствии серы и фосфора по окончании окисления, осаждают сначала сернобариевую соль и, отфильтровав, приступают к осажждению фосфорноаммониевомагниевои соли. Указываем для полноты, что определение серной кислоты в виде сернобариевой соли описано в § 126, а фосфорной кислоты в виде аммониевомагниевои соли в § 121.

**Окисление по Прингсгейму.** В железный тигель с крышкой, снабженный отверстием, помещают навеску вещества и перекисть натрия, перемешивают железным гвоздем и ставят тигель в чашку с водою, покрывающую его на  $\frac{3}{4}$ . Затем накаливают гвоздь до красна и опускают через отверстие в крышке в содержимое тигля: вся масса накаливается и сплавляется. Для веществ, содержащих более 75% водорода, углерода и серы, берут в 18 раз больше  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , для имеющих 50—75% — в 16 раз, наконец имеющие меньше  $\text{C} + \text{H} + \text{S}$  смешиваются предварительно с богатым углеродом и водородом соединением, напр., сахаром (не более взятой навески) и с 16—18 кратным количеством  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; при определении фосфора (и мышьяка) количество  $\text{Na}_2\text{O}_2$  увеличивается в полтора раза. По остывании тигля его кладут в находящуюся в чашке воду и покрывают чашку стеклом: выделяется избыточный кислород и содержимое переходит в раствор, мутный от гидрата окиси железа. Для определения серы раствор подкисляется соляной кислотой; для определения галогенов, так как образуются кроме галогеноводородных кислот еще и кислородные галогенные кислоты,

раствор обрабатывают насыщенным раствором сернистонатриевой соли и слабой серной кислотой, пока не исчезнет осадок окиси железа, потом нагревают в накрытом стакане до удаления сернистой кислоты и подкисляют сернистой кислотой. При определении фосфора и мышьяка лучше употребить серебряный тигель для окисления вещества перекисью натрия.

Одновременное определение галоида и серы по Гаттерману. Трубка с веществом снаряжается по § 156, как для определения только одного галогена. По окончании нагревания вскрывают, отфильтровывают галогенное серебро и определяют количество галогена обычным путем; фильтрат содержит, вместе с избытком азотносеребряной соли, также и образовавшуюся при окислении вещества серную кислоту. Ее нельзя осадить хлористым барием (выпало бы и хлористое серебро), но можно произвести осаждение азотнобариевой солью (убедиться предварительно, что она не содержит хлористого бария и не дает осадка с солями серебра). Осаждение производится при нагревании в большом объеме воды (не менее 500 куб. сант.); не следует брать большого избытка азотнобариевой соли. Если нет чистой азотнобариевой соли, то к раствору имеющейся соли прибавляют азотносеребряной соли, пока не перестанет образовываться осадок хлористого серебра, отфильтровывают от него и осаждают сернобариевую соль фильтратом, не содержащим теперь галогена.

Упрощенный элементарный анализ по способу М. Деннштедта.

§ 158. Способ заключается в сжигании паров органического вещества в струе кислорода при помощи контактного вещества: платины (в виде жести или проволоки) или платинированного кварца. Приборы (см. рис. 60) несколько отличаются от обычных; для сущения кислорода (получается из газометра или иного прибора) применяется один столб, в нижней части (диам. до 10 сант.) снабженный серной кислотой (слой в 2 сант.) и выше перетяжки (диам. 8 сант., высота 20 сант.) наполненный внизу натровой известью, вверху хлористым кальцием. Через U-образную трубку с  $\text{CaCl}_2$ , вставленную в резиновую пробку, при помощи толсто-стенной резиновой трубки (длиною 30 сант.) с винтовым зажимом и стеклянным краном, он соединяется с трубкой для сжигания. Печью служит железный жолоб на ножках, в котором нагревается сжигательная трубка, положенная на полоску асбестовой бумаги; ее можно прикрывать железными, выложенными асбестом, крышками, играющими роль кафелей обыкновенных печей; одна из них снабжена закрытым слюдой окошечком для наблюдения за контактным веществом. Сжигательная трубка тугоплавкого стекла (концы ее не следует оплавлять, но лишь немного отточить мокрым напильком) имеет 86 сант. длины; для нагревания служат три (лучше четыре) обыкновенных горелки, две с щелевидными

насадками, дающими пламя в 5 сант. ширины, а для подогревания передней части трубки на третью горелку одевается насадка, дающая ряд маленьких пламен (до 20).

Платинированный кварц для контакта делается так: большие куски кварца, накалинные до светлокрасного каления, сразу опускаются в холодную воду: после этого их легко разбить на куски величиною в горошину; для удаления железа их кипятят с соляной кислотой и промывают. Затем их погружают в 10% раствор чистой хлорной платины или, лучше, в раствор хлороплатината аммония или пиридония в горячей воде, пока, при небольшом нагревании, кварц не напитается раствором; куски потом высушиваются и прокаливаются. Платинированный кварц должен иметь стальносерый цвет и обязательно испытывается: кусочек его накаливается на горелке, затем пережимают на мгновение каучуковую трубку, подающую в горелку газ, и, если кварц платинирован как следует, он остается раскаленным в струе газа. Если этого не происходит, надо еще раз напитать платиновым раствором кварц и прокалить. Гораздо удобнее для контакта употребить полоску платиновой жести (10 сант. длиной), на которой насажены звездочки из платиновой жести (рис. 61), сделанные по размерам сожигательной трубки, или платиновую жесть в ином виде (такие контакты весят 2—3 грамма и имеются в продаже). Если платиновые контакты перестали действовать, то их надо прокипятить в крепкой соляной кислоте.

Платинированный кварц кладется посредине сожигательной трубки слоем в 4—5 сант. длины; по обе стороны помещается неплатинированный кварц (по 4—5 сант.). За кварцем ставится лодочка с веществом, перед ним — лодочки с двуокисью свинца для поглощения окислов азота, серы, хлора или брома и с молекулярным серебром для йода. При применении платиновой жести она кладется посреди трубки, позади ее вещество, впереди лодочки с  $PbO_2$  или  $Ag$ . Образую-

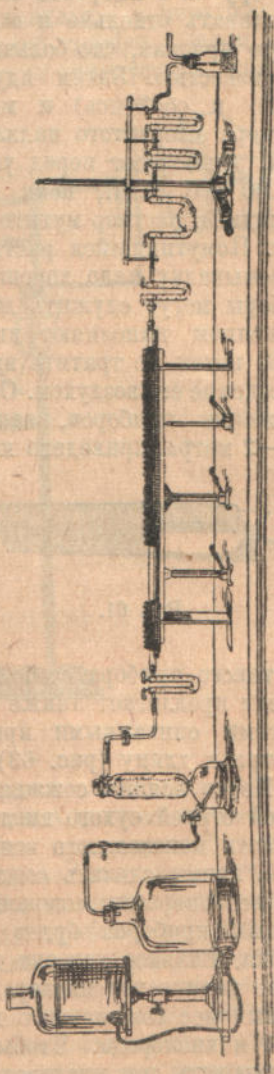


Рис. 60.

щаяся при сожжении вода поглощается хлоркальциевой трубкой (вместо обычных шпачек из резиновой трубки и стеклянной палочки рекомендуется применять стеклянные пробочки), углекислота — особыми приборами (см. рис. 62, где представлен наиболее употребительный) с натровой известью, за которыми идет еще трубка с натровой известью и хлористым кальцием; ее надо взвешивать отдельно и если вес ее увеличится на несколько мгр., то это признак, что большой прибор надо наполнить свежей натровой известью. Затем идут еще хлоркальциевая трубка (без нее можно и обойтись) и маленькая промывалка с 15 куб. сант. раствора хлористого палладия (1 гр. его обливают 100 куб. сант. воды, фильтруют перед употреблением и добавляют водою снова до 100 куб. сант., пока есть еще нерастворившийся хлористый палладий): раствор мутится, если через него проходят несгоревшие газы. Помутившийся раствор по фильтрованию снова идет в дело, а промывалку надо хорошо промыть. Описанные поглощительные приборы могут служить до 40 раз, поэтому их уже перед первым сожжением наполняют кислородом, чтобы потом не тратить времени на вытеснение его воздухом. Общее расположение приборов, занимающих  $1\frac{1}{2}$ —2 метра, приведено на рис. 60;



Рис. 61.

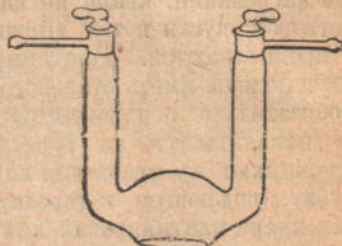


Рис. 62.

для такого прибора особой сожгательной комнаты не надо. Денштедт предлагает также пользоваться универсальным штативом, со всеми описанными приборами занимающим не много более 1 метра в длину (рис. 63).

Перед всяким сожжением необходимо просушить трубку медленной струей сухого кислорода и небольшим нагреванием. Перед анализом неизвестного вещества, чтобы убедиться, что все в порядке, лучше сделать сожжение известного вещества или проделать все операции сожжения с пустой трубкой: привес поглощительных приборов будет признаком того, что где-нибудь есть ошибка. Главное условие для успешного сожжения — это достаточное количество кислорода: надо помнить, что чем больше частичный вес сожигаемого вещества, тем больше надо для его горения и кислорода. Чтобы быть в состоянии как можно лучше регулировать ток кислорода, его лучше подводить к тому месту, где находится платиновый контакт, или употреблять двойной приток кислорода: к веществу и к платиновому контакту, как это описано ниже.



Твердые вещества, не летучие без разложения, отвешиваются в фарфоровой лодочке и высушиваются в эксикаторе (для отвешивания и высушивания можно употребить удобный сосудик, см. рис. 64); для анализа лодочка с веществом помещается в особую вставную трубку тугоплавкого стекла длиной 12—18 сант., диаметром на 3—4 мм. меньше диаметра трубки для сожжения, непосредственно за перетяжкой ее. Передний конец вставной трубки должен касаться платинового контакта, а перетяжка направлена к заднему концу сожигательной трубки. Затем испытывают, держит ли прибор, и начинают пропускать кислород;

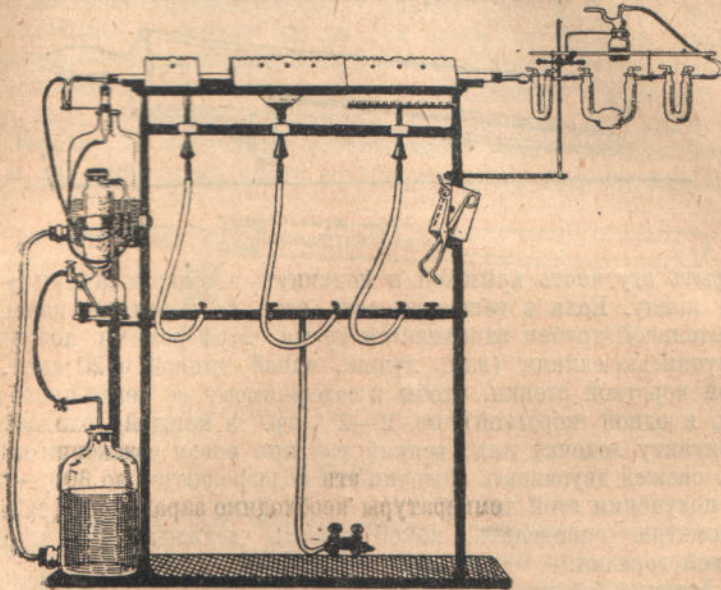


Рис. 63.

Одной из горелок с шелевидной насадкой постепенно подогревают контакт, накрыв это место трубки крышкой, пока жолоб не накалится до-красна; сильнее всего надо нагреть прилегающий к вставной трубке конец контакта—до начинающегося темнокрасного каления. Другой горелкой начинают маленьким пламенем подогревать задний конец трубки, посредине между пробкой и концом вставной трубки. Скорость, с которой идет кислород, сперва одинакова и в осушительном столбе и в промывалке с хлористым наладцем; когда начинается сожжение, что заметно по появлению росы на холодной передней части сожигательной трубки, число пузырьков кислорода, проходящих в промывалке, делается меньше, чем в осушительном столбе, и скорость тока его надо увеличить, чтобы число пузырьков в промывалке было не меньше

прежнего. Как только вещество начало гореть, передний конец контакта начинает сильно накаливаться: признак нормального хода сожжения. Затем заднюю горелку постепенно подвигают вперед, пока вещество все не обуглится: тогда большим пламенем прокалывают всю вставную трубку, опять от заднего конца к переднему, пока не сгорит весь уголь, а затем пламя постепенно уменьшают. Вставная трубка никак не должна накаливаться более, чем до начинающегося красного каления.

Передняя часть трубки, как сказано, содержит лодочки с двуокисью свинца или серебром, или, если анализируемое вещество включает только С, Н и О, остается пустой и немного (приблизительно 200°) подогревается третьей горелкой с маленькими пламенами; чтобы здесь не сгущалась вода, к концу сожжения надо

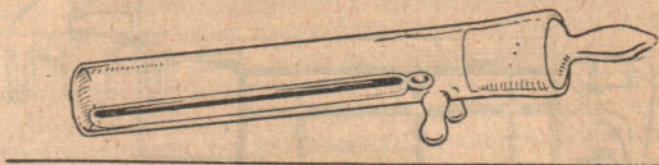


Рис. 64.

накрыть эту часть крышкой и подвинуть горелку к самому переднему концу. Если в веществе есть азот, то передний конец сожгательной трубки заполняется тремя фарфоровыми лодочками с двуокисью свинца (или, лучше, одной длиной в 20 сант. без одной короткой стенки, чтобы к содержимому ее легче проходили газы, и одной короткой) по 2—2½ гр. в каждой; ближайшую к контакту лодочку надо всякий раз при новом сожжении наполнять свежей двуокисью. Лодочки эти подогреваются до 300°—320°; для получения этой температуры необходимо заранее, при помощи термометра, определить, какой высоты должны быть пламена третьей горелки.

Легучие без разложения вещества помещаются для сожжения в закрытую с заднего конца вставную трубку (рис. 65) и отве-



Рис. 65.

шиваются в ампулах или в фарфоровых лодочках, разделенных перегородками на три части, в средней части.

Вещества не слишком летучие вносятся, когда уже кислород пущен и контакт нагрет до каления: в этот момент вынимают вставную трубку, быстро вдвигают в нее лодочку с веществом до запаянного конца и медной проволокой вдвигают в сожгательную трубку вставную, пока она не коснется раскаленного контакта. Чтобы очень низкокипящие вещества не образовали с кислородом взрывчатой смеси, в передний конец вставной трубки за лодочкой кладется

кусок тугоплавкой стеклянной палочки, к концу которой привязано несколько маленьких платиновых проволочек. При анализе жидкостей, кипящих высоко без разложения, иногда бывает, что жидкость сгущается в переднем конце вставной трубочки и капля ее попадает на стекло сожигательной трубки у самого контакта. В таких случаях необходимо заранее положить в вставную трубку до начала сожжения полоску прокаленной азбестовой бумаги: тогда капля жидкости не упадет в сожигательную трубку, но впитается бумагой. Последнюю надо брать такой длины, чтобы она не доходила на 1 сантиметр до края вставной трубки. Во всех случаях заднюю горелку надо зажигать только если сожжение не наступает несколько минут спустя после внесения вещества; нагревать во всяком случае как можно осторожнее. Анализ идет совершенно правильно, если в вставной трубке видно маленькое бесцветное пламя. Если оно увеличивается и выходит за трубку, надо осторожно уменьшить ток кислорода и удалить на время горелку. По окончании улетучивания вещества надо сжечь уголь и для этого накалывать вставную трубку спереди назад.

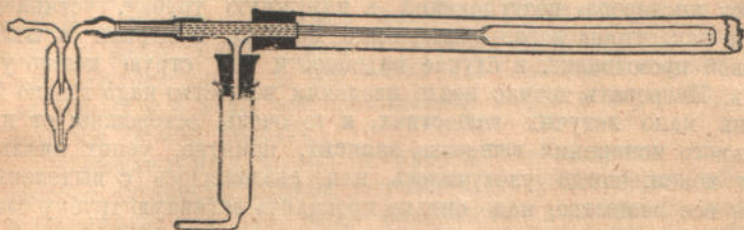


Рис. 66.

Для сожжения всех веществ можно употребить очень удобный двойной приток кислорода. Это достигается при помощи изображенного на рис. 66 приспособления. Оно состоит из вставной трубки, длиною в 17—18 сант., оттянутой сзади в виде капилляра длиною 23—25 сант. На последний одета Т-образная трубка, проходящая через пробку сожигательной трубки и приключенная к капилляру толстой каучуковой трубкой; этот же каучук соединяет капилляр с небольшой, наполненной  $H_2SO_4$ , промывалкой, которая служит счетчиком пузырьков кислорода. Идущая вниз ветвь Т-образной трубки снабжена хлоркальциевой трубкой. Для осуществления двойного притока кислорода сушильный столб имеет наверху вилообразную стеклянную трубку, концы которой соединяются длинными (50 сант.<sup>1</sup>) каучуковыми трубками, имеющими винтовые зажимы, с счетчиком и хлоркальциевой трубкой<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) Вместо этого можно, после разделения струи кислорода, поставить рядом два столба с серной кислотой и хлористым кальцием: они тогда и служат счетчиками пузырьков.

Это расположение приборов дает возможность подводить кислород одновременно и к веществу, и к контакту. Анализ при двойном притоке кислорода делается так. Вся трубка снаряжается по обыкновенному, начинают пропускать кислород в обе трубки и нагревать передний конец (с поглотительными лодочками) и контакт, накрыв его крышкой со слюдяным окошечком. Как только контакт накалится, вынимают вставную трубку с полоской азбестовой бумаги (при сожжении сильно летучих веществ надо уже раньше удалить вставную трубку от контакта, чтобы она не нагрелась сильно) вместе с счетчиком и хлоркальциевой трубкой, вдвигают лодочку с веществом или ампулкой до начала капилляра, затем стеклянную палочку с платиновыми проволочками и вводят всю трубку назад в сожгательную трубку. Ток кислорода надо заранее установить так, чтобы в счетчике еще можно было считать пузырьки (эту струю кислорода, идущую в вставную трубку, не изменяют в течение всего сожжения), а ток кислорода, поступающий в наружную трубку, устанавливают так, чтобы легко можно было считать пузырьки в палладиевой промывалке; в случае надобности эту струю можно усилить. Нагревать тотчас после введения вещество надо только при очень мало летучих веществах, и то очень осторожно; от правильного испарения вещества зависит, понятно, успех анализа. Под конец, когда улетучилось или разложилось с выделением угля все вещество, надо сильно прокалить вставную трубку сзади наперед.

Взрывчатые вещества надо при анализе смешивать с большим количеством недеятельного вещества, напр., с прокаленным, промытым соляной кислотой, кварцевым песком.

Определение серы ведется очень просто, попутно с определением С и Н. Образующиеся при сжигании вещества, заключающего серу, серный и сернистый ангидриды задерживаются двуокисью свинца, переходящей при этом в серносвинцовую соль. Двуокись (около 8 гр. в трех лодочках) не должна заключать ни углекислоты, ни серы, ни галогена <sup>1)</sup>. Чтобы серный ангидрид не соединился с воюю, переднюю часть сожгательной трубки необходимо нагреть не менее, как до 320°; первая к контакту лодочка находится на расстоянии 6—8 сант. от него, следующие две непосредственно за первой. Вместо трех можно взять, как выше сказано, одну длинную и одну короткую. Если серы в веществе мало, лучше сделать с одними и теми же лодочками два анализа одного и того же вещества. Вся почти сера остается в первой после кварца лодочке, во второй уже только следы ее. Содержимое всех трех лодочек по окончании анализа высыпается в стакан; лодочки три раза промываются в пробирках,

<sup>1)</sup> Перед употреблением надо обязательно испробовать двуокись на содержание углекислоты, серы и галогена.

на кипящей водяной бане, 5%-ным раствором чистой соды, который сливается затем в стакан; последний нагревается в течение часа в водяной бане при помешивании стеклянной палочкой и раздавливании комочков двуокиси. Вместе с двуокисью раствор выливается в мерительный цилиндр и доливается до известного объема, напр., до 100 куб. сант., причем надо иметь в виду объем, занимаемый двуокисью (уд. вес 7) и при 7—8 граммах ее, напр., доводить общий объем жидкости до 101 куб. сант. Затем известная часть (напр., 95 куб. сант.) отфильтровывается через сухой фильтр; в отфильтрованной части при помощи  $\text{BaCl}_2$  определяется количество серной кислоты, перечисляемое на первоначальное количество содового раствора; отсюда легко вычислить количество серы в навеске. При малом содержании серы необходимо вымыть водою трубку для сжигания и платину и присоединить промывные воды к раствору соды. Если надо определить только одну серу, то вместо двуокиси свинца берется чистая безводная сода и вместо хлоркальциевой трубки и трубки с натровой известью ставится просто промывалка с водою, чтобы судить о скорости прохождения кислорода. Соду надо нагревать до  $350^\circ$ — $400^\circ$ . По окончании сжигания сода растворяется в воде, все промывается водою и в растворе определяется серная кислота.

Определение хлора и брома. Эти галогены тоже поглощаются двуокисью свинца; лодочки следует снарядить, поместить и нагревать, как при сере. Содержимое лодочек по окончании анализа высыпается в стакан, лодочки промываются 20%-ным раствором чистого едкого натра или кали при нагревании на водяной бане несколько раз, пока в стаканчике не соберется около 50 куб. сант. жидкости. Стакан затем нагревается на кипящей водяной бане в продолжение одного часа при помешивании и раздавливании комочков стеклянной палочкой. Затем щелочный раствор и двуокись свинца переводят в измерительный цилиндр, добавляют по охлаждении воды до 200 куб. сант. (объем  $\text{PbO}_2$  принимается за 1 куб. сант.), отфильтровывают известную часть (например, 190 куб. сант.) через сухой фильтр, подкисляют азотной кислотой и осаждают галоген азотносеребряной солью.

Одновременное определение хлора или брома и серы. Все делается, как описано выше, двуокись обрабатывается едкой щелочью, щелочный раствор делится на две части: в одной определяется галоген, в другой сера.

Определение иода (способ годится и для других галогенов). Иод поглощается чистым молекулярным серебром в двух лодочках, высушенных предварительно при  $100^\circ$ — $110^\circ$  до постоянного веса, нагретых до  $200^\circ$ : привес лодочек прямо дает количество иода. При анализе заключающих азот веществ лодочки с серебром по окончании анализа надо нагреть осторожно прямо на

горелке, пока не улетит вся азотная или азотистая кислота, до постоянного веса. При нахождении в веществе серы надо поставить еще лодочку с двуокисью свинца: тогда часть серы в виде серносеребряной соли находится в серебре вместе с галогеном, часть в  $PbO_2$ . В таком случае серебро обрабатывается несколько раз кипящей водой и к раствору, содержащему всю серносеребряную соль, прибавляют соляной кислоты; хлористое серебро хорошо промывается и фильтрат соединяется с раствором, полученным обработкой двуокиси свинца по предыдущему; серная кислота осаждается в виде сернобариевой соли. Молекулярное серебро, содержащее теперь только иодистое серебро, подвергается обработке слабым раствором цианистого калия, промывается водою; фильтрат подкисляется азотной кислотой, выпавшее иодистое серебро отфильтровывается и после промывки, высушивания и нагревания взвешивается как таковое.

Определение азота по Дюма можно тоже производить в приборе Деннштедта. Трубка снаряжается так: в 8 сант. от переднего конца помещаются восстановленная медная пробка в 10 сант., потом грубая окись меди (28 сант.), удерживаемая с каждой стороны окисленной медной пробкой в 3 сант. С заднего конца первые 6 сант. остаются пустыми, затем идет окисленная пробка в 10 сант., так что для вещества остаются 18 сант.; вещество лучше помещать в медную лодочку (§ 146). Для нагревания передней части трубки достаточно трех горелок с щелевидными насадками; четвертая горелка служит для постепенного подогревания вещества. Из сожигательной трубки вещество вытесняется углекислотой, получающейся в отдельной трубке (длиною 35—40 сант., диам. 1—2 сант.; в ней находятся куски двуугленатриевой соли: нагревание надо производить с конца и обернуть трубку медной сеткой); азот собирается в приборе Шиффа. Возможно пользоваться для этой цели и универсальным штативом Деннштедта, в котором тогда вместо поглотительных приборов помещается трубка для получения углекислоты, а вместо верхней бутылки с водою—прибор Шиффа.

Одновременное определение углерода, водорода, азота, галогенов и серы возможно, но довольно хлопотливо и применяется только в том случае, когда имеется очень небольшое количество вещества. Здесь приходится собирать все выделяющиеся газы и затем поглощать кислород.

Упрощенный способ элементарного анализа по Деннштедту, описанный в этом параграфе, нельзя считать окончательно разработанным; пары очень легко летучих веществ иногда, несмотря на все предосторожности, не успевают сгореть при прохождении через трубку. Преимущества же этого способа перед обыкновенным, в смысле скорости, малой траты материалов, в особенности в применении к техническим анализам (анализ каменных углей, смол, нефтей, определение серы в колчеданах и блесках и т. д.), так

велики, что я счел необходимым подробно описать его в теперешнем, хотя бы может и не вполне совершенном, виде. Добавлю, что Деннштедт предлагает пользоваться для сожжений по его способу и электрической печью. Желаящим ближе ознакомиться с этим способом элементарного анализа указываю более подробную статью в «Журнале Русского Химического Общества» за 1908 год, где приведены также и некоторые другие вновь предложенные приемы органического анализа (том 40 (2) стр. 1) и книгу Деннштедта: *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke*, von Prof. M. Dennstedt. Hamburg, 1919.

И. Марек (*Journ. prakt. Chemie* [2] 84 713, 1911) показал, что при достаточно высокой температуре (светлокрасное накаливание) органическое вещество сполва сгорает в струе кислорода до углекислоты и без контактного вещества; он описал особый прибор, позволяющий производить таким путем сожжения.

Видоизменение способа Деннштедта представляет способ И. Описа (*J. Auzies, Bull. soc. Chim.* [4] 9, 814—815, 1911), который в качестве контакта пользуется окисью тория (приготовление: куски ваты пропитываются раствором соли тория, затем обрабатываются водным аммиаком, осаждающим окись тория, высушиваются и прокаливаются). Свой метод автор рекомендует для одновременных определений нескольких элементов, а именно: 1) Определение С, Н и N. Поглотителями в этом случае служат: а) хлоркальциевая трубка для воды, б) дальше стоит промывалка с титрованным раствором хлористой меди, поглощающей двуокись азота, в которую переходит азот вещества, и в) калинапарат, заканчивающий ряд поглотителей. Раствор хлористой меди готовится так: 35—40 гр.  $\text{CuSO}_4$  растворяют в 1 литре воды; затем готовится раствор 20 гр. хлористого олова в 300 куб. сант. воды, разведенной до 1 литра. 10 куб. сант. первого раствора кипятят с 25 куб. сант. соляной кислоты и понемногу прибавляют второго раствора до полного обесцвечивания; затем вводят 3 куб. сант. раствора  $\text{KNO}_3$ , заключающие 0.01 гр.  $\text{N}_2\text{O}_5$ , — раствор снова окрашивается вследствие образования хлорной меди:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NO}_2 = \text{Cu}(\text{NO}_2)_2 + \text{CuCl}_2$ . Теперь прибавляют сколько нужно раствора  $\text{SnCl}_2$  до обесцвечивания: число прибавленных куб. сант. его отвечает 0.01 гр.  $\text{N}_2\text{O}_5$ , откуда устанавливается титр хлористого олова. При титровании 1 гр.  $\text{SnCl}_2$  отвечает 0,0484 гр.  $\text{NO}_2$ . При анализе окрасившийся медный раствор титруют хлористым оловом до обесцвечивания. 2) Определение С, Н, N и S. В сожгательной трубке после окиси тория помещается пробка или лодочка двуокиси свинца, поглощающей серу, которая и определяется после анализа. 3) Для одновременного определения С, Н, N, S, Cl, Br, I автор кроме лодочки с  $\text{PbO}_2$  помещает в сожгательную трубку еще лодочку с хромосеребряной солью, поглощающей галогены. Подробности см. в оригинальных статьях.

### Определение металлов.

§ 159. Мы рассмотрим только наиболее часто встречающийся случай — определение металлов в солях органических кислот. Металлы в них определяются в виде тех же соединений, как в I отделе: окончательному определению однако часто предшествует прокаливание, разрушение органического соединения действием высокой температуры.

Навеска для определения металла, смотря по количеству последнего и избранному способу определения, бывает от 0,3 гр. до

0,7 гр. соли. Отвешивание производится в тигле, платиновом или фарфоровом, если затем будет следовать прокаливание. В других случаях в стеклянной трубке, как указано в § 113.

**Прокаливание.** Поместив тигель в треугольник на кольце штатива и закрыв неплотно крышкой, дают сначала слабый жар, чтобы только обуглить вещество. Для различных солей обугливание происходит при различной температуре. Операция обугливания требует внимания, так как обыкновенно происходит сильное вспучивание. Когда вспучивание кончилось, нагревают сильнее и сильнее, поставив тигель наось и несколько прикрыв тигель крышкой, чтобы выжечь весь уголь. С остатком (окиси металла или углекислой соли) поступают, как ниже указано.

Соли цинка, кадмия, свинца не могут быть прямо прокаливаемы до полного сгорания угля, вследствие опасности потери от улетучивания металла. Приемы анализа сообщены ниже при этих металлах. Ртутные соли, понятно, совсем нельзя прокалывать, анализ их ведется водным путем.

**Калий, натрий.** Соли названных металлов обыкновенно при прокаливании дают углекислые соли калия и натрия. При прокаливании солей некоторых кислот, заключающих азот, образуется синеродистый калий; кислоты, заключающие серу, дают при этом остаток различного состава. До окончательного взвешивания лучше всего перевести углекислую соль в сернокислую. После прокаливании, когда охладится тигель, прибавляют к содержимому несколько капель крепкой серной кислоты <sup>1)</sup> и закрывают тигель крышкой. Когда окончилось выделение углекислого газа, тигель в треугольнике ставят наклонно, направляют пламя горелки на верхние части тигля, сообразуя степень жара со скоростью испарения серной кислоты. Эту операцию можно производить и в муфеле. Когда таким образом удалена серная кислота, оставшуюся сернокислую соль прокалывают. Прокаливание сернокалиевой соли должно совершаться в закрытом тигле. Сернонатриевая соль легко плавится.

**Барий** определяется преимущественно осаждением слабую серную кислоту водного раствора соли или ее раствора в слабой соляной или азотной кислоте, по § 121. Определение можно также вести прокаливанием соли и обработкой остатка серной кислотой, как при калие. Заметим, что при прокаливании бариевых солей платиновый тигель страдает (от образующегося едкого барита). В очень редких случаях (напр., при анализе солей галогенозамещенных кислот) барий осаждается аммиаком и углеаммониевой солью и взвешивается в виде углебариевой соли.

**Кальций, магний.** Соли кальция прокалываются сначала на обыкновенной горелке и после полного сгорания угля, в от-

<sup>1)</sup> Необходимо убедиться в том, что серная кислота при испарении не оставляет осадка.



крытом тигле, на паяльной горелке, как в § 122. После взвешивания образовавшейся едкой извести, вновь прокаливают, чтобы убедиться в постоянстве веса осадка. Определение в виде серногальцевой соли несколько точнее предыдущего: для этого, прокалив соль, остаток в тигле обрабатывают соляной кислотой, прибавляют слабой серной кислоты, выпаривают до-суха и прокаливают. — Определение магния совершается прокаливанием соли и взвешиванием окиси магния.

Алюминий, хром, железо. При прокаливании солей этих металлов получают окиси, которые и взвешиваются.

Цинк. В солях с летучими органическими кислотами цинк определяется осаждением угленатриевой солью и взвешивается в виде окиси. В солях нелетучих кислот лучше всего осаждением в виде сернистого цинка. Прокаливание цинковых солей может повлечь потерю; если применяют прокаливанию, поступают, как указано при свинце.

Свинец удобно определяется водным путем в виде серно-свинцовой соли, осаждающей водный или азотнокислый раствор соли органической кислоты в условиях, подробно описанных в § 123, или выпариванием навески соли с серной кислотой в закрытом тигле на маленьком пламени; после выпаривания слабо прокалить до полного побеления (если осадок остался окрашенным, надо операцию повторить). В растворимых в воде соединениях можно определить свинец и в виде сернистого.

Медь обыкновенно определяется в виде окиси, прокаливанием соли в фарфоровом или платиновом тигле. Полученную массу смачивают несколькими каплями азотной кислоты и вновь прокаливают. Для избежания потери разбрызгиванием удобно платиновый тигелек с окисью поставить в несколько больший и так взвесить. Для окончательного окисления можно также употребить окись ртути (не оставляющую остатка при прокаливании).

Ртуть определяется исключительно водным путем. Водный или азотнокислый раствор анализуемой соли осаждается свежеприготовленной сероводородной водой. Сернистую ртуть определяют на взвешенном фильтре, как в § 126. Одновременное определение углерода, водорода и ртути (улавливаемой золотом спиралью) описано А. Абельманом (Ber. 47 2935, 1914).

Серебро, золото, платина остаются в металлическом виде при прокаливании органических солей, заключающих эти металлы, и взвешиваются, как таковые. При определении серебра после взвешивания металл растворяют в слабой азотной кислоте, чтобы убедиться, не осталось ли угля. Должно указать, что, при определении серебра, прокаливанию нужно вести возможно осторожно. Многие соли разлагаются со вспышкой. Если вспышка легкая, анализ можно вести этим путем; если же вспышка сильная, тогда приходится серебро определять осаждением соляной кислотой из водного или азотнокислого раствора соли.

При анализе хлороплатиноватов, чтобы в одной навеске определить и платину и хлор, Валлах отвешивает хлороплатинат в платиновой чашке и обливает раствором 0,5 или 1 гр. натрия в безводном спирте. Испарив избыток спирта и заметив образование пленки кристаллов, остаток спирта закипают, причем хлороплатинат разлагается. Когда погаснет пламя, некоторое время нагревают чашку на голем огне и, обработав по охлаждению водою, фильтруют. В фильтрате, по прибавлении азотной кислоты, определяют хлор. Платина остается в фильтре, который высушивается и сжигается для определения веса платины, в платиновом тигле.—По указаниям Эдингера, удобно пользоваться раствором перекиси натрия и вести опыт, как указано в § 157. Отфильтровав платину, раствор подкисляют азотной кислотой и осаждают азотносеребряною солью.—Чтобы после анализа вновь получить органическое основание, Гулевич осаждает платину сероводородом и нагревает фильтрат с углекальциевою солью; осадив азотносеребряною солью и по отфильтровании удалив избыток ее, органическое основание извлекают органическим растворителем.—Де-Конинк растворяет хлороплатинат в кипящей воде и восстанавливает платину чистою муравьинокальциевою солью. Нагревают до осветления жидкости, усредняют углекальциевою солью, отфильтровывают платину, а в фильтрате определяют хлороводородную кислоту.

По данным Вольфа и для анализа хлорауратов иногда необходимо прибегнуть к методу Валлаха, так как при непосредственном прокаливании хлораурата наблюдается нередко потеря золота, которая может доходить до 1%. Состав хлорауратов не всегда представляется нормальным, т. е. заключающим частицу  $AuCl_3$  на частицу хлороводородной соли основания: Тафель указывает, что пиперидин кроме хлораурата нормального состава дает соединение  $(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2, AuCl_3$ .

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Азотистая кислота 195.  
Азотистоводородная кислота 190.  
Азотная кислота 192; реакции на нее 193; окисление закисных солей железа 85; д. на сернистые металлы IV гр. 111; опред. титрованием 338.  
Азотометр Шиффа 403.  
Азот 189; опред. в органических соединениях 400; по объему, сп. Дюма 401; по весу, способ Вилля и Варентраппа 406; по Кьелдаля 409; вместе с С и Н 411, 426; по Деннштедту 426.  
Аллегод 75.7  
Алкалиметрия 320; примеры 325.  
Алюминий 68; гидрат окиси 69; алюминат калия 69; опред. 269, 338; опред. суммы окисей Al и Fe 286; в органических солях 429.  
Аммиак, открытые 37; опред. 326, 408; в солях аммония 326; поглощение 408.  
Аммоний, кислая винная соль 30; хлороплатинат 30; кислая пиросурьмяная соль 31; кобальтоазотистоводородная соль 32; частные реакции 36; летучесть солей 36; углеаммониевая соль 45; хлористый а., растворимость углебариевой соли 49; роданистый, титр. раствор 348.  
Аммоний многосернистый 137.  
Аммоний сернистый, д. на металлы III гр. 63, 82, 94; на сернистые металлы V гр. 135.  
Ампульки 388, 394, 412.  
Анализ: качественный 1; ход для открытия металлов 164; примеры качественного а. 222; а. растворов 222; твердых веществ 223; спектральный 234; количественный 241; весовой 242; вычисление а. 261; поверка вычислением 263; ошибка 263; определение формулы 265; примеры количественного а. 265; электроанализ 302; объемный 306; по осаждению 346; чугуна, железа и стали 353; органических соединений 377; по Деннштедту 418.  
Аргон, спектр 239.  
Атомные веса элементов 265 и таблица в конце книги.  
Ацидиметрия 327; примеры 328.  
Баня водяная 19; воздушная 244, 413.  
Барит, титрованный раствор 328.  
Барий, углебариевая соль 44; растворимость ее в растворах нашатыря 49; хромовобариевая 45, 75; сернобариевая 46; фтористый 47; свойства металла 48; реакции солей 49; кремнефтористоводородный б. 49; окрашивание пламени 50; д. углебариевой соли на соли металлов III группы 64; хлористый, анализ 266; определение 267, 293; опред. в органич. солях 428; соли бария при анализе кислот 216.  
Белильная известь 179; опред. хлора 343.  
Бериллий 105.  
Берил 105.  
Берлинская лазурь 78.  
Благородные газы 239.  
Блеклые руды, анализ 298.  
Борная кислота 202; реакции 202.  
Бор 202.  
Бромистый водород 174.  
Бром 74, 174; опред. 350; в органических веществах 412; по Деннштедту 425; см. галогены вообще.  
Бруцци 194.  
Вунзена реакции в пламени 232.

Бура для определения титра 324.  
Бюретки 312; отчет их 314; проверка 315.

**Ванадиевостинцовая руда** 158.  
Ванадий 157; опред. в железе и стали 373.

Весовой анализ 242.  
Вес осадка, опред., 255.  
Весы 245; устойчивость 245; чувствительность и верность 245.

Вещество для анализа 242, 353, 377.  
Взвешивание 245.  
Вивная кислота 27; реакции 212.

Висмут 126; реакции солей окисных 126; определенье 300.

Вода 214; удаление гигроскопической 244; опред. кристаллизационной 266, 279; гигроскопической 282; химически связанной 282; растворимость в ней солей 217; приборы для поглощения воды 384; давление водяного пара 405.

Водородный показатель 9.  
Водород 213; приготовление 397; опред. в органических соединениях 378; одновременное опред. С Н и N 411; опред. по Деннштедту 418; перекись водорода 214.

Водяной пар, величины давления 405.  
Воздух, спектр 239.

Вольфрамит 158.  
Вольфрам 158; опред. в железе и стали 372.

Воронки 252.  
Вторая группа металлов 43; первая подгруппа, общие реакции 43; углекислые соли 44; растворимость их в нашатыре 49; хромовокислые соли 45; сернокислые 46; растворимость их в кислотах 47; фтористые металлы 47; железистосинеродястые соли 48; окрашивание пламени 48; частные реакции 48; систематический ход анализа 52; отделение от I группы 53; вторая подгруппа 54; ход анализа 56; анализ естественных соед. II группы 58; применение соединений при анализе 59; радий 59.

Вульфенит 158.  
Выпаривание 19; в количественном анализе 250.

Вычисление анализов 261; поверка в. 263; формулы из данных анализа 265; в. объемных анализов 317; органических анализов 389.

**Гадолиниевые металлы** 105.

Гадолинит 105.

Газы благородные спектры 239.

Галлий 108.

Галогеноводородные кислоты и соли 170.

Галогены 169; ход анализа при открытии их 178; кислородные кислоты их 178; объемное опред. 343, 347; по Фольгардту 349; проба Бейльштейна 412; опред. по Карусу 412; по Кюппу 414; по Шиффу 414; по Степанову 415; по Деннштедту 425.

Галоиды см. галогены.

Гелий, спектр 239.

Германий 157.

Гидразин 189.

Гидроксиламин 190.

Гидролиз 11.

Гидросернистая кислота 189; Na соль 67.

Горелка газовая 20.

Грамммолекула 8.

Граммэквивалент 15.

Графит, определение в чугунах 362.

Группы металлов 23; кислот 216.

Гуча тигель 258.

Давление водяного пара 405.

Двуокись марганца, анализ 345.

Двухромовая кислота 76; двухромокислая соль, в объемном анализе 44.

Декантирование 18, 255.

Дигерирование 252.

Диметилглиоксим, реактив на Ni 100, 371.

Диссоциация электролитическая растворов 6; кислот, оснований, солей 8; константа 8.

Дифениламин 194.

**Железистосинеродоводородная кислота** 192; соль кальция 48; соль железа 78.

Железо, свойства 84; соединения окисные 76; реакции солей 77; перевод в закисные соединения 79; закисные соед. 84; перевод закисных в соли окисные 85; опред. 268, 298; отделение от марганца 280; опред. суммы окисей Fe и Al 286; опред. общего содержания в силикатах 288; определение закиси в силикатах 296; отделение от цинка 301; для установки титра 334; объемное опред. по Маргериту 335; анализ соед. закисных 335; окисных 336; закисных и окисных 338; опред. окисей алюминия и железа 338; подометрическое опред. окиси 343; закиси и

- оксида 345; в органических солях 429; сплавы, чугуны и сталь, анализ 353; взятые пробы 353; растворение 354; общая схема анализа 355; состав железа и сплавов, 357; опред. общего содержания углерода 357; опред. кремния 362; опред. марганца 363; опред. серы 365; опред. фосфора 368; опред. хрома 369; опред. никкеля 371; опред. вольфрама 372, ванадия 373; молибдена 374.
- Железосинеродоводородная кислота** 192; соль железа 85.
- Жидкости, измерение** 307; органические, анализ 388, 394, 412.
- Зажимы** 313.
- Золото** 160; реакции окисных солей 161; в органических солях 429.
- Известь белильная**, опр. хлора 343, 344; натровая 406; едкая при опред. галогенов 414.
- Измельчение вещества** 243.
- Измерение жидкостей** 311.
- Индиго, окисление** 194.
- Индиговая прозма** 34.
- Индикаторы** 318, 321, 329; алкали- и ацидиметрии 329; чувствительность 330.
- Индий** 108.
- Иодистый водород** 175.
- Иодоватая кислота** 181.
- Иодометрия** 339; подометрические определения 342.
- Иод** 176; титрованный раствор и объемное опред. 339, 342, 350; в органических соед. по Деништедту 425.
- Ионы** 5; сложные 6.
- Иридий** 163.
- Искры, спектры** 238.
- Испытание предварительное** 223.
- Иттрий** 105.
- Кадмий** 123; сернистый, д. соляной к. 112; реакции солей 123.
- Кали едкое, титрованные растворы** 321.
- Калийапараты** 386.
- Калибровка посуды** 308.
- Калий, кислая виннокальневая соль** 27; хлороплатинат 30; кобальтоазотистоводородная соль 32; окрашивание пламени 32; частные реакции 35; предел. 274, 294; отделение от натрия 274, 294; опред. в органических солях 428.
- Кальций, углекислая соль** 44; хромовокислая 45; сернокислая 46; фтористый 47; железистосинеродистая 48; св. металла 51; реакции солей 51; щавелевокальциевая соль 51; определение 273, 293; в органических солях 428.
- Карбаминвоаммониевая соль** 45.
- Карналит, анализ** 279.
- Качественный анализ** 1; примеры 222.
- Кварц платинированный** 419.
- Квасцы, анализ** 269.
- Кислород** 213; определение в органических веществах 399; выделение и сущение для органического анализа 382.
- Кислоты новизация** 7; ход анализа при открытии 215; разделение на группы 216; ход анализа 218; систематический анализ 220; открытие легколетучих к. 221; таблица растворимости солей 217; титрование 328; органических к. 328; подометрическое опред. 346.
- Клапан каучуковый** 336.
- Кобальтоазотистоводородная кислота** 98; соли ее 98 и 32.
- Кобальтороданистоаммониевая соль** 101.
- Кобальт сернистый** 94; кислородные соед. 95; синеродистые соед. 96; аммиачные соед. 98; реакции 100.
- Колбы измерительные** 308; повергаих 309.
- Количественный анализ** 241; примеры 265.
- Коллоидные гидраты** 68.
- Колориметрия** 289; опред. титановой кислоты 290; марганца 292.
- Колумбиты** 108.
- Колчеданы, анализ** 297.
- Контакт при сжигании** 419.
- Концентрация** 8.
- Корольки металлов** 224.
- Кость жженая, анализ** 278.
- Кран Реньо** 384.
- Крахмальный клейстер** 176, 340.
- Кремнезем см. кремнекислота.**
- Кремнекислота** 203; выделение 204; перевод в нерастворимое состояние 206; выделение сухим путем 206; скелет кремнезема 206; опред. 285.
- Кремнефтористоводородная кислота** 182; соль барья 49.
- Кремний** 203; опред. 285; в железе и стали 362; фтористый кремний 206.
- Кристаллизация** 243.
- Купорос медный, анализ** 270.
- Куркумовая бумажка** 203.

- Лазурь берлинская** 78.  
**Лакмус** 25, 322.  
**Лантан** 105.  
**Латушь, анализ** 275; **электролиз** 304.  
**Лимонная кислота** 212.  
**Литий** 41.  
**Лодочка медная** 394.  
**Магнезит** 402.  
**Магнезиальная смесь** 272, 300.  
**Магний** 54; **реакции солей** 54; **углемагневая соль** 55; **винномагневая соль** 55; **фосфорноаммониевомагневая соль** 56, 271; **мышьяковоаммониевомагневая соль** 152; **спектр** 239; **анализ серномагневой соли** 270; **опред.** 271, 279, 280, 293; **отделение от щелочей** 279; **в органических солях** 428.  
**Магнийорганические соединения для опред. воды** 214.  
**Маянуляция** 16.  
**Марганец** 86; **реакции закисных солей** 88; **сернистый** 88; **отделение от железа** 280; **опред.** 281; **колориметрическое опред.** 292; **отделение** 291; **определение в железе и стали** 363; **серномарганцовая соль, раствор** 337; **двуокись м., анализ** 345.  
**Марганцовая кислота** 89; **калневая соль, титрованные растворы** 333; **опред. титра** 333; **опред. марганца в железе** 364.  
**Марганцовистая кислота** 89.  
**Медный колчедан, анализ** 297.  
**Медный купорос, анализ** 270.  
**Медь** 121; **реакции закисных солей** 121; **окисных с.** 122; **опред.** 270, 275, 298; **отделение от свинца** 300; **электролитическое опред.** 304; **окись меди для сожжений** 378; **опред. в органических солях** 429.  
**Металлоиды** 169; **систематический ход анализа** 215; **разделение кислот на группы** 216; **ход анализа** 218.  
**Металлы, деление на группы** 23; **первая группа** 24; **вторая группа** 43; **третья** 59; **четвертая** 109; **пятая** 132; **полный ход анализа при открытии мет.** 164; **примеры** 222; **анализ металлов** 227; **хлористые, опред. хлора** 346; **опред. в органических соединениях** 427.  
**Метаоловянная кислота** 142.  
**Метафосфорная кислота** 201.  
**Метиленовая синь** 186.  
**Метиловый оранжевый** 321.  
**Мол см. грамммолекула.**  
**Молибденовая кислота** 158; **аммониевая соль** 198.  
**Молибденовый блеск** 158.  
**Молибден** 158; **опред. в железе и стали** 374.  
**Монацит** 106.  
**Монета, анализ** 275.  
**Мрамор, анализ** 273.  
**Мышьяковая кислота** 151.  
**Мышьяковистая кислота и ее соли** 150; **опред. титрованием** 343.  
**Мышьяковистый ангидрид, опред.** 345.  
**Мышьяковистый водород** 149, 156.  
**Мышьяк** 148; **реакции солей мышьяковистой кислоты** 150; **мышьяковой кислоты** 151; **опред.** 301; **отделение от сурьмы** 300; **в органических соединениях** 415.  
**Мавеска вещества** 248; **для органического анализа** 387.  
**Нагревание** 19; **при осаждении** 251.  
**Надсерная кислота** 189.  
**Надугольная кислота** 211.  
**Надромовые кислоты** 74.  
**Налеты при анализе с паяльной трубкой** 232.  
**Натрий: кислая винная соль** 29; **кислая пирросурьмяная соль** 31; **окрашивающие пламени** 32; **реакции** 35; **нитропруссидный н.** 186; **опред.** 274, 294; **отделение от калия** 274, 294; **угле-натриевая соль для опред. титра** 324; **опред. в органических солях** 428; **хлористый для опред. титра** 346; **титр. раствор** 351.  
**Натровая известь, приготовление**, 406.  
**Натр едкий, титрованные растворы** 321.  
**Нейзильбер, анализ** 277.  
**Никкель сернистый** 94; **кислородные соед.** 95; **сицеродистые соед.** 96; **аммачные соед.** 98; **реакции** 98; **опред. электролитическое** 278; **опред. в железе и стали** 371.  
**Нитропруссидный натрий** 186.  
**Ниобий** 108.  
**Нормальный литр** 308.  
**Объемный анализ** 306; **вычисление** 317; **главные методы** 318; **примеры** 320, 327, 332, 342, 346.  
**Озон** 214.  
**Окиси Al, Fe, Cr, образование и свойства гидратов** 63; **безводные окиси** 67; **опред. суммы окисей Al и Fe в силикатах** 286; **объемное опред. окисей** 327.  
**Окисление, анализы по с.** 335; **органических веществ** 412, 417.  
**Окислители** 378.

- Окись азота 193.  
 Окись меди 378; сушение ее 391.  
 Окись углерода 209.  
 Окись хрома 71.  
 Окрашивание пламени 32, 48.  
 Оксидметрия 332.  
 Олово 139, 140; реакции закисных солей 140; окисных солей 142; фосфорнокисл. 199; опред. 276; опред. титрованием 339; опред. закиси 343; титрованный раствор хлористого олова 343.  
 Оловянные кислоты 138, 142; соли 142.  
 Определение количественные вообще 241, 260; на взвешенном фильтре 257; в тигле Гуча 258; прямые 260; косвенные 260; из разности 261; объемные 306.  
 Опыты поверочные 3.  
 Органический анализ 377; опред. углерода и водорода 378; окислители 378; трубки для сжигания 380; печи 380; сушение кислорода 382; поглощение воды и углекислоты 384; навеска 387; вычисление 389; сжигание с окисью меди в открытой трубке 390; в закрытой трубке 394; с хромовосвинцовой солью 395; сож. веществ с галогеном или азотом 397; опред. азота 400; по способу Деншtedта 418; по способу Олса 427; опред. галогена 411; серы, мышьяка и фосфора 415; металлов 427.  
 Органические вещества, открытие 209; удаление при анализе 230.  
 Органические кислоты, открытие 209; титрование 328; опред. металлов их солей 427.  
 Органические соединения 209; количественный анализ их 377.  
 Осадки 12, 16; растворение 17; промывание 17; опр. веса 255.  
 Осаждение 12; количественное 251; анализы по осаждению 346.  
 Осмай 131.  
 Осушители 248.  
 Отделения количественные 273.  
 Отчитывание приборов 314.  
 Ошибка анализа 263.  
 Палладий 130; подистый 176.  
 Паяльная трубка 224, 231.  
 Песел фильтра 257.  
 Первая группа металлов 24; общие реакции 26; отношение солей к высокой температуре 33; окрашивание пламени 33; частные реакции 35; систематический ход анализа 38; анализ природных соединений 41; изменение соединений металлов первой группы при анализе 42.  
 Перекись водорода 75, 214.  
 Перекись марганца см. двуокись.  
 Перекись натрия 42, 74.  
 Печи для сжигания: газовая 380; электрическая 381; угольная 382; Деншtedта 420.  
 Пипетки 312.  
 Пирит, анализ 297.  
 Пиросульфатнатриевая соль кислая 31.  
 Пиррофосфорная кислота 201.  
 Плавиковая кислота и серная, разложение силиката 284; см. фтористый водород.  
 Плавление 19.  
 Пламя, окрашивание щелочными металлами 32; температура его 32; исследование 34, 231; окрашивание щелочно-земельными металлами 48; солями меди 123; соединениями бора 203; при предварительном испытании 224; реакции Бунзена в нем 232.  
 Платина 161; реакции окисных солей 162; в органических солях 429; как контакт 419.  
 Платиновые металлы, анализ по Миллусу 131.  
 Платиновые тигли 251, 257.  
 Платиновые руды, анализ по Миллусу 131.  
 Проверка анализа вычислением 263; измерит. приборов 310.  
 Поверочный опыт 3.  
 Поглощения спектры 239.  
 Политионовые кислоты 188.  
 Полихромовые кислоты 76.  
 Предварительное испытание 223.  
 Приборы: Марша 156; для измерения жидкостей 307; Марса 358; Корлейса 360; для очищения и сушения кислорода 382; для поглощения воды и углекислоты 384, 420; аммиака 436; Шиффа 403; Деншtedта 418.  
 Призма индиговая 34.  
 Примеры анализов качественных 222; количественных 265 и след.  
 Припой, анализ 276.  
 Проба средняя 242, 353.  
 Пробки медные 390; восстановление 397; серебряные 398.  
 Производство растворимости 13.  
 Прокаливание 19; осадка 255; солей органических кислот 428.  
 Промывалка 17.  
 Промывание осадков 17; на фильтре 254; под давлением 254.

- Псевдокислоты 319.  
 Псевдооснования 319.  
 Псевдорастворы 252.  
 Пятая группа металлов 132; первая подгруппа 133; сернистые соединения и тиосоли 134; оловянная, сурьмяная и мышьяковая кислоты 138; металлы и их выделение 139; частные реакции 140; общий ход анализа 152; естественные соед. 155; употребление соед. металлов V группы при анализе 155; вторая подгруппа 160; частные реакции 160; ход анализа 162; естественные соед. 163.
- Работа в лаборатории** 164.  
**Радий** 59.  
**Разновес** 246.  
**Растворение** 19; в воде и кислотах 226; при количественных определениях 249.  
**Растворимость солей** 217.  
**Растворы** 51; теория электролитической диссоциации 5; приготовление 15; эквивалентные 15; анализ растворов 222; титрованные 316; нормальные 316; приготовление титрованных растворов 316.  
**Реагенты** 2.  
**Реактивы** 2; приготовление 15; Несслера 38.  
**Реакция** 1; условия 2; комбинированная 4; частные 5; общие 5; цветные 14; с паяльной трубкой 224, 231; Вунзена в пламени 232.  
**Роданистый аммоний**, титров. раств. 348.  
**Родановое железо** 77, 192.  
**Родий** 130.  
**Ртуть** 117; реакции закисных солей 118; окисных с. 120; сернистая, д. азотной к. 111; опред. 300; в органических солях 429.  
**Рубидий** 41.  
**Рутений** 131.  
**Рутыл** 107.
- Свинец** 124; реакции окисных солей 125; опред. 277; отделение от меди 300; хромосвинцовая соль 75; в органическом анализе 379, 395; опред. в органических солях 429; двуокись для опред. галогенов и серы 424.  
**Селен** 159.  
**Селенистые металлы** 159.  
**Серебро** 115; реакции солей 116; соли, исследование 216, 230; опред. 275; осаждением по Фольгардту 349; по Гей-Люссаку 350; в органических солях 429; азотносеребряная соль, титрованный раствор 346, 349.  
**Серебро дельное**, анализ 275, 349.  
**Серебряный раствор** для опред. галогена 346, 351, 349.  
**Силикаты** 204, перевод в раствор 205; качественный анализ 207; количественный 281; опред. воды 282; разложение силиката 283; опред. кремнекислоты 285; суммы окисей Al и Fe 286; общего содержания железа 288; титановой кислоты 290; марганца 292; Ca, Mg, Ba 293; щелочей 294; закиси железа 296.  
**Синеродистые металлы** 96, 190.  
**Синеродистый водород** 190; реакции солей 191; опред. осаждением 347.  
**Синеродистый калий**, опред. 347.  
**Синильная кислота** см. синеродистый водород.  
**Скелет кремнезема** 206.  
**Смолка урановая** 109.  
**Сода** для опред. титра 324.  
**Сожжение** 378; окислители 380; трубки 380; печи 380; сушение кислорода 382; поглощение воды и углекислоты 384; навеска 387; вычисление 389; с. с окисью меди в открытой трубке 390; в закрытой 394; с хромовосвинцовой солью 395; веществ с галогенами или азотом 397; по способу Копфера 399; определение кислорода 399; определение азота 400; одновременное опред. C H и N 411; определение галогенов 411; серы и фосфора 415; упрощенное по Деннштедту 418; по Олсону 427.  
**Сожигание фильтра** 256.  
**Соли**, нерастворимые 44; основные 61; таблица растворимости в воде и кислотах 217; анализ объемный 327; органических кислот, опред. металла 427.  
**Соляная кислота** 172; титрованный раствор 321; д. на сернистый кадмий 112; д. на сернистые металлы V гр. 137.  
**Спектральный анализ** 234.  
**Спектроскоп** 234.  
**Спектрофотография** 240.  
**Спектры пламени** 237; искры 238; фосфоресценция 239; поглощения 239.  
**Спирт винный**, окисление 75.  
**Сплавление** 19, 229; в количественном анализе 251; силикатов 283, 294.  
**Сплавы**, качественный анализ 227; количественный 275.



- Сталь 84; состав 357; анализ 353 и след.
- Стекла окрашенные: хрома 72; железа 73; марганца 90; кобальта 102; меди 123; вообще 224.
- Стибиг 145.
- Стронций: углекислая соль 44; хромовокислая 45; сернокислая 45, 50; металл 50; реакции солей 50; окрашивание пламени 50.
- Сурьма 139, 144; реакции солей сурьмянистой кислоты 145; солей сурьмяной кислоты 147; опред. 301; отделение от мышьяка 300.
- Сурьмяная кислота 138, 147.
- Сурьмянистая кислота 145.
- Сурьмянистый водород 144, 156.
- Сушеное вещество 244; осадка 255; кислорода 382; окиси меди 390; хромовосвинцовой соли 396.
- Сера 183; опред. 297, 302; в железе и стали 365; в органических соед. по Карнусу 416; по Деннштедту 424.
- Серная кислота 186; реакции солей 187; в предварительном испытании 225; в плавиковая, разложение силиката 284; опред. 270; титрованные растворы 321; соли металлов II группы 46.
- Сернистая кислота 187; реакции солей 188; опред. титрованием 342.
- Сернистые металлы III группы 81, 88, 94; IV гр. 109; V гр. 134; реакция сер. метал. 184; опред. серы 297, 302.
- Сернистый аммоний, действие на соли металлов III группы 63, 82, 94; IV гр. 111; на сернистые соед. металлов V гр. 135.
- Серноватистая кислота 188; натриевая соль, осаждение сернистых металлов 111; титрованные растворы 340.
- Сероводород, действие на соли металлов III гр. 82, 95; получение и употребление 110; д. на соли металлов IV гр. 110; на соли металлов V гр. 134; свойства 184; реакции 185; опред. титрованием 342.
- Сернокалиевая соль кислая, получение 283.
- Галлий 109.
- Таннин, д. на соли железа 79.
- Танталиты 108.
- Тантал 107.
- Твердые вещества, анализ: предварительное испытание 223; растворимые вещества 225; нерастворимые 227.
- Теллур 159.
- Тигли платиновые 251, 257; Гуча 258; Розе 275.
- Титановая кислота 107; колориметрическое опред. 290.
- Титан 107.
- Титрованные растворы 316.
- Титрование 308; точность титрования 331.
- Титр 306, 316; кислоты 324; вода 340; серебряного раствора 346, 349; хамелеона 333; хлористого натрия 350; уксуснокислой окиси урана 352; серноватистонатриевой соли 340; хлористого олова 343.
- Тиосоли 135; осаждение кислотами 136.
- Толундин пара 194.
- Торий 106.
- Третья группа металлов 59; первая подгруппа 61; соли 61; соединения с основаниями 62; гидраты окисей 63; уксуснокислые соли 67; частные реакции 68; систематический ход анализа 79; отделение от I и II групп 80; вторая подгруппа, 81; общие р. 81; частные р. 84; ход анализа 91; третья подгруппа 93; общие р. 94; частные р. 98; ход анализа 102; анализ естественных соединений 103; ход анализа в присутствии фосфорной кислоты 200; редкие элементы III гр. 104.
- Трубки для сожжения 380; для опред. галогенов 412; паяльные 224, 231.
- Турбулева сивь 85.
- Углеаммониевая соль 45; д. на соли магния 55.
- Углебариевая соль, д. на соли металлов III группы 64.
- Углекальциевонатриевая соль 205; анализ 274.
- Углекислота и соли 209; опред. 273; титрованием 326, 329; приборы для поглощения 384, 420; получение 402; соли щелочные, титрование 326; соли металлов II группы 45.
- Углемагниева соль 55.
- Угленатриевая соль для опред. титра 324.
- Углерод 208; окись углерода 209; опред. в железе и стали общего содержания углерода 357; по Марсу 358; по Корлейсу 359; по Эгерцу 361; опред. в органических соединениях 378; в открытой трубке 390; в закрытой 394; по Деннштедту 418; мокрым путем 399.
- Угольная неч Либиха 382.
- Указатели см. индикаторы.

Уксусная кислота 67, 211; соли Al, Fe, Cr 67.  
 Ураповая смолка 109.  
 Уран 108; уксуснокислая окись, титр. раствор 352.  
 Условия реакций 2.  
**Фенолфталеин** 322.  
 Фернамбуковая бумажка 182.  
 Ферроалюминий 84.  
 Феррованадий 357.  
 Ферровольфрам 357, 373.  
 Ферромаганган 84, 357.  
 Ферромолибден 357.  
 Ферросилиций 84, 357.  
 Феррохром 84, 357.  
 Фильтрование 16; количественное 252; под давлением 253.  
 Фильтры 16, 252; вес пепла 257; сжигание ф. 256; опред. на взвешенном ф. 257.  
 Фольга, анализ 276.  
 Формула по данным анализа 265.  
 Фосфоресценция, спектры 239.  
 Фосфористая кислота 201.  
 Фосфористые водороды 196.  
 Фосфорная кислота 196; растворимость солей в кислотах 196; выделение солей 197; реакции солей 197; систематический ход анализа трех групп с фосф. к. 200; опред. 272; объемное опред. 352; фосфорноаммониевомагнезиевая соль 56, 271; широ- и метаф. кислоты 201; фосфорнонатриевая соль, анализ 272.  
 Фосфорноватистая кислота 201.  
 Фосфорномолибденовоаммониевая соль 198.  
 Фосфор 195; определение в железе, стали и чугуна 368; в органических соединениях 415.  
 Фтористый водород 181; фт. металлы 182; фтористый кремний 206.  
 Фтор 181.  
**Хамелеон** см. марганцовокальциевая соль.  
 Химия аналитическая, предмет 1.  
 Хлораураты 430.  
 Хлористый водород 172.  
 Хлористый хромил 172.  
 Хлоркальциевые трубки 384.  
 Хлорная кислота 181.  
 Хлорноватая кислота 179.  
 Хлорноватистая кислота 179.  
 Хлорометрия 343.  
 Хлороплатинаты 30, 162, 296, 430.  
 Хлор 173; реакции 173; весовое опред. 267; окисление солей железа 86; опр. в белильной извести 343; осажде-

нием 346, 350; опред. в органических веществах 411, 425.  
 Хромовая кислота и ее соли 75; реакции восстановления 75; дву- и полихромовые кислоты 76; хромосвинцовая соль 75, 379, 395; соли металлов II группы 45.  
 Хромовая сталь 357.  
 Хром 70; окисные соли 71; реакции 71; окисление в хромовую кислоту 73; опред. в чугуне, железе и стали 369; опред. в органических солях 429.

### Цезий 41.

Церитовые земли 106.

Церий 105.

Церит 105.

Цилиндры измерительные 311.

Цинк 90; сернистый 83; реакции солей 90; спектр 239; опред. 276; электролитическое опред. 304; отделение от железа 301; в органических солях 429.

Цирконий и циркон 106.

Цианистый водород см. синеродистый водород.

Циан 190.

**Четвертая группа металлов** 109; сернистые металлы 109; хлористые металлы 113; синеродистые соед. 114; аммиачные соед. 115; сернокислые соли 115; частные реакции 115; ход анализа 128; анализ соед. 129; употребление соед. при анализе 129; редкие элементы 130.

Чугун 84; состав 357; анализ 353 и след.; зеркальный 357; определение графита 362.

### Штык 394.

**Щавелевая кислота** 51, 211; кальциевая соль 51; натриевая соль для опред. титра 325, 333.

Щелочи, ионизация 7; д. на гидраты окисей Al, Fe, Cr 56; д. на сернистые металлы V гр. 137; отделение от магния 279; опр. в силикатах 294; титрованные растворы 321; опред. титрованием 326.

Щелочноземельные металлы, см. вторая группа.

Щелочные металлы, свойства и соединения 24; отношение солей к высокой температуре 33; анализ природных соединений 42; опред. в силикатах 294.

Электроаналитические опред. 302.

Электролиз 302.

Электролиты 5; ионизация их 7; взаимодействие 10.

Электроды 303.

Электроны 6.

Элементы, атомные веса 265 и таблица в конце книги; соединения, в виде которых определяются, 259; редкие 104.

Этиловый спирт 30, 75.

Этиловый эфир 30.

ТАБЛИЦА АТОМНЫХ ВЕСОВ ЭЛЕМЕНТОВ НА 1922 ГОД.

N Азот . . . . .	14,008	Nd Неодим . . . . .	144,3
Al Алюминий . . . . .	27,1	Ne Неон . . . . .	20,2
A Аргон . . . . .	39,9	Ni Никкель . . . . .	58,68
Ba Барий . . . . .	137,4	Nt(Em) Нитон (эманация) . . . . .	222
Be Бериллий . . . . .	9,1	Nb Ниобий . . . . .	93,5
B Бор . . . . .	10,90	Sn Олово . . . . .	118,7
Br Бром . . . . .	79,92	Os Осмий . . . . .	190,9
V Ванадий . . . . .	51,0	Pd Палладий . . . . .	106,7
Bi Висмут . . . . .	209,0	Pt Платина . . . . .	195,2
H Водород . . . . .	1,008	Pt Платина . . . . .	195,2
W Вольфрам . . . . .	184,0	Pr Празеодим . . . . .	140,9
Gd Гадолиний . . . . .	157,3	Ra Радий . . . . .	226,0
Ga Галлий . . . . .	69,9	Rh Родий . . . . .	102,9
He Гелий . . . . .	4,0	Hg Ртуть . . . . .	200,6
Ge Германий . . . . .	72,5	Rb Рубидий . . . . .	85,5
Ho Голмий . . . . .	163,5	Ru Рутений . . . . .	101,7
Dy Диспрозий . . . . .	162,5	Sm Самарий . . . . .	150,4
Eu Европий . . . . .	152,0	Pb Свинец . . . . .	207,2
Fe Железо . . . . .	55,84	Se Селен . . . . .	79,2
Au Золото . . . . .	197,2	S Сера . . . . .	32,07
In Индий . . . . .	114,8	Ag Серебро . . . . .	107,88
I Иод . . . . .	126,92	Sc Скандий . . . . .	45,10
Ir Ирридий . . . . .	193,1	Sr Стронций . . . . .	87,6
Yb Иттербий . . . . .	173,5	Sb Сурьма . . . . .	120,2
Y Иттрий . . . . .	88,7	Tl Таллий . . . . .	204,0
Cd Кадмий . . . . .	112,4	Ta Тантал . . . . .	181,5
K Калий . . . . .	39,10	Te Теллур . . . . .	127,5
Ca Кальций . . . . .	40,07	Tb Тербий . . . . .	159,2
O Кислород . . . . .	16,000	Ti Титан . . . . .	48,1
Co Кобальт . . . . .	58,97	Tb Торий . . . . .	232,1
Si Кремний . . . . .	28,3	Tu Тулий . . . . .	169,4
Kr Криптон . . . . .	82,92	C Углерод . . . . .	12,00
X Ксенон . . . . .	130,2	U Уран . . . . .	238,2
La Лантан . . . . .	139,0	P Фосфор . . . . .	31,04
Li Литий . . . . .	6,94	F Фтор . . . . .	19,00
Lu Лутеций . . . . .	175,0	Cl Хлор . . . . .	35,46
Mg Магний . . . . .	24,32	Cr Хром . . . . .	52,0
Mn Марганец . . . . .	54,93	Cs Цезий . . . . .	132,8
Cu Медь . . . . .	63,57	Ce Церий . . . . .	140,25
Mo Молибден . . . . .	96,0	Zn Цинк . . . . .	65,37
As Мышьяк . . . . .	74,96	Zr Цирконий . . . . .	90,6
Na Натрий . . . . .	23,00	Er Эрбий . . . . .	167,7

6700





