Ч. 85.

На правах рукопису
[544(021)]

Й 4597

Комарецький С.

Доцент Української Господарської Академії в Ч. С. Р.

Аналітична хемія

Якісний аналіз

Nevenoji

ЧТВ

204

1924

м. Подєбради

Видання „Видавничого Т-ва при Українській Господарській Академії".
Накладом Української Господарської Академії.

Ч. 85.

[544(021)]

Комарецький С.

Доцент Української Господарської Академії в Ч. С. Р.

Аналітична хемія

95209

Якісний аналіз

1924

м. Подєбради

Виданкя „Видавничого Т-ва при Українській Господарській Академії“.

U 4597.

MINISTERSTVA ZAHRANIČNÍCH VĚCÍ
SLOVANSKÁ KNIHOVNA
V PRAZE

SLOVANSKÁ KNIHOVNA
3186261897

Вступ.

Аналітична хемія має своїм завданням досліджування та вивчення тих засобів, користуючись якими можна розкласти будь яке хемичне сполучення або суміш на окремі складові частини. Для розв'язання такого завдання аналітична хемія користується різними засобами, але всі вони полягають у тому, щоб перевести спробне тіло в инше хемичне сполучення з характерними для одного нового ознаками. Таке перетворення одного хемичного сполучення в друге зветься хемичною реакцією, а ті елементи, або сполучення, що вживаються для цієї мети, хемичними реактивами або реагентами.

Всі реакції бадуються на фізичних та хемичних ознаках елементів та їх хемичних сполучень, вивчення яких є завданням теорії

тичної хемії та фізико-хемії. А тому аналітична хемія не уявляє собою окремої самостійної науки, а входить як частина в курс загальної хемії.

Хемічні сполучення розглядаються або з боку їх хемічного складу, або ж з боку кількісного відношення їх складників, а тому аналітична хемія поділяється на кількісний та якістний аналіз. Спочатку провадиться якістний аналіз, а потім уже кількісний, бо кількісне відношення складових частин можна встановити тільки тоді, коли відомо з чого складається спробне тіло.

Аналіз спробного сумішку можна провадити двома способами: мокрим та сухим. При мокрому аналізі спробний сумішок переводиться в розчинний стан, а також і реактиви вживаються в розчинах; а при сухому-спробний сумішок аналізується при допомозі вогню.

Сухий аналіз не має такого великого значіння як мокрий. Він тільки допомагає орієнтуватися у виборі певного напрямку провадження роботи. Завдяки йому можна зробити де-які висновки

що до присутности того або иншого елементу в спробному сумішку.

Що ж до відокремлення одного елементу від другого, то цього можна досягти тільки при допомозі мокрого аналізу.

Реакції.

Як на аніони так і на катіони маємо багато реактивів, але найліпшими будуть такі, які:

1) є характерними для даного сполучення,

2) які можна безпосередньо спостерігати по ріжних помітних явищах, так: по утвореному осаду, по зникненню барви спробного сумішку або по виділенню газів під час реакції.

Всі ці явища вказують на те, що реактив прореагував із спробним сумішком і утворив нове хемичне сполучення.

Так напр., коли до розчину соли срібла додати солодної кислини, то утворюється білий кудластий осад хлорку срібла:

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl.$$

Коли до розчину соли трихлорку заліза додати залізноціан потасу (калію) то утворитьця синій осад, що

зветься берлінською лазурью:

$$4FeCl_3 + 3[Fe(CN)_6]K_4 = 12KCl + [Fe(CN)_6]_3Fe_4.$$

Від додання як до тричлораку заліза роданату потаса утворюється роданат заліза червоного кольору:

$$FeCl_3 + 3KCNS = 3KCl + Fe(CNS)_3$$

Йодек потасу дає з двохлораком ртуті червоний осад, що розчиняється в надмірі KJ, при чому утворюється безбарвний розчин:

$$HgCl_2 + 2KJ = 2KCl + HgJ_2 \text{ (осад)}$$
$$HgJ_2 + 2KJ = [HgJ_4]K_2 \text{ (розчин)}$$

Вуглани реагують з кислинами, виділюючи з минінним газ CO_2:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Соли азотової кислини під впливом розрідненої сірчаної кислини розпадаються, виділюючи газ NO:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO,$$

який на повітрі сполучається з киснем і переходить у NO_2 рудого кольору:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Але як по цих явищах ще не можна робити остаточного висновку що до присутности в спробному сумішку того або иншого сполучення, бо одного й того ж кольору осади й розчи-

ни можуть утворювати різні хемічні сполучення від одного й того ж реактиву. Так від солячної кислини може утворитися білий осад не тільки в присутності солів срібла, а також і тоді, коли там будуть соли одноокисної ртути, олива й загалом инших.

Маючи це на увазі, потрібно завше проробляти ще й контрольні реакції, по яких можна остаточно запевнитися, що до хемичного складу спробного субстанку.

Ми знаємо, що $PbCl_2$ росчинюється в кипячій воді, $AgCl$ - в амоняці, а $HgCl_2$ - від амоняку редукується, утворюючи гарного кольору сполучення.

Таким чином, проробляючи ці контрольні реакції, ми можемо встановити не тільки присутність хемичних сполучень, а навіть і відокремити їх одне від одного.

Але треба завше мати на увазі, що всі аналітичні реакції проходять тільки при певних умовах, що залежать: а) від особистих властивостей реактивів, б) від температури, с) від концентрації росчину та

d/ від присутности в спробному сумішку инших хемичних сполучень, які можуть перешкоджати проходженню реакції. А тому, коли реактив не дає відповідної реакції, то ще не можна робити остаточного висновку що до цілковитої відсутности в рослині того сполучення, на яке провадилася реакція.

Так напр., білий кристалічний осад винокислого потасу (калію) – $C_4H_5O_6K$ утворюється тільки в концентрованих рослинах і то при цілковитій відсутности кислин та лугів. Коли умови ці будуть порушені, то осад не може утворитися.

Росчинність.

Тіла можуть росчинятися то в усяких пропорціях, то в строго обмеженому кількостному розмірі. Коли ми будемо росчиняти кислину у воді, спірт у воді, бензін у нафті ... вони можуть росчинятися в необмеженій кількости.

При другому тіні росчинення розріжняється росчинник та росчинене тіло. Росчинником буде взята те сполучення, якого береться більше

а росчиняємим - якого менше. Так напр. коли змішати етер з водою, то утвориться два шари [illegible]лину: верхній - етер, в якому росчинена вода (мокрий етер) та нижній - вода, де росчинений етер. Таким чином для першого шару буде росчинником етер, - а для другого - вода. Як етер у воді так і вода в етері може росчинятися в необмеженій кількости.

Всі тіла росчиняються як у воді так і в инших росчинниках. Зовсім не росчинних тіл у природі не істнує Вираз „неросчинне тіло" вживається в тому розумінню, що його росчинення остільки мале, що тільки спеціальними засобами можна встановити його.

Так напр., $BaSO_4$ зветься сполученням неросчинним як у воді так і в кислинах. Але ж, властиво кажучи, 1 грам $BaSO_4$ росчиняється в 344000 літр. води. Така незначна росчинність не може бути помітна при загальному аналізі, а тому й сполучення це рахується неросчинним.

Степень росчинности будь якого тіла

встановлюється тою кількістю його, яка потрібна, щоб розчинник був насичений, т. т. щоб в даному розчиннику це тіло не могло вже більше розчинятися. Це наступає тоді, коли розчинюємого тіла входить у розчинник стільки, що напруженість об'ємної енергії, яку будуть мати молекули, що перейшли в розчин, стане рівною тому напруженню поверхневої енергії, яку мають молекули тої частини тіла, що залишилася нерозчинною.

Для пояснення сказаного порівнюємо розчинення тіла з паруванням. Коли пара насичує даний простір, то це значить, що тиснення пари, яка утворюється парующим тілом, рівне пружності пароутворюючої здібности цього тіла, або, властиво кажучи, - коли тиснення пари буде в рівновазі з пружністю пароутворення.

Також і пружністю розчинення зветься та пружність енергії, яку має на своїй поверхні тіло, що розчинюється, а тому тисненням розчинного тіла або осмотичним тисненням звуть таку пружність, яку мають молекули тіла,

що перейшли в розчин. Таким чином насиченим розчином буде такий, в якому осмотичне тиснення буде в рівновазі з пружністю розчинення; як що такої рівноваги не існуватиме, то розчинник буде ненасичений, і в ньому ще може розчинятися тіло.

Пересичений розчин буде такий, що має нестійку рівновагу, а тому, подібно пересиченій парі, дуже легко переходить у насичений розчин, виділяючи де-яку частину твердого сполучення.

Швидкість розчинення залежить від величини поверхні тіла та температури розчинника. Всяке тіло розчиняється лише з поверхні, а тому чим більша його поверхня, – тим більше буде точок доторкнення до нього розчинника, й тим ліпше тіло буде розчинятися. Поверхня ж тіла збільшується розбиттям його на маленькі кавалочки, а тому, при бажанні досягти найліпшого й найскорішого розчинення тіла, воно растирається в ступці в найдрібніший порошок.

Поясним прикладом. Коли маємо тіло в 1 см.^{3}, то розчинник буде тор-

катися тільки кожної його грані, ц. т. 6 кв. см. Коли ж ми розіб'ємо кожну грань на 10 частин, то одержимо 1000 кубиків; грань кожного буде $0{,}1\ см^2$, а поверхня всіх кубиків - $600\ см^2$. Будемо ділити далі й далі таким же чином, й тоді поверхня тіла буде все збільшуватися, и нарешті, коли дійдемо до того, що грань кубика буде $1\ мм^2$, то поверхня всіх цих кубиків буде 600 кв. метрів:

Грані куб.	Число куб.	Число гранів	Заг. поверх.
1 кв. см	1.	6	6 кв. см
0,1 кв. см.	10^3	6.000	60 кв. см.
0,01 кв. см.	10^6	60.000	600 кв. см.
$1\ м^2$	10^9	600.000	6000 кв. см
$0{,}1\ м^2$	10^{12}	6.000.000	6 кв. мет.
$0{,}01\ м^2$	10^{15}	60.000.000	60 кв. мет.
$1\ мм^2$	10^{18}	600.000.000	600 кв. мет.

Розбиттям тіла на дрібненькі часточки можна досягти того, що у воді розчиняться навіть такі тіла, які лишаться практично нерозчинними, як напр. мило, камень і др.

Швидкість розчинення V просто пропорційна пружности - a та

величині поверхні розширеного тіла - b. Коли позначити коефіцієнт розширності через K, то швидкість розширення виявиться так:

$$V = K.a.b,$$

а з огляду на те, що пружність розширення просто пропорційна ступіню нагріву, то формула швидкости розширення буде така:

$$V = K.a.b.t$$

Але треба пам'ятати, що ця формула не уявляє собою остаточного математичного висновку, а лише вказує на ті фактори, що впливають на швидкість розширення тіла.

Крім того швидкість розширення тіла залежить від переміщування. Важке тіло, що розширяється, покривається навколо насиченим оточенням розширника, через яке дуже поволі діфрузують молекули розширеного тіла. А з огляду на те, що діфрузія тим скоріше проходить, чим більша різниця в концентраціях розширеного, — зрозуміло, що переміщу-ван-

ня мусить прискорити швидкість росчинення тіла.

Степень росчинности встановлялася раніш або тою кількістю грамів тіла яка росчинилася в 100 гр. росчинника, або ж по тій кількости росчиненого тіла що залишилася після випарювання вщент насиченого росчину, ц. т. по так званому „сухому лишку"

В останні часи вживається молекулярний або молярний росчин, ц. т. такий, в якому на 1 літр росчинника випадає одна грам-молекула росчиняємого тіла. Так грам-молекула їдкого саду (натру) NaOH буде: 23,05 (ат. тяг. Na) + 16 (ат. тяг. O) + 1,008 (ат. тяг. H) = 40,058 гр.

Коли росчинити в 1 літрі росчинника 40,058 гр. NaOH, то одержиться молярний росчин.

Нормальним росчином зветься такий, коли в 1 літрі росчинника буде росчинено 1 грам-еквівалент (моль) хемичного сполучення, що відноситься до одного грам-атома водня. А тому нормальні росчини будуть коли в 1 літрі росчинити:

$NaOH$ — 40,058 гр.
HCl — 36,46 гр.
H_2SO_4 — $\frac{98,08}{2}$ = 49,04 гр.
H_3PO_4 — $\frac{98,03}{3}$ = 32,68 гр.
$KMnO_4$ — $\frac{158,15}{5}$ = 31,63 гр
K_2CrO_7 — $\frac{294,5}{6}$ = 49,08 гр.

Як що на один літр розчинника взяти не грам-еквівалент будь якого сполучення, а в 10 або 100 разів менше, то й відповідні розчини будуть носити назву дециномальних або центінормальних.

Користуванням такими розчинами під час хемічного аналізу має ту перевагу, що дає змогу зараз же виражувати скільки потрібно додати того або иншого реактиву, щоб реакція пройшла до кінця. Так, щоб знейтралізувати 1 см.³ нормального розчину $NaOH$ потрібно додати: 1 см.³ нормального, або 2 см.³ півнормального або 10 см.³ дециномального розчину HCl.

Таким чином розчинність даного тіла встановлюється тою кількістю молів, які містяться в 1 літрі нормального розчину.

Окислення та редукція.

Під словом „окислення" в повному розумінні цього слова, розуміється перетворення будь якого хемичного сполучення, що має в собі мало кисню, або зовсім його не має, в сполучення з більшою кількістю кисня. Так напр., коли проціжати залізо на вогні, то воно, сполучаючись з киснем, може утворити:

$$Fe + O = FeO$$
$$2Fe + 3O = Fe_2O_3$$
$$3Fe + 4O = Fe_3O_4$$

Коли пропекти на повітрі двоокис заліза FeO, то воно перетворюється в трюокис Fe_2O_3

Як двоокис так і трюокис заліза роспинаються в соляній кислині, перетворюючись у дво- та трихлорак заліза:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$$

Трихлорак заліза може утворитися й з двохлораку, від додання до цього останнього хлору:

$$2FeCl_2 + 2Cl = 2FeCl_3$$

Таким чином окисленням або оксідацією в загальному розумінні

зветься збільшення валентности елементу, яке може провадитися не лише при допомозі кисня, але й ріжними елементами та хемичними сполученнями, що носять назву окислителів або оксідаторів.

До таких окислителів належать:

а) галоїди, що можуть окислювати як безпосередньо, сполучаючись то з елементом, то з ріжними хемичними сполученнями:

95209

$$2FeCl_2 + 2Cl = 2FeCl_3,$$

так і впливово, виділяючи кисень, який уже й окислює сполучення:

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = H_2O + Fe_2SO_4,$$

б) другі окислителі, як то: перекис водня, азотна кислина, надманган потасу, двохроман потасу роскладаються самі під впливом ріжних реагентів, виділяючи кисень:

1) $H_2O_2 = H_2O + O$

2) $2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O$

3) $K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$

4) $2HMnO_4 = H_2O + 2MnO + 5O$,

який і окислює ріжні хемичні сполучення:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = H_2O + Fe_2(SO_4)_3$$

Редукцією зветься перетворення будь якого хемічного сполучення, що має багато кисня, в сполучення з меншою кількостю його, або як редукцією зветься перетворення сполучення більшої валентности - в меншу:

$$Fe_2O_3 + C = CO + 2FeO$$

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

Редукція може проходити під впливом різних реагентів, так

а) водень in statu nascendi редукує сполучення до металу:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$

$$2AgCl + H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + 2HCl + Ag_2$$

б) двохлорак цини редукує соли, перетворюючи їх спочатку в нижчі окиси:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2,$$

а потім редукція проходить далі до виділення металю:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$$

с) сірчова кислина редукує тріокис заліза в двоокис його:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_3 + H_2O =$$
$$= H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2FeSO_4$$

Теорія електролітичної дісоціації.

В р. 1887 шведський хемик Сванте Арреніус висунув нову гіпотезу про стан електролітів у розчинах. Гіпотеза ця нині надзвичайно поширена під назвою „теорія електролітичної дісоціації" й має велике значіння в аналітичній хемії, де вона з'ясовує ріжні хемічні процеси.

Арреніус звернув увагу на те явище, що всі хемічні сполучення, які мають анормально високе осмотичне тиснення, а також анормально високу ступінь кипіння та низьку-замуляння - пропускають електричний прут у тому випадку, коли вони будуть у розчинному стані.

Так кам'яна сіль, NaCl та дестильована вода не пропускають електричного пруду й тому мають назву неелектролітів. А коли ще кам'яну сіль розчинити у воді, такий розчин набірає здібности пропускати електричний прут, ц. т. в цьому випадку кам'яна сіль розпуска

електролітом.

Таке ж саме спостереження відноситься до майже всіх солів, кислин та засад (основ). Але існує ціла низка других хемічних сполучень, як напр. цукор та инші органичні сполучення, розчини яких не пропускають електричного прądу ч. т. вони є неелектроліти.

Для з'ясування цього, Арреніус і висунув свою гіпотезу, по якій усі соли, кислини та засади в розчинах розпадаються (дісоціюють) на їх складові частини або йони. Так напр.,

$NaCl$	дісоціює	на	Na	та	Cl,
KBr	"	"	K	"	Br,
$AgNO_3$	"	"	Ag	"	NO_3,
HCl	"	"	H	"	Cl,
H_2SO_4	"	"	H_2	"	SO_4

Йони це не є вільні атоми елементів $NaCl$, K, Ag, H, а також комплекси NO_3, SO_4 не будуть у вільному стані, а тому не матимуть тих властивостей, які присущі названим елементам або комплексам. Na та K не розкладають води, Br та Cl не мають ані свої харак-

терної барви ані паху, NO_3 й SO_4 не реагують з водою й не утворюють кислин. Йони уявляють собою атоми, або комплекси атомів, що мають певний набій електричности то додатньої то від'ємної, й доки ці електричні набої не відняті від йонів, - доти ці атоми елементів позбавлені здібности вільного елементу.

Йони K, Na, Ag, H мають певну кількість додатньої електричности й для того, щоб відрізнити їх від елементів, зазначають над ними значки $^+$ або $^\bullet$:

$\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{H}$, або:

$K^\bullet$, $Na^\bullet$, $Ag^\bullet$; $H^\bullet$;

хлор, бром та комплекс NO_3 мають таку ж саму кількість від'ємної електричности й зазначаються так: $\bar{Cl}$, $\bar{Br}$, $\bar{NO_3}$, або:

Cl', Br', NO_3'.

Під час проходження електричного пруду через рослин, всі йони, що мають набій додатньої електричности, притягуються катодом, а тому мають назву „катіонів"; усі ж йони, що мають від'ємну електричність

притягуються анодом і мають назву „аніонів". Як тільки йони доторкнуть ся полюсів з протилежною електричністю, вони вряд страчують свій набій і перетворюються в елементарні атоми Na, K, Ag, H, Cl, або комплекси $-NO_3$ - з їх звичайними властивостями.

Кількість електричности, як додатної так і від'ємної є однакова в одному й тому ж сполученні, ц. т. в сполученні NaCl має натрій стільки додатної електричности, скільки хлор - від'ємної, а тому росчин соли NaCl буде електронейтральним. Усі одновалентні атоми, а також усі одноатомні комплекси (NO_3, OH, ClO_3 й ин.) мають певну найменшу кількість електричности, а тому вони звуться одновалентними йонами. Але існують йони, що мають у два-три-п'ять разів більше електричности, а тому ці йони будуть зватися двох, трьох або п'ятивалентними.

Для зазначення кількости електричности цих йонів над ними ставиться стільки • або стільки '

скільки валентности має цей йон.

Так напр.,

$CaSO_4$ дісоціює на $Ca^{\cdot\cdot}$ та SO_4''

H_3PO_4 " " " $3H^{\cdot}$ " PO_4''',

що відповідає закону Фарадея: **еквівалентні тіла мають рівні їм електричні набої.** Так Ca еквівалентний двом атомам Na, а тому і йон $Ca^{\cdot\cdot}$ має надвійну кількість додатное електричности, порівнюючи з $Na^{\cdot}$; $AlCl_3$ дісоціює на трьохвалентний катіон Al''' та на три одновалентних аніони хлору $3Cl'$ і т. д.

Процес дісоціації на йони можна ілюструвати так:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

хлорак натру — йон натру — йон хлору

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + NO_3' + NO_3'$$

азотан олива — йон олива — йони азотн. кисл.

$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + NH_4^{\cdot} + SO_4''$$

сірчан амонію — йони амонію — йон сірч. к.

Часто роспад на йони проходить не враз, а поступово; тоді буде поступова дісоціація, напр.:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_4''.$$

Розпад електроліту на йони в розчині буває не цілковитий, а деяка частина його може залишитися недісоційованою. Кількостна величина дісоціації залежить: а) від концентрації самого розчину, б) від ступінь нагріву розчину та с) від природи самого електроліту. Чим більше розчин буде концентрованим, тим менший відсоток молекул розпадеться на йони, а в дуже розрідлених розчинах дісоціація приходить майже до кінця.

Підвищка ступінь нагріву також впливає на дісоціацію й, у залежности від природи електроліту, то збільшує то зменшує її величину.

В концентрованих розчинах двох та більше валентні йони розпадаються послідовно. Спочатку проходить розпад:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4^{\prime},$$

а по мірі розрідлення йони $HSO_4^{\prime}$ розпадаються далі:

$$HSO_4^{\prime} \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4^{\prime\prime}$$

А тому в дуже розрідленому розчині разом з недісоційованою частиною H_2SO_4 будуть присутніми біль-

ки йони $H^{\cdot}$ та SO_4'', а в концентрованому - це йони HSO_4'.

У нетривких кислинах проходить лише перший крок роспаду:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$
$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS',$$

а другого кроку

$$HCO_3'' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''$$
$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S''$$

майже ніколи не відбувається.

Щодо торкаються солів нетривких кислин, то вони майже цілком роспадаються на йони:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3''$$
$$Na_2S \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + S''$$

Степень дісоціації електроліта встановлюється на підставі його осмотичного тиснення, або вимірюється при допомозі його електропроводности. Чим більша дісоціація, тим ліпше розчин проводить електричний пруд. Коли при одній і тій же концентрації розчинів один проводить електричність вдвічі краще ніж другий, то це вказує на те, що він вдвічі ліпше дісоційований ніж другий. При хемичних реакціях розчин такого

сполучення буде вдвічі краще реагувати.

Коли одна кислина ліпше дісоційована ніж друга, то вона й ліпше реагує з різними хемічними сполученнями та елементами, а тому буде сильнішою ніж друга, що дісоційована менше.

І дійсно, всі міцні кислини добре дісоційовані (до 90%), а не сильні — мало (напр. вугляна кислина - 0,12%), а тому міцні кислини відносяться до числа добрих провідників електричности.

Таблиця
дісоціації де-яких електролітів.

КИСЛИНИ				ЛУГИ		
електрол.	ступінь роспи		дісоц.	електрол.	ступінь роспи	дісоц.
HCl	децінорм.	роспи	90%	KOH	децінорм.	роспи 86%
HNO_3	"	"	"	$NaOH$	"	" 85%
HBr	"	"	"	$Ba(OH)_2$	"	" 75%
HJ	"	"	"	NH_4OH	"	" 1,3%
H_2SO_4	"	"	60%	СОЛІ		
$H_2C_2O_4$	"	"	34%	електрол.	ступінь роспи.	дісоц.
$H_2S_2O_3$	"	"	20%	KNO_3	децінорм.	роспи. 86%
H_3PO_4	"	"	13%	$NaCl$	"	" "
H_3AsO_4	"	"	11%	NH_4Cl	"	" "
HF	"	"	9%	$Ba(NO_3)_2$	"	" 72%
CH_3COOH	"	"	1,3%	K_2SO_4	"	" "
H_2CO_3	"	"	0,12%	$MgSO_4$	"	" 45%
H_2S	"	"	0,05%	$CaCl_2$	"	" 47%
HCN	"	"	0,01%	$HgCl_2$	"	" 0,01%

Іноді проходження дісоціації можна спостерігати на око по зміні барви. Так напр. сіль $CuBr_2$ в сухому вигляді має темно-руду барву. При розчиненні молекули її починають розпадатися на йони $Cu^{"}$ та $2Br'$. Коли розчин буде дуже концентрованим, то він матиме темно-руду барву, а як що розпочинати його водою, то він послідовно світліє, яснішає, потім зеленіє й, нарешті, робиться синім.

Пояснення полягає в слідуючому: йон брому-безбарвний, йон міді-синього кольору, а молекула $CuBr_2$ - темно-рудого. В дуже концентрованому розчині буде досить мало дісоційованих часточок, а тому безбарвний йон брому та синій йон міді затемняються темно-рудим розчином молекул $CuBr_2$. По мірі того як додається більша кількість води, - збільшується ступінь дісоціації, з'являються безбарвні йони брому та сині - міді, які поступово беруть перевагу над барвою молекул $CuBr_2$.

Для пояснення з погляду теорії електролітичної дісоціації де-яких фактів, що часто трапляються в аналітичній хемії, треба звернутися до „закону реагуючих мас", що був формульований Гульдберґом та Вааге раніше, ніж С. Арреніус висунув теорію електролітичної дісоціації.

Закон реагуючих мас.

Йод, перебуваючи в паровому стані, сполучається з воднем і утворює йодоводневу кислину:

$$J_2 + H_2 = 2HJ.$$

Але реакція проходить не цілком, з ліва на право. Через де-який час вона зупиняється й, проаналізувавши сумішок, можна там знайти не лише HJ, а також J_2 та H_2, що не вступили в сполучення один з одним. Як що нагріти цей сумішок, то почнеться розпад йодоводня на йони H_2' та J_2', а коли остудити, то H_2' та J_2' знову сполучаться й утворять йодоводень. Таким чином тут проходить дво-

ротна реакція, яка пишеться так:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

Міняючи ступінь нагріву ніколи не можна довести до того, щоб увесь йодоводень розпався на J_2' та H_2°, або щоб увесь йод та водень, сполучившись, перетворилися в йодоводень. Завше разом зі сполученням HJ будуть вільні йони H_2° та J_2'.

Таке явище пояснюється слідуючим: йодоводень складається з молекул HJ, що вступають у реакцію одна з одного так:

$$\overrightarrow{HJ + HJ} = J_2 + H_2,$$

яка нічим не відрізняється від реакції:

$$\overrightarrow{AgNO_3 + HCl} = AgCl + HNO_3$$

Спочатку число молекул J_2 та H_2 буде невелике, але чим далі, тим більше їх буде накопичуватися, відповідно чому зменшиться кількість молекул HJ. З огляду на те, що енергійність реакції залежить від кількості зустрічі молекул, то чим менше буде молекул HJ, тим не така велика буде їх зустріч і тим менше буде розпад HJ на J_2 та H_2

Але по мірі розпаду HJ на H_2 та J_2 збільшується число цих молекул, а разом з тим збільшується можливість їхньої зустрічі, при якій буде утворюватися HJ, а тому збільшується число молекул HJ, що поведе до нового розпаду його на J_2 та H_2. Розпад йодоводня на J_2 та H_2, а також сполучення J_2 та H_2 в $2HJ$ буде продовжуватися до того часу, доки при певних умовах наступить рівновага, ч. т. до того часу, коли швидкість розпаду $2HJ$ не буде відповідати швидкості сполучення H_2 та J_2. Таким чином при даній реакції ніколи не наступає спокійного часу для хемічного сполучення, а навпаки проходить завше боротьба, постійне перетворення, що йде з певною швидкістю, ч. т. настає відносна рівновага, яка потрібує того, щоб в одиницю часу розклалося йодоводня стільки, скільки його утвориться від сполучення частинок водня з частинками йоду.

Закономірність утворення такої хемічної рівноваги була виведена

шведськими вченими Гульдбергом та Вааге.

Коли два хемичних тіла А та В реагують одне з одним, і утворюють нове сполучення АВ, то швидкість реакції буде тим більшою, чим більше число молекул А та В в одиниці об'єму. Зазначивши літерою М число молекул в об'ємовій одиниці, а літерою K_1 - коефіцієнт пропорційности, що встановляє для кожного тіла його здібність до хемичного реагування, - швидкість реакції V буде:

$$V = K_1 \cdot M.$$

Замість М можна підставити концентрацію розчину, що пропорційна числу молекул сполучення, яке розчинено в одиниці об'єму (в 1 літ.) й тоді швидкість перетворення А та В в АВ буде:

$$V = K_1 \cdot AB.$$

Як що в одному літрі міститься розчиненого одна грам-молекула АВ, то $V = K_1$, де K_1 буде константа швидкости реакції.

З другого боку А сполучається

з B також з певною швидкістю, яку можна назвати V_1, що пропорційна числу молекул A та B в одиниці об'єму. Як що в одному літрі міститься одна грам-молекула, то $V_1 = K_2$, як що дві- то $V_1 = K_2 \cdot 2$, бо можливість зустрічі цих молекул буде вдвічі більшою, а коли n молекул, то $V_1 = K_2 \cdot n$.

Теж саме можна сказати й відносно B, а тому для швидкости реакції $A + B = AB$ при умові, що молекул A буде n, а молекул B- m, - буде такий вираз:

$$V_1 = K_2 \cdot n \cdot m ,$$

або ж, замінивши n та m відповідними концентраціями, маємо:

$$V_1 = K_2 \cdot A \cdot B .$$

З огляду на те, що реакція:

$$AB = A + B ,$$

а також

$$A + B = AB$$

проходять одночасово й, нарешті, приводять до рівноваги, то $V = V_1$, а тому:

$$K_1 \cdot AB = K_2 \cdot A \cdot B , \text{ або ж}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{A \cdot B}{AB} ;$$

А через те, що K_1 та K_2 є величини постійні, то їх можна замінити на K, і тоді:

$$\frac{A \cdot B}{AB} = K$$

В тому ж випадку, коли дісоціюють дві однакові молекули, напр. молекули B, буде мати:

$$\frac{A \cdot B \cdot B}{AB} = K, \text{ або}$$

$$\frac{A \cdot B^2}{AB} = K;$$

коли ж число молекул A буде n, а молекул B – m, які сполучаються в у молекул AB, то формула буде така:

$$nA + mB \rightleftarrows yAB$$

$$\frac{A^n \cdot B^m}{(AB)^y} = K.$$

Для реакції $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ маємо:

$$\frac{(H_2) \cdot (J_2)}{(HJ)^2} = K,$$

а для реакції $3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$ буде:

$$\frac{(Fe_3O_4) \cdot (H_2)^4}{(H_2O)^4 \cdot (Fe)^3} = K$$

і нарешті для реакції загального

типу:

$$nA + mB + pC \ldots \rightleftarrows qD + rE + sF \ldots$$

маємо: $$\frac{D^q \cdot E^r \cdot F^s \ldots}{A^n \cdot B^m \cdot C^p \ldots} = K$$

Коли до сполучення $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ після установлення рівноваги додати ще де-яку кількість HJ, то цим збільшується знаменник рівняння:

$$\frac{H_2 \cdot J_2}{(HJ)^2} = K,$$

а тому, щоб сформувалася постійна величина K, потрібно, щоб чисельник теж збільшився. Дійсно, аналіз встановляє, що додана частина йодоводню частково розпадається на H_2 та J_2 в такій мірі, що знову встановлюється рівновага й величина K не змінюється.

Як що ж додати вільного водню або йоду, то цим збільшується чисельник, а тому, щоб величина K залишилася постійною, повинен також збільшитися й знаменник, що досягається сполученням H_2 та J_2, ч. т. кількість недісоційованого HJ зробиться більшою.

Значіння закону реаґуючих мас.

Незалежно від теорії електролітичної дісоціації, закон реаґуючих мас має велике значіння для аналітичної хемії, де він з'ясовує ріжні факти. Так напр.: 1) коли росчин мінерала карналіта $MgCl_2$, $KCl + 6H_2O$ перекристалізувати, то випадає не мінерал карналіт, а спочатку хлорак потасу, як трудніше росчинний у воді, а потім хлорак магну, ц. т. замісць мінерала карналіта одержимо сумішок хлораків потасу й магну:

$$MgCl_2, KCl = MgCl_2 + KCl.$$

По закону Гульдберґа та Вааґе можна написати так:

$$\frac{MgCl_2 \cdot KCl}{MgCl_2, KCl} = K$$

Коли бажано одержати з росчину не сумішок $MgCl_2$ та KCl, а мінерал карналіт, ц. т. те сполучення, яке є в знаменникові нашого дробу, то потрібно збільшити числівник, ц. т. $MgCl_2$ або KCl. А з огляду на те, що росчин уже насичений мінералом карналітом

то всяке збільшення сполучення KCl або $MgCl_2$ поведе до виділення в нерозчинному стані $MgCl_2, KCl$.

Практично так і провадять перекристалізацію карналіту: приготовляють насичений розчин карналіту й додають до нього насиченого розчину KCl,- випадає чистий карналіт.

2) Коли до вуглянку барію додати сірчану поташу, то відбудеться поворотня реакція:

$$BaCO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + K_2CO_3$$

По закону Гульдберґа та Вааґе маємо:

$$\frac{BaSO_4 \cdot K_2CO_3}{BaCO_3 \cdot K_2SO_4} = K$$

Вуглян та сірчан поташу будуть в розчині, а вуглян та сірчан барію - в осаді. Для рівноваги реакуючих мас приймають ся більки ті сполучення, що перебувають у розчині, а тому:

$$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = K_1$$

Збільшуючи K_2CO_3 додаванням його до розчину, збільшуємо чи-

сівшик, а тому треба сподіватися й збільшення знаменника K_2SO_4, що й буває в дійсності. Але K_2SO_4 може утворитися тільки на рахунок $BaSO_4$, перевівши де-яку частину його в $BaCO_3$. Таким чином, додаючи до розчину велику кількість K_2CO_3, можна перетворити весь $BaSO_4$ в $BaCO_3$.

Реакція ця ліпше проходить при нагріві розчину, або під час прокіпання сумішку на вогні.

3) Хемічні реакції йдуть до кінця в тому випадку, коли де-які компоненти виходять із кола діяльности, як газ або осад, напр.

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Реакції йонів.

Усі реакції, що проходять у розчинах уявляють собою реакції йонів.

Як що до розчину азотану срібла додати соляної кислини, або якого будь розчину її солів, то утвориться білий кувластий осад хло-

раку срібла. По йонній теорії реакції проходять так:

$$H^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = H^{\cdot} + NO_3' + AgCl$$

$$Na^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = Na^{\cdot} + NO_3' + AgCl$$

$$Zn'' + 2Cl' + 2Ag^{\cdot} + SO_4'' = Zn'' + SO_4'' + 2AgCl$$

$$NH_4^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = NH_4^{\cdot} + NO_3' + AgCl.$$

У всіх цих реакціях електрододатний йон срібла входить у реакцію з електровід'ємним йоном хлору, утворюючи неіонізоване сполучення хлораку срібла, який спадає білим кубластим осадом, що не розчиняється у воді. Другі компоненти не відіграють тут жадної ролі, а тому всі ці 4 реакції можна написати рівнанням:

$$Ag' + Cl' = AgCl.$$

Але не всі хемічні сполучення, що мають у своїму складі хлор, можуть давати із солями срібла білий осад хлораку срібла. Такий осад утворюється тільки тоді, коли в розчині буває вільний йон хлору, а коли хлор буде зв'язаним з другим елементом, в комплексний йон, то він не реагує зі сріблом. Так напр., $KClO_3$ розпада-

ється в рослині на йони K^{+} та ClO_3^{-}, а тому він не може утворити хлораку срібла.

Теж саме потрібно сказати й про всі інші йони: реакція на них проходить тільки тоді, коли йони будуть у вільному стані, а не як комплекс у сполученні з другими елементами.

Знаючи реакції на йони, не трудно встановити присутність їх у рослинах. А тому найголовнішим завданням аналітичної хемії є знаходження характерних реакцій для кожного йона, а також відокремлення одного йона від другого.

Для досягнення цього останнього завдання, йони різними реактивами переводяться в недіссоційований стан, який уже не буде приймати участи в реакції, а саме: або осад або газ виділяється з рослину.

Реакція між кислинами та металами по йонній теорії проходить так:

$$Zn + 2H^{+} + SO_4'' = Zn'' + SO_4'' + 2H$$
$$Sn + 2H^{+} + 2Cl^{-} = Sn'' + 2Cl^{-} + 2H,$$

ч. т. недісоційований метал відбирає додатний набій у водня, і сам стає йоном; а водень - залишається без набоя, перестає бути йоном і виходить з рослину як газ. А тому такі реакції можна загалом написати так:

$$Me + H^{\circ} = Me^{\circ} + H$$

Йонна теорія не тільки з'ясувала хід самої реакції, а навіть зробила легким вивчення самого аналізу. Так, коли маємо 25 катіонів та 25 аніонів, то вони можуть утворити більше 600 сполучень і, коли б вони не роспадалися в рослинах на йони, то кожне з цих сполучень мало б свою окрему реакцію.

З огляду на те, що реакція проходить тільки між йонами, - нам досить знайти всього 50 реакцій, щоб встановити всі сполучення, які утворяться ці катіони й аніони.

Характерною ознакою кислин є йон H°:

$$HCl = H^{\circ} + Cl'$$
$$H_2SO_4 = 2H^{\circ} + SO_4''$$
$$HNO_3 = H^{\circ} + NO_3'$$

$$H_3PO_4 = 3H^{\cdot} + PO_4^{'''}$$

$$CH_3COOH = H^{\cdot} + CH_3COO^{'}$$

Але не всі кислини в однаковій мірі роспадаються на йони: одна з них роспадається більше, а друга - менше. Чим більший роспад кислини на йони, тим вона буде активнішою в хемічному розумінні, ч. т. така кислина краще забарвлює лякмус на червоно, ліпше реагує з металами й т. п.

Характерною ознакою лугів є гідроксильний йон OH':

$$KOH = K^{\cdot} + OH'$$

$$NaOH = Na^{\cdot} + OH'$$

$$NH_4OH = NH_4^{\cdot} + OH'$$

$$Ba(OH)_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2(OH)'$$

Цей гідроксіл забарвлює лякмус на синьо і, чим більше луг буде дісоційованим, ч. т. чим більше буде в розчині йонів OH', - тим більше він буде активним.

Невтралізацію кислин лугами з погляду йонної теорії проходить так:

$$K^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = K^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + NO_3' = Na^{\cdot} + NO_3' + H_2O$$

$$NH_4^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = NH_4^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

Таким чином уся реакція полягає в тому, що сполучаються два йони: H^+ та OH^- й утворюють майже недісоційовану воду.

Цим фактом зумовлюється однакова кількість тепла, що виділяється під час нейтралізації різних кислин різними лугами.

Коли захочемо порівняти силу кислин або лугів, то для цього, як міркою, користуються їх здібністю проводити електричний струм. Електропровідність розчину залежить від степеня дісоціації розчиненого нами сполучення, а тому, чим більше в даному сполученні буде йонів, - тим, при певних умовах, ліпше буде проходити електричний струм. Така кислина, або луг, буде сильнішою й більш активною.

Здобуток рослинности.

Мало рослинні хемічні сполучення роблять майже нерозчинними від додання до них такого хемічного сполучення, яке входить у їх склад.

Так, сірчан бару - $BaSO_4$ - ліпше осідає й менше розчиняється в надмірі сірчаної кислини, хлорак срібла - $AgCl$ - в присутності соляної кислини, або розчину її солів. Маючи це на увазі потрібно промивати відсільтровані осади водою, в якій є присутня хоч незначна кількість реактиву, від якого утворився осад.

Теорія електролітичної дісоціації дає цьому таке пояснення: припустимо, що проходить реакція утворення хлораку срібла:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + H^{\cdot} + Cl' = NO_3'' + H^{\cdot} + AgCl$$

Хлорак срібла хоч і числиться практично нерозчинним сполученням, але ж все таки найменша кількість його розчиняється, а тому, по закону реагуючих мас, маємо:

$$\frac{Ag^{\cdot} \cdot Cl'}{AgCl} = K$$

Як що до такого розчину додати соляної кислини, яка добре дісоціює на $H^{\cdot}$ та Cl', то тим самим збільшиться числівник цього дробу, а цей величина K залиши-

лася постійною, потрібно збільшити знаменник, що дійсно й проходить на рахунок сполучення Ag^{+} та CP' в $AgCP$. Таким чином надмір соляної кислоти виділяє в осад і ту незначну кількість срібла, яка перейшла було в розчин, й тому осаджування $AgCP$ буде повнішим.

Згідно з принципом, запропонованим Нернстом, кількість недіссоційованої частини в розчині електроліта є величина постійна, ч. т. знаменник нашого дробу буде мати одно й теж значіння, а тому це рівнання можна переписати так:

$$Ag^{+} \cdot CP' = K$$

Таким чином добуток концентрацій йонів буде постійною величиною, й цей вираз зветься **добутком розчинности** через те, що він встановляє константу утворення осаду. Коли $Ag^{+} \times CP'$ буде більше ніж K, то утворюється осад, а коли менше, - то частина осаду розчиниться й поповнить числівник Ag^{+} та CP'.

З цього виникає надзвичайно по-

трівне в аналітичній хемії правило: для ліпшого виділення осаду й для зменшення його розчинности потрібно збільшити концентрацію одного з йонів, що входять у склад осаду, або, властиво кажучи, потрібно додавати надмір реактиву.

Кількостна величина надміру реактиву залежить цілковито від властивостей утвореного сполучення й від ступіня його розчинности. Так для сірчану бару - $BaSO_4$ - сполучення, що практично числиться нерозчинним, додається незначний надмір сірчаної кислини, а для сірчану олива - $PbSO_4$, з огляду на його непорівнюючи більшу розчинність, додається сірчаної кислини в далеко більшій кількости.

Репресія йонізації.

Репресією йонізації зветься зменшення дісоціації будь якого хемичного сполучення через введення туди другого хемичного сполучення.

З'ясуємо сказане на прикладі.

Соли заліза від сірководня в невтральному оточенні дають осад сірчаку заліза, в присутности ж оцтової кислини осад не утворюється. Але коли до цього сумішку додати ще оцтану соду (натрія), то зараз же помічається виділення сірчаку заліза - FeS.

З погляду йонної теорії в цьому випадку маємо для оцтової кислини:

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[C_2H_3O_2']}{C_2H_4O_2}=K,$$

для оцтану соду:

$$\frac{[Na^{\cdot}]\cdot[C_2H_3O_2']}{NaC_2H_3O_2}=K_1$$

Нормальний росчин оцтової кислини дісоціює так: на одиницю буде 0,004 дісоціованих частинок і 0,996 - недісоціованих.

По закону реагуючих мас маємо:

$$\frac{0,004\cdot 0,004}{0,996}=K=0,000016$$

Нормальний же росчин оцтану соду має дісоціованих частинок 0,53 і недісоціованих 0,47, й по закону реагуючих мас маємо:

$$\frac{0,53\cdot 0,53}{0,47}=K_1=0,5977$$

Додаючи до нашого росчину оцтану соду таку кількість, щоб росчин був нормальним, маємо: йонів $C_2H_3O_2'$ від оцтової кислини 0,004 та від оцтану соду - 0,53, а разом 0,534. Таким чином числівник непорівнююче збільшиться, а тому, щоб константу K схоронити непорушною, (вона рівна 0,000016) треба, щобо зменшилася друга частина множника - $H^{\cdot}$ з попередньої величини 0,004 на 0,00003.

В дійсности так і буває: число дісоціованих частинок зменшується до 0,00003, а решта сполучається з йонами $C_2H_3O_2'$ й утворює недісоціовану оцтову кислину, ц. т. хемично неактивну.

Таким чином у росчині залишається така незначна кількість недісоціованої оцтової кислини, яка не тільки не може пошкодити утворенню осаду сірчаку заліза, а навіть і не може вплинути на синю ляклусову бібулу.

Але ж потрібно зазначити, що не завше сіль зменшує дісоціацію кислини; так, коли додати до соляної

кислини - HCl - її солі NaCl, то активність кислини від цього знизиться зовсім непомітно. Це з'ясовується слідуючим: ступінь дісоціації HCl та хлораку соду мало чим відріжнюються одна від одної.

Для соляної кислини маємо:

дісоційованих частинок - 0,784
недісоційованих " " 0,216,

а для хлораку соду:

дісоційованих частинок — 0,676
недісоційованих " " — 0,324

По закону реагуючих мас для соляної кислини буде:

$$\frac{0,784 \cdot 0,784}{0,216} = K,$$

а для хлораку соду:

$$\frac{0,676 \cdot 0,676}{0,324} = K_1$$

Додавши до нашого розчину стільки хлораку соду, щоб він був нормальним, ми цим мало чим порушимо дрюб. Репресія буде остільки непомітною, порівнюючи з великою концентрацією йонів H^+, що зміна активности соляної кислини від цього не буде помітною.

Зміна йонізації через переміну концентрації розчину була досліджена й математично формульована проф. Оствальдом.

У V літрах міститься 1 грам-молекула будь якого мало активного електроліту, напр. оцтової кислини, яка частково дісоціює так:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows H' + C_2H_3O_2'$$

Припустимо, що буде дісоційовано α частинок, а недісоційовано буде таким чином $1-\alpha$.

Концентрація дісоційованих частинок для H' у V літрах буде $\frac{\alpha}{V}$, а для $C_2H_3O_2'$ — $\frac{\alpha}{V}$; недісоційованих же частинок для $C_2H_3O_2'$ буде $\frac{1-\alpha}{V}$. По закону реакуючих мас маємо:

$$\frac{\frac{\alpha}{V}\cdot\frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = K;\quad K\cdot\frac{1-\alpha}{V} = \frac{\alpha^2}{V^2};\quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V};$$

Приймаючи на увагу репресію йонізації, являється можливим з'ясувати де-які факти, що відбуваються під час проваджения аналізу; так, наприклад:

А). Ми знаємо, що амоняк, у від-

сутності солів амонію, утворює з солями магну білий осад водокису магну:

$$Mg^{"} + 2Cl' + 2NH_4^{\cdot} + 2OH' =$$
$$= Mg(OH)_2 + 2NH_4^{\cdot} + 2Cl'.$$

У присутності солів амонію реакція не проходить. Це пояснюється слідуючим: водокис магну розчиняється частково у воді й, по закону реагуючих мас:

$$\frac{[Mg^{"}] \cdot 2[OH']}{Mg(OH)_2} = K,$$

або, по Нернсту, $[Mg^{"}] \cdot 2[OH'] = K_1$, ч. т. рівновага базується на здобутку розчинности.

Коли ж до цього сумішку осаду та часткового розчину водокису магну додати хлораку амонія, який досить добре дісоціює на $NH_4^{\cdot}$ та Cl', то осад $Mg(OH)_2$ розчиниться через те, що йони $NH_4^{\cdot}$ сполучаються з йонами OH' і утворюють мало дісоційований амоняк NH_4OH, ч. т. зменшується числівник нашого дробу.

Але константа K мусить бути незмінною, а тому частина осаду розчиниться й виділить нові йони OH', які стануть на місце вибувших.

І так буде продовжуватися доти, доки будуть вільні йони NH_4^+, а тому коли до сумішку додано багато хлораку амонію (багато йонів NH_4^+), то осад $Mg(OH)_2$ зовсім розчиниться.

Цим же зумовується й те, що вуглян амонію, в присутности хлораку амонію не утворює осаду з солями магну.

В) Розчинення кислотами нерозчинних солів пояснюється так: коли, напр., додати до вуглену срібла оцтової кислоти, то цей осад розчиниться по реакції:

$$Ag_2CO_3 + 2H^+ + 2C_2H_3O_2^- =$$
$$= 2Ag^+ + 2C_2H_3O_2^- + H_2^+ + CO_3^{--},$$

й утвориться оцтан срібла, який підлягає рівновазі реакційних мас:

$$\frac{[Ag^+]\cdot[C_2H_3O_2^-]}{AgC_2H_3O_2} = K$$

Рівновага попередньої солі Ag_2CO_3 порушилася тим, що разом з оцтовою кислотою ми вводимо йони H^+, які сполучаються з йонами CO_3^{--} й утворюють вуглену кислину, яка це менше дісоційована ніж оцтова. Як що прилити оцтової кислоти таку кількість, щоб її йони H^+ забрали всі йони CO_3^{--} від вуглену срібла, то о-

сад зовсім росчиниться.

А коли додати оцтової кислини до щавеляну срібла, то осад не росчиниться через те, що йони водня, які утворяться з оцтової кислини, дадуть з йонами C_2O_4'' щавельову кислину, яка лїпше дісоціована ніж оцтова, а тому й більш активна. Здобуток росчинности

$$2[Ag^{\cdot}]\cdot[C_2O_4'']=K$$

в цьому випадку не зміниться. Коли ж додати до щавеляну срібла азотної кислини, то цей осад росчиниться через те, що йони $H^{\cdot}$, які виділяться з HNO_3, утворять з йонами C_2O_4'' щавельову кислину, яка менше дісоціована ніж азотна.

Але таке правило може бути примінено тільки до таких солів, які більш-менш росчиняються у воді. Коли ж узяти сіль, яка у воді неросчинна (практично), то хоч вона й утворилася з мало дісоціованої кислини, але не росчиняється навіть у добре дісоціованих кислинах. Так, напр., сіль Ag_2S утворюється з мало дісоціованої кислини H_2S й у воді неросчинна (практично), а тому на неї не вп-

ливають добре дісоційовані кислини, як напр., H_2SO_4

Теорія індікаторів.

Раніш уже зазначалося, що лакмусова зібула забарвлюється на червоно від кислин і на синьо від лугів. Такі хемічні сполучення, що міняють свою барву в залежности чи то від кислого чи лугового оточення, звуться індікаторами.

По Оствальду *) за індікатор може вважатися таке хемічне сполучення, що має ріжну барву в йонізованому та в нейонізованому стані, при чому це сполучення мусить мати властивости або не сильної кислини, або не сильного лугу. Кисла реакція залежить від присутности йонів водня:

$$HCl \rightleftarrows \bar{Cl} + \overset{+}{H},$$

а лугова - від присутности гідроксільних йонів:

$$NaOH \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \bar{O}H$$

До індікаторів, які найчастіше вживаються для встановлення при-

*) В. Оствальд. Наукові основи аналітичної хемії. Лайпціґ. 1910.

сутності іонів водню (на кислини) належить метилоранж-

$$N.C_6H_5.N.N.C_6H_5SO_3Na,$$

що має мало кислу реакцію.

При розчиненні у воді він дісоціює на іон водню-H' та складний одновалентний від'ємний іон, який для простоти означимо літерою M. Таким чином метилоранж у розчині буде розкладатися:

$$MH \rightleftarrows M' + H'$$

Недісоційована частина метилоранжу рожевого кольору, а іон M'-жовтого. У водному розчині метилоранж добре дісоціює, а тому поруч з невеликою кількістю рожевих іонів MH буде непорівнюно більше іонів M' жовтого кольору. Але досить додати хоч одну краплину сильної кислини, як. розчин враз зробиться червоним.

Це явище має таке пояснення: дісоціація метилоранжу, як слабкої кислини, зменшується в присутності сильної кислини, а тому число нейонізованих частинок MH збільшиться й забарвить розчин у рожевий колір.

Слабкі як кислини, як вуглена,

ціанова, сірководнева не вряд вступають на метилоранж і треба додати досить значну кількість її, щоб розчин змінив свою барву. Таким чином метилоранж є індикатор на сильні кислоти, а не на слабкі.

Коли ж до розчину, який від метилоранжу забарвиться в рожевий колір, що вказує на присутність кислоти, додати лугу, то цей розчин змінить свою барву на жовту через те, що утворюється нейтральна сполучення:

$$M' + H' + Na' + OH' = H_2O + Na' + M'$$

Для встановлення присутності в розчині гідроксильних йонів (лугів) вживається індикатор фенолфталеїн:

$$C_6H_4 \cdot C(C_6H_4OH)_2$$
$$CO-O$$

який також уявляє собою дуже несильну кислину. В розчинах він дісоціює на додатний йон водню та від'ємний складний йон, який для простоти позначимо через Ph:

$$PhH \rightleftarrows Ph' + H'$$

Фенолфталеїн безбарвний, а йон Ph' червоного кольору. Коли розчинити фенолфталеїн, то одержується безбарв-

ний розчин, де будуть йони Ph' та $H^{\cdot}$. А як що до цього розчину додати будь якого лугу, який дісоціює:

$$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH',$$

то йони OH' сполучаться з йонами $H^{\cdot}$ і утворять недісоційовану воду, а йони Ph' залишаться й забарвлять йони на червоно.

Від додання до цього червоного розчину кислини, яка дісоціює

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$

розчин зробиться знову безбарвним через те, що йони Ph' сполучаться з йонами $H^{\cdot}$ і утворять безбарвний фенолфталеїн.

Крім названих двох індікаторів існує ще багато інших: лякмус, куркума, лякмойд і др.

При вживанні індікаторів треба звертати увагу на те, які кислини й якими лугами бажано невтралізувати. Коли невтралізуються сильні кислини сильнішими лугами - вживається як індікатор метілоранж; коли несильні кислини - сильними лугами - фенолфталеїн, а коли сильні кислини невтралізуються сильними лугами, або

несильні кислини несильними лугами, то можна вживати всякі індікатори.

Гидроліз.

Гидролізом звється розкладення водою де-яких солів. Ми знаємо, що реакція в розчинах проходить тільки тоді, коли всі компоненти, які беруть у ній участь, будуть дісоційовані. А як що вода розкладає соли, то звідси висновок, що й вона є дісоційована. До такого висновку можна прийти теоретичним шляхом. Що ж до експерімету, то ми знаємо, що вода (дестільована) не пропускає електричного струму, який завше проходить через дісоційований розчин.

Таке протиріччя узгоджується тим, що дестільована вода дісоційована надзвичайно мало. Досвіди Kohrausch'a та Heidweiler'a привели до заключення, що при 25°C степень дісоціації води = $1{,}05 \cdot 10^{-7}$, ч. т. в 10 міліонах літрів води мається дісоційованих 1 гр. йонів водня та 17 гр. ОН-йонів.

Але не дваважаючи на таку незначну дісоціацію, вода все ж таки відограє велику роль в цілому ряді хе-

личних процесів, об'єднаних під назвою гідролізу. Для прикладу візьмемо соду. Коли її розчинити у воді, то вона має лужну реакцію, але як, як середня сіль вона мусить мати нейтральну реакцію.

З'ясовується це слідуючим. Сода у воді роспадається на йони:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3''$$

незначна ж кількість води теж дісоціована:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH'$$

Йон CO_3'' сполучається з йоном $H^{\cdot}$ й утворює вуглину кислину H_2CO_3; залишається таким чином йон $2OH'$, який і надає розчину лужну реакцію.

Таким же чином з'ясовується й кисла реакція водного розчину трихлораку заліза:

$$FeCl_3 \rightleftarrows Fe''' + 3Cl'$$

вода також дісоціює:

$$3H_2O \rightleftarrows 3H^{\cdot} + 3OH'.$$

Йон заліза, сполучившись з гідроксілом води, утворює водокис заліза - $Fe(OH)_3$, а залишається йон $H^{\cdot}$, який і надає розчину кислу реакцію.

Гідролітичний вплив води може-

на показати на такому прикладі. Коли до трихлориду бісмуту додати води, то утвориться хлористий бісмутил:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows Bi{=}\overset{Cl}{O} + 2HCl,$$

який розчиняється в кислинах, а від додання води знову випадає й т. д. Тут реакція проходить зліва направо тоді, коли будемо додавати води і справа наліво — коли додамо кислини.

Гідролітично можуть розкладатися:

1. Солі не сильних кислин з сильними основами, напр., лугові солі такої кислин: ціанової, вуглевої, бромуватої йодоводневої й ін.

Сполучення, що утворюється при цьому гідролізі майже цілком дісоційоване; кислина ж, навпаки, майже недісоційована. А через те тут будуть вільні йони OH', які й надають солям лугову реакцію.

2. Солі сильних кислин зі слабкими основами, напр. середні солі окису заліза, міді, цинку, хрому, багатьох ароматичних амінів і ін.

Сполучення, що при цьому утворюється, майже цілковито дісоційоване, основа ж, навпаки, мало дісоці-

ована. Таким чином тут будуть мати перевагу йони H^{+}, а тому розчини цих солів матимуть кислу реакцію.

3. Солі слабких кислот зі слабкими основами, напр. середня сіль оцтової заліза $Fe(C_2H_3O_2)_3$.

Сполучення, що утворюються при цьому можуть мати в розчинах то лужну то кислу реакцію. Як що електролітична дісоціація кислоти буде більша ніж основи, то розчин матиме кислу реакцію, а в противному разі-лужну.

Підвищуючи ступінь нагріву, ми тим самим збільшуємо ступінь дісоціації води й таким чином побільшуємо вплив її на соли. А тому, коли бажано побільшити гідроліз, то потрібно вживати гарячий і розрочений розчин, а коли бажано зменшити, то концентрований і холодний.

Кольоїди.

Коли обережно налити води на розчин цукру, тоу воді (для кращого спостереження розчин цукру можна забарвити будь якою фарбою), то ми помітимо, що спочатку вода, яка має мен-

ший питомий тягар ніж росчин цукру, пливатиме на поверхні. Потім росчин цукру буде поступово підноситися, а вода знижуватися, доки росчин не зробиться скрізь однаковим.

Таке змішування росчину цукру з водою відбувається й тоді, коли цих два росчини відділити один від одного перхаміном або пухирем животини.

Усі такі сполучення, що мають властивости проходити через перегородки Graham назвав кришталоїдами в протилежність кольоїдам, які таких властивостей не мають, або хоч і мають, але в дуже незначній мірі.

До кришталоїдів належить більшість солів, кислин та основ і, взагалі, всі сполучення, що мають здібність до кришталювання. А до кольоїдів належать: білок, кавчук, клей, крем'яна кислина, цинкова кислина, сірчаки металів, водокиси заліза, глинця й ин., ц. т. всі такі сполучення, що можуть кришталюватися тільки при певних особливих умовах.

В ріжній швидкости діфузії Graham вбачав принціпову ріжницю

між кольоїдами та кристалоїдами. Але в останні часи, коли хемія кольоїдів надзвичайно поширилась й на неї звернули особливу увагу, - було знайдено, що такої принципової різниці між правдивими розчинами та кольоїдними - немає.

Ця різниця, власне кажучи, полягає в різній величині частинок тіла, що розчиняється в розчиннику. По величині частинок можна поділити всі розчини на:

а) суспензії; напр., коли кавалок глини вкинути в воду, то така вода буде довший час каламутною через те, що частинки глини будуть у рівновазі з водою, а тому дуже багато часу піде на те, щоб ці частинки осіли на дно;

б) емульсії; коли добре перемішати два рідких тіла, які не розчиняються одне в одному, як напр., воду з бензіном, або олію з водою.

Величина частинок в емульсіях та суспензіях - дуже мала, але не менша ніж 0,1 μ.

с) Коли частинки будуть менші

0,1μ. й наближатимуться до величини 0,1μμ., то такі росчини звуться кольоїдними.

d) Росчини правдиві мають частинки менші ніж 0,1μμ.

Маючи на увазі такий росподіл, не трудно зробити висновок, що всяке неросчинне у воді сполучення можна перевести в росчин, коли ростерти його в найдрібніший порошок.

Порівнюючи не так давно, пощастило, завдяки ультрамікроскопу, більш детально дослідити кольоїдні росчини. Ультрамікроскоп - це звичайний доброї конструкції мікроскоп, в якому під об'єктивом мається маненька посудина. Коли в цю посудину налити правдивого росчину й освітлити його збоку, то поле зору буде темним. А як що налити кольоїдного росчину, то промінь світла відбиватиметься від порівнюючи великих частинок (від 0,1μ. до 0,1μμ.) й у полі зору буде видно маленькі світлі краплинки.

Завдяки тому ультрамікроскопу було встановлено, що частинки кольоїдних росчинів завше перебувають у

постійному русі. Цей рух зветься Броуновим рухом, і з'ясовується він тим, що на частинки кольоїдних росчинів впливають частинки того плину, в якому вони перебувають. Таким чином кольоїдні частинки б'ються ввесь час частинками плину, від чого рухи їх бувають не простолінійні, а скеровані в усіх напрямках.

Кольоїдні росчини або зовсім не пропускають електричного пруду, як напр. білок, крохмаль та ин., або як і пропускають, то частинки їх, не роспадаючись на йони, цілком переносяться чи то до катоду чи аноду. Це явище вказує, що кольоїди мають певний набій електричности чи то додатної чи то від'ємної, а тому вони й поділяються на електрододатні, електровід'ємні та електроневтральні.

Росчинені у воді кольоїди звуться гидрозолями, а як що росчинником кольоїду буде спірт або етер, то й відповідні росчини звуться алкогозолями або етерозолями.

Кольоїди можна виділити з рос-

чинів: 1) нагріванням розчинів до кипіння, 2) додаванням до розчину електроліту.

Так напр., коли до кольоїдного розчину As_2S_3 додати соляної кислини, то виділиться осад As_2S_3. Це явище має особливе значіння в аналітичній хемії, а тому осади промиваються завше не чистою водою, а такою, до якої додана невелика кількість того електроліту, а ліпше реактиву, від якого утворився осад. В противному разі осад знову може розчинитися.

Кольоїди поділяються на зворотні й незворотні.

До зворотніх кольоїдів належать такі, які після виділення їх у осад, знову можуть перейти в розчин, напр. водокиси та сірчаки.

Незворотніми як кольоїдами звуться такі, що, раз виділившись з осад, уже не можуть перейти в розчин, напр. білок яйця птиці.

Осади кольоїдних розчинів не мають явно-кристалічної структури, а тому їх звуть аморфними.

Сухий аналіз.

Суть сухого аналізу полягає в тому, що під впливом великого ступіня нагріву, або під час нагріву то в оксідуючому (окислительному) то в редуктивному полум'ї елементи та їхні сполучення виявляють особисті властивости, завдяки чому з'являється можливість опреділити їхню присутність у спробному сумішку.

Світляний газ, у полум'ї якого провадяться сухі реакції, складається з водня (H_2) - 48% (обсягових), метану (CH_4) - 33%, ненасичених углеводнів (етілен C_2H_4, пропілен - C_3H_6, ацетілен - C_2H_2, бензол - C_6H_6) біля 4%, двоокису вуглеця (CO) - 8%, азоту біля 4% та чотириокису вуглеця (CO_2) - 2%.

Цей сумішок газів горить у кагані Бунзена тільки в зовнішній своїй частині (рис. 1), утворюючи окислительний стіжок abc, в середині якого міститься темний редукційний стіжок adec, що складається з холодного негорючого сумішку газів та з 60% воздуху. Цей останній закінчується світлим кінцем dfe, що має найбільші редуктивні властивости.

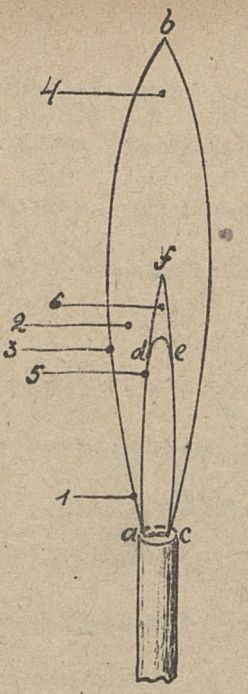


Рис. 1.

В цих трьох стіжках Бунзен відрізняє слідуючі осередки для провадження реакцій та дослідів:

1/ Частина полум'я з найнижчою температурою. Нею користуються тоді, коли бажано встановити в спробному сумішку присутність елементу по забарвленню полум'я колана.

Коли в спробному сумішку буде декілько солів, які забарвлюють полум'я, то вони в цьому місці будуть зникати не враз, а поступово, в залежности від їх властивостей: спочатку більш летючі, а потім - менш.

Це дає можливість зародж же встановити присутність не тільки одного, а декількох елементів. Коли в цю реакцію пробувати в другій частині полум'я, з більш високим ступнем нагріву, то всі елементи зникли б враз і забарвили б полум'я в мішаний кольор.

2.) Частина полум'я з найвищим ступнем нагріву (біля 2300°), якою користуються для встановлення присутности

в спробному сумішку летючих сполучень, а також для розтоплення твердих тіл.

3/. Нижне окислююче полум'я, яким користуються для реакцій на забарвлення перлів бури та фосфану.

4/. Верхне окислююче полум'я,- для реакцій на окислення ріжних сполучень при невисокому ступіню нагріву.

5/ Нижне редуктивне полум'я - для реакцій на редукцію хемічних сполучень на вугілі та в перлах бури й фосфану.

6/ Верхне редуктивне полум'я, утворене світлим сіжком,- редукує більш енергійно ніж нижне, і вживається для редукцій летючих металів.

Методи сухих реакцій.

Перш ніж провадити систематичний хід аналізу спробного сумішку, потрібно звернути увагу на його колюр, пах та на його кристалєву структуру, яка виявляється ліпше під мікроскопом. Усі ці спостереження можуть служити вказівкою, що до вибору певного напрямку аналізу. Що ж до складу простих сполучень, то їх можна часто встановити тільки цими попередніми до

слідами, але, все ж таки, потрібно проробити й на них контрольні реакції, щоб запевнитися в правдивости зробленого висновку.

Сухі реакції полягають у слідуючому:

a) пропікання спробного сумішку в шкляній дудці,
b) пропікання на вугіллі лютовальною руркою,
c) редукція на вугляному патичку,
d) редукція на окислення, а також на утворення суги на порцеляновій мисочці,
e) забарвлення перлів,
f) забарвлення полум'я
i) нагрівання сумішку в концентрованих кислинах.

a). Пропікання в шкляній дудці.

В шклянну дудочку, довжиною 6 см. ⌀ 0,5 см. кладеться невеличка кількість спробного сумішку й пропікається в полум'ї кагана Бунзена, при чому можна спостерігати такі явища:

1) Виділення водяної пари, що осяде на холодних стінках шклянної дудки

є вказівкою, що в сумішку була гігроскопічна або як прикріплена вода. Разом з водою можуть виділитися пари аміаку, або летючої кислини, які також осядуть на стінках дудки. Тому потрібно лакмусовою бібулою встановити присутність у цій воді лугу та кислини; як що червона бібула посиніє, то це є вказівкою на присутність аміаку, а як що синя бібула почервоніє - на присутність кислин.

Вода вибирається з дудки фільтрувальною бібулою, а потім сумішок нагрівається далі.

2) Зміна кольору вкаже на присутність окисів та солів тяжких металів:

Назва сполучення	Основний колюр	Змінений колюр.
ZnO	білий	жовтий
SnO_2	"	"
$Cu(OH)_2$	зелений або синій	чорний
$CuCO_3$	" "	"
PbO	жовтий	червоно-рудий
Bi_2O_3	"	" "
HgO	жовто-гарячий	червоний
HgS_2	червоний	жовтий

3) Суга на стінках дудки вкаже на присутність таких сполучень, що можуть безпосередньо переходити з твердого в газовий стан:

α) біла суга (субстанція не ростоплюється) є вказівкою на присутність у сумішку NH_4Cl (або инших солів амонія), Hg_2Cl_2 As_2S_3; As_2S_5;

β) біла суга (субстанція ростоплюється) - $HgCl_2$, Sb_2O_3, $PbCl_2$.

Запевнитися в присутности перечислених тут сполучень можна так:

Всі соли амонія під час пропікання їх з содою виділяють NH_3, який можна встановити червоною ляклусовою бібулою.

Hg_2Cl_2 утворює з $NaOH$ чорне сполучення окису ртути - Hg_2O.

$HgCl_2$ утворює з $NaOH$ жовтий двоокис ртути - HgO,

As_2O_3 та As_2O_5 під час пропікання на вугіллі лютовальною руркою виділяють газ з пахом часнику.

Sb_2O_3 та As_2O_3 дають на стінках дудки люстерка, які можна розріжнити так: арсенове люстерко росчиняється в $NaOCl$, а антімонове-ні.

Забарвлені суми: сіру сугу дають кисневі сполучення ртути - Hg_2O, HgO; руду - ціан ртути - $Hg(CN)_2$; горчу - сірчак ртути - HgS; жовту - йодак ртуті - HgJ_2, сірчак ртути - As_2S_3 та сірка - S.

Суга сірки може бути як від того, що в спровному сумішку є присутність самої сірки так і від того, що є сірчаки важких металів, як Sb_2S_3, FeS_2.

Сполучення що не міняють свого хемічного складу:

топляться - соли лугових металів,

не топляться - соли кремʼяної кислини та лугувато - земельних металів.

Виділення газів:

а) гази без паху й кольору:

CO - горить синім полумʼям; вказує на присутність кислини щавелевої та мурав'їної.

CO_2 - не горить, мутить баритову та вапневу воду; вказує на присутність вуглянів, двовуглянів та щавелянів лужечних металів, а також Cu, Fe, Ni, Co.

O_2 - тліючий патичок спалахне - присутність солів азотної, а-

зотової, хлорової, бромової й йодної кислини, а також перекисів ріжних металів та окисів шляхетних металів;

N_2O – підтримує горіння ріжних металів, а сам не горить – присутність азотану амонія – NH_4NO_3;

β) гази без кольору, але з характерним пахом:

CN_2 – горить віолєтовим полум'ям – присутність солів: $Hg(CN)_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$;

H_2S – пах гнилих яєць, фільтровальна бібула, змочена оцтаном олива, чорніє – присутність сірчаків металів, що мають прикриштальеву воду;

SO_2 – пах горючої сірки – присутність солів сіркової та тіосірчаної кислини;

γ) кольорові гази:

NO_2 – рудого кольору – присутність солів азотної та азотової кислини.

Cl_2 – жовто-зеленого кольору – присутність хлораків Pt та Au

Br_2 – рудо-червоного кольору – присутність солів бромаків;

J_2 – віолєтового кольору – присутність солів йодоводневої та йодової кислини.

b) Пропікання на вугіллі лютовальною руркою.

Лютовальна рурка (рис. 2) уявляє собою звичайну мосяжну рурочку з тоненьким зігнутим кінцем.

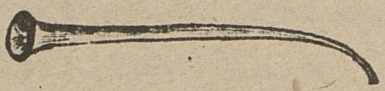


Рис. 2.

Для праці з лютовальною руркою користуються вогнем свічки або спіртового кагана; полум'я кагана Бунзена не підходить, бо там досить трудно одержати редуктивне полум'я, а також тому, що світляний газ має в собі ріжні сумішки, що можуть нашкодити ясности реакції.

У полум'ї, під час користування лютовальною руркою, слід розріжняти такі частини (рис. 3)

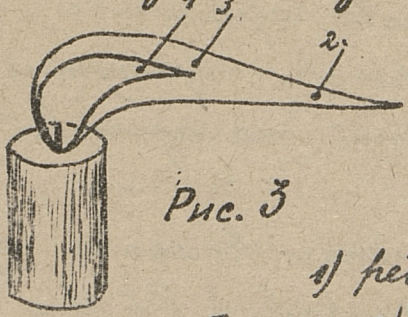


Рис. 3

1) редуктивну, 2) окислительну, 3) найвищу ступінь

температури.

Аналіз може провадитися пропіканням спробного сумішку з содою або без соди.

А) Пропікання з содою.

Невеличка кількість сухого спробного сумішку змішується з безводною содою й ростирається в ступці на дрібний порошок разом з невеличкою кількістю вугілля.

Потім кладеться в ямочку на вугіллі (ліпше березовому) й пропікається редуктивним полум'ям лютовальної рурки. При цьому можна спостерігати виділення пахучого газу, утворення бурубляшка, утворення суги, утворення сірчаного бурубляшка та ріжних кольорових сполучень:

Спостережено	Вказує на присутн.
1. Газ паху часнику	As
2. Металевий бурубляшок без суги:	
а) білий -	Ag
б) червоний	Cu
3) Металевий бурубляшок з сугою:	
а) жовтою -	Pb, Bi
б) білою	Sn, Sb
4) Суга без бурубляшка:	

а/ біла летюча	As_2O_3
б/ біла, а при нагр.- жовта	ZnO
с/ руда —	CdO

5/ Солі сірчаної, сіркової, тіосірчаної та сірководневої кислини утворюють під час проїкання їх з содою жовте або руде сполучення Na_2S - сірчаний буруб-лушок, присутність якого контролюється так: бурублушок кладеться на срібну блящку й додається крапля води, від чого виділиться сірка, що сполучиться зі сріблом і утворить на ньому чорну пля-му:

$$2Na_2CO_3 + 2C + 2S = 2Na_2S + 4CO_2$$

$$Na_2S + 2Ag + H_2O + O = Ag_2S + 2NaOH$$

6./ Сполучення мангану приймають до себе кисень повітря й утворюють Na_2MnO_4 зеленого кольору, що добре роз-кидається у воді, забарвлюючи її також у зелений кольор. А коли цей розчин добре перемішати, то кисень по-вітря розкладе цю сіль і виділить $NaMnO_4$ - віолетового кольору.

Солі триоксиду хрому утворюють зелене нерозчинне у воді сполучення Cr_2O_3.

В./ Проїкання без соди

Частина сирівного сумішку кла-

деться в ямочку на вугіллі й пропікається лютовальною руркою, при чому можна спостерігати такі явища:

1) Вибух, від присутности солів кислин азотної, азотової, хлорної, йодної бромної.

2) Пах SO_2 - від солів сірчаної, сіркової та тіосірчаної кислини.

3) Пах часнику - від солів арсену.

4) Ростоплення сумішку - соли лугових металів.

5) Не топляться - BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, Al_2O_3. Під час пропікання вони залишаються на вугіллі білими кавалками. П'ять перших світяться під час пропікання.

Коли BaO, SrO, CaO змочити водою, то вони показують лугову реакцію. А коли пропечену суміш змочити азотаном кобальту й знову пропекти, то вона забарвиться:

в синій кольор від Al_2O_3, SiO_2,
в зелений " " ZnO, SnO_2,
в рожевий " " MnO

c) Редукція на вуглянім патичку.

Вугляні патички виготовляються

таким чином:

Круглі, маленькі деревляні патички, по величині як звичайні сірнички, покриваються кришталевою содою — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ й нагріваються на невеличкому вогні, доки сода росчиниться й увійде в патичок. Потім патичок нагрівається сильніше, при чому він звуглюється, а прикришталева вода соди випарюється.

Коли такий патичок витягнути з вогню, то він не мусить мати на собі жадної тліючої частини; в противному разі це місце негайно треба замазати содою.

В такому вигляді вугляний патичок можна вживати для реакції на редукцію металів, яка провадиться так:

Спробний сумішок змішується з содою, додається невеличка кількість води й добре перемішується, аж доки буде одностайний кавалок. Тоді кладеться маленька частинка цього сумішку на вугляний патичок і пропікається спочатку в нижньому окислительному полум'ї, аж доки сумішок росто-

питься, а потім у нижньому редукційному полум'ї".

Зараз же, як сірка перенесеться в редукційне полум'я, - буде бурхливе кипіння сумішку, як наслідок енергійного редукування, по припиненню якого, реакція закінчилася.

Кінчик паличка, де буде редукований метал, відломлюється, кидається в агатову ступку, додається туди води й товкачем роздрібнюється. При цьому вода розчинить соду, вугілля буде плавати на поверхні, а редукований метал осяде на дно ступки. Вода обережно зливається, й метал промивається спочатку оцтом, потім 95% спіртом і нарешті ефіром.

Таким чином у ступці можуть залишитися редуковані метали: золото, срібло, олово, мідь, цинк, залізо, нікель, кобальт, платина.

В разі присутности всіх цих металів аналізувати їх можна в такий спосіб:

Залізо, нікель та кобальт виділяються магнетом, розчиняються в кислотах й на присутність кожного з

них проробляють окремі реакції:

α) на залізо- залізно- та залізо-ціановому потасу;

β) на нікель- ціан-потасом або діметілґліоксімом;

γ) на кобальт- азотовиком потасу.

Срібло, олово та мідь розчиняються в азотній кислині під час нагріву і в окремих справах проробляються реакції на присутність цих елементів.

α) Срібло - доданням соляної кислини, при чому утворюється білий осад хлораку срібла, що розчиняється в амонґуї.

β) Олово - доданням сірчаної кислини, від чого утворюється білий осад, що розчинюється в їдкому лузі.

γ) Мідь - доданням залізно-ціяну потасу, від чого утворюється червоно-рудий осад.

Ціна від азотної кислини перетворюється в білий порошок метаціновой кислини, що розчиняється в солянній кислині.

Золото та платина розчиняються в царській воді, розчин випарюється майже вщент, а потім хлораки цих ме-

талів розрочнюються водою й в окремих спробах проробляється реакція на золото й платину:

а) золото редукується до металю двохлораком цини,

в) платина - доданням хлораку потасу, від чого утворюється жовтий осад хлороплятинату потасу.

d) Редукція металів та утворення окисної суги.

Користуючись верхнім редукційним полум'ям, можна встановити присутність таких елементів: арсену, антимону, бісмуту, цинку, ртуті, кадму та олива.

Невелична кількість кисневого сполучення спробного сумішку кладеться на азбестову мисочку й проікається в верхньому редуктивному полум'ї, від чого сполучення редукуються до металу, й, випаровуючи, осядуть на дно підставленої нарумяновой мисочки (рис 4).

Коли ж мисочку підносити вище, й потримати її над верхнім окислювальним полум'ям (рис. 5), то пара ме-

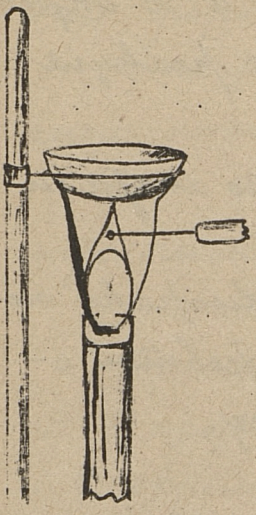


Рис.4.

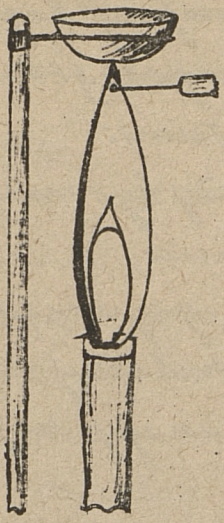


Рис.5

талю знову окислюється й осяде на дно лисочки, як окис.

Як з металевою сугою, так і з окисною сугою проробляються контрольні реакції азотною кислиною, азотаном срібла, двохлораком цини, сірководнем та амонієм. На підставі контрольних реакцій робляться висновки що до присутности того чи иншого елементу в спробному сумішку:

Елем.	Металева суга	Окисна суга	Реакція H_2S
As.	чорна, росчиняється в HNO_3 та $NaOCl$	Біла, від $AgNO_3$ - жовтіє	жовтий осад, росчин. в $(NH_4)_2S$
Sb.	чорна, не росч. в $NaOCl$	Біла, від $AgNO_3$ + NH_4OH - чорніє	Жовто-гарячий ос росчин. в $(NH_4)_2S$
Bi.	чорна, росчин. в HNO_3	Жовта, від $Sn(OK)_2$ чорніє	Рудий осад, не росч. в $(NH_4)_2S$
Hg.	Сіра, росчин. в HNO_3	Суги не утворює	Чорний осад, не росч. в $(NH_4)_2S$
Pb.	чорна, росчин. в HNO_3	Жовта	теж
Zn.	чорна, росчин. в HNO_3	Біла	Білий осад, не росч. в $(NH_4)_2S$

е) Забарвлення перлів.

Для проведення реакцій на забарвлення перлів користуються бурою $Na_2B_4O_7$, яка під час нагріву розкладається, виділяючи воду:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = B_2O_3 + 2NaBO_2 + 10H_2O,$$

або ж амонійно-содним фосфатом, що під час нагріву виділяє воду й амоняк.

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Ці солі розчиняють основні солі спробного сумішку й утворюють подвійні сполучення кислиш HBO_2 або H_3BO_3 та H_3PO_4 з окисами металів:

$$Na_2B_4O_7 + CuO = CuNa_2(BO_2)_4$$
$$Na_2B_4O_7 + 5CoO = 2CoNaBO_3 + Co_3(BO_3)_2$$
$$NaPO_3 + CoO = CoNaPO_4$$

Усі ці подвійні соли забарвлюються від присутности той або иншої основної соли металу в характерний для них колюр, а тому й з'являється можливим по цій барві зробити висновок, що до присутности їх у спробному сумішку.

Реакція провадиться так: платинова дротинка зі шкляним держаком прожикається на вогні до-червона, а потім, приторкнувшись нею

бури або фосфану, забірають частинку цієї соли й знову пропікають на вогні аж доки вона ростопиться. На утворений перл кладеться невеличка кількість спробного сумішку й знову пропікається.

Окислення сумішку провадиться в нижньому окислительному полум'ї, редукція - в нижньому редуктивному, а остуджування - в середині темного стіжка.

Примітка. Краще брати невеличку кількість спробного сумішку, а потім поступово збільшувати, бо в противному разі велика кількість зробить перл темним, непрозорим, і тому реакція буде непоказною.

Пророблюючи цю реакцію, потрібно спостерігати забарвлення перлу: в окислительному та в редуктивному полум'ї, гарячим та холодним, з малою та великою кількістю спробного сумішку. На підставі цих спостережень і робляться висновки що до присутности там того або иншого елементу.

Перли бури

	В окислит. полум'ї		В редукт. полум'ї	
Кільк. спроби	Велика	Мала	Велика	Мала
Cr	Ізумрудно-		зелений.	

	В окисмт. полум'ї		В редукт. полум'ї	
Кільк. спроби	Велика	Мала	Велика	Мала
Fe	рудий	(безбарвний (жовтий	жовто-зел.	безбарвний
Cu	зелений	червоно-руд	черв.-руд.	безбарвний
Co	с и н і й			
Ni	р у д и й		с і р и й	
Mn	рудий	віолетовий	безбарвний	
Bi	ж о в т и й		с і р и й	
U	ж о в т и й		з е л е н и й	
V	жовтий		зелений	
Pb	ж о в т и й		с і р и й	
Mo	безбарвний		рудо-червоний	
SiO_2	безбарвн. (без кіст)		безбарвн. (без кіст)	

Перли фосфану.

	В окисмт. полум'ї		В редукт. полум'ї.	
Кільк спроби	Велика	Мала	Велика	Мала.
Cr	Ізумрудно-зелений			
Fe	світло-рудий		жовтий	
Co	с и н і й			
Cu	зелений	черв.-руд.	червоний	безбарвн.
Ni	червоно-рудий		с і р и й	
Mn	віолетовий		безбарвний	
Bi	безбарвний		сірий	
U	жовтий		зелений	
V	"	"	"	"
Pb	безбарвний		сірий	
Mo	"	"	зелений	
SiO_2	безбарвний з кістяком		безбарвний з кістяком	

f/ Реакція на забарвлення полум'я

Реакція на забарвлення полум'я провадиться в найнижчій частині полум'я каґана Бунзена. На платинову дротинку береться невеличка кількість спробного сумішку й пропікається на вогні, від чого летючі соли знікають і забарвлюють полум'я, по кольору якого можна робити висновки що до присутности там де-яких елементів.

Не всі соли в однаковій мірі летючі а тому при цій реакції потрібно перевести мало-летючі сполучення в добре летючі доданням до них соляної кислини.

Від довгого пропікання солів на вогні вони можуть перетворитися в сполучення мало-летючі, а тому треба час від часу змочувати соляною кислотою й знову пропікати.

Коли тримати платинову дротинку зі спробним сумішком в нижній частині полум'я каґана Бунзена, ч. ї. в такій, де ступінь нагріву, порівнюючи не досить високий, то соли будуть забарвлювати полум'я не враз, а поступово, в залежности від температури їх летючости.

Таким чином можна встановити присутність таких елементів:

Na	забарвлює	полум'я	в	жовтий колір
K	"	"	"	фіолетовий "
Li	"	"	"	червоний "
Ca	"	"	"	жовто-черв. "
Ba	"	"	"	жовто-зел. "
Sr	"	"	"	червоний "
Cs	"	"	"	фіолетовий "
Rb	"	"	"	" " "
As	"	"	"	блакитний "
Sb	"	"	"	" " "
Cu	"	"	"	зелений "
B	"	"	"	" " "
Pb	"	"	"	блакитний "

Реакція ця надзвичайно чула й нею можна користуватися для встановлення присутности дуже малої кількости елементу: так 0,0000001 міліграма Na вже дає жовте забарвлення.

Але при цій реакції дуже яскрава барва одного елементу може затемнювати менш яскраву другого, як напр. жовта барва Na - фіолетову K. Щоб розрізнити ці барви треба дивитись на забарвлене полум'я

через індіхову призму або через кобальтове скло, яке затримає жовту барву Na, а віолетова барва K буде здаватися червоною.

Ліпше ж розглядати забарвлене полум'я через спектроскоп, де по різнокольорових рисках можна розріжнити присутність елементів, особливо таких, які дають однакову барву. Так напр. Li та Sr дають обидва червону барву, а в спектроскопі побачимо, що Li дає одну дуже червону риску недалеко від жовтої Na, а Sr - 5-6 червоних рисок і одну-жовтогарячу.

Аналітичні операції.

Щоб провадити систематичний хід аналізу, потрібно познайомитися з аналітичними прийомами, знання яких не виходить з теоретичного ходу самого аналізу, але являється конче потрібним для практичного його провадження.

Посуд, що вживається під час хемічного аналізу, є такий (рис. 6):
1. пробірка; 2. шклянка

3. колба куляста; 4. колба стіркова;
5. промивалка; 6. тігель з покришкою;
7. мисочка порцел; 8. посуджна сітка з
азбестом; 9. лійка.

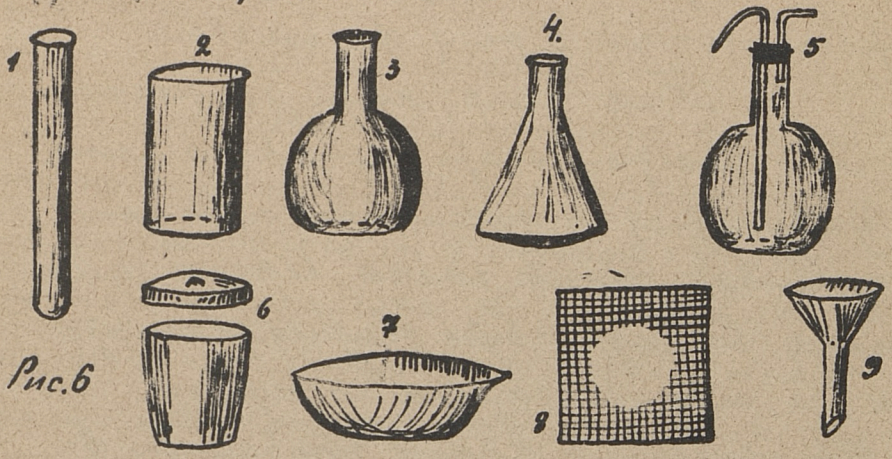


Рис.6

Рослини нагріваються в шкляній посудині на азбестовій сітці. Спочатку нагрівання треба витерти посудину на-сухо, а коли вона на вогню покривається росою, то знову обтерти її сухим рушником, бо в противному разі посудина може тріснути.

При вживанні платинового посуду треба стежити, щоб в ньому не проікались такі сполучення, які можуть утворити з платиною стопива: As, Sb, Sn, Bi, Cu, Pb.

Крім того платина розчиняється в царській воді та уживається розтопленими лугами й фосфатами.

А. Осаджування

Осаджуванням зветься перетворення одного хемічного сполучення, що при даних умовах було в розчинному стані, в друге, що не розчиняється в тих же умовах.

Так напр., коли до розчинної солі заліза додати сірчаку амонія, то утвориться нерозчинний при даних умовах сірчак заліза. Сірчак заліза в цьому випадку буде звався осадителем, а сірчак заліза - осадом.

Осаджування краще провадити в циліндрах або стіжкових колбах, бо кулясті колби не підходять через те, що з них досить трудно забірати осад.

Осадителя треба додавати надмірну, щоб осіло все сполучення, але все ж таки потрібно пробувати контрольну реакцію на повноту осаджування доданням нової частини осадителя. Як що при цьому контролю осаду не утвориться, то можна рахувати, що осаджування закінчене.

Коли осадителями будуть кислини або луги, то ліпше контролювати на повноту виділення осаду лякмусовою бібулою. У цьому разі ліпше уника-

ти додання великого надміру осаджувача, бо присутність великої кількости зайвих сполучень, ускладнює хід аналізу.

Б. Фільтрування.

Пропробувавши контрольну реакцію на повноту осаджування приступають до виділення осаду з розчину; для цього виливають суміш ок на лійку, в яку покладено фільтрувальну бібулу; осад залишається на фільтрі, а розчин пройде в підставлену посудину. В тому як випадку, коли потрібно відфільтрувати концентровані розчини лугів або кислин, вкладається замість фільтрувальної бібули скляна або азбестована.

Фільтри із бібули роблять так: вирізають (рис 7) кружок (1), скла-

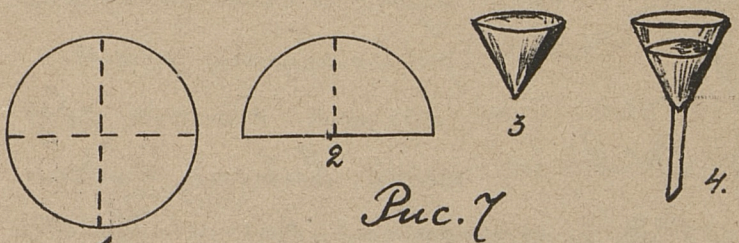


Рис. 7

дають його вдвоє (2), а потім вчетверо й розвертають його таким чином, щоб утворився стіжок (3). Цей фільтр кла-

дуть у скляну лійку й змочують водою, щоб він добре пристав до стінок лійки й між ним та лійкою не було пухирів повітря. Крайки фільтру мусять бути, по менший, мірі на 1 см нижче вінець лійки. Сама величина фільтру вибирається глядно з кількістю осаду, а ні в якому разі не по кількості росчину, який треба відфільтрувати.

При вливанні росчину в лійку потрібно посудину, де є фільтруємий плин, нахилити над лійкою, притулити до неї скляний патичок. Тоді увесь росчин збіжить по патичку в лійку (рис. 8). Для забезпечення від того, щоб росчин не побіг по зовнішній стінці посудини, пропонується змазати будь-яким тлущем з'окола під тим самим краєм, звідкиль вибігає росчин.

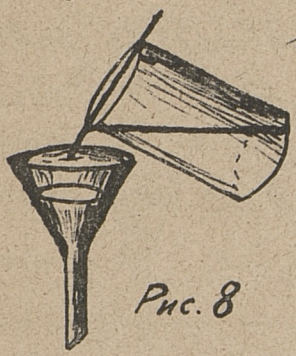


Рис. 8

Під час фільтрування потрібно стежити за тим, щоб у фільтр наливати не більш 3/4, бо в противному разі, коли налити повний фільтр, де-яка

частина осаду може по стінках лійки збігти в фільтрат.

С. Декантація.

Як що осад остільки добре осідає, що зверху його залишиться зовсім прозорий плин, то його можна відокремити, зливши обережно плин з осаду. Цей процес носить назву декантації.

Усяке фільтрування краще провадити так: спочатку треба дати відстоятися добре осаду, а потім злити на фільтр той плин, що буде на поверхні осаду (декантувати) й тоді вже перенести осад на фільтр. Таким чином можна заощадити багато часу, бо часто дуже дрібні, або дуже клизькі осади забивають фільтр і тим затягують процес фільтрування. Фільтрування можна прискорити, коли його провадити при зниженому тисненні. Для цього вживається товстостінна стіжкова колба, що має бічну дудку.



Рис. 9

Вона закривається гумовим корком, в який проходить кінець лійки, а бічна дудка сполучається з помпою, якою забірається по-

вітря з колби (рис. 9).

Таким чином тут фільтрування проходить під тиском атмосферного. Але коли дуже розріджати повітря в колбі, то різниця між тиском атмосфери на фільтр та тиском у колбі стане остільки велика, що фільтр може прорватися.

Щоб запобігти цій небезпеці, пропонується: 1) не сильно розріджувати повітря в колбі, 2) підкласти під фільтр другий менший фільтр, або платиновий сіжок.

D. Промивка.

Коли відфільтрували осад, то він ще не годиться для провадження з ним дальнішого аналізу, бо разом з ним залишається ще багато фільтрату, що може пошкодити роботі, між тим як завданням аналітика є кількове відокремлення одного сполучення від одного. А тому відфільтрований осад треба промити.

Промивка провадиться так: з промивалки пускається струмочок води на стінки фільтру в такий спосіб, щоб осад змивався в нижню частину

фільтру й добре перемішався з водою. Коли у фільтрі набереться досить води, то треба почекати доки вона збіжить, а потім промивати вдруге. Промивати треба доти, доки не віддільться від осаду ввесь росчин, а для цього потрібно проробляти контрольні реакції на чистоту промивки.

Иноді приходиться промивати не чистою водою, а росчинами різних солів та кислин, а тому завше потрібно керуватися вказівками що до складу промивної води. Коли ж особливого зауваження нема, то осади промиваються водою й краще теплою.

Е) Відділення осаду від фільтру.

Для дальшої праці осад повинно зняти з фільтра, що можливо зробити таким чином:

1) висушити фільтр в сушильній скринці й тоді осад сам відстане від фільтру;

2) не висушуючи фільтра, зняти його з лійки й витрусити осад в порцелянову миску, або зіскребти його роговою ложечкою;

3) змити осад з фільтру, для чого

лійка нахиляється над лисочкою й пускається на осад струмок води з промивалки;

4) пробити фільтр скляним паличкою і водою змити осад у підставлену посудину;

5) розчинити осад на фільтрі.

Цей останній спосіб можна вживати тоді, коли осаду небагато й він добре розчиняється.

Для цього розчинник нагрівається, виливається на фільтр, а потім розчин, що збіжить у підставлену посудину знову наливається на фільтр і так де-кілька разів, доки розчинується весь осад.

Мокрий аналіз.

При мокрому аналізі вживається як спробний сумішок, так і реактиви в розчинному стані, а тому потрібно спочатку розчинити сумішок чи то у воді, чи то в инших розчинниках. В тому як випадку, коли спробний сумішок буде в розчинному стані, то перш ніж приступати до провадження систематичного аналізу, треба провести з ним такі проби:

1) Частина сировного сумішку випаровується вщент, при чому можуть виділитися гази, які аналізуються лакмусовою бібулою; як що ця бібула почервоніє, то це вкаже на присутність летючих кислин: HCl, HNO_3, CH_3COOH і др., а як що посиніє, - то на присутність NH_3.

2) Спроба індікаторами.

а) розчин має кислу реакцію; з ним провадиться аналіз по загальному ходу;

б) розчин невтральний або луговий; додається HCl (1:1) й спостерігаються ті явища, що можуть при цьому утворитися:

виділення сірководня вкаже на присутність сірчаків, а газу SO_2 - на присутність сірковиків і тіосірчаків.

В такому разі до тієї частини сировного сумішку, де бажано встановити присутність катіонів, додається HCl, розчин кип'ятиться доки перестануть виділятися гази, а потім відфільтровується від випавшої сірки. З чистим фільтратом провадиться аналіз звичайним способом, починаючи

з катіонів IV-ї групи, бо при цих умовах не можуть бути присутні катіони перших трьох груп.

В тому ж випадку, коли від HCl буде не тільки виділятися H_2S, а й утворяться осади, то це вкаже на присутність:

катіонів II-ї гр. – забарвлений осад,
" " I-ї " білий "

Утворення аморфного осаду вкаже на присутність кремнієвої кислини. В цьому випадку розчин випарюється вщент і з сухим порошком провадиться аналіз, як то показано далі. (Див аналіз силікатів)

Розчинення пробного сумішку.

Перш ніж розчинити пробний сумішок потрібно розбити його на кавалочки й розтерти в агатовій ступці в найдрібніший порошок.

З окремими частинами цього сумішку провадяться проби на розчинення його послідовно: спочатку у воді, соляній кислині, азотній кислині й нарешті в царській воді.

1. Вода.

Невеличка частина сумішку ки-

з'єднується з водою, якої беруться в 4-5 разів більше ніж сумішку.

Як що взята спроба розчиниться у воді, то в розчин переводиться половина всього сумішку, з яким і провадиться аналіз по загальному ходу. Друга частина спроби залишається для контролю та для пророблення реакцій на аніони.

2. Соляна кислина.

Коли взята спроба не розчиняється у воді або не зовсім розчиняється, що можна встановити випарюванням невеликої кількости розчину на платиновій бляшанці, то нерозчинний осад відфільтровується, нагріванням звільняється від лишку води, а потім додається до нього концентрованої соляної кислини.

Під час розчинення сумішку в соляній кислині може утворитися зміна кольору на зелений, що вказує на присутність там йонів $Cr^{...}$, а коли на жовтий - йонів CrO_4''. Виділення газів може виникнути від присутности аніонів: Cl', CO_3'' SO_2'', S_2O_3'', S'', NO_2', CN' та др.

Як що ж до розчину сумішку в НСГ додати води й утворюється білий осад, то це вкаже на присутність там катіонів $Bi^{\cdots}$, $Sb^{\cdots}$, сірки, кремневої, молібденової або вольфрамової кислини.

Приміткa. При розчиненні сумішку в НСГ треба уникати довгого кип'ятіння, бо, в разі присутности солів арсену, він може зникнути, перетворившись у тригідрак арсену.

3. Азотна кислина.

В разі нерозчинення спробного сумішку в солянiй кислині, або ж не цілковитого розчинення (спроба випарюванням частини розчину на платиновій бляшці) — осад відфільтровується, випарюванням звільняється від НСГ й додається концентрована азотна кислина.

Приміткa. Азотна кислина додається не враз, а по краплях, спостерігаючи весь час ті явища, що можуть при цьому виникнути: виділен-

ня газів, зміна заряду розчину, утворення осаду й т. д.

Коли взята сполука розчиниться, то випарюванням звільняється надмір азотної кислоти, розчиняється водою й провадиться аналіз звичайним способом.

З огляду на те, що азотна кислота має окислювальні здібности, то деякі солі сумішку можуть окислитися й утворити нерозчинний осад: $PbSO_4$, H_2SnO_3 Sb_2O_4. Крім того від додання води можуть осісти хлорякси бісмуту $BiOCl$ та антімону - $SbOCl$.

4. Царська вода.

Частина спорного сумішку, що не розчинилася в азотній кислоті, відфільтровується, звільняється випарюванням від HNO_3 й розчиняється в царській воді. (1 част. азотної кислоти, п. т. 1,4 та 3 част. солевої кислоти пит. т. 1,19). В разі розчинення сумішку в царській воді, - розчин випарюється від надміру кислоти, змішується з розчинами від HCl та HNO_3 й провадиться аналіз загальним способом.

Після того, як знайшли таким чином росчинник для спробного сумішку, приступають до систематичного аналізу. На терезах відважується біля 2ˣ грамів спробного сумішку й додається до нього росчинник — спочатку невеличкою кількістю, а потім до того часу, доки росчиниться ввесь сумішок. В тому разі, коли сумішок росчиняється тільки в великій кількости кислини, то росчин потрібно звільнити випарюванням від надміру кислини, а потім розропити водою.

Як що спробний сумішок не росчиняється в перечислених росчинниках, або росчиняється тільки частково, то неросчинна частина відфільтровується, нагріванням звільняється від кислин, а потім переводиться в росчинне сполучення по нижченаведеному способу.

Аналіз неросчинного в кислинах спробного сумішку.

До неросчинних у воді та кислинах елементів та хемичних сполучень належать такі: C, S, P, AgCl,

$AgBr$, AgJ, $Ag(CN)$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbCl_2$, $PbSO_4$, CaF_2, SiO_2, Na_3AlF_6 та сілікати, природні: Al_2O_3, Cr_2O_3, $FeO.Cr_2O_3$, Fe_2O_3 добре прокалений, SnO_2 природну або добре прокалена.

1. S, C, P.

Невелика кількість спробного сумішку пропікається в скляній дудці. В разі присутности S - утворюється руда сіра. Як що після цього залишиться в дудці горне або руде сполучення, то можлива присутність C (вугілля або графіту); щоб запевнитися, - сумішок змішується з $KClO_3$ і пропікається в порцеляновому тіглі: в присутности C спостерігаються маленькі вогоньки.

Коли ж в сумішку буде P, то, під час пропікання в скляній дудці, він змінює свою барву з червоно-рудої на зеленувату і з дудки буде тягнути фосфором.

2. $PbCl_2$, $PbSO_4$.

Сірчан та двохлорак олива розчиняються так: сумішок кип'ятиться у воді й відфільтровується; роз-

ниться ввесь $PbCl_2$ й частина $PbSO_4$. Потім до осаду додається оцтан амонію - CH_3COONH_4 та амоняк: $PbSO_4$ росчиниться, осад відфільтровується й промивається гарячою водою. В ньому можуть бути спослучення, що зазначені 3-9.

3. $AgCl$, $AgBr$, AgJ, $Ag(CN)$.

Виділення галоїдних сполучень срібла провадиться двома способами:

1-й спосіб.

Спроба змішується з 4-5 частинами сумішку, в рівних кількостях K_2CO_3 та Na_2CO_3 й пропікається в парцеляновому тіглі. Потім стопливо розроплюється водою, відфільтровується й добре промивається водою. На фільтрі буде металеве срібло та решта сумішку (4-9), а в фільтраті галоїдні сполучення K та Na.

Фільтрат підкислюється HNO_3, а потім по нижче-наведеному встановлюється там присутність аніонів: Cl', Br', J', CN'.

До осаду додається азотна кислина, в якій росчиняється срібло під нагріву, відфільтровується й з

фільтратом провадяться контрольні реакції на Ag.

При цій реакції можуть перейти у вигляді катіони IV гр., що розчиняться в HNO_3 й будуть у фільтраті разом зі сріблом. Щоб виділити в цьому випадку срібло, до фільтрату додається HCl, - осяде AgCl, що розчиняється в амоніаці.

II-й спосіб.

Сплавний сумішок кладеться в пробірку, додається туди розведеної сірчаної кислини, а потім цинкової тирси, або всовується цинковий патичок так, щоб він торкався солів срібла. Цинк буде розчинятися в сірчаній кислині й виділять водень, який in statu nascendi редукуватиме соли срібла до металу. Відфільтровується, додається до осаду гаряча HNO_3, в якій срібло розчиниться й знову відфільтровується. В першому фільтраті загальним способом встановлюється присутність аніонів Cl', Br', J', а в другому фільтраті - Ag.

4. Na_3AlF_6, CaF.

Присутність фторводневої кис-

лини встановляється так: до спробного сумішку додається сірчана кислина й нагрівається; виділиться HF, що роз'їдає шкло. Переведення ж солів фтороводневої кислини в росчинний стан провадиться так: спробний сумішок міститься в плятиновий тігель, додається туди концентрованої сірчаної кислини й нагрівається спочатку на малому вогні, а потім на більшому, доки не вийде вся зайва сірчана кислина. Потім додається HCl (1:1) й знову нагрівається на протязі деякого часу, відфільтровується й промивається водою.

У фільтраті будуть соли глинцю ваннецю соду та потасу, присутність яких встановляється загальним способом, а на фільтраті - решта сполучень.

5. $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

Спробний сумішок добре перемішується з 3-4 частинами K_2CO_3 та Na_2CO_3, які беруться в рівній кількости.

Увесь цей сумішок міститься в плятиновий або порцеляновий тігель

покривається з поверхні шаром соди й нагрівається спочатку на невеликому вогні, доки вийде вся приклипталева вода;*) потім нагрівається на великому вогні, доки вийде ввесь зайвий CO_2, й сумішок розпливеться. Після цього нагрівання продовжується ще хвилин 10-15.

Розтоплений сумішок охолоджується, додається до нього води й нагрівається, доки сплавлено розварюється на найдрібніші частинки. Далі - відфільтровується, промивається спочатку розчином соди, доки контроль перестане показувати реакцію на присутність іонів SO_4'', а потім-водою.

Таким чином сірчани катіонів IV гр. перетворяться у вуглян:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4,$$

які розчиняються в солянй кислині.

Відфільтрувати; в фільтраті будуть $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, присутність яких встановлюється загальним способом. (див. далі)

---

*) В разі присутности в спробному сумішку Cl, C, S, Ag, Bi, Pb, Sn, As, Sb, KOH, NaOH, платиновим тиглем не можна користуватися бо ці сполучення можуть попсувати тигель.

6/ SnO_2 та солі As й Sb.

До сухого сумішку додається 3-4 частини сумішку в рівних кількостях Na_2CO_3 та S й нагрівається в закритому порцеляновому тиглі на малому вогні, доки згорить уся сірка. При цьому утворюється повисірчак соду, що під час нагріву перетворює сполучення тяжких металів у сірчаки, а сполучення арсену, антимону, цини, вольфраму, молібдену - в розчинні у воді тіосолі.

Ці тіосолі відфільтровуються й з ними проводиться аналіз звичайним способом, а в осаді будуть сполучення, зазначені 7-9.

7. Cr_2O_3, $FeO.Cr_2O_3$.

Вуглян соду, в присутності окислителів, як то: Na_2O_2, HNO_3, $KClO_3$, під час проїкання в тиглі, перетворює нерозчинні сполучення хрому в розчинні у воді солі. При цьому трьокис хрому переходить у хроман соду Na_2CrO_4, жовтого кольору, присутність якого встановлюється загальним порядком.

8. Fe_2O_3, Al_2O_3.

Триокиси заліза та глинця не росчиняються в кислинах, як що вони були раніш добре пропечені. В цьому випадку вони змішуються з 6-7 част. кислого сірчану потасу $KHSO_4$ й пропікаються на вогні, спочатку малому, а потім на великому. При цьому триокиси глинця та заліза перетворюються в сірчани, які добре росчиняються у воді.

9. SiO_2 та сілікати.

Присутність у спробному сумішку крем'яної кислини та сілікатів пізнається реакцією на перлах (утворення кістяка). Всі сілікати можна поділити на дві категорії:

а). росчинні в кислинах,

в). неросчинні в кислинах.

Сілікати, росчинні в кислинах аналізуються так: 1 гр. спробного сумішку ростирається в порошок, додається HCl (1:1) й нагрівається на водяному нагріві, помішуючи ввесь час шклянним або плятиновим патичком, доки росчин випариться вщент. Нагрівання продовжується ще деякий час, від чого крем'яна кислина

перетвориться в нерозчинне сполучення.

В разі присутности в спробному сумішку других сполучень, то, після переведення крем'яної кислини в нерозчинне сполучення, додається краплями концентрована соляна кислина, а потім - гаряча вода: хлораки инших металів розчиняться, а крем'яна кислина залишиться в осаді.

Сілікати нерозчинні в кислинах аналізуються двома способами.

1 спосіб. Нагрівання сумішку з плавиковою кислиною.

Сумішок міститься в плятиновий тігель і додається туди 2÷3 см³ H_2SO_4 та 20 см³ плавикової кислини й нагрівається на невеличкому вогні. Утвориться фторак кремню, який зникне.

2 спосіб. Зтоплювання з содою.

Біля 1 гр. спробного сумішку перемішується з 4-5 частинами K_2CO_3 та Na_2CO_3 в рівних кількостях, міститься в плятиновій тігель і нагрівається на малому, а потім на великому вогні, доки стопливо зробиться прозорим. При цьому утвориться розчинна у воді

сіль крем'яної кислини:

$$\underset{\text{анортіт}}{CaAl_2Si_2O_8} + 3Na_2CO_3 = 2Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 2AlO(ONa) + 2CO_2;$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Тігель з цією сіллю кладеться в мисочку або шклянку, додається туди води й нагрівається, доки стопливо відстане від стінок тігля й сіль крем'яної кислини перейде в росчин. Відфільтрувати й встановити в росчині присутність крем'яної кислини так:

додати HCl й прокип'ятити хвилин 10-15, від чого кремнева кислина перейде в неросчинне сполучення. Відфільтрувати, й на перлі фосфану встановити її присутність.

Переведення в росчин металів та лігатур. (стоплива).

Під час аналізу стоплива нема потреби провадити реакції на аніони, що дуже скорочує роботу.

З огляду на те, що всі метали, за виключенням золота, плятини, цини та антимону, росчиняються в азотній кислині, то й самий процес росчинення стоплив починається з неї

Спробне стопливо, 1-2 гр., розбивається на дрібненькі кавалочки, міститься в порцелянову мисочку 150-200 см³., яка ставиться в холодну воду й додається 20 см³. азотної кислини (п. т. 1, 3). Коли бурхлива реакція росчинення металів у HNO_3 припиниться, мисочка переноситься на водяний нагрів і росчин випарюється майже вщент. Потім розроплюється 50 см³. води, нагрівається і, як що буде неросчинний осад, фільтрується.

Від додання води можуть осісти хлорокиси антимону та бісмуту.

Як що стопливо цілком росчиниться, то це вкаже на відсутність там золота, плятини, цини та антімону. З таким росчином провадиться аналіз загальним способом.

Коли ж стопливо не цілком росчиниться, то потрібно звернути увагу на неросчинну частину; як що вона буде мати металевий вигляд, то є золото або плятина; як що осад білий, - то антимон або цина, а також частково - Bi_2O_3, CuO, PbO, H_3AsO_4, H_3PO_4.

Осад добре промивається водою, висушується, змішується з 5-6 частинами соди та сірки й прожікається в паруючовому тиглі. Потім розчиняється сумішок у воді й фільтрується. На фільтрі буде Bi_2S_3, PbS, CuS, а в фільтраті сульфосоли: Na_2SnS_3, Na_3SbS_4, Na_3AsS_4, Na_3PO_4.

Осад розчиняється в HCl і з ним провадиться аналіз, як показано нижче, а фільтрат підкислюється сірчаною кислиною, від чого осядуть сірчаки олова, антимону та арсену. З ними провадиться аналіз, як показано далі.

Фільтрат кипятиться до зникнення паху H_2S і з ним проробляється реакція на присутність фосфорної кислини.

Аналіз мінералів та гірнин.

Дуже мало зустрічається в природі мінералів, які розчиняються у воді. Більшість їх треба переводити перед початком аналізу в розчинний стан шляхом оброблення їх кислиною або ж стопленням з вуглена-

ми та сіркою.

При аналізі мінералів та гірнин потрібно звертати увагу на попередні дослідження, які можуть дати певний напрямок ходу аналізу.

Спроба розбивається, ростирається в ахатовій ступці на дрібнесенький порошок й береться для аналізу 1-2 гр. При аналізі мінералів приходиться мати діло з: 1) окисами, 2) сірчаками, 3) фтораками, 4) вуглянами, 5) сірчанами, 6) фосфанами, 7) сілікатами. А при аналізі гірнин з 1) вуглянами, 2) сілікатами.

1. Окиси.

Найчастіше зустрічаються такі окиси: окис заліза та глинцю, шпінель, хромистий залізняк, циновий камень. Всі вони переводяться в росчин стопленням їх з $KHSO_4$ та Na_2S_2 (див. сторн. 108-109, 7, 8).

2. Сірчани.

Найголовніші: обманки, блески та колчедани. Присутність сірки взнається реакцією на сірчаний бурубляшок.

Коли вищенаведеними способами

мінерал або гірнина переведена в розчинний стан, то беруть 1-2 гр. убого сировного сумішку, містять в порцелянову миску й додають 10-15 см.³ концентрованої водної кислини.

Коли бурхлива реакція пройде, миску переносять на водяний нагрів й обережно нагрівають. Потім додають 20 см.³ 25% сірчаної кислини й випарюють до повного виділення білої пари сірчаної кислини; охолоджують, розрощують 100 см.³ води, знову нагрівають увилин 15 й фільтрують. В осаді буде SiO_2 та можливо - AgCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ й иноді S.

Сірка виділяється пропіканням на воні, AgCl - розчиненням у амонячі, $PbSO_4$ - в оцтані амонію, а решта сполучень - як показано вище.

(розчинення сировного сумішку.)

3. Фтораки - розкладаються нагріванням з концентрованою сірчаною кислиною.

4. Вуглян - розкладаються HCl, а нерозчинна частина аналізується по загальному ходу.

5. Сірчани - проїканням з K_2CO_3 та Na_2CO_3 переводяться в углями, а потім розчинюються HCl (див. стор. 106, ч. 5).

6. Фосфати - переходять у розчин від додання HCl або HNO_3.

7. Силікат переводяться в розчинний стан як показано на стор. 109, ч. 9, а потім соляною кислиною виділяються в осад і відфільтровується кремнева кислина.

Систематичний хід аналізу катіонів.

Реактиви, які мають властивости при певних умовах виділяти одночасно в осад не один, а декілька катіонів носять назву групових реактивів.

Як що один з таких реактивів не утворює осаду, то це вказує на цілковиту відсутність катіонів тої групи, а тому аналіз на окремі катіони цієї групи буде зайвим.

Усі катіони поділюються на 5 груп:

I група — соляної кислоти. Реактив HCl.	В малопідкисленому азотною кислотою розчині утворюється осад хлоридів: $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$.
II група — сірководню. Реактив H_2S.	В кислому розчині утворюється осад сірчаків: $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$.
III група — сірчаку амонія. Реактив $(NH_4)_2S$.	В невтральному або малоамонячному розчині утворюються сірчаки заводки: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$.
IV група — вуглянку амонія. Реактив $(NH_4)_2CO_3$.	В невтральному або малолуговому розчині утворюється осад вуглянків: $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$.
V група — Групового реактиву нема.	$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$.

ПЕРША ГРУПА.

КАТІОНИ СОЛЯНОЇ КИСЛИНИ.

Характерною ознакою катіонів соляної кислини є нерозчинність їх хлоридів ані в воді, ані в розведених мінеральних кислинах; сірчаки ж їх не розчинюються в повносірчаці амонію - $(NH_4)_2S.S$ і не утворюють сульфосолів.

До цієї групи належать: срібло ($Ag^{\cdot}$), одновокс ртуті - $Hg^{\cdot}$ та двовокс олива - $Pb^{\cdot\cdot}$.

Срібло - Ag.

Атомовий тягар = 107,88. Пит. тяг. = 10,5.
Т. топлення = 954° С. Т. кипіння - 2050° С.

Срібло - ясно-білий блискучий метал. У природі він зустрічається як у самородках, так і в різних хемічних сполученнях з другими елементами. Найголовніші срібні сполучення: срібляний блиск - Ag_2S, срібляно-мідяний блиск-

$AgCuS$, темно-червона срібляна руда - $Sb(AgS)_3$, ясно-червона срібляна руда - $As(AgS)_3$, рогове срібло - $AgCl$.

Крім того - срібло входить складовою частиною в другі мінерали, як то: оливляний блиск, мідяний колчедан, блеклі руди й другі.

Срібло добре росчиняється в азотній кислині, виділяючи двоокис азоту:

$$6Ag + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 4H_2O + 2NO,$$

а також під час кипіння - в концентрованій сірчаній кислині, виділяючи сірковий газ:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$$

Примітка. Здібністю срібла добре росчинятися в азотній кислині користуються для відділення його від золота (Au) та пляшини (Pt), які неросчинні в ній. Але цим способом можливо користуватися лише в тому випадку, коли в лігатурі буде срібла не менше 3/4; в противному разі азотна кислина не впливає на нього й, щоб росчинити, треба додати до лігатури металевого срібла необхідну кількість.

Цей процес зветься квартацією

Соляна кислина та розроплена сірчана не впливають на металеве срібло.

Сполучаючись з киснем, срібло переходить у рудо-чорний порошок окису срібла - Ag_2O, що під час нагріву

до 300° С розкладаються на металеве срібло й кисень:

$$2Ag_2O = 2Ag_2 + O_2.$$

Існують ще й другі сполучення срібла з киснем, а то: недокис срібла - Ag_4O та двокис срібла - Ag_2O_2, але вони не мають великого значіння в аналітичній хемії, бо тільки Ag_2O являється основним окисом і до цього часу нам відомий тільки один ряд солів, що відповідає цьому окису срібла.

Із усіх солів срібла тільки $AgNO_3$ та $AgClO_3$ легко розчиняються у воді; решта солів або трудно, або цілком практично не розчиняється.

До малорозчинних у воді солів срібла належать: $AgNO_2$, Ag_2SO_4, AgF, CH_3COOAg, а до майже нерозчинних: $AgCl$, $AgBr$, AgJ, $AgCN$, $AgCNS$, Ag_3PO_4, Ag_2CrO_4, Ag_3AsO_4, Ag_3AsO_3, Ag_2CO_3, Ag_2O, Ag_2S.

Під впливом світла або органічних сполучень, солі срібла розкладаються й виділяють порошок металевого срібла.

Реакції мокрі:

HCl. Соляна кислина (HCl) або її солі

(NaCl, KCl і др.) виділяють білий кучкуватий осад хлораку срібла:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl;$$

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3;$$

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3,$$

який майже не розчиняється ані у воді, ані в кислинах.

Найліпшим розчинником для хлораку срібла являється амоніяк:

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2Cl,$$

але з цього сполучення його знову можна виділити азотною кислиною:

$$Ag(NH_3)_2Cl + HNO_3 = AgCl + NH_4NO_3.$$

Хлорак срібла також добре розчиняється ціяном потасу:

$$Ag^{\cdot} + CN' = AgCN,$$

$$AgCN + CN' = Ag(CN)_2',$$

$$AgCl + CNK = AgCN + KCl,$$

$$AgCN + CNK = Ag(CN)_2K,$$

а коли додати до цього розчину якої будь кислини, то виділяється ціянова кислина:

$$Ag(CN)_2' + H^{\cdot} = AgCN + HCN,$$

$$Ag(CN)_2K + HNO_3 = AgCN + KNO_3 + HCN.$$

Розчиняється хлорак срібла й у підсірковику соду (натру):

$$2Ag^{\cdot} + S_2O_3'' = Ag_2S_2O_3,$$

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 = [Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4 + 2NaCl.$$

Концентрована сірчана кислина розчиняє хлорак срібла тільки під час кипіння:

$$2Ag^{\cdot} + SO_4'' = Ag_2SO_4$$

$$2AgCl + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HCl$$

KJ. - Йодак потасу виділяє жовтий осад йодаку срібла:

$$Ag^{\cdot} + J' = AgJ,$$

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3,$$

що добре розчиняється в ціан-потасі:

$$Ag^{\cdot} + 2CN' = Ag(CN)_2',$$

$$AgJ + KCN = AgCN + KJ,$$

$$AgCN + KCN = Ag(CN)_2K.$$

Амонук на ці соли срібла не впливає.

KBr Бромак потасу виділяє блідо-жовтий осад бромаку срібла:

$$Ag^{\cdot} + Br' = AgBr,$$

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3,$$

нерозчинний у розрідненому амонуці, а 24% добре його розчиняє.

Бромак срібла добре розчиняється в KCN та $Na_2S_2O_3$.

$FeSO_4$ - Залізний купорас редукує соли срібла до металу:

$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + 3Ag.$$

При цій реакції може виділитися й основна сіль окису заліза в тому випадку, коли спробний сумішок буде дуже розроплений:

$$3AgNO_3+3FeSO_4+3H_2O=Fe_2(SO_4)_3+Fe(OH)_3+3HNO_3+3Ag.$$

H_2S.- Сірководень утворює в росчинах солів срібла чорний осад сірчаку срібла:

$$2Ag^{\cdot}+S''=Ag_2S,$$

$$2AgNO_3+H_2S=Ag_2S+2HNO_3,$$

який росчиняється в концентрованій азотній кислині під час кипіння, при чому утворюється азотан срібла й виділяється сірка та NO:

$$3Ag_2S+8HNO_3=6AgNO_3+4H_2O+2NO+3S.$$

В амоняці та сірчаці амонія Ag_2S не росчиняється.

KOH.- Їдкі луги утворюють осад одноокису срібла:

$$2Ag^{\cdot}+2OH'=Ag_2O+H_2O,$$

$$2AgNO_3+2KOH=Ag_2O+2KNO_3+H_2O,$$

який росчиняється в азотній кислині:

$$2Ag^{\cdot}+2NO_3'=2AgNO_3,$$

$$Ag_2O+2HNO_3=2AgNO_3+H_2O,$$

або амоняці:

$$Ag_2O+2NH_3+H_2O=2Ag(NH_3)OH,$$

що при довгому стоянні росклада-

ється, перетворюючись в чорне гремуче срібло:

$$2Ag(NH_3)OH = Ag(NH_3)_2O + H_2O.$$

Окис срібла росчиняється трохи й у воді, утворюючи гідрат окису срібла:

$$Ag_2O + H_2O = 2AgOH,$$

який дісоціює на $Ag^{\cdot} + OH'$, а тому росчин цей показує лугову реакцію.

Na_2CO_3.- Вуглян соду утворює білий осад вугляну срібла:

$$2Ag' + CO_3'' = Ag_2CO_3$$

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3,$$

що росчиняється в азотній кислині та амоняці.

Вуглян срібла під час кипіння роскладається на окис срібла та CO_2, від чого барва осаду міняється з білої на сіро-руду:

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

Na_2HPO_4.- Двосодний фосфан виділяє з невтральних росчинів жовтий осад фосфану срібла:

$$3Ag^{\cdot} + PO_4''' = Ag_3PO_4$$

$$3AgNO_3 + 2Na_2HPO_4 = NaH_2PO_4 + 3NaNO_3 + Ag_3PO_4,$$

що добре росчиняється в азотній кислині:

$$Ag_3PO_4 + 3NO_3' = 3AgNO_3 + PO_4'''$$

$$Ag_3PO_4 + 3HNO_3 = 3AgNO_3 + H_3PO_4,$$

та амоняці:

$$Ag_3PO_4 + 3NH_3 = (AgNH_3)_3PO_4;$$

а після невтралізації цього росчину азотною кислиною, - знову осідає фосфан срібла:

$$(AgNH_3)_3PO_4 + 3HNO_3 = Ag_3PO_4 + 3NH_4NO_3.$$

$K_2Cr_2O_7$. — Двохроман потасу виділяє рудочорний осад хромаку срібла:

$$2Ag^{\cdot} + Cr_2O_7'' = Ag_2Cr_2O_7$$

$$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = 2KNO_3 + Ag_2Cr_2O_7,$$

що росчиняється у воді й азотній кислині, а соляна кислина переводить його в хлорак.

Реакції сухі:

Спробний сумішок змішати з содою й пропекти на вугіллі лютовальною руркою: всі соли срібла при цьому редукуються до металу.

Ртуть (Меркур) - Hg.

Атом. тяг. = 200,6. Пит. тяг. = 13,595.
Т. топл. 38,37° C; Т. кип. 360° C.

Самородна ртуть зустрічається маненькими крапельками в гірнинах, але частіше вона попадається в

ріжних хемичних сполученнях з иншими елементами: киноварь - HgS, кокцініт - HgJ, рогова руда - $HgCl$.

Ртуть - білий блискучий метал, що при звичайній температурі перебуває в плинному стані. Вона росчиняється в концентрованій сірчаній кислині, виділяючи сірковий газ (SO_2). В залежности від кількости сірчаної кислини утворюються раз соли одноокису, - раз двоокису ртути:

$$2Hg + SO_4'' = Hg_2O + SO_2 + O'';$$
$$Hg + SO_4'' = HgO + SO_2 + O'';$$
$$2Hg + H_2SO_4 = Hg_2O + SO_2 + H_2O;$$
$$Hg + H_2SO_4 = HgO + SO_2 + H_2O,$$

але реакція проходить далі й утворюється сірчан ртути:

$$Hg^{\cdot\cdot} + SO_4'' = HgSO_4$$
$$HgO + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2O.$$

Ртуть росчиняється також:

1) в йодоводневій кислині:

$$Hg + 4HJ = [HgJ_4]H_2 + H_2,$$

2) в азотній кислині під час кипіння:

$$Hg^{\cdot} + 2NO_3' = Hg(NO_3)_2$$
$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO,$$

3) в азотанї двоокису ртути:

$$Hg + Hg(NO_3)_2 - 2HgNO_3.$$

Солона кислина, а також розведена сірчана кислина не впливають на ртуть.

Ртуть дає два сполучення з киснем: однокис - Hg_2O, де вона виявляє себе як одновалентний елемент (Hg_2O - чорний однокис ртуті, $HgCl$ - хлорак ртуті) та двокис - Hg_2O_2 - як двовалентний елемент (Hg_2O_2 - чорний двокис ртуті, $HgCl_2$ - двохлорак ртуті).

Реакції мокрі на $Hg^{\cdot}$:

HCl. - Солона кислина виділяє з розчину солів ртуті білий осад хлораку ртуті:

$$2Hg^{\cdot} + 2Cl' = Hg_2Cl_2$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = 2HNO_3 + Hg_2Cl_2 .$$

Хлорак ртуті, або каломель, розчиняється в царській воді, концентрованій азотній кислині, а також, під час кипіння, в концентрованій сірчаній кислині, виділяючи SO_2:

$$Hg_2^{\cdot} + SO_4'' = Hg_2SO_4 + 2Cl'$$

$$Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + Hg_2SO_4$$

$$Hg_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 2HgSO_4 \uparrow + 2H_2O + SO_2$$

Розчиняється також при звичайній температурі в хромній воді:

$$Hg_2Cl_2 + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2,$$

та ціан-потасі, утворюючи меркуріціан та виділяючи сірий порошок металевої ртути:

$$Hg_2Cl_2 + 2KCN = 2KCl + Hg(CN)_2 + Hg.$$

Розроплені кислини та вода на хлорак ртути не впливають.

H_2S. – Від сірководня осідає чорний сірчак ртути та виділяється порошок металевої ртути:

$$2Hg^{\cdot} + S'' = HgS + Hg;$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = HgS + 2HNO_3 + Hg.$$

Сірчак ртути трохи росчиняється в сірчаці потасу, а ліпше – в повносірчаці амонія.

KOH. – Їдкий потас утворює чорний осад одноокису ртути:

$$2Hg^{\cdot} + 2OH' = Hg_2O + H_2O$$

$$2HgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!\!>O + H_2O,$$

який не росчиняється ані у воді, ані в спірті, а азотна кислина росчиняє його поволі.

Від соляної кислини одноокис ртути перетворюється в каломель.

NH_3. Амоняк сполучається з солями ртути, як у росчинах, так і з су-

хими, утворюючи амідні сполучення чорного кольору, а крім того може виділити металеву ртуть із її хемічного сполучення:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4NO_3 + O\!<\!\begin{matrix}Hg-NH_2\\Hg-NO_3\end{matrix} + Hg_2$$

Хлорак ртути утворює з амоняком хлорак меркуріамонія:

$$2HgCl + 2NH_3 = NH_4Cl + Hg\!<\!\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + Hg,$$

який розкладається під час кипіння в розрідженій солянній кислині та концентрованому розчині хлораку амонія. Цією реакцією можна відділити хлорак меркуріамонія від металевої ртути.

$SnCl_2$. — Двохлорак цини відбирає хлор у хлораку ртути, редукуючи її до металу:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 + 2HCl = 2HNO_3 + SnCl_4 + Hg_2$$

Na_2CO_3. — Вуглянні лугових металів, а також амонія дають жовтий осад вуглянної ртути:

$$2Hg^{\cdot} + CO_3'' = Hg_2CO_3$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + Hg_2CO_3,$$

який скоро розкладається, виділяючи CO_2, від чого барва його міняється на сіру:

$$Hg_2CO_3 = HgO + CO_2 + Hg;$$

при цьому виділяється вже не одно-

окис, а двоокис ртуті.

KJ. – Йодак потасу утворює зелений осад йодаку ртуті:

$$2Hg^{\cdot} + 2J' = Hg_2J_2$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KJ = 2KNO_3 + Hg_2J_2,$$

що добре розчиняється в надмірі реактиву:

$$Hg_2J_2 + 2KJ = [HgJ_4]K_2 + Hg.$$

K_2CrO_4. – Жовтогарячого кольору осад хромату ртуті утворюється від додання нейтрального хромату потасу. Реакція ліпше проходить під час нагріву:

$$2Hg^{\cdot} + CrO_4'' = Hg_2CrO_4,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = 2KNO_3 + Hg_2CrO_4.$$

Усі окислителі, як то: Cl_2, Br_2, $KMnO_4$ та инші, переводять соли одноокису ртуті в двоокис.

Реакції сухі:

1. Усі соли одноокису ртуті під час нагріву їх з содою в шкляній дудці, виділюють металеву ртуть, що осідає на холодних стінках дудки:

2. Крапля розчину солів ртуті залишає на блискучій міді сіру плямку, яка після просушки та тертя, матиме срібляний блиск.

Олово - Pb.

Ат. маг. = 207,2. Пит. маг. = 11,36.
Т. топл. 322° С, Т. кип. - 1600° С.

У чистому вигляді олово в природі трапляється дуже мало, а більшістю в різних хемічних сполученнях: оливяний блиск або галеніт - PbS, оливяний купервас або англезіт - $PbSO_4$, біла оливяна руда - $PbCO_3$, червона оливяна руда - $PbCrO_4$, жовта оливяна руда $PbMnO_4$.

Олово уявляє собою з синя-білий, блискучий, дуже м'який метал. На сухому повітрі воно не міняє свого вигляду, а в мокрому, та ще в присутности вуглевислого газу (CO_2) олово темніє від того, що зовнішня частина його, сполучаючись із кисню повітря, переходить у окис (PbO). Але далі хемічний процес продовжується через те, що утворюється тонкий шар окису олива, що не пропускає проникнути кисню далі й окислити весь метал.

По цій же самій причині олово не розчиняється в розведеній сірчаній кислині, бо перші частини його,

сполучаючись з оливом, утворюють оливний купервас:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = PbSO_4$$

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2,$$

який не тільки сам не розчиняється в сірчаній кислині, а, покриваючи оливо з усіх боків, не пропускає кислину проникнути в середину й розчинити оливо.

Такою властивістю олива користуються на заводах при добуванні сірчаної кислини, де для цього вживають посуд з олива. Але концентрована сірчана кислина (78%-80%) розчиняє в собі все оливо, а тому при цих роботах завжди потрібно слідити за концентрацією кислини.

Солона кислина (розроблена) також не впливає на оливо по тій самій причині, що й сірчана. На поверхні його утворюється хлорак олива:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl' = PbCl_2$$

$$Pb + 2HCl = PbCl_2 + H_2,$$

який розчиняється в концентрованій солянній кислині, а тому реакція розчинення буде проходити так:

$$2Pb + 6HCl = 2[PbCl_3]H + H_2$$

Найліпшим розчинником для олива буде азотна кислина:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2NO_3' = Pb(NO_3)_2$$

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Олово дає п'ять сполучень з киснем:

Окис олива - Pb_2O;

Двоокис олива - $PbO(Pb_2O_2)$;

Трьокис олива - Pb_2O_3;

Сурик або дво-трьокис олива - Pb_3O_4;

Чотирьокис олива - Pb_2O_4;

Найвільшу вагу для аналітичної хемії має двоокис олива - PbO, бо від нього утворюються всі його соли, які за виключенням $Pb(NO_3)_2$ та $Pb(CH_3COOH)_2$ практично зовсім не розчиняються в холодній воді.

Реакції мокрі на $Pb^{\cdot\cdot}$:

HCl. - Від солячої кислини або її солів осідає білий клочкуватий хлорак Pb:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl' = PbCl_2$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3,$$

який майже не розчиняється в холодній воді (1:135). В гарячій воді $PbCl_2$ розчиняється дуже добре, але після того як вода остудиться, він знову випадає маленькими

блискучими кристаликами, подібними на голки.

Цією властивістю хлориду олива розчиняється в гарячій воді, користуються в аналітичній хемії для відділення його від інших катіонів першої групи: срібла ($Ag^{\cdot}$) та ртуті ($Hg^{\cdot}$).

KJ. — Йодак олива - PbJ_2 - осад яскравого кольору, утворюється від додання до розчину його солів йодаку потасу:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2J^{\prime} = PbJ_2$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KJ = PbJ_2 + 2KNO_3.$$

Йодак олива мало розчиняється навіть у гарячій воді (1:194) та ж частина його, що розчиниться, знову, після остудження розчину, випадає на дно посуду золото-яскравою лускою, або довгенькими кристаликами, подібними на нитки.

Він добре розчиняється в водневій кислині:

$$PbJ_2 + HJ = PbJ_3H,$$

або розчині її солів:

$$PbJ_2 + KJ = [PbJ_3]K$$

Йодак олива також розчиняєть-

ся і в їдких лугах, утворюючи безбарвний розчин, але, після нейтралізації оцтовою кислиною, знову випадає.

KOH. — Водяна олива ($Pb(OH)_2$ - осад білого кольору), утворюється від додання до розчину солів олива їдкого лугу:

$$Pb'' + 2OH' = Pb(OH)_2,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3,$$

який добре розчиняється в надмірі реактиву:

$$Pb(OH)_2 + KOH = Pb\begin{matrix}\nearrow OK \\ \searrow OH\end{matrix} + H_2O,$$

а також у кислинах:

$$Pb(OH)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2H_2O;$$

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = 2H_2O + Pb(NO_3)_2.$$

NH_3. — Від додання амоняку також утворюється водяна олива:

$$Pb'' + 2OH' = Pb(OH)_2.$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Pb(OH)_2 + 2NH_4 \cdot NO_3,$$

але він не розчиняється в надмірі реактиву.

H_2SO_4. — Оливний купервас утворюється від додання до розчину солів олива сірчаної кислини:

$$Pb'' + SO_4'' = PbSO_4.$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

або її солів:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 + 2NaNO_3.$$

Оливяний купервас білого кольору, не розчинюється ані у воді, (1:28800) ані в спірті; одотна кислина також мало впливає на нього. Найліпшим розчинником буде концентрована соляна кислина, яка під час кипіння переводить його в хлорак олива:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl' = PbCl_2;$$

$$PbSO_4 + 2HCl = PbCl_2 + H_2SO_4,$$

що після остуджування розчину випадає на дно посуду.

Оливяний купервас розчинюється також у їдких лугах, та амонійних солях органичних кислин у присутности амоняку:

$$2PbSO_4 + 2(NH_4)C_2H_3O_2 + 2NH_4OH =$$

$$= O\begin{matrix} Pb - C_2H_3O_2 \\ Pb - C_2H_3O_2 \end{matrix} + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O,$$

або:

$$2PbSO_4 + 2(NH_4)C_2H_3O_2 = Pb(SO_4)_2(NH_4)_2SO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2;$$

Ця реакція дає можливість відділити олово від бару, кремуної кислини й т. п., солі яких не розчинюються в амонійних солях органичних кислин.

H_2S. — Чорний осад сірчаку олива виділяє сірководень з розпущеного розчину його солів:

$$Pb^{\cdot\cdot} + S'' = PbS;$$

$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$.

Із розчинів де є присутньою соляна кислина, сірководень виділяє спочатку сульфохлорак олива:

$2PbCl_2 + H_2S = S\begin{matrix}Pb-Cl\\Pb-Cl\end{matrix} + 2HCl$,

жовтого кольору, який далі, під впливом сірководня, переходить у сірчак олива, міняючи свій кольор на чорний:

$Pb_2SCl_2 + H_2S = 2PbS + 2HCl$.

Двонормальна азотна кислина розчиняє сірчак олива, виділяючи сірку:

$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + N_2O_2 + 3S$,

але сірка, що виділяється при цій реакції під впливом азотної кислини та води може утворити сірчану кислину, що переведе азотан олива в нерозчинний у холодній воді сірчан білого кольору.

Концентрована соляна кислина також розчиняє сірчак олива:

$Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl' = PbCl_2$

$PbS + 2HCl = PbCl_2 + H_2S$.

$K_2Cr_2O_4$. — Під впливом хроману або двохроману потасу, осідає із своїх розчинів жовтий хроман олива:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = PbCrO_4;$$

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3;$$

$$2Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O =$$
$$= 2PbCrO_4 + 2C_2H_3O_2K_2 + 2C_2H_3O_2H,$$

що росчиняється в азотній кислині та їдких лугах; оцтова ж кислина на нього не впливає.

Na_2HPO_4 - Фосфан олива, неросчинний у оцтовій кислині, утворюється від додання до росчину його солів двосодного фосфану:

$$3Pb(NO_3)_2 + 4Na_2HPO_4 = 2NaH_2PO_4 + 6NaNO_3 + Pb_3(PO_4)_2$$

Реакції сухі:

1. Коли змішати будь яку сіль олива з з содою й пропекти її лютовальною руркою, на вугіллі, то утвориться металевий бурубляшок олива, а на вугіллі залишиться характерна жовта суга двоокису олива.

II. Перл бури забарвлюється від присутности солів олива в редуктивному полум'ї в чорний кольор.

Аналіз катіонів 1-ї групи.

Для виділення катіонів $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ та $Pb^{\cdot\cdot}$ з загального сумішку треба прилити до росчину цих солів розропленої соляної кислини, доки перестане утворюватися осад:

$$AgCl_2, Hg_2Cl_2, PbCl_2.$$

Відфільтрувати, промити осад невеликою кількістю холодної води перенести його до порцелянової мисочки або шклянки, прилити води й нагріти до кипіння; в окропі росчиниться хлорак олива.

Відфільтрувати.

Фільтрат 1 - $PbCl_2$, з яким проробити контрольні реакції (див. сторн. 133-138)

Осад 1 - Hg_2Cl_2, $AgCl$.

До осаду 1 додати на фільтрі амоняку, який росчинить хлорак срібла.

Фільтрат в підставлену пробірку або шкляночку й знову виливати на фільтр; так проробити де-кілька разів, доки росчиниться ввесь хлорак срібла

Фільтрат 2 - $Ag(NH_3)_2Cl$, який контролюється (див. реакції на Ag)

Осад 2 - $HgNH_2Cl + Hg$, з яким про-

ровити контрольну реакцію так: осад висушити, зняти з K_2CO_3 та Na_2CO_3 й пропекти в скляній дудці: в присутности ртути утворюється на стінках дудки люстерко.

Творення сірчаків.

Під час ходу загального аналізу всі катіони II-ї та III-ї групи, за виключенням глинцю та хрому, виділяють із загального сумішку як сірчаки, при чому сірчаки II-ї групи утворюються від сірководню в кислих розчинах, а сірчаки катіонів III-ї групи - від сірчаку амонію в нейтральних або мало лужових розчинах.

Причина такої різниці творення сірчаків катіонів II-ї та III-ї груп полягає в тому, що як ті так і другі сірчаки мають різний здобуток розчинности: для катіонів сірководню дуже неоміжний, а для катіонів сірчаку амонію досить великий.

Поясним це на прикладі:

Припустимо, що ми маємо в розчині купервас міді. Коли пропустити в цей розчин сірководень, то утворить горний осад сірчаку міді.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Не дивлячись на те, що здобуток розчинности для сірчаку міді дуже малий, все ж таки незначна кількість його перейде в розчин і, по закону реакуючих мас, маємо: $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [S^{''}]}{CuS} = K$,

або по Нернсту:

$$[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [S^{''}] = K[CuS].$$

Надмір H_2S також дісоціює:

$$H_2S \rightleftharpoons [2H^{\cdot}] + [S^{''}], \text{ де}$$

$$[H^{\cdot}] \cdot [H^{\cdot}] \cdot [S^{''}] = K_2[H_2S].$$

Сірководень дісоціює дуже мало, але ж здобуток його розчинности буде більший ніж CuS.

Коли додати до цього сумішку будь-якої кислини, то цим самим ми зменшимо дісоціацію сірководня (див. стор. 45, „Репрезія йонізації"), але ніколи не досягнемо того, щоб в розчині зовсім не було $S^{''}$ - йонів сірководня.

Й поскільки концентрація їх залишається більшою за концентрацію $S^{''}$ - йонів розчиненого сірчаку міді, постільки не може бути й мови про зменшення цієї останньої, т. т. про розчинення CuS.

Подивимося тепер на катіони сірчаків III-ї групи.

Припустимо, що ми маємо в розчині сіль заліза, напр. $FeSO_4$. Коли додати до цього розчину сірчаку амонію, то враз утворюється чорний осад сірчаку заліза:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SO_4 + FeS.$$

Де-яка частина сірчаку заліза залишиться в розчині и буде дісоціювати:

$$FeS \rightleftarrows [Fe^{..}] + [S^{''}]$$

По закону реагуючих мас маємо:

$$\frac{[Fe^{..}] \cdot [S^{''}]}{FeS} = K_3,$$

або по Нернсту:

$$[Fe^{..}] \cdot [S^{''}] = K_3 [FeS]$$

Коли ми до цього сумішку додамо будь-якої кислини, напр. соляної, то в розчині матимемо такі йони:

$$2HCl \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2Cl^{'};$$
$$FeS \rightleftarrows Fe^{..} + S^{''}.$$

З огляду на те, що в розчинах утворюються такі сполучення, які найменше дісоціовані, то йони $2H^{\cdot}$ сполучаться з йонами $S^{''}$ й утворять сірководень, т. т. такі сполучення, яке менш дісоціовано ніж $FeCl_2$.

Таким чином зменшується ліва по-

ловина нашого рівнання, а щоб величина K_3 залишилася постійною - потрібно, щоб в такій же мірі зменшилася й права половина. Так дійсно й відбувається: частина FeS росчиняється, дісоціює на Fe'' та S'' й поповнює ліву половину нашого рівнання. Йони соляної кислини знову сполучаться з S'', утворюючи сірководень і т. д. А тому, коли додати до сірчаку заліза певну кількість кислини, то він увесь перейде в росчин, як сіль цієї кислини.

Таким чином сірчак катіону не росчиняється тільки доти, доки концентрація S'' йонів того оточення, в якому перебуває сірчак катіону буде більшою за ту, яка відповідає його власному здобутку росчинности. А через те катіони III-ї групи, здобуток росчинности яких є досить великий, утворюють сірчаки від такого реактиву, який сам сильно йонізований, ц. т. від сірчаку амонія, а сірчаки катіонів другої групи виділяються сірководнем, йонізація якого дуже непомітна, особливо, коли в росчині будуть присутні кислини.

ДРУГА ГРУПА

КАТІОНИ СІРКОВОДНЯ.

Характерною ознакою катіонів групи сірководня є нерозчинність їх сірчаків у воді й розведених кислинах. Група ця поділяється на дві підгрупи:

I підгрупа: двовалентна ртуть - $Hg^{\cdot\cdot}$; бісмут - $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$; кадм (кадмій) $Cd^{\cdot\cdot}$; одновалентна та двовалентна міді - $Cu^{\cdot}$ та $Cu^{\cdot\cdot}$; (олово - $Pb^{\cdot\cdot}$)*)

II підгрупа: арсен - $As^{\cdot\cdot\cdot}$ та $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, антимон - $Sb^{\cdot\cdot}$ та $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, олово - $Sn^{\cdot\cdot}$ та $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, золото - $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, платина - $Pt^{\cdot\cdot}$ та $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Перша підгрупа.

Бісмут - Bi.

Атом. вага = 209. Пит. вага = 9,8.
Т. розчин. 268°. Т. кип. - 1435°C.

---

*) При загальному ході аналізу катіон $Pb^{\cdot\cdot}$ може частково розчинитися й перейти до катіонів II-ї групи, де його завжди треба шукати.

Самородний бісмут зустрічається в природі головним чином у граниті, гнейсі та смодяному сланці, але частіше трапляється в ріжних хемичних сполученнях: бісмутовий блиск - Bi_2S_3, бісмутова охра - Bi_2O_3, мідяно-бісмутовий блиск - $3Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ - тетрадіміт - $2Bi_2Fe_3 \cdot Bi_2S_3$ і др.

Бісмут - блискучий метал зі своєрідним червонуватим кольором та кришталевою структурою. На повітрі при звичайній температурі він не міняє свого вигляду а при нагріві покривається жовтою сугою окису бісмуту.

Розрозплені кислини - соляна та сірчана не впливають на нього, а азотна кислина росчиняє дуже легко, виділяючи двоокис азоту та утворюючи Азотан бісмуту:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3NO_3' = Bi(NO_3)_3$$

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O.$$

Азотан бісмуту від води перетворюється спочатку в аморфний азотноокис бісмуту:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + Bi\begin{cases} O \\ NO_3 \end{cases},$$

а потім у кришталевий осад, що має назву Magisterium bismuti або Bismutum subnitricum:

$$\begin{matrix} Bi\begin{cases} O \\ NO_3 \end{cases} \\ Bi\begin{cases} \\ O \end{cases} - NO_3 \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + \begin{matrix} Bi\begin{cases} OH \\ NO_3 \\ O \end{cases} \\ Bi\begin{cases} \\ O \end{cases} \end{matrix}$$

Бісмут, сполучаючись з киснем, дає три-оксид бісмуту - Bi_2O_3 жовтого кольору та п'ятиоксид - Bi_2O_5 - бурого.

Триоксид бісмуту уявляє собою основний оксид, що дає з кислотами солі, а п'ятиоксид відіграє роль ангідриду й відповідає кислоті хімічного складу $HBiO_3$, якої ще не пощастило одержати.

Під час нагріву п'ятиоксид легко віддає частину кисню й переходить у триоксид бісмуту:

$$Bi_2O_5 = Bi_2O_3 + O_2,$$

міняючи свій колір з бурого на жовтий.

Соляна кислота розчиняє п'ятиоксид бісмуту, перетворюючи його в трихлорид:

$$Bi_2O_5 + 10HCl = 2BiCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2.$$

Вода виділяє із розчину трихлориду бісмуту білий осад хлороксиду:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl,$$

а тому вона не може бути розчинником на солі бісмуту.

Хлороксид бісмуту добре розчиняється в соляній кислоті, а винна кислота на нього не впливає (різниця від хлороксиду антимону).

У своїх сполученнях з воднем бісмут, подібно арсену, антимону та фосфору

для сполучення BiH_3, що доказано лише в останні часи під час досліджів над радіоактивними елементами.

Реакції мокрі на Bi‴

H_2S. — Від сірководня осідає рудий сірчак бісмуту:

$$2Bi''' + 3S'' = Bi_2S_3$$
$$2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HCl,$$

що розчиняється під час кипіння в концентрованій соляній або розрідленій азотній кислині. Сірчак амонія, а також холодні мінеральні кислини на нього не впливають.

$SnCl_2$. — Двохлорак цини редукує соли бісмуту до металу. Реакція проходить так:

$SnCl_2 + 2KOH = 2KCl + Sn(OH)_2$ - білий осад
$Sn(OH)_2 + 2KOH = 2H_2O + Sn(OK)_2$ - прозорий розч.
$2BiCl_3 + 6KOH = 6KCl + 2Bi(OH)_3$ - білий осад
$2Bi(OH)_3 + 3Sn(OK)_2 = 3H_2O + 3SnO(OK)_2 + Bi_2$ - горний "

Таким чином загальна реакція буде виглядати так:

$$3SnCl_2 + 2BiCl_3 + 18KOH = 3SnO(OK)_2 + 12KCl + 9H_2O + Bi_2$$

Цю реакцію треба провадити обов'язково при звичайній темпе-

ратурі, а також приливати розрозпленого їдкого лугу до концентрованого росчину сумішку, бо в противному разі може виділитися замісць бісмуту металева цина, що зробить неясною цю реакцію.

КОН. — Від додання до росчину солів бісмуту їдкого потасу утворюється білий осад водокису бісмуту:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Bi(OH)_3,$$

$$BiCl_3 + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KCl,$$

який під час кипіння тратить воду й переходить у гідрат:

$$Bi(OH)_3 = H_2O + Bi\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$$

жовтого кольору. Як той так і другий гідрати добре росчиняються в кислинах:

$$Bi(OH)_3 + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3H_2O;$$

$$BiO_2H + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 2H_2O.$$

Окислителі переводять водокис бісмуту, в присутности їдких лугів, у кислину:

$$Bi\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} + 2KOH + 2Cl = Bi\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix} + 2KCl + H_2O$$

$$Bi(OH)_3 + 2KOH + 2Cl = Bi\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix} + 2KCl + 2H_2O,$$

при чому кольор міняється з жовтого на рудий.

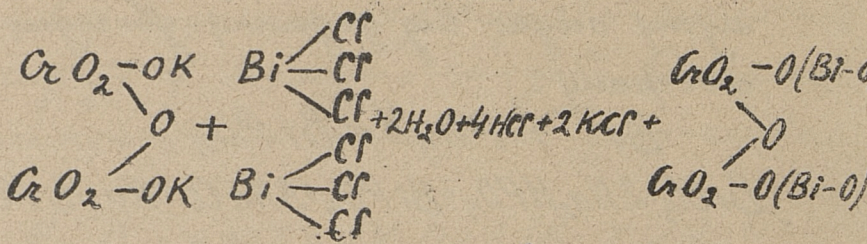
H_2O. – Вода виділяє білий осад основної солі бісмуту:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = 2HNO_3 + BiONO_3,$$
$$BiCl_3 + H_2O = 2HCl + BiOCl,$$

що добре розчиняється в кислинах. Сірчак амонія, не розчиняючи цієї солі, переводить її в чорний осад сірчаку бісмуту.

$K_2Cr_2O_7$. – Двохроман потасу виділяє двохроман бісмуту з його солів:

$$2Bi''' + Cr_2O_7'' = Bi_2Cr_2O_7$$



що не розчиняється в їдких лугах (ріжниця від олива); мінеральні кислини розчиняють його дуже добре.

При цій реакції треба додавати надміру $K_2Cr_2O_7$, бо в противному разі може виділитися солодка кислина, яка переведе цю сіль у кислину:

$$Cr_2O_7'' + 2H^+ = H_2Cr_2O_7.$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCl + H_2Cr_2O_7.$$

KJ. – Йодак потасу виділяє чорний осад йодаку бісмуту:

$$Bi^{'''} + 3J' = BiJ_3$$

$$BiCl_3 + 3KJ = BiJ_3 + 3KCl,$$

що розчиняється в надмірі реактиву:

$$BiJ_3 + KJ \rightleftarrows [BiJ_4]K.$$

Коли до цього розчину додати води, то спочатку утворюється чорний йодак бісмуту, який від більшої кількости води переходить у жовтогарячий йодокис бісмуту:

$$BiJ_3 + H_2O = 2HJ + BiOJ.$$

Na_2HPO_4. Білий порошкуватий фосфан бісмуту осідає від додання двосодного фосфану:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + PO_4^{'''} = BiPO_4$$

$$BiCl_3 + 2Na_2HPO_4 = BiPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4,$$

який не розчиняється в розрідженій оцетній та трудно - в сольній кислині.

KCN. — Ціан потасу утворює білий осад водокису бісмуту (а не ціан бісмуту). Реакція проходить так:

$$BiCl_3 + 3KCN = 3KCl + Bi(CN)_3$$

$$Bi(CN)_3 + 3H_2O = 3HCN + Bi(OH)_3 \text{ (гідроліз)}$$

Реакції сухі:

1. Коли соли бісмуту змішати з содою й пропекти їх на вогні, то утво-

риться крихкий бурубляшок металевого бісмуту, а на вуглі залишиться характерна жовта суга окису бісмуту.

2. Характерна реакція на бісмутце утворення бісмуто-водневої кислини Реакція провадиться так: сіль бісмуту пропекти в редукційному полум'ї, від чого бісмут згорає, перетворюючись у окис бісмуту. Коли над вогнем тримати порцелянову мисочку, то окис бісмуту осяде на ній блідо-жовтою сугою. Цей окис, від додання йодоводневої кислини, переходить у бісмуто-йодову кислину, переміняючи свій кольор на ясно-червоний:

$$Bi_2O_3 + 8HJ = 3H_2O + 2(BiJ_4)H.$$

Суга ця зникає для ока від вохкости й знову виявляється як тільки висохне; досить подихати, навіть, щоб досягти такого результату.

Від парів амоняку суга також міняє свій кольор на жовтогарячий черте, що утворюються амонійні соли бісмуто-йодоводневої кислини

$$(BiJ_4)H + NH_3 = (BiJ_4)(NH_4),$$

яка теж зникає для ока від вохкости.

Кадм (кадмій) - Cd.

Атом. тяг. = 112,4. Пит. тяг. = 8,6.
Т. топл. - 320°C.; Т. кип. - 707°C.

Кадм уперше був знайдений р. 1818 одночасово двома вченими: Штромейером у Гешіґені та Германом у Шенебеці.

У природі кадм зустрічається в багатьох цінкових рудах, в хемичному сполученні з сіркою - CdS або киснем - CdO.

Кадм уявляє собою сріблясто-білий метал, що добре росчиняється в азотній кислині:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2NO_3' = Cd(NO_3)_2$$

$$Cd + 2HNO_3 = Cd(NO_3)_2 + H_2,$$

а також поволі - в сірчаній та соляній кислині.

Від пропікання на повітрі, кадм згорає, перетворюючись у двоокис кадму - CdO рудого або червоного кольору, але істнує ще й друге сполучення кадму з киснем - Cd_2O - одноокис чорного кольору.

До цього часу нам відомо тільки один ряд солів, які утворюються від двоокису кадма.

Усі соли кадма добре росчиняються в мінеральних кислинах, а вода на них не діє.

Реакції мокрі на Cd''

H_2S.- Із нейтрального або мало-кислого росчину солів кадму, сірководень виділяє ясно-жовтий осад сірчаку кадма:

$$Cd'' + S'' = CdS;$$

$$CdCl_2 + H_2S = CdS + 2HCl,$$

але з кислого росчину випадає не лише сірчак кадма, а й сульфохлораки - Cd_2Cl_2S та сульфосірчани - $Cd_2(SO_4)S$ в залежности від концентрації кислини, а тому й колер осаду буває ріжний: жовтий, жовтогарячий або рудий.

Характерною рисою сірчаку кадма являється його нерозчинність у сіркових лугах (ріжниця від арсену).

Соляна кислина добре його росчиняє навіть при звичайній температурі, азотна кислина - росчиняє при нагріванні, а сірчана - тільки під час кипіння.

KOH.- Від додання до росчину солів кадма їдкого потасу (або соду) утворюється білий осад водокису кадма:

$$Cd'' + 2OH' = Cd(OH)_2$$

$$CdCl_2 + 2KOH = Cd(OH)_2 + 2KCl,$$

який не розчиняється в надмірі реактиву (різниця від цинку й олива).

NH_3. — Від амоняку осідає білий водокис кадму:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cd(OH)_2$$

$$CdCl_2 + 2NH_4OH = Cd(OH)_2 + 2NH_4Cl,$$

що розчиняється в надмірі реактиву (різниця від олива).

CNK. — Ціан потасу виділяє з розчину солів кадма білий аморфний осад ціану кадма:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2CN' = Cd(CN)_2,$$

$$CdCl_2 + 2CNK = Cd(CN)_2 + 2KCl,$$

що розчиняється в надмірі реактиву:

$$Cd(CN)_2 + 2CNK = [Cd(CN)_4]K_2.$$

Сіль ця добре розкладає сірководень, виділяючи ціанову кислину. Та сірчак кадму жовтого кольору:

$$[Cd(CN)_4]K_2 + H_2S = CdS + 2HCN + 2KCN$$

(різниця від міді).

Реакції сухі:

1. Усі сполучення кадму, коли їх прокласти на вугіллі, перемішавши з содою, дають руду сиру.

2. При нагріві солів кадму у редуктивному полум'ї — кадм редукується

спочатку до металу, а потім, згораючи, перетворюється в окис.

Це сполучення кадма з киснем можна зібрати на дно порцелянової мисочки, яку дуже потрібно тримати над полум'ям, в якому знікає кадм. На мисочці осяде не лише двоокис, а й одноокис кадму, що можна виявити реактивом $AgNO_3$, який переводить одноокис у двоокис, при чому сіль азотану срібла редукується до металу:

$$Cd_2O + 2AgNO_3 = Cd(NO_3)_2 + CdO + Ag_2.$$

Мідь - Cu.

Атом. маг. = 63,57; Пит. маг. = 8,94.
Т. топл. - 1080° С.

Самородна мідь зустрічається досить у великій кількості, але частіше й можна знайти в різних хемічних сполученнях: червона мідяна руда або куприт - Cu_2O, чорна мідяна руда - CuO, мідяний блиск - Cu_2S, сірчак міді - CuS, мідяний колчедан - $CuFeS_2$, пряна мідяна руда - $3Cu_2S.Fe_2S_3$, мідяна лазурь - $2CuCO_3.Cu(OH)_2$, малахіт - $CuCO_3.Cu(OH)_2$.

Мідь - твердий, яскраво-червоний, дуже блискучий метал, що топиться при 1080°С. Під час розтоплення вона розчиняє в собі повітря, яке після охолоджування міді виходить звідтіль вибухами.

На сухому повітрі вона не міняє свого вигляду, а на вологому, та ще в присутності вуглекислого газу, покривається зеленим шаром основного вуглянокислої міді.

Під час нагріву на повітрі мідь сполучається з киснем і утворює чорний окис міді, а без повітря вигляд її від нагріву не міняється.

Розтоплені кислини, солодна, сірчана, оцтова, впливають на мідь тільки в присутності кисню повітря, а тому в мідяній посудині можна варити кислі речі, не боячись того, що вони розчинять мідь.

У присутності ж кисню повітря мідь розчиняється в найслабших кислинах.

Сірчана кислина легко розчиняє мідь, виділяючи сірчаний газ:

$$Cu'' + 2SO_4'' = CuSO_4 + SO_2 + O_2'.$$

Реакція проходить так:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O;$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O,$$

або, як запевняє проф. Оствальд, реакція проходить так:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$$

$$H_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2.$$

Азотна кислина росчиняє мідь, виділяючи двоокис азоту:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2NO_3' = Cu(NO_3)_2;$$

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Послідовний хід реакції такий:

$$Cu + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2$$

$$3H_2 + 2HNO_3 = 4H_2O + 2NO.$$

У соляній кислині чиста мідь не росчиняється.

Мідь дає два сполучення з киснем: червоний одноокис міді Cu_2O та чорний двоокис міді - CuO.

Сполучення одноокису міді дуже не трівні й легко на повітрі переходять у двоокис. З солів одноокису міді відомі тільки галоїдні та ціанові Cu_2J_2, Cu_2Cl_2, $Cu_2(CN)_2$, $(Cu_2X_6)H_4$.

Примітка. Одноокис міді можна одержати так: до росчину мідяного купоросу додати їдкого потасу та винно-кам'яної кислини. Спочатку утвориться водокис міді, який потрібно добре перемішати. Росчин нагріти й по краплях додавати росчину виноградного цукру: осяде одноокис міді червоного кольору.

Соли двоокису міді в безводному стані мають білу, жовту або чорну барву, а коли розчинити їх, то утворюється синій або зелений розчин.

Реакції мокрі на Cu і на Cu''.

H_2S. - Сірководень впливає як на соли одноокису так і на соли двоокису міді. З розчину солів одноокису міді сірководень виділяє темно-червоний півсірчак одноокису міді:

$$2Cu^{\cdot} + S'' = Cu_2S$$

$$Cu_2Cl_2 + H_2S = Cu_2S + 2HCl,$$

який добре розчиняється в азотній кислині під час кипіння, перетворюючись у азотан міді:

$$3Cu_2S + 16HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 8H_2O + 3S + 4NO.$$

З розчину ж солів двоокису міді сірководень виділяє осад різного складу: CuS, Cu_2S, S, а тому й колір його буде не чисто чорний, а перемішаний із темночервоним (Cu_2S) та жовтим (S).

Реакцію сірководнем треба провадити в мало кислому розчині, бо в лужному або в нейтральному роз-

чинах CuS та Cu_2S утворюють колоїди, які легко проходять через фільтр.

Сірчак міді добре росчиняється в азотній кислині під час кипіння а також у ціан-потасі та сірчаці амонія; не росчиняється в розропленій сірчаній кислині (ріжниця від кадму), а також зовсім не росчиняється в безбарвному сірчаці потасу та „соду (ріжниця від ртути).

КОН. – Їдкий потас дає з солями одноокису міді жовтий осад гідрату окису міді, а з солями двоокису - синій осад гідрату двоокису:

$$2Cu^{\circ} + 2OH' = 2CuOH.$$

$$Cu^{\circ\circ} + 2OH' = Cu(OH)_2.$$

$$Cu_2Cl_2 + 2KOH = 2KCl + \begin{matrix} Cu-OH \\ Cu-OH \end{matrix}$$ – жовтий осад.

Цей останній під час кипіння роскладається:

$$Cu_2(OH)_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$$ – червоний осад.

Усі соли одноокису міді дуже нетрівкі й легко роскладаються. Виняток уявляють собою: Cu_2J_2, Cu_2S, $Cu_2(CSN)_2$ $Cu_2(CN)_2$.

Сіль Cu_2Cl_2 росчиняється ліпше в соляній кислині, утворюючи комплексне сполучення:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl = H_2Cu_2Cl_4$$

Розчин Cu_2Cl_2 на повітрі приєднує O та воду й утворює сполучення:

$$Cu_2Cl_2 \cdot CO H_2O$$

Їдкі луги з солями двоокису міді дають темно-зелений осад двоокису міді:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cu(OH)_2,$$

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4,$$

який під час кипіння переходить у чорний, майже безводний двоокис міді:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O.$$

Гідрат двоокису міді добре розчиняється в амонячі, утворюючи комплексні солі синього кольору, а гідрат однокису міді – $Cu_2(OH)_2$ з амоняком дає безбарвний розчин, що синіє на повітрі, перетворюючись у двоокис міді.

У надмірі як реактиву, г. т. в KOH та $NaOH$, водокиси міді розчинюються дуже мало.

У присутності органічних кислин, як то: винної, цитронної й др. їдкі луги не дають осаду з солями двоокису міді через те, що утворюються розчинні у воді комплек-

ні соли складу - $2COOH.(COH)_2Cu$.

Що ж торкається солів одновокису міді, то вони не дають комплексу, а тому їдкі луги виділяють осад із їхніх розчинів.

NH_3. — Амоняк, прилитий у невеликій кількости до розчину солів двоокису міді, дає бліло-зелений осад основної соли:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = \begin{matrix} Cu-OH \\ Cu-OH \end{matrix} > SO_4 + SO_4(NH_4)_2,$$

який дуже добре розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи складні амонійні сполучення блакитно-синього кольору:

$$\begin{matrix} Cu-OH \\ Cu-OH \end{matrix} > SO_4 + SO_4(NH_4)_2 + 6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$$

Як що до цього синього розчину додати ціан-потасу, то він зробиться безбарвним через утворення потрійної соли ціан-двоокису міді, потасу та амонія:

$$Cu_2(CN_2).5K(CN).NH_4(CN);$$

із цього сполучення мідь не виділяється сірководнем (різниця від Cd).

Від пропускання газового амоняку через розчин солів двоокису міді, утворюються комплексні сполу-

чення:

$$CuCl_2 + 6NH_3 = [Cu(NH_3)_6]Cl_2.$$

CNK. — Ціан нітрату виділяє із солів одновалентної міді білий осад ціанату міді:

$$2Cu^{\cdot} + 2(CN)^{\prime} = Cu_2(CN)_2$$

$$Cu_2Cl_2 + 2KCN = 2KCl + Cu_2(CN)_2,$$

що добре розчиняється в надмірі реактиву:

$$Cu_2(CN)_2 + 6KCN \rightleftarrows [Cu_2(CN)_8]K_6.$$

Розчин цієї солі не дає осаду ані з їдкими лугами, ані з сірководнем, чим і користуються для виділення міді від кадмія.

З солями двовалентної міді ціан нітрату дає спочатку жовтий осад:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2(CN)^{\prime} = Cu(CN)_2$$

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2Cu(CN)_2 + 2K_2SO_4,$$

що зараз же переходить у білу ціанову сіль одновалентної міді, виділяючи CN:

$$2Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2,$$

а потім від надміру реактиву утворюється мідно-ціановий нітрат

$$Cu_2(CN)_2 + 6KCN = [Cu_2(CN)_8]K_6.$$

Синій амоніячний розчин двовалентної міді робиться безбарвним від

надміру ціан-потасу через утворення мідяноціановика потасу:

$$2[Cu(NH_3)_4](SO_4).H_2O + 9KCN =$$
$$= [Cu(CN)_8]NH_4K_5 + NH_4CNO + 2K_2SO_4 + 6NH_3 + H_2O.$$

KCNS. — Роданат потасу дає з солями одноокису міді білий неросчинний у воді осад:

$$2Cu^{\cdot} + 2CNS' = Cu_2(CNS)_2$$
$$Cu_2SO_4 + 2KCNS = Cu_2(CNS)_2 + K_2SO_4,$$

а з солями двоокису міді — чорний осад роданату міді:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2CNS' = Cu(CNS)_2,$$
$$CuSO_4 + 2KCNS = Cu(CNS)_2 + K_2SO_4,$$

що при довгому стоянні переходить у білий роданат одноокису міді, а в присутности сіркової кислини ця реакція проходить ураз:

$$\begin{matrix} Cu\begin{matrix}<CNS\\<CNS\end{matrix} \\ Cu\begin{matrix}<CNS\\<CNS\end{matrix}\end{matrix} + H_2O + H_2SO_3 = H_2SO_4 + 2HCNS + \begin{matrix} Cu-CNS \\ Cu-CNS. \end{matrix}$$

Він не росчиняється ані у воді, ані в розрозленій соляній та сірчаній кислині.

$[Fe(CN)_6]K_4$. — Дуже чуткий реактив на сіль двоокису міді уявляє собою $[Fe(CN)_6]K_4$, який виділяє червонорудий осад залізноціану міді:

$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{IIII} = [Fe(CN)_6]Cu_2$

$2CuSO_4 + [Fe(CN)_6]K_4 = [Fe(CN)_6]Cu_2 + 2K_2SO_4$,

що не розчиняється в розведених кислотах. Амоняк добре його розчиняє, утворюючи темносиній розчин; сіль же розкладається їдкими лугами, виділяючи водокис міді:

$[Fe(CN)_6]Cu_2 + 4KOH = [Fe(CN)_6]K_4 + 2Cu(OH)_2$,

який під час нагріву виділяє чорний двоокис (різниця від урану, що дає з їдкими лугами та амоняком яровтий уранат).

Реакції сухі.

1. При прожарюванні на вугіллі солів міді, змішаних із содою, мідь редукується в чистий метал.

2. Полум'я забарвлюється солями міді в зелений колір. Реакція робиться більш помітною, коли спробний сумішок змочити соляною кислотою, бо тоді утворюється більш летюча сіль - $CuCl_2$, яка ліпше забарвить полум'я.

3. Крапелька бури або двосодного фосфату забарвлюється солями міді в окислювальному полум'ї в зелений колір тоді, коли солі буде багато, а коли ма-

ло, то в синій кольор. У редуктивному полум'ї від малої кількости міді забарвлення не буде, а від великої - перл робиться червоно-рудим і непрозорим. Цим способом можна виявити присутність найменшої кількости міді в сумішку. Реакція провадиться так: до кульки в плятиновому ушку, забарвленої в ледве помітний синій кольор, додати найменшу кількість будь-якого сполучення цини й нагрівати в окислительному полум'ї доки вона росчиниться; після цього перенести кульку в редуктивне полум'я й миттю витягнути з вогню. Коли кулька була в огні, то кольору її не помічалося, а на повітрі вона буде мати червону барву.

Ртуть (двоокис) $Hg^{\cdot\cdot}$

Склад двоокисних сполучень ртути відповідає двохатомному типу HgO. Соли цієї групи утворюються при росчиненні ртути в кислинах під час кипіння:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2NO_3' = Hg(NO_3)_2$$

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Купервас ртути переходить у великій кількости води, під час кипіння, в основну сіль:

$$3HgSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + HgSO_4 \cdot 2HgO,$$

що легко росчиняється в соляній кислині

Реакції мокрі.

H_2S. — Сірководень виділяє з росчину солів двоокису ртути спочатку білий осад комплексної соли:

$$3HgCl_2 + 2H_2S = 4HCl + 2HgS \cdot HgCl_2,$$

що поступово жовтіє, а потім переходить у чорний осад сірчаку ртути:

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + 3HgS,$$

який не росчиняється в розроплених мінеральних кислинах.

Концентрована азотна кислина переводить його під час кипіння спочатку в білий осад подвійної соли:

$$9HgS + 8HNO_3 = 3Hg_3S_2(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O,$$

а потім росчиняє, утворюючи азотан двоокису ртути:

$$Hg_3S_2(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2H_2S.$$

Сірчак двоокису ртути добре росчиняється в царській воді.

$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$

а також у йодоводневій кислині:

$$HgS + 2HJ = HgJ_2 + H_2S$$

і в сірчаної соду:

$$HgS + Na_2S = Hg\begin{matrix}SNa\\SNa\end{matrix}$$

але ці останні сполучення дуже нетрівке й розкладаються водою, виділяючи чорний сірчак ртути:

$$HgS_2Na_2 + H_2O \rightleftarrows HgS + NaOH + NaSH.$$

Щоб уникнути цієї зворотної реакції, треба приливати надмір реактиву, або провадити реакцію в присутності великої кількости їдкого лугу.

Сірчак амонія на сірчак ртути не впливає.

КОН. — Коли додати їдкого лугу до розчину солів двоокису ртути, то утворюється спочатку білий осад водокису ртути:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2OH' = Hg(OH)_2$$

$$HgCl_2 + 2KOH = Hg(OH)_2 + 2KCl,$$

який зараз же переходить у жовтий двоокис ртути (ліпше під час нагріву), виділюючи частину води:

$$Hg(OH)_2 = H_2O + HgO.$$

Коли до розчину солів фтораку

ртути додати невідповідаюче малу кількість їдкого лугу, то може утворитися червоний осад основної соли хлораку ртути:

$$2HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + H_2O + \begin{matrix} Hg \diagdown Cl \\ O \\ Hg \diagup Cl \end{matrix},$$

або:

$$3HgCl_2 + 4KOH = Hg_3O_2Cl_2 + 4KCl + 2H_2O.$$

Двоокис ртути дуже нетрівке хемічне сполучення, а тому легко гидролізується, перетворюючись у основні соли ріжного складу:

$$3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O = Hg_3O_2(NO_3)_2 + 4HNO_3.$$

NH_3. — Амоняк виділяє із росчину хлораку ртути білий осад хлораку меркуріамонія:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + Hg \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix},$$

який росчиняється в кислинах та хлораці амонія під час кипіння, утворюючи хлорак меркуро-двоамонія:

$$Hg \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + NH_4Cl = Hg \begin{matrix} \diagup NH_3 - Cl \\ \diagdown NH_3 - Cl \end{matrix}$$

З азотаном ртути амоняк дає білий осад оксі-амідо-сполучення:

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = O \begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix} NH_2 - NO_3 + 3NH_4NO_3.$$

Na_2CO_3. — Вуглян соду дає при звичайній температурі червоно-рудий осад основної солі вуглянуї ртути:

$$4HgCl_2 + 4Na_2CO_3 = 8NaCl + 3CO_2 + C{=}O{<}^{O-Hg-O-Hg-O}_{O-Hg-O-Hg},$$

що під час кипіння віддає вуглекислий газ і переходить у двоокис ртути:

$$CHg_4O_6 = CO_2 + 4HgO$$

KJ. — Йодак лужу виділяє з солів двоокису ртути червоний осад:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2J' = HgJ_2,$$

$$HgCl_2 + 2KJ = 2KCl + HgJ_2,$$

що розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи безбарвну комплексну сіль:

$$HgJ_2 + 2KJ = [HgJ_4]K_2$$

Луговий розчин цієї солі зветься реактивом Nessler'a й вживається, як реактив, на присутність амонїку у воді. Коли прилити реактиву Nessler'a до води, де є найменша кількість амонїку, то утворюється рудий осад:

$$2[HgJ_4]K_2 + 3KOH + NH_4OH =$$

$$= O{<}^{Hg}_{Hg}{>}NH_2 - J + 7KJ + 3H_2O,$$

що розчиняється в надмірі реактиву й дає жовтий розчин.

$SnCl_2$. — Двохлорак цини редукує соли ртути спочатку в соли одноокису:

$$2Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Hg^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = HgCl_2 + SnCl_4,$$

а потім редукція проходить далі, й виділяється металева ртуть:

$$2Hg^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = Hg_2 + SnCl_4.$$

Металева ртуть у цьому випадку буде чорного кольору, а щоб одержати блискучий метал - потрібно прокип'ятити його в соляній кислині.

CNK. — Ціан потасу, сполучаючись із хлораком двоокису ртути, утворює комплексні сполучення, що легко росчиняються у воді, а тому осаду не буде.

Що ж торкається азотану ртути, то з ним ціан потасу дає осад ціанату ртути:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3,$$

що росчиняється в великій кількости води, а також у надмірі реактиву. Це єдиний ціан важких металів, що росчиняється у воді.

H_3PO_3. — Під впливом H_3PO_3 йони двоокису ртути переходять у йони одно-

окису:

$$2HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 2HCl$$

Метали: **Fe, Zn, Cu**

редукують соли ртути до металу:

$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg;$$
$$HgCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Hg.$$

Реакції сухі:

Усі соли ртути, коли їх змішати з содою й пропекти на вогні, в шклянній дудці, редукуються до металу.

Друга підгрупа.

Арсен - As.

Атом. тяг = 74,96. Пит. тяг. = 5,73.
Т. кип. - 450° С.

У самородному вигляді арсен зустрічається досить мало (Scherbenkobalt Fliegenstein), а як хемичне сполучення входить у склад багатьох сірчаків. Найголовніші сполучення арсену, що зустрічаються в природі, будуть такі: арсеніт - As_2O_3, реальгар - As_2S_2, аурипігмент - As_2S_3; крім того

арсен трапляється в деяких залізних, кобальтових та нікельових рудах, як то: арсеновий колчедан - $FeAsS_2$, мінеральний кобальт - $(CoNiFe)As_2$, кобальтовий блиск - $CoAsS_2$, нікелін - $NiAs$, арсеново-срібляна обманка - Ag_3AsS_3.

Невелика кількість арсену знаходиться в мідному колчедані, блеклих рудах і т. п. Трапляється також арсен у мінеральних водах (Піштальдзау, Баден-Баден).

Арсен уявляє собою крихкий метал сіро-сталевого кольору. При нагріві він, не розтоплюючись, зникає й дає газ із запахом часнику.

Розчиняється він у азотній кислині та царській воді:

$$As_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_3 + 2NO,$$

а солона кислина на нього не впливає.

З киснем арсен дає два сполучення: As_2O_3 та As_2O_5, які уявляють собою більш кислинні ангідріди ніж основи.

Водний розчин As_2O_3, ч. т. арсенова кислина - H_3AsO_3, дісоційована у $2\frac{1}{2}$ напрямках, бо розпадається на йони H^+ та $(OH)^-$, що характерно для амфотерних електролітів.

Що ж до кисневого сполучення арсену в природі, то воно трапляється в двох виглядах - аморфній, що уявляє собою аморфне тіло, та порцелянистій - кристалеве тіло.

As_2O_3 - дуже отруйний препарат. Він розчиняється в солячій кислині при нагріві, а також у лугах, утворюючи арсеніти:

$$As_2O_3 + 6KOH = 2As(OK)_3 + 3H_2O;$$
$$As_2O_3 + 6NH_4OH = 2As(ONH_4)_3 + 3H_2O,$$

т. т. соли арсенової кислини, яка у вільному стані не існує, бо зараз же після утворення розпадається на ангідрід та воду.

Тривіяльне арсену - As_2O_3 - білий порошок, що не розчиняється у воді й не змочується нею; а тому, коли до As_2O_3 додати води, то він буде плисати на її поверхні, чим і користуються для виявлення його присутности в сумішках.

Що ж до As_2O_5, то він у воді розчиняється легко, утворюючи арсенову кислину:

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4,$$

яка може бути в плинному й у твердому стані. Під час нагріву As_2O_5 лег-

ко переходить у As_2O_3, виділяючи кисень:

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

Солі арсенної кислини розчиняються в різних кислинах, а вода на них не впливає. Виключення уявляють собою лужні солі арсенної кислини.

Реакції мокрі на As'''

H_2S. — Сірководень не виділяє сірчаку арсену з нейтрального розчину його солів, бо утворюється розчинна у воді сульфосіль по реакції:

$$K_3AsO_3 + 3H_2S = K_3AsS_3 + H_2O.$$

Щоб запобігти утворенню цих сульфосолів, необхідно провадити реакцію в кислому оточенні, де сірководень виділяє жовтий трьохсірчак арсену при звичайній температурі:

$$2As''' + 3S'' = As_2S_3,$$

$$2As(OH)_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O,$$

що не розчиняється в розведених кислинах і, навіть, у концентрованій соляній; концентрована ж азотна кислина переводить його в арсенну кислину:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO.$$

Трьох сірчак арсену росчиняється:

1) в безбарвному сірчаці амонія:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3,$$

2) в повносірчаці амонія:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S.S = 2(NH_4)_3AsS_4,$$

3) у вуглянi амонія:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)CO_3 = AsO_3(NH_4)_3 + AsS_3(NH_4)_3 + 3CO_2,$$

4) в амоняці:

$$As_2S_3 + 6(NH_4)OH = (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + 3H_2O;$$

5) та в двоокису водня:

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_4 + 2OH_2O + 3(NH_4)SO_4.$$

$AgNO_3$. — Азотан срібла виділяє з невтрального росчину жовтий осад арсенової кислини:

$$AsO_3'' + 3Ag^{\cdot} = Ag_3AsO_3.$$

$$As(OK)_3 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3 + 3KNO_3,$$

що добре росчиняється в амоняці:

$$Ag_3AsO_3 + 3NH_3 = As(ONH_3Ag)_3$$

та азотній кислині:

$$Ag_3AsO_3 + 3HNO_3 = H_3AsO_3 + 3AgNO_3$$

Щоб осадити ввесь арсен та разом з тим уникнути надміру лугового оточення, приготовляється такий реактив: до росчину азотану срібла по краплях додається амо-

ням, доки розчиниться осад, що утворився з початку реакції. Реактив буде мати такий хемічний склад:

$$Ag(NH_3)_2NO_3,$$

й ним можна користуватися не боячись примішати до спробного сумішку надмірну луг:

$$H_3AsO_3 + 3Ag(NH_3)_2NO_3 + 3HNO_3 = Ag_3AsO_3 + 6NH_4NO_3.$$

Як що розчинити арсеново-срібляну сіль у найменшій кількости азотної кислини, а потім по краплях додавати туди амоняку, то в тому місці, де амоняк приторкнеться до розчину, утворюється жовте коло. Ця реакція дуже чула й нею можна встановити присутність надзвичайно малої кількости арсену.

$CuSO_4$ — Мідяний купервас утворює із самими арсенової кислини жовто-зелений осад арсеново-мідяної соли:

Це сполучення розчиняється в надмірі їдких лугів, утворюючи синій розчин подвійної арсенової соли міді й лугового металу. Під час нагріву цього сполучення на дно осідає червоний осад однокису міді- Cu_2O,

а арсенова кислина переходить у арсе-
ну:

$$K_3AsO_3 + 2CuSO_4 + 4KOH = K_3AsO_4 + Cu_2O + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

J. — Розчин йоду робиться безбарвним від арсенової кислини:

$$KH_2AsO_3 + NaHCO_3 + J_2 =$$
$$= H_3AsO_4 + NaJ + KJ + CO_2.$$

Реакцію цю потрібно провадити в присутности двовуглян соду, а не вуглян або їдкого соду, бо останні самі по собі роблять його безбарвним:

$$6NaOH + 3J_2 = 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O.$$

HCl. — Трихлорак арсену зникає разом з парою соляної кислини, а тому, додавши цієї кислини до суміші солів арсену можна кипінням відділити його від трихлораку арсену.

$SnCl_2$. — Реакція Bettendorf'a полягає в слідуючому: до концентрованої соляної кислини додається невелика кількість солів As''' та надмір $SnCl_2$, розчиненого також у соляній кислині; через де-кілька хвилин утворюється руде забарвлення, а потім осяде чорний металевий арсен. Нагрівання прискорює реакцію:

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + As_2.$$

Цією реакцією можна встановити присутність арсену навіть тоді, коли його в розчині буде 0,001 мг.

$MgCl_2$. — Хлорак магнію не дає осаду з солями арсенової кислоти (різниця від арсенної кислоти).

Реакції мокрі на As.....

H_2S. — Сірководень у нейтральному або мало-кислому розчині солів арсенної кислоти довгий час не дає осаду.

Під час же нагріву, або в присутності великої кількости концентрованої соляної кислоти осідає жовтий трьохсірчак арсену:

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O;$$

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O.$$

Як видно із рівнання реакція проходить так: спочатку арсенна кислота редукується в арсенову, а потім ця остання осідає від сірководня; As_2S_5 при цій реакції не утворюється.

Тільки в присутности великої кількости концентрованої соляної кислоти, та при енергійному про-

Надлишок сірководню осідає п'ятисірчак арсену:

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O,$$

який по зовнішньому вигляду майже не відрізняється від трьохсірчаку.

П'ятисірчак арсену уявляє собою тіоангідрід ортотіоарсенної кислоти - H_3AsS_4; він розчиняється в сірчаці амонія, утворюючи тіоарсеноамонійну сіль:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4.$$

І з цього розчину він знову осідає від додання соляної кислоти:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 3H_2S + 6NH_4Cl.$$

П'ятисірчак арсену розчиняється:

1) в амонячі:

$$As_2S_5 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4O)_3AsS,$$

2) в їдкому соді:

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O,$$

3) в сірчаці амонія:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4,$$

4) в вуглян амонія:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsSO_3 + 3CO_2.$$

Від додання до цих розчинів соляної кислини п'ятисірчак арсену знову осідає:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

$AgNO_3$. — Азотан срібла виділяє з нейтрального розчину осад арсенно-срібної солі:

$$AsO_4''' + 3Ag^{\cdot} = Ag_3AsO_4,$$

$$K_3AsO_4 + AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3KNO_3,$$

який добре розчиняється в кислинах (крім соляної) та амоніяці.

Реакція проробляється так само як і на арсенову кислину.

$CuSO_4$. — Мідний купорос виділяє блідо сине-зелену арсенно-мідну сіль:

$$K_2HSO_4 + CuSO_4 = CuHAsO_4 + K_2SO_4.$$

У великій кількости їдкого лугу (KOH, NaOH) ця сіль розчиняється, перетворюючись у подвійну арсенову сіль міді та лугового металу; а при нагріві до кипіння вона може розкластись й виділити чорний осад двоокису міді:

$$CuHAsO_4 + 3KOH = CuO + K_3AsO_4 + 2H_2O.$$

$MgCl_2$. — Хлорак магну в присутности амоняку та хлораку амонія дає білий осад амонійно-магнового арсену:

$$AsO_4''' + Mg'' + NH_4 = MgNH_4AsO_4$$

$$K_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_3 = MgNH_4AsO_4 + 2KCl.$$

/Хлорак магну на соли арсенової кислини не впливає і осаду не дає/.

$(NH_4)_2MoO_4$. — Від молібденату амонія

утворюється під час кипіння жовтий кристалевий осад арсенно-молібденну амонію:

$$H_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= 21NH_4NO_3 + (NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3 + 12H_2O,$$

який добре розчиняється в амонзулі:

$$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3 + 24NH_4OH =$$
$$= 12(NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3AsO_4 + 12H_2O;$$

від додання як хлораку магна осідає арсенно-амонійний манган:

$$(NH_4)_3AsO_4 + MgCl_2 =$$
$$= Mg(NH_4)AsO_4 + 2NH_4Cl.$$

Загальні реакції на As''' та As'''''.

1. Спосіб Берцеліуса-Марша

Спосіб Берцеліуса-Марша вживається тоді, коли потрібно встановити присутність арсену такої малої кількости, що жадні вище наведені реакції бувають недійсними.

За підставу цій реакції має те явище, що під впливом водня in statu nascendi всі сполучення арсену розкладаються, утворюючи арсеноводень AsH_3:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O;$$

$$As_2O_5 + 8H_2 = 2AsH_3 + 5H_2O.$$

Для аналізу по способу Берцеліуса-Марша вживаються хемічно-чистий цинок та сірчана кислина; на чистоту яких потрібно провести контрольні реакції, бо до них часто буває примішана невеличка

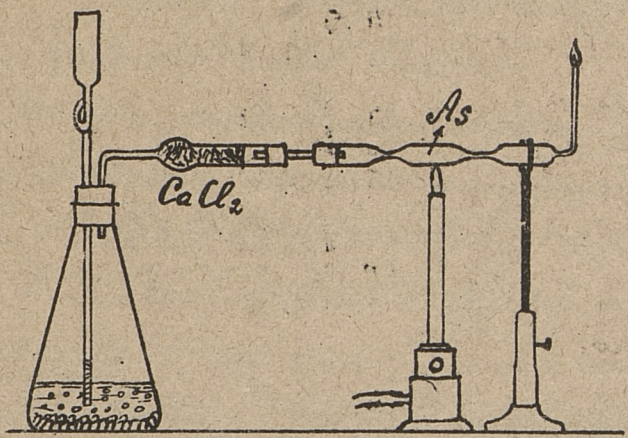


Рис. 10

кількість арсену й тому, при користуванні такими реактивами, завше можна було б знайти арсен у таких навіть сполуках, де його зовсім нема.

Аналіз цей провадиться так: (рис. 10) у колбу покласти хемічно-чистий цинок та спробний сумішок і примішати сірчаної кислини. Виділиться водень, що in statu nascendi перетворить сіль арсену в AsH_3. Арсеноводень пропустити через $CaCl_2$ для просушки, а потім по шкляній дудочці

з вузеньким кінцем, яка підігрівається лямпою. Дуже отруйний безбарвний газ AsH_3 роскладається від жару в дудочці на арсен, що осідає на стінці дудки й утворює арсенове люстерко, та водень, що проходить по дудці далі. Це рудо-чорне люстерко й є вказівкою на присутність арсену в спробному сумішку.

Але таке ж саме люстерко й при тих же умовах може утворити й антимон (Sb), а тому потрібно проробити контрольну реакцію:

1) потримати дудку з люстерком на вогні, - арсен згорить у As_2O_3 - газ, що має характерний пах часнику, який чути навіть тоді, коли його буде там не більше 0,01 міліграма;

2) приливати до арсенового люстерка жавельової води - NaOCl, в якій арсенове люстерко росчиниться, а антімонове - ні.

Реакцією Берцеліуса-Марша часто користуються в судебній медицині, де приходиться иноді мати діло з надзвичайно малою кількістю арсену.

II. Спосіб Френзеніуса-Бабо.

Цей спосіб полягає в тому, щоб

редукувати арсен до вільного стану при допомозі CNK. У колбу вмістити спробний сумішок, додати ціан-потасу, закрити колбу затикою, в якій вставлена шклянна дудка, й підогріти. Виділиться металевий арсен, що, зникаючи з колби, осяде на холодних стінках дудки де проробити над ними контрольні реакції (пах часнику та росчинність у жавелевій воді - NaOCl).

III. Спосіб Gutzeit'a

Азотан срібла, сполучаючись із арсеноводнем, редукується до металевого стану, при чому утворюється спочатку подвійна сіль арсенату й азотану срібла:

$$6AgNO_3 + AsH_3 = AsAg_3 . 3AgNO_3 + 3HNO_3,$$

яка під впливом води роскладається далі й виділяється металеве срібло:

$$AsAg_3 . 3AgNO_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 3HNO_3 + 3Ag_2$$

Реакція провадиться так: (рис. 11).

У пробірку покласти хемично чистого цинку (ліпше коли цинк буде покритий міддю для скорішого виділення водня), додати трохи спробного сумішку, прилити соляної кислини й закрити ватою, щоб росчин не розбризкувався.

Поверх пробірки покласти фільтру-

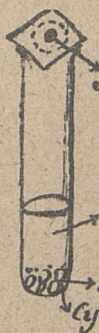


Рис. 11

вальну вібулу, а на неї кавалок $AgNO_3$. Водень in statu nascendi сполучується з арсеном і утворить арсеноводень, що вийде з провірки через фільтрувальну вібулу й редукуватиме азотан срібла, від чого колор його зміниться спочатку на жовтий, а потім на чорний.

Так же саме явище буде й тоді, коли в справному сумішку буде не арсен, а антимон і тому потрібно провести контрольну реакцію.

Flückiger та Lehmann трохи зміннили цей спосіб. Вони замісць азотану срібла покривали провірку вібулою, змоченою хлораком ртути, який від AsH_3 переміняє свій колор спочатку на жовтий, а потім на червоно-рудий:
$2HgCl_2 + AsH_3 = AsH(HgCl)_2 + 2HCl$ - жовта барва,
$AsH(HgCl)_2 + HgCl_2 = As(HgCl)_3 + HCl$ - чорна ".

Антимоноводень у невеликій кількости не дає такої реакції, а коли його багато - утворюється зараз же руда пляма.

При цій реакції контрольним реактивом служить 80% спірт, що розпинає сполуки арсену, а антимону ні.

У останній час спосіб цей ще трохи змінено тим, що пробірку покривають хусточкою, змоченою розчином золота, що під впливом AsH_3 редукується, міняючи свій колір спочатку на червоно-фіолетовий, а потім - чорний.

IV. Спосіб Reinsch'a

Сірчаний сумішок розчиняється в сольній кислині й кладеться туди блискуча мідяна блящанка. Від присутности арсену, блящанка зробиться сірою від того, що на ній відкладеться As_2Cu_3. Реакцію ліпше провадити під час нагріву, бо при звичайній температурі вона проходить тільки тоді коли розчин буде концентрований.

Потрібно провести контрольну реакцію, бо таку ж саму суму дає й антимон.

Реакції сухі:

Чистий металевий арсен, а також і всі його хемічні сполучення під час прожарювання їх з содою, виділюють характерний отруйний газ з палом часнику.

Коли над полум'ям тримати порцелянову мисочку з водою, то на ній осяде суга триокису арсену (As_2O_3); як що ж змочити цю сугу азотаном срібла й потримати в парі амоняку (над відкритою пляшкою з амоняком) то утвориться жовте забарвлення від Ag_3AsO_3, яке зникає від більшого додання амоняку (ріжниця від антимону):

$$As_2O_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 2Ag_3AsO_3 + 6HNO_3.$$

Антимон - Sb.

Атом. тяг. = 120,2; Пит. тяг. = 6,75
Т. топл. - 650°C. Т. кип. 1450°C.

Антимон зустрічається в природі головним чином у хемичному сполученні із сіркою - SbS_3, але часто зустрічається як сумішок сірчаків: арсену, олива, міді, заліза, срібла й т. п. У сполученні з киснем він утворює антимоновий цвіт.

Антимон — синьо-біле кришталеве тіло з металевим блиском. Топиться він при 650°C., а при охолодженні кристалізується в ромбоедрах. Він дуже крихкий, а тому легко ростерається в порошок. З хлором дуже енергійно сполучається, при

звичайній температурі, виділяючи світло й тепло, та утворюючи трихлорак антимону.

На сухому повітрі й при звичайній температурі він не переміняє свого вигляду, а при нагріві згорає блакитним полум'ям, перетворюючись у тріоксис антимону - Sb_2O_3. При енергійному нагріві на повітрі він переходить у Sb_2O_4, а при нагріві у відсутності кисня повітря антимон переганяється й осідає кристалами на холодних частинах приладу.

Розроблені кислини, а також жавелева вода - NaOCl на антимон не впливають; концентровані як мінеральні кислини розчинюють його дуже поволі. Так, концентрована солона кислина розчиняє антимон лише під час кипіння; концентрована солона кислина, не розчиняючи, переводить його в суміш три- та п'ятиокису антимону.

У царській воді антимон розчиняється добре, утворюючи трьох та п'ятихлорак антимону.

Антимон має технічне значіння, бо вживається для одержання різних корисних сплавів. Так, друкарський

металл складається з 1-ї частини антимону та 4 ч. олова, британський метал - 1 ч. антимону та 6 ч. цини й т. п.

Антимон дає три сполучення з киснем: основний - Sb_2O_3, кислий - Sb_2O_5 та індиферентний - Sb_2O_4.

Триокис антимону розчиняється в їдких лугах, утворюючи сіль ортоантимонової кислини:

$$Sb_2O_3 + 6NaOH = 2Sb(ONa)_3 + 3H_2O,$$

що водою розкладається спочатку на луг та метаантимонову сіль:

$$Sb(ONa)_3 + H_2O = 2NaOH + SbO(ONa),$$

а потім на луг та триокис антимону:

$$2SbO(ONa) + H_2O = 2NaOH + Sb_2O_3.$$

Коли до розчину трихлорату антимону додати соди або їдкого лугу, то утворюється осад триокису антимону:

$$2Sb''' + 3OH' = Sb_2O_3 + 3H^{\cdot}$$

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = 6NaCl + 3CO_2 + Sb_2O_3,$$

$$2SbCl_3 + 6NaOH = 6NaCl + 3H_2O + Sb_2O_3.$$

Триокис антимону добре розчиняється під час кипіння в розчині винного каміння:

$$2C_4O_6H_5K + Sb_2O_3 = 2C_4O_6H_4SbOK + H_2O$$

З соляною кислиною він дає спочатку білий хлороксс антимону:

$C_4H_4O_6(-K)SbO + 2HCl = C_4H_4O_6(-H) + KCl + SbOCl,$

що розчиняється в надмірі реактиву:

$$SbOCl + 2HCl \rightleftarrows SbCl_3 + H_2O,$$

а від води знову переходить у хлорокис антимону.

Стикаючись з водою Sb_2O_3 утворює кисляни з дуже малими кислинними ознаками: ортоантимонова кислина - H_3SbO_3, піроантимонова - $H_4Sb_2O_5$ та гіпотетична метаантимонова - $HSbO_2$, відома лише в солях.

П'ятиокис антимону - порошок жовтого кольору, що утворюється після окислення антимону концентрованою азотною кислиною а потім - нагріву на вогні.

Розчиняється він у солячій кислині:

$$Sb_2O_5 + 10HCl = 2SbCl_5 + 5H_2O.$$

П'ятихлорак антимону від води при звичайній температурі переходить у хлорокис антимону, а при нагріві - в ортоантимонну кислину:

$$SbCl_5 + 2H_2O = SbO_2Cl + 4HCl,$$
$$SbO_2Cl + 2H_2O = H_3SbO_4 + HCl.$$

Sb_2O_5 утворює три кислини: ортоантимонну - H_3SbO_4, метаантимону - $HSbO_3$ та піроантимонну - $H_4Sb_2O_7$.

Що ж торкається окисла Sb_2O_4, то

на нього можна дивитися як на сіль - $SbO-SbO_3$.

Реакції мокрі на Sb'''

H_2S. – Сірководень виділяє з малокислих розчинів жовтий пластуватий осад трьохсірчаку антимону:

$$2Sb''' + 3S'' \rightleftarrows Sb_2S_3$$

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6HCl,$$

який добре розчиняється в концентрованій соляній кислині (різниця від арсену), а тому, щоб осадити антимон сірководнем, потрібно зробити розчин малокислим, або зовсім невтральним.

Трисірчак антимону розчиняється в сірчаці амонія, утворюючи сульфосоли:

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_3,$$

а також у повносірчаці амонія; утворюючи амонійні соли сульфоантимонової кислини:

$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)_2S.S = (NH_4)_3SbS_4 + NH_4SbS_2.$$

При довгому кипінні цього реактиву на повітрі він стикається з киснем й переходить у червоний

сіркокис антимону:

$$2(NH_4)_3SbS_3 + 8O = 2(NH_4)_2S_2O_3 + 2NH_3 + H_2O + Sb_2S_2O$$

Трисірчак антимону розчиняється також і в їдких лугах, утворюючи сульфосоли та оксісульфосоли.

$$Sb_2S_3 + 2NaOH = Sb{\overset{=O}{-}}SNa + Sb{\overset{=S}{-}}SNa + H_2O$$

Сульфосоли розкладаються кислинами, виділяючи трисірчак антимону та сірководень:

$$2(NH_4)_3SbS_3 + 6HCl = 2Sb(SH)_3 + 6NH_4Cl,$$

$$2Sb(SH_2)_3 = 3H_2S + Sb_2S_3;$$

$$Sb{\overset{=O}{-}}SNa + Sb{\overset{=S}{-}}SNa + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Sb_2S_3.$$

H_2O. — Вода виділяє білий осад хлороксу антимону:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2HCl,$$

який розчиняється в солянній кислині.

Хлороксі антимону гідролізується водою до триокису:

$$2SbOCl + 2H_2O = Sb_2O_3 + 2HCl.$$

Суміш триокису та хлороксу антимону уявляє собою білий порошок, який розчиняється в їдких лугах, солянній кислині та сірчаній амоній.

Винна кислина затримує гідроліз у сполученнях антимону;

KJ. — йодат поїасу не впливає на

триокис антимону й не виділяє йоду (ріжниця від п'ятиокису).

Fe, Zn. Метали - залізо та цинк, виділяють металевий антимон із росчинів його солів. Реакція провадиться на плятиновій бляшанці, куди міститься крапля спробного сумішку, підкисленого соляною кислиною, й металевим (цинковим або залізним) патичком торкається цієї бляшечки через крапельку.

Присутність триокису антимону пізнається по тому, що в місці дотику утворюється чорна пляма металевого антимону, яка зникає зараз після того, як відняти патичок (ріжниця від цини).

NaOH. - Їдкі луги утворюють аморфний осад водокису антимону.

Для опреділення антимону можна користуватися приладом Марша, де він дає також саме люстерко як і арсен, але ріжниця полягає в слідуючому:

1) антимоноводень - SbH_3 роскладається на водень та антимон скоріше ніж арсеноводень - AsH_3, а тому й антимонове люстерко утворюється навіть без

нагріву;

2) антимонове люстерко не росчиняється в жавелевій воді - $NaOCl$.

Антимон також реагує й на реакцію Gutzeit'a.

Реакції мокрі на $Sb^{\cdots\cdots}$

H_2S. — Сірководень виділяє з малокислих росчинів жовтогарячій п'ятисірчак антимону:

$$2Sb^{\cdots\cdots} + 5S'' = SbS_5 \; (Sb_2S_3 + S_2),$$

$$2SbCl_5 + 5H_2S = 10HCl + S_2S_5 \; ^{*)},$$

який росчиняється в концентрованій соляній кислині:

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 3H_2S + S_2 + 2SbCl_3,$$

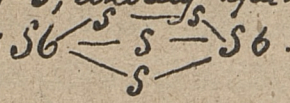
у сірчаці амонія:

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4,$$

а також у їдких лугах:

$$Sb_2S_5 + 6KOH = SbS(SK)_3 + SbS(OK)_3 + 3H_2O.$$

Примітка: Питання про істнування п'ятисірчака антимону ще остаточно не з'ясовано. Останні винаходи вказують на те, що істнує не Sb_2S_5, а $Sb_2S_4 + S$, якому приписують таку будову:



HJ. — Йодак водня редукує сполучення п'ятиокису антимону до триокису:

$$SbCl_5 + 2HJ = 2HCl + SbCl_3 + J_2$$

---

*) або $(Sb_2S_3 + S_2)$

(ріжниця від триокису антимону).

Водень in statu nascendi зо всіма солями антимону утворює антимоноводень, так же як і зі сполученнями арсену. Для виявлення присутности антимону можна користуватися тими ж самими реакціями як і на арсен (Марша, Бабо і др.) тільки завше потрібно пророблювати контрольні реакції.

Реакції сухі:

1. Кисневі сполучення антимону при нагріві в редуктивному полум'ї роскладаються, виділяючи металевий антимон, який зараз же сполучається з киснем і переходить у Sb_2O_3, осідаючи на підставленій порцеляновій мисочці. Під впливом азотану срібла та пари амоняку він утворює чорний осад металевого срібла:

$$Sb_2O_3+4AgNO_3+4NH_3+2H_2O=4NH_4NO_3+Sb_2O_5+2Ag_2.$$

2. Антимон забарвлює полум'я в блідо-зелений кольор.

3. Сполучення антимону, змішані з содою й пропечені на вуглі, дають крихкий бурубляшок металевого антимону, а

на вуглі залишається характерна біла суга.

Цина - Sn.

Атом. тяг. = 118,7; Пит. тяг. = 7,29.
Т. топл. - 232°C; Т. кип. біля 1500°C.

Самородна цина в природі не зустрічається, а майже виключно в хемичному сполученні з ріжними елементами, найбільше з киснем; як то - циновий камінь - Sn_2O_4. Трапляється також у сполученнях з сіркою - циновий колчедан - SnS_2. Крім того вона входить складовою частиною в ріжні мінерали - рутіл - MnO_4 цірконіт - $SiO_2 . ZrO_2$, поліаніт - Mn_2O_4 і др.

Цина - сріблясто-білий, блискучий, м'який метал, що топиться при 232°C і кипить біля 1500°C. На сухому повітрі вона не змінює свого вигляду, а при нагріві до високого ступіня жару згорає дуже яскраво, сполучаючись з киснем і утворюючи чотириокис цини - SnO_2.

Як при високій температурі (до 200°), так і при низькій (до -20°C) цина робиться надзвичайно крихкою й дуже легко ростерається на порошок. По цій причині в люті зими всі цинові

речі знищуються морозом. Цина добре кується й плющиться в тоненькі бляшки, які мають вжиток у промисловости. Цина вживається в техниці й дає ріжні стоплива з міддю, оливом і другими металами.

Цина росчиняється в концентрованій соляній кислині, під час нагріву, виділяючи водень:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2Cl' = SnCl_2$$

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Концентрована азотна кислина, не росчиняючи цини, переводить її в метацинову кислину (β-цинову кислину)

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO.$$

Розроплена ж азотна кислина при звичайній температурі утворює азотан цини:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2NO_3' = Sn(NO_3)_2$$

$$Sn + 2HNO_3 = Sn(NO_3)_2 + H_2,$$

але водень зараз же впливає на зайву азотну кислину й переводить її в амоняк:

$$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O,$$

який, сполучаючись з надміром азотної кислини, утворює азотан амонія; в решті реакція проходить так:

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Під впливом царської води металева олова переходить у чотирихлорак:

$$3Sn + 4HNO_3 + 12HCl = 3SnCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Гаряча концентрована сірчана кислина також добре розчиняє олово:

$$Sn'' + 2SO_4'' = Sn(SO_4)_2;$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O;$$

а розведена сірчана кислина розчиняє олово дуже повільно.

Олово дає два сполучення з киснем: двоокис олова – SnO, та чотирьокис – SnO_2. Обидва окиси дають соли.

Двохлорак олова добре розчиняється в невеличкій кількости води, бо від великої кількости переходить у основну сіль олова:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + Sn{=}\overset{OH}{Cl};$$

Прозорий розчин двохлораку олова мутніє на повітрі через те, що до нього приключається з повітря кисень, що перетворює його в основну сіль:

$$2SnCl_2 + O + H_2O = 2Sn{=}\overset{OH}{O}Cl + Cl_2.$$

Хлор, що виділяється при цій реакції, не зникає, а сполучається з двохлораком олова й переводить його в чотирихлорак:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4.$$

Щоб схоронити росчин двохлораку цини, треба до нього додати соляної кислини та кавалок металевої цини; або ж тримати цей росчин у оточенні вуглекислого газу.

Реакції мокрі на Sn.''

H_2S. — Сірководень виділяє з малокислих росчинів сірчак цини:

$$Sn'' + S'' \rightleftarrows SnS;$$

$$SnCl_2 + H_2S \rightleftarrows SnS + 2HCl;$$

З огляду на те, що сірчак цини росчиняється в концентрованій соляній кислині, яка виділяється при цій реакції, то, щоб запобігти зворотній реакції потрібно росчин розропити водою.

Сірчак цини не росчиняється ані в амоняці, ані в угляні амонія (ріжниця від арсену), а жовтий повносірчак амонія добре його росчиняє, утворюючи амонійну сіль сульфодинової кислини:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Від додання сюди кислини, замісць утворення вільної H_2SnS_3,

аналогічно H_2SnO_3, одержуються продукти її роспаду, а саме: рудожовтий двосірчак цини та H_2S:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + H_2S + 2NH_4Cl.$$

KOH. — Їдкі луги виділяють білий осад водокису цини:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH' = Sn(OH)_2$$

$$SnCl_2 + 2KOH = Sn(OH)_2 + 2KCl,$$

що легко росчиняється в надмірі реактиву, утворюючи станіт потасу:

$$Sn(OH)_2 + KOH = Sn{-}^{OH}_{OK} + H_2O.$$

Коли росчин станіту потасу буде дуже розроплений, то він від часу сам роскладається:

$$Sn(OH)(OK) = KOH + SnO, \text{ або}$$

$$2Sn{-}^{OK}_{OH} + 2H_2O = [Sn(OH)_6]K_2 + Sn.$$

Na_2CO. — Вуглян саду також виділяє водокис цини, який в невеликій кількости росчиняється в надмірі реактиву:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2NaCl + CO_2.$$

$HgCl_2$. — Двохлорак цини редукує двохлорак ртути. Реакція проходить так: спочатку утворюється хлорак ртути

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2,$$

а потім редукція йде далі й виділя-

ється металева ртуть –

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2.$$

$AuCl_3$. Від самої невеличкої кількості двохлориду олова осідає металеве золото зі свого сполучення:

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + Au_2,$$

Ця реакція дуже чула.

Реакції мокрі на Sn....

На чотирьокис олова кислини майже не впливають, а тому соли та кислини чотирьокису олова одержуються безпосередньо з металевої олова, або з солів двоокису олова, а не з SnO_2.

Чотирихлорок олова – $SnCl_4$, що утворюється через додання до металевої олова сухого газу хлору:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4,$$

є безбарвний пляш, який димить на повітрі й кипить при 120°C. Від самої невеличкої кількости води, він затверднає, перетворюючись у кристалевий гідрат такого сполучення:

$$SnCl_4 \cdot 3H_2O;\ SnCl_4 \cdot 5H_2O;\ SnCl_4 \cdot 8H_2O.$$

Цей гідрат легко розчинюється у воді під час кипіння, при чому чотири-

хлорак цини переходить у водокис:

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows 4HCl + Sn(OH)_4$$

Чотирихлорак цини утворюється також через хлорування або бромування, двохлораку цини:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4;$$

$$2SnCl_2 + 2Br_2 = SnCl_4 + SnBr_4.$$

В останній реакції одержується суміш хлораку та бромаку цини.

Чотирихлорак цини може сполучатися з соляною кислиною й утворити мало стійку цино-хлороводневу кислину:

$$SnCl_4 + 2HCl = (SnCl_6)H_2$$

Одержаний таким чином чотирихлорак цини $SnCl_4$ звемо α-хлорною циною й відрізняється від β-хлорної цини, або хлористого станіму, про який мова буде далі.

Реакції на α-сполучення.

КОН. – їдкі луги утворюють білий осад:

$$Sn^{\cdots\cdot} + 4OH' = Sn(OH)_4$$

$$SnCl_4 + 4KOH = Sn(OH)_4 + 4KCl.$$

Склад одержаного сполучення міняється в залежности від того, де він просушується: коли просу-

нується над сірчаною кислотою, то утворюється H_2SnO_3, а коли на повітрі, то - H_4SnO_4.

Осад $Sn(OH)_4$ легко розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи сіль цинової кислоти, якої не пощастило одержати в чистому вигляді:

$$H_4SnO_4 + 2KOH = [Sn(OH)_6]K_2.$$

Сполучення це зветься пояснювою сіллю гексаоксіцинової кислоти, або, для коротшости, станатами чи α-станатами, яке відріжняється від β-станатів, або метастанатів, що утворюються від полімерної β-цинової кислоти - $(H_2SnO_3)_5$.

Характерною ознакою для α-станатів є легка розчинність їх у розведених мінеральних кислотах (різниця від β-станатів).

K_2CO_3. - Вуглян поташу утворює з солями чотирихлораку цини осад цинової кислоти, що легко розчиняється в надмірі реактиву (різниця від β-цинової кислоти):

$$SnCl_4 + 2K_2CO_3 + 2H_2O = Sn(OH)_4 + 4KCl + 2CO_2$$

NH_3. - Амоняк реагує тільки під час

відсутності винної кислоти (різниця від β-олов'яної кислоти) утворюючи білий осад олов'яної кислоти:

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = Sn(OH)_4 + 4NH_4Cl$$

HCl. – Соляна, а також сірчана кислоти в концентрованих розчинах не дають жодного осаду (різниця від β-сполучень олова). В дуже розведених розчинах сірчана кислота утворює осад основного сірчаку олова.

Реакції на β-сполучення.

Під час окислення олова азотною кислотою (пит. тяг. – 1,3), утворюється β-олов'яна кислота, яка уявляє собою білий, нерозчинний у азотній кислоті порошок хімічного складу H_2SnO_3, у т. т. такий як і водяник, що одержується під час реакції їдкого лугу – $SnO(OH)_2$, але по своїх хімічних здібностях вона відрізняється від нього; бо в той час, як α-олов'яна кислота легко розчиняється в розведених мінеральних кислотах, – β-олов'яна кислота в них майже не розчиняється.

Від концентрованої соляної кислоти β-олов'яна кислота переходить у β-хло-

рак цини, або хлоровий станіл:

$$5H_2SnO_3 + 2HCl = Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2H_2O,$$

що добре росчиняється у воді, а соляна кислина на нього не впливає. Коли ж додати соляної кислини до цього росчину станілу у воді, то знову утвориться білий осад станілу, але збільшений хлором:

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2HCl = Sn_5O_5Cl_4(OH)_6 + 2H_2O.$$

α-сполучення легко переходять у β-сполучення й навпаки.

Розроплені водяні росчини α-сполучень при звичайній температурі поступово самі по собі переходять у β-сполучення; нагрів прискорює цю реакцію; так напр., чотирихлорак цини переходить у хлористий станіл:

$$5SnCl_4 + 13H_2O = 18HCl + Sn_5O_5Cl_2(OH)_8,$$

а β-сполучення переходять під час кипіння з концентрованою соляною кислиною або їдким потасом у α-сполучення.

H_2S. — Сірководень виділяє з малокислих росчинів як α- так і β-цинових сполучень жовтий двосірчак цини:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2S'' = SnS_2$$

$$SnCl_4 + 2H_2S \rightleftarrows SnS_2 + 4HCl$$

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 10H_2S \rightleftarrows 5SnS_2 + 2HCl + 13H_2O.$$

Сірчак цини росчиняється в

концентрованій соляній кислині, а тому при цій реакції потрібно розрогити росчин водою.

Росчиняється також і в сірчаці амонія, утворюючи сульфосоли:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

а від додання кислини знову осідає сірчак цини:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + SnS_2$$

У амоняці та вуглянах двосірчак цини не росчиняється (ріжниця від арсену).

Щоб перевести двосірчак цини в росчинний стан, ліпше всього пропекти його, змішавши з содою та сіркою. Операція провадиться так: в тігель вмістити двосірчак цини разом із сумішком соди та сірки, взятих у рівній кількости, якого береться в 6 разів більше ніж двосірчаку цини и пропекти на невеличкому вогні доки згорить лишок сірки.

Після охолоджування препарат росчинити в теплій воді й відерільтрувати від надміру сірки.

NN_3. — Амоняк утворює осад β-цинової кислини навіть у присутно-

сти винної кислини (ріжниця від α-хлораку цини).

KOH. — Їдкі луги утворюють білий осад β-цинової кислини:

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2KOH = 2KCl + Sn_5O_5(OH)_{10}.$$

Надмір реактиву її не росчиняє, а переводить у сіль β-станату:

$$Sn_5O_5(OH)_{10} + 2KOH = 2H_2O + Sn_5O_5(OK)_2(OH)_8,$$

що легко росчиняється у воді й у розропленому їдкому потасі.

H_2SO_4. — Сірчана кислина, а також сірчани потасу та соду, утворюють сірчан станілу, що під час промивки водою переходить у β-цинову кислину (ріжниця від α-цинового сполучення).

$HgCl_2$. — Двохлорак ртути не впливає на соли двоокису цини й не дає осаду.

Реакції сухі:

Від пропікання лютовальною руркою цинових солів, змішаних з содою, утворюються білі бурублятки металевої цини, що легко роздавлюються в ступці (в присутности води) на маленькі листочки.

Ця металева цина добре росчиня-

ється в соляній кислині, азотна на неї не впливає (ріжниця від срібла та олива.)

Соли міді забарвлюють перл бури в блідо-синій кольор, а коли до цього перлу додати саму незначну кількість соли цини, то, після пропікання в редуктивному полум'ї, він забарвлюється в червоний кольор.

Золото - Au.

Атом. тяг. = 197,2; Пит. тяг. = 19,33;
Т. топл. - 1063° С.

Золото знаходиться в природі майже виключно самородне в кварцових породах і пісках поруч зі сріблом та пляшиною. Але трапляється й у хемичних сполученнях: телуристе золото в сільвіті - $(AuAg)_2Te_3$, в нагіагіті - $(AuPb)_2(TeSSb)_3$.

Золото уявляє собою жовтий, дуже м'який, блискучий метал, що топиться при 1063°С в синьо-зелений плин. Золото витягується в дуже тоненькі дротинки й його можна плющити в тоненькі бляшки, що пропускають крізь себе зелене світло.

Золото належить до інертних мета-

лів й не міняє свого вигляду ані в сухому ані в вологому повітрі; з киснем не сполучається навіть при найбільшому нагріві. З кислин лише одна царська вода розчиняє золото, що переводить його в трихлорак:

$$Au^{\cdots} + 3Cl' = AuCl_3,$$

$$2Au + 2HNO_3 + 6HCl = AuCl_3 + 4H_2O + 2NO;$$

Крім того золото розчиняється в хлорній та бромній воді:

$$Au + Cl_3 = AuCl_3,$$

$$Au + Br_3 = AuBr_3,$$

в ціан-лугах:

$$2Au + 8KCN + 2O_2 + 4H_2O = 2KAu(CN)_4 + 6KOH + H_2O_2,$$

в повносірчаних лугах або соду:

$$2Au + K_2S_4 = 2Au\overset{S}{=}SK,$$

та в ртуті, яка утворює з золотом амальгаму.

Сполучення золота з киснем - однокис Au_2O та трикис - Au_2O_3, дуже не постійні, й при найменшому нагріві розпадаються на золото та кисень.

Найбільш постійне сполучення золота - це трихлорак - $AuCl_3$, але й він під час нагріву розкладається на хлорак золота та хлор:

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2,$$

а потім виділяється й остання частина хлору:

$$2AuCl = Au_2 + Cl_2.$$

Під час кипіння хлорак золота переходить у трихлорак, при чому виділяється частина металевого золота:

$$3AuCl = AuCl_3 + Au_2.$$

Трихлорак золота розчиняється в соляній кислині, перетворюючись у золото-хлороводневу кислину:

$$AuCl_3 + HCl = HAuCl_4.$$

Крім того трихлорак золота розчиняється в етері, чим і користуються для виділення його з рослини.

Реакції мокрі на Au:

H_2S. – З кислих розчинів при звичайній температурі сірководень виділяє чорний осад сірчаку золота:

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + 24HCl + H_2SO_4,$$

а при нагріві виділяється руде металеве золото:

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 3H_2SO_4 + 24HCl + 4Au_2$$

На двосірчак золота мінеральні кислини не впливають, крім царської води, яка переводить його

в трихлорак.

У кислотному середовищі лугу двосірчак золота добре розчиняється, утворюючи сульфосіль:

$$Au_2S_2 + K_2S_2 = 2AuSSK,$$

яку соляна кислота переводить знову в сірчак золота:

$$2AuSSK + 2HCl = 2KCl + H_2S + Au_2S_3.$$

$SnCl_2$. – Двохлорак олова виділяє з дуже кислого та концентрованого розчинів корично-рудий осад металевого золота:

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + Au_2.$$

Коли ж реакція проходить у мало кислому розчині, утворюються пурпурові осади (Касіїв пурпур), що уявляють собою суміш колоїдального золота й водокису олова.

Касіїв пурпур розчиняється в амоніаці, а також у дуже розведеному розчині їдкого лугу, утворюючи розчин червоного кольору.

Цією реакцією можна встановити присутність золота, коли буде розчинено 3 тис. мг солі в 100 см³ води.

КОН. – Від додання їдкого лугу по краплях до концентрованого розчи-

ну трихлораку золота виділяється спочатку червоно-рудий осад водокису золота:

$$AuCl_3 + 3KOH = 3KCl + Au(OH)_3,$$

який потім розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи аурат лужу:

$$Au(OH)_3 + KOH = 2H_2O + Au{=}O{-}OK.$$

Від лужної кислини з цього розчину випадає червоно-руда золота кислина, що розчиняється в надмірі реактиву.

NH_3. — Амоняк виділяє темно-жовте грамучe золото:

$$[AuCl_4]H + 6NH_3 + 3H_2O = 4NH_4Cl + [Au(OH)_2(NH_3)_2]OH,$$

$$AuCl_3 + 5NH_3 + 3H_2O = 3NH_4Cl + [Au(OH)_2(NH_3)_2]OH,$$

що вибухає від удару.

$FeSO_4$. — Залізний купорос виділяє при звичайній температурі з нейтрального або кислого розчину металеве золото (різниця від платини):

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au.$$

H_2SO_3. — Сіркова кислина також редукує соли золота:

$$2AuCl_3 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + 6HCl + Au_2.$$

$C_2O_4H_2$. — Щавлева кислина виділяє золото з розчинів його солів при зви-

кайній температурі (різниця від нагрівання):

$$2AuCl_3 + 3C_2O_4H_2 = 6HCl + 6CO_2 + Au_2$$

H_2O_2 — двоокис водня редукує золото в луговому розчині:

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 6KCl + 6H_2O + 6O + Au_2.$$

Реакція ця надзвичайно гула.

CNK. — ціан потасу виділяє спочатку яровий кристалевий осад ціану золота:

$$AuCl_3 + 3CNK = Au(CN)_3 + 3KCl,$$

що потім розчиняється в надмірі реактиву:

$$Au(CN)_3 + KCN = Au(CN)_4K.$$

Carnot'ова реакція полягає в слідуючому: до декількох крапель розтопленого розчину солів золота додається 1-2 краплі арсенової кислини, 2-3 краплі розчину хлориду заліза, 2-3 краплі соляної кислини й усе розтоплюється водою до 100 см³. Від додання до цього розчину кавалочка металевого цинку цілий зробиться в пурпуровий колор.

Цією реакцією можна встановити присутність 0,00003 грамів золота.

Реакції сухі:

Усі сполучення золота, змішані з содою, під час пропікання лютовальною дудкою редукуються й дають жовтий бурубляшок металевого золота, що росчиняється тільки в царській воді.

Коли росчин золота в царській воді випарити, й одержаний порошок трихлораку золота росчинити в воді, а потім додати двохлораку цини, то утвориться Касіїв пурпур.

Реакція надзвичайно чула.

Плятина-Pt.

Атом. тяг. = 195,2. Пит. тяг. = 21,48.
Т. топл. - 1780° С.

Плятина зустрічається в природі виключно в самородному стані. Це - сіровато-білий блискучий метал, на який жадні кислини, крім царської води, не впливають. Царська ж вода переводить її в плятино-хлороводневу кислину.

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2PtCl_6 + 8H_2O + 4NO.$$

У хемичних сполученнях плятина буває 2^{-x}, 4^{-x} та 6-валентна й дає два окиси: двоокис - PtO та чотириокис-

PtO_2, які від нагріву легко розкладаються на метал та кисень.

Найголовніші сполучення платини-хлороки, що одержуються від розчинення платини в царській воді.

Водяний розчин платино-хлороводневої кислоти – яскравожарого кольору.

Реакції мокрі:

H_2S. – Сірководень виділяє при звичайній температурі темно-рудий осад двосірчаку платини:

$$Pt^{\cdot\cdot} + 2S'' = PtS_2,$$

$$[PtCl_6]H_2 + 2H_2S = 6HCl + PtS_2.$$

Нагрів прискорює цю реакцію.

Двосірчак платини не розчиняється в мінеральних кислинах, а тільки в царській воді; повносірчак амонія також розчиняє двосірчак платини, утворюючи сульфосолі, з яких знову можна одержати двосірчак платини, додавши туди будь якої кислини.

KCl. З розчину платино-хлороводневої кислини хлорак потасу виділяє осад хлороплатинату потасу:

$[PtCl_6]H_2 + 2KCl = 2HCl + [PtCl_6]K_2$,

який не розчиняється ані в надмірі реактиву ані 75% спирті, чим і користуються для відділення платини від золота й инших металів.

NH_4Cl. – Хлорок амонія дає жовтий кристалевий осад хлороплятинату амонія:

$[PtCl_6]H_2 + 2NH_4Cl = 2HCl + [PtCl_6](NH_4)_2$,

що не розчиняється в надмірі реактиву.

$Fe(OH)_2$. – Соли двоокису заліза в присутности соди, яка невтралізує кислин, редукують платину:

$$[PtCl_6]H_2 + 3Na_2CO_3 + 4Fe(OH)_2 + H_2O = 6NaCl + 4Fe(OH)_3 + 3CO_2 + Pt.$$

У кислим розчинах ця реакція не проходить (різниця від золота).

$C_2O_4H_2$. – Щавельова кислина не впливає на соли платини (різниця від золота).

CO_2H_2. – Мурав'їна кислина редукує в невтральним розчинах соли платини:

$$[PtCl_6]H_2 + 2CO_2H_2 = 6HCl + 2CO_2 + Pt.$$

$C_3H_8O_3$. – Гліцеріна з їдким содом редукує платину під час нагріву.

$$3[PtCl_6]H_2 + C_3H_8O_3 + 16NaOH =$$

$= 18NaCl + 2CO_2Na + Na_2CO_3 + 12H_2O + 3Pt.$

Zn. — Металевий цинк також редукує плятину до металу:

$[PtCl_6]H_2 + 3Zn = 3ZnCl_2 + H_2 + Pt.$

Реакції сухі:

Усі хемичні сполучення плятини під час пропікання їх лютовального руркою на вуглі, перетворюються в губчату плятину, яка росчиняється тільки в царській воді, чим і відріжняється від олива, цини та срібла.

Аналіз катіонів II-ї групи.

Катіони другої групи виділяються із загального сумішку сірководнем в присутности соляної кислини.

З невтрального або лугового росчину їх не можна виділити через те, що разом з катіонами другої групи осядуть Zn, Ni, Co.

З другого боку спробний сумішок не мусить бути дуже кислим, бо в

противному разі можуть не осісти Cd, Sb, Sn.

Особливо треба уникати великої кількости азотної кислини, бо вона роскладає сірководень, від чого виділяється сірка, яка забруднює росчин.

В тому ж випадку, коли встановлена присутність азотної кислини, росчин випарити вщент, а потім сумішок росчинити у воді та в невеликій кількости соляної кислини. При цьому може утворитися білий осад, що вказує на присутність в спробному сумішку солів бісмуту та антимону; в такому випадку додавати соляної кислини, доки осад росчиниться.

Процес виділення сірчаків II-ї групи провадиться так: росчин спробного сумішку вилити в ерленмеєрову колбу на 250 см³ й закрити корком, в якому збоку зроблено рівчачок, а посередині - діра. Зігнути під прямим кутом шклянну дудочку й всунути в діру корка так, щоб нижній кінець її не торкався росчину (рис. 12, а); росчин нагріти, доки він закипить, і пара буде виходити з відкритого

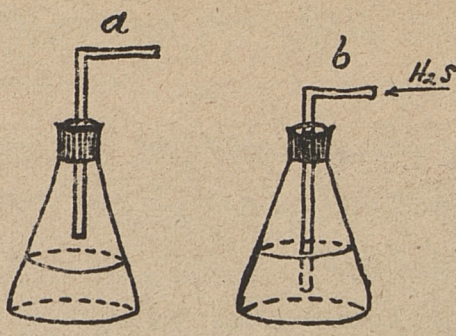


Рис. 12.

кінця трубки.

Тоді трубку вставити до дна колби, відкритий її кінець сполучити з пристроєм Кіппа (рис. 12, в) й пропустити сильний струмок H_2S. Розчин у колбі потрібно час від часу перемішувати, від чого краще й скоріше осідають сірчаки.

Через 3-5 хвилин пропускання сірководня припинити, колбу відкрити, додати трохи води (рівно по обсягу з розчином) і знову пропустити сірководень.

Через дві-три хвилини осаджування закінчилося й можна зараз же приступати до фільтрування.

З фільтратом потрібно провести контрольну реакцію на повноту осадження; для цього взяти три проби: до однієї додати води, до другої - соляної кислоти, а третю нагріти, й через усі три пропустити сірководень.

Якщо ані в одній пробі не утворився осад, то це вказує на цілковиту відсутність тих катіонів II гр.

В тому ж випадку, коли в одній із взятих проб утворюється осад, то і фільтрат тому пробувати те, що й з тою пробою, де утворився осад (чи то додати кислини, чи води, чи просто розчин нагріти) й пропустити знову сірководень.

Особливу увагу потрібно звертати на повноту осаджування міді, коли в пробному сумішку є присутною арсенна кислина, бо сірчак арсену утворюється не вряд, а лише після перетворення арсенної кислини в арсенову (див. реакції на $As^{\cdots\cdots}$).

Запевнившись у тому, що всі катіони II-ї групи виділилися як сірчаки, осад потрібно відфільтрувати й промити кого де-кілька разів гарячою водою з додатком сірководневої води.

Осад 1. As_2S_3, $Sn S_2$, $Cd S$ } жовтий,

$Sb S_3$, $Sb_2 S_5$ } жовто-гарячий,

$Sn S$ — бурий

$Bi_2 S_3$, $Pt S_2$ } карно-бурий

$Hg S$, $Pb S$, $Cu S$, $Au_2 S_2$ } чорний

Фільтрат 1. - Суміш катіонів III-ї, IV-ї та V-ї груп. З ними проводять аналіз як показано далі.

Осад 1 перший перенести до порцелянової мисочки, додати до нього повносірчаку амонія й нагріти до 60°C. При цьому сірчаки I підгрупи зомилюються в осаді. Відфільтрувати й промити осад 4-5 разів водою.

Примітка Процес переведення сірчаків II-ї підгрупи в розчинні тіосолі потрібно провести 2-3 рази.

Осад 2. Сірчаки I-ї підгрупи II-ї групи: PbS, CuS, HgS, Bb_2S_3, CdS аналізуються як то показано на стор. 224.

Фільтрат 2 - Тіосолі: $(NH_4)_3AsS_4$ $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$.

До фільтрату 2 додати сірчаної кислини, від чого сосядуть сірчаки: As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2, які відфільтрувати, промити водою, й аналізувати по одному з нижченаведених способів.

1-й спосіб.

Осад сірчаків арсену, антимону та цини перенести до пляшки (прорвати фільтр і змити осад в підставлену під лійку пляшку) й обережно нагріти з

вуглекислого амонію. Частину осаду розчинити. Відфільтрувати.

Осад 3. — Sb_2S_5, SnS_2.

Фільтрат 3 - $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3AsOS_3$.

У фільтраті 3 встановити присутність арсену так:

а) частину фільтрату підкислити соляною кислиною й пропустити туди сірководень: жовтий осад вкаже на присутність арсену.

В тому ж випадку, коли в спробному сумішку солів арсену була незначна кількість, — від сірководня осад може утворитися лише через де-який час, а тому, пропустивши сірководень в спробний сумішок, потрібно залишити його на 24 години.

б) другу частину фільтрату випарити досуху, й суху сіль нагріти на вугіллі паяльною руркою: виділення газу з пахучим часником вкаже на присутність арсену.

Примітка. В тому ж випадку, коли солів арсену буде дуже незначна кількість, то фільтрат 3 зконцентрувати, нейтралізувати сірчаною кислиною й пробувати з ним реакцію в приладі Марша.

Осад 3 розчинити в концентрованій сірчаній кислині (при чому виділиться сірка, яка залишиться в осаді), кипя-

ти, доки перестане виділятися H_2S (спроба бібулою, змоченою оцтаном олива) й відфільтрувати від сірки. У фільтрат кинути де-кілька залізних цвяшків і залишити на 2-3 години. Виділиться металевий антимон, який відфільтрувати.

Осад 4. - Sb.

Фільтрат 4 - $SnCl_2$

Осад антимону росчинити в азотній кислині, додати винної кислини й пропустити сірководень: осад жовтогарячого кольору вкаже на присутність антимону.

До фільтрату 4 додати $HgCl_2$: утвориться білий або чорний осад сумішку Hg_2Cl_2 та Hg_2, який вкаже на присутність цини.

2-й спосіб.

До осаду сірчаків арсену, антимону та цини додати концентрованої (1:1) соляної кислини й нагріти до кипіння. Частина осаду росчиниться. Відфільтрувати.

Осад 5 - As_2S_5 та S.

Фільтрат 5. - $SbCl_3$, $SnCl_4$.

Осад 5 росчинити в амонячному росчині перекису водня, відфільтрувати від сірки (ліпше росчиняти сірча арсену на фільтрі), а потім додати хлораку магну: утворення через де-кілька

годин осаду вкаже на присутність As.

Відокремлення антимону від цини, а також встановлення їхньої присутности, провадиться так, як то показано в першому способі.

Осад 2 сірчаків 1-ї підгрупи II-ї групи, які не росчинилися в повносірчаці амонія, перенести до порцелянової мисочки, додати азотної кислини (пит. тяг. 1,12-1,20), обережно нагріти (не до кипіння) й відфільтрувати.

Осад 6 - HgS та S.

Фільтрат 6. - $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$.

Осад 6 перенести до порцелянової мисочки, росчинити в царській воді й випарити майже вщент. Потім додати HCl та води й відфільтрувати від сірки. В цьому росчині встановити присутність ртути доданням до нього $SnCl_2$.

Білий осад, що від надміру $SnCl_2$ перейде в чорний, вкаже на присутність двоокису ртути.

Фільтрат 6 підкислити сірчаною кислиною й нагріти доки зникне вся азотна кислина й почне виділятися біла пара сірчаної кислини. Розропити

водою й відфільтрувати.

Осад 7. - $PbSO_4$.

Фільтрат 7. - $Bi_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $CdSO_4$.

Промитий осад 7 росчинити в оутані амонія в присутности амоняку під час кипіння, потім підкислити соляною кислиною й пропустити сірководень. Чорний осад вкаже на присутність олива.

До фільтрату 7 додати надмір амоняку: в присутности бісмуту утвориться білий осад. Відфільтрувати.

Осад 8. - $Bi(OH)_3$.

Фільтрат 8 - $[Cu(NH_3)_4SO_4$, $[Cd(NH_3)_6]SO_4$.

Контроль на присутність в осаді 8 бісмуту провадиться так: осад промити водою, росчинити в HCl, додати KOH до мало-лугової реакції, а потім - станат потасу: в присутности бісмуту утвориться чорний осад металевого бісмуту.

Фільтрат 8 від присутности міді буде мати синій кольор, а тому й контрольні реакції будуть зайвими. Присутність же кадму в цьому росчині треба встановити так: до синього росчину додати KCN, доки росчин зробиться безбарвним, а потім пропустити сірководень. Від присутности кадму утвориться

Жовтий осад.

Примітка до аналізу катіонів II-ї групи.

При загальному ході аналізу на катіони всіх 5 груп. можуть бути ускладнення, як що в спробному сумішку буде хромова кислина. Її осадку встановляється попередніми дослідами, та, навіть, і кольор спробного сумішку, жовтий або жовтогарячий, може служити вказівкою, що до присутности там хромової кислини.

Коли присутність хромової кислини встановлена, то потрібно, перш ніж приступити до аналізу, редукувати її, що проробляється так: до роспину додати солячої кислини та алкоголю й кипятити, доки кольор роспину стане зеленій та надмір алкоголю зникне.

Хромова кислина може редукуватися й сірководнем у кислому роспині: $K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3H_2S = 3CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O + 3S$, але при цьому забирається багато кислини, а тому, коли в роспині буде багато хромової кислини, а під час виділення катіонів II гр. буде додано мало HCl, то вся солячна кислина може пі-

тин на редукування хромової кислини. В такому разі рослин може зробитися невтральним, або, навіть, лужним, в ярому осядуть від сірководня де-які катіони III гр., як Zn, Ni, Co.

Редукцію хромової кислини можна провести сірковою кислиною в присутности великої кількости солів тривкисного заліза.

ТРЕТЯ ГРУПА.

КАТІОНИ СІРЧАКУ АМОНІЯ.

До групи катіонів сірчаку амонія належать: глинець - $Al^{'''}$, хром - $Cr^{'''}$, залізо - $Fe^{''}$ і $Fe^{'''}$, манган - $Mn^{''}$, цинк - $Zn^{''}$, нікель - $Ni^{''}$, кобальт - $Co^{''}$.

Загальним реактивом на ці катіони є звичайний сірчак амонія - $(NH_4)_2S$, від якого, в присутності хлораку амонія - NH_4Cl та амонійку NH_4OH, випадають сірчаки металів третьої групи, крім Al та Cr, що випадають гідратами в наслідок гідролізу:

$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S = Al_2S_3 + 6NH_4Cl;$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Сірководень на катіони третьої групи не виливає й осаду не дає (різниця від металів 1-ї та другої груп).

Метали третьої групи поділяються на три підгрупи:

1) Перша підгрупа - Al''', Cr''', Fe'''.
2) Друга " " - Mn'', Zn'',
3) Третя " " - Ni'', Co'',

ПЕРША ПІДГРУПА.

Глинець - Al.

Атом. вг. = 27,08 ; пит. тяг. = 2,56;
Т. топл. - 657,3° С.

Глинець вперше одержав р. 1827 Велер з хлораку глинцю. Сполучення глинцю дуже поширені в природі, але в самородному вигляді він не буває. До глинцевих сполучень належать: корунд, сапфір, рубін, наждак - чистого складу Al_2O_3, ортоклаз - $K_3Al_3(SiO_8)_3$, мусковіт - $H_2KAl_3(SiO_4)_3$, каолін - $H_3(OH)Al_2(SiO_4)_2$, кріоліт - AlF_6Na_3, шпінель - $MgAl_2O_4$, алуніт - $(OH)_6KAl_3(SiO_4)_2$, боксіт - $HyAl_2O_5$.

Глинець - синьо-білий блискучий метал, що не міняє свого вигляду в сухому повітрі. Вода з вуглекислим газом мало на нього впливають. Він добре роск-

пяється в соляній кислині:

$$Al''' + 3Cl' = AlCl_3$$

$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 3H,$$

та їдких лугах:

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Концентровані кислини не так енергійно впливають, як розроплені.

Глинець - амфотерний елемент, а тому, в сполученні з другими елементами, він може бути як катіоном так і аніоном.

Так напр., трихлорак глинцю $AlCl_3$ у водному росчині дісоціює на Al''' та $3Cl'$, ц. т. він тут з'являється як катіон; у реакції ж:

$$Al''' + 3H_2O = AlO_3''' + 6H^{\cdot}$$

він уже реагує як аніон.

Глинець дає лише одне сполучення з киснем - Al_2O_3 й утворює один ряд солів. Ті соли глинцю, що росчиняються у воді мають кислу реакцію через те, що у воді вони гидролітично розщеплюються, утворюючи водокис:

$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl,$$

який по відношенню до кислини відіграє ролю основи, а по відношенню до основи - кислини.

Водокис глинцю теж трохи росчиняється у воді, як і всі колоїди, що істнують в неросчинному стані - гидрогелі, так і в росчинному - гидрозолі. Гидрозоль глинцю переходить у гидрогель, коли додати будь якої соли, а тому при осаджуванні водокису глинцю потрібно додати надмір хлораку амонія. Свіжоутворений водокис глинцю добре росчиняється в кислинах.

Характерна здібність глинця це є утворення галунів, що уявляють собою подвійні соли сірчану глинцю з сірчанами потасу, цезія, рубідія, амонія - такої структури: $Al(SO_4)_2R + 12H_2O$.

Реакції мокрі:

$(NH_4)_2S$. - Сірчак амонія виділяє спочатку сірчак глинцю з росчину його солів, що зараз же гидролітично росщеплюється водою, й переходить у водокис:

$$2Al''' + 3S'' = Al_2S_3$$

$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S = Al_2S_3 + 6NH_4Cl$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Водокис глинцю частково росчи-

нується в чистій холодній воді, а в присутності хлориду амонію переходить в кристалічний гідрогель. Дуже добре водяний глинозем розчиняється в розведених кислотах, а також у лужних солях винної, цитронної та др. оксікислот.

NH_4OH. – Амоніяк також виділяє білий осад водяного глинозему:

$$Al^{\cdots} + 3OH' = Al(OH)_3$$

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl,$$

який не розчиняється в амоніяних солях.

KOH. – Їдкі луги дають спочатку білий осад водяного глинозему:

$$Al^{\cdots} + 3OH' = Al(OH)_3$$

$$AlCl_3 + 3KOH = Al(OH)_3 + 3KCl,$$

що легко розчиняється в надмірі реактиву й переходить у глинян:

$$Al(OH)_3 + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H_2O.$$

Глиняни розчиняються в кислотах, переходячи спочатку у водяний:

$$Al(OK)_3 + 3HCl = Al(OH)_3 + 3KCl,$$

а потім у сіль:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O.$$

Водяний глинозем розчиняється в винокислих лугах, а тому в

присутності винної кислини вищезазначені реактиви не дають осаду.

Na_2CO_3. – Вуглян соду, барій й др. дають білий осад водокису глинцю:

$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$

$2AlCl_3 + 3BaCO_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3BaCl_2 + 3H_2O + 3CO_2$.

Na_2HPO_4. Від двосоду фосфана утворюється білий осад фосфату глинцю:

$Al^{'''} + PO_4^{'''} = AlPO_4$

$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$,

що добре розчинюється в мінеральних кислинах та їдких лугах, а оцтова кислина на нього не впливає (різниця від металів IV групи).

Розчинюється також і в їдких лугах, утворюючи глинати, які під час нагріву до кипіння з хлоркою амонія, розпадаються, виділяючи $Al(OH)_3$ та $AlPO_4$.

$C_2H_3O_2Na$. – Оцтан соду при звичайній температурі не дає осаду через те, що виділяється розчинний у воді оцтан глинцю:

$Al^{'''} + 3C_2H_3O_2^{'} = Al(C_2H_3O_2)_3$

$AlCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = Al(C_2H_3O_2)_3 + 3NaCl$;

під час же нагріву виділяється оцтова кислина та нерозчинна ос-

новна сіль оутану глинцю, що осяде на дно приладу:

$$Al(C_2H_3O_2)_3 + H_2O = Al(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2.$$

Але цей осад буде лише в горячому росчині; як що ж його остудити, то осад знову зникає, бо пройде зворотня реакція й неросчинна основна сіль глинцю перейде в росчинний оутан.

Тенарова реакція. До спробного сумішку, де бажано знайти присутність глинця, додати 1-3 краплі росчину азотану кобальту. Утворюється осад, який відфільтрувати, а потім покласти разом з фільтром в тігель і спалити: попіл синього кольору є вказівкою на присутність у сумішку глинцю.

Дуже чула реакція на глинець провадиться так: до екстракту жовтого дерева у воді додати 2-3 краплі спробного сумішку: в присутности солів глинцю утвориться зелена флюоресценція.

Вищенаведені реакції не проходять у присутности органичних кислин, або будь яких органичних тіл, а тому потрібно їх знищити, що досягається так:

1) до сумішку додати соди та са-

салітри, випарити росчин вщент, і порошок пропекти на вогні. При цьому сполучення глинцю перейдуть у глиняни, а всі органичні сполучення роспадуться й знищаться;

2) до спробного сумішку додати сірчаної кислини, а потім росчин випарити: органичні сполучення роспадуться, а глинець перейде в сірчан, який росчиняється у воді.

Реакції сухі:

Соли спробного сумішку змішати з содою й пропекти лютовальною руркою на вугіллі, а потім додати до них краплю азотану кобальту: синя барва вкаже на присутність в сумішку солів глинцю.

Хром - Cr.

Атом. тяг. = 52,0; Пит. тяг. = 6,81;
Т. топл. - 2000° С.

Хром зустрічається в природі в ріжних хемичних сполученнях з другими елементами. Найголовніші хромові руди будуть такі: хромовий залізняк —

$Cr_2O_3 \cdot FeO$, червона хромово-оливна руда - $PbCrO_4$, хромова охра - Cr_2O_3. Крім того хром часто трапляється, як сумішок у різних кременях, як то: мусковітах, біотітах, авхітах і др.

Хром - сірий блискучий метал, що дуже не легко під час нагріву на повітрі, але легко сполучається з киснем, ц.т. окислюється, тільки в присутності кисня й то при дуже високому ступіню нагріву. Розчиняється він у соляній кислині, виділяючи водень, а в розрідженій сірчаній кислині тільки під час нагріву. Азотна кислина довсім на нього не впливає.

Сполучаючись з киснем, хром утворює цілий ряд сполучень:

CrO - двоокис хрому,
Cr_2O_3 - трьокис "
CrO_3 - шестьокис "
CrO_4 - восьмокис "
Cr_2O_9, Cr_2O_{11}, Cr_2O_{13} - перекиси хрому.

Таким чином він буває двох, трьох. та шестиваленним елементом.

Перші два окиси CrO та Cr_2O_3 - основні й з кислинами дають соли, а решта - кислі й з водою дають кислини.

Двоокис хрому - сполучення дуже не

постійне, легко приймає до себе кисень і переходить у трикис.

Соли двоокису хрому утворюються від розчинення металевого хрому в кислинах при умові відсутности кисня повітря, бо, в противному разі, кисень переводить їх у соли трикису хрому. Із солів двоокису хрому відомі тільки галоїдні, фосфорні та сутові; решта ж солів існує тільки в розчинах.

Так, під впливом йонів $(OH)'$ на соли двоокису хрому, утворюється білий осад водокису хрому, який існує тільки в розчині, а коли висушити його, то він губить воду та водень і переходить у трикис:

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Йони двоокису хрому - Cr'' - безбарвні.

Соли трикису хрому - зеленого або віолетового кольору. Майже всі вони, за малими виключеннями, розчиняються у воді, при чім можуть переміняти свою барву.

Трихлорак хрому - $CrCl_3$ - не розчиняється в кислинах, а коли додати розчин двохлораку цинку, навіть у самій незначній кількости, то Cr_2Cl_3 дуже

добре розчиняється, утворюючи комплексну сіль такого складу - $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Ця сіль існує в трьох модифікаціях, які відрізняються одна від одної як по барві так і по реагуванню на реактив $AgNO_3$.

Перша модифікація віолетового кольору й при реакції $AgNO_3$ віддає весь свій хлор:

$$Cr(H_2O)_6Cl_3 \rightleftarrows Cr(H_2O)_6^{\cdots\cdots} + 3Cl'$$

$$Cr(H_2O)_6Cl_3 + 3AgNO_3 \rightleftarrows Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 + 3AgCl.$$

Друга модифікація - зеленого кольору, яка при реакції $AgNO_3$ віддає два атоми хлору й одну молекулу води:

$$[Cr(H_2O)_5Cl](H_2O)Cl_2 \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl]^{\cdot\cdot} + Cl'_2 + H_2O$$

$$[Cr(H_2O)_5Cl](H_2O)Cl_2 + 2AgNO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl](NO_3)_2 + 2AgCl + H_2O.$$

Третя модифікація теж зеленого кольору й при реакції $AgNO_3$ віддає один атом хлору та дві молекули води:

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2](H_2O)_2Cl \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl]^{\cdot} + Cl' + 2H_2O$$

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2](H_2O)_2Cl + AgNO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl_2]NO_3 + AgCl + 2H_2O.$$

Під час аналітичних робіт ліпше мати діло з віолетовою модифікацією. Зелену модифікацію можна перевести в віолетову так: сіль розчинити й обезводнити, а потім розчинити у воді.

Хром, подібно глинцю й залізу, дає цілий ряд галунів віолетового кольору такого складу:

$$K_2SO_4 \cdot Cr(SO_4)_3 \cdot 24H_2O.$$

Реакції мокрі:

$(NH_4)_2S$. – Сірчак амонію дає сіро-зелений або сіро-віолетовий (в залежності від взятого сполучення) осад водокису хрому:

$$2CrCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Хлорак амонія прискорює цю реакцію.

КОН. – Їдкі луги й амоняк також утворюють осад водокису хрому:

$$Cr''' + 3OH' = Cr(OH)_3.$$

$$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KCl;$$

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl,$$

що добре розчиняється в надмірі їдкого лугу, утворюючи хроміти:

$$Cr(OH)_3 + 3KOH \rightleftarrows Cr(OK)_3 + 3H_2O.$$

Амоняк же водокису хрому не розчиняє.

Під час нагріву хроміти знову переходять у водокис хрому (різниця від глинцю).

Коли просушити водокис хрому, то він віддасть частину води й перейде в трикис хрому зеленого кольору, який не розчиняється в

кисминах.

Для того, щоб перевести трьокис хрому в розчинний стан, потрібно змішати його з содою та салітрою й добре прокалити на вогні, при чому утворюється хроман соду або потасу, який добре розчиняється в воді:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + O_3 = 2Na_2CrO_4 + 2CO_2.$$

Коли до цього розчину додати трохи соляної кисмини та спірту, то під час кипіння виділиться прихлорак хрому зеленого кольору:

Na_2HPO_4. Двоосновний фосфан дає зелений осад фосфану хрому:

$$Cr^{\cdots} + PO_4''' = CrPO_4,$$

$$2Na_2HPO_4 + CrCl_3 = CrPO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaCl,$$

що добре розчиняється в мінеральних кисминах та їдких лугах, а також частково у винній та оцтовій кисмині.

$BaCO_3$. Вуглян бару виділяє осад водокису хрому:

$$2CrCl_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3BaCl_2 + 3CO_2$$

H_2S. — Сірководень не впливає на соли хрому в кислому оточенні, а з нейтрального, або слабо-лугового виділяє водокис хрому.

Na_2O_2. – Від додання до нейтрального фіолетового або зеленого розчину солів хрому двоокису соду та нагрівання, помічається переміна кольору на жовтий з приводу утворення хромату соду. Реакція проходить так:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

$$2CrCl_3 + 12NaOH = 2Cr(ONa)_3 + 6NaCl + 6H_2O$$

$$2Cr(ONa)_3 + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$$

Як що до цього жовтого розчину додати оцтової кислини, та азотану олива, то осяде блідо-жовтий осад хромату олива:

$$Na_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2NaNO_3,$$

що не розчиняється у воді навіть під час кипіння.

Реакції сухі:

I. Усі хромові сполучення забарвлюють перл бури або соли фосфору в ізумрудно-зелений колір.

Для проробления цієї реакції треба взяти на платинову дротинку трохи бури, або соли фосфору, прокалити на вогні до утворення перлу, а потім покласти на перл невеличку частину сполучного сумішку й прокалити спочатку в

окислительному полум'ї, а потім у редуктивному. Реакція проходить так:

$$3Na_2B_4O_7 + Cr_2O_3 = 2Cr(BO_2)_3 + 6NaBO_2,$$

або:

$$Na_2B_4O_7 + Cr_2O_3 = 2CrBO_3 + 2NaBO_2,$$

$$5NaPO_3{}^{*)} + Cr_2O_3 = 2NaCrP_2O_7 + Na_3PO_4,$$

або:

$$3NaPO_3 + Cr_2O_3 = 2CrPO_4 + Na_3PO_4.$$

II. У плятиновій спіралі пропекти сумішок 2ч. соди, 1ч. салітри й $\frac{1}{2}$ ч. спробного сумішку. Утвориться жовтий хроман соду:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3KNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2,$$

що добре росчиняється у воді.

Як що до цього росчину хроману соду додати азотану олива, то виділиться жовтий осад хроману олива $CrPbO_4$, а як що додати азотану срібла — то буде червоно-рудий осад хроману срібла Ag_2CrO_4.

Ця остання реакція надзвичайно чула й нею можна встановити присутність самої незначної кількости йонів хрому.

---

* Метафосфан соду — $NaPO_3$ одержується від роскладу під час лютування:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Творення хроматів

Переведення хромітів у хромати можна провадити як сухим, так і мокрим способом.

При першому способі соли хрому треба змішати з вуглянами K та Na, а також з азотанами K й прокалити на вогні, доки сумішок солів змінить свою барву на жовту. При цьому реакція проходить так:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 5K_2CO_3 + 3KNO_3 = 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 3KNO_2 + 5CO_2.$$

При другому способі користуються рідкими окислителями, які перетворюють хроміти в хромати в присутності надміру лугів. Реакція проходить під час кипіння розчину, при чому барва розчину міняється з зеленої на жовту. Такими окислителями можуть бути:

1) Галоїди:

$$2Cr(ONa)_3 + 4NaOH + 3Cl = 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 2H_2O$$

2) Хлорокис соду:

$$2Cr(ONa)_3 + 3NaOCl + H_2O = 2Na_2CrO_4 + 3NaCl + 2NaOH,$$

3) перекис водня:

$$2Cr(ONa)_3 + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O,$$

4) перекис (гідрокис) олива:

$2Cr(ONa)_3 + 3PbO_2 = 2Na_2CrO_4 + Pb(ONa)_2 + 2PbO.$

При всіх цих реакціях утворюється хромат соду, водний розчин якого має жовту барву, бо у воді Na_2CrO_4 дісоціює на безбарвний іон $2Na^+$ та жовтий CrO_4''. Коли ж до розчину хромату соду додати соляної кислоти, то утворюється двохромат соду:

$2Na_2CrO_4 + 2HCl = Na_2Cr_2O_7 + 2NaCl + H_2O.$

Двофосфат соду дісоціює на безбарвний іон $2Na^+$ та жовтогарячий $-Cr_2O_7''$, а тому й розчин цієї солі матиме жовтогарячу барву.

Від їдкого лугу двохромат соду знову перетворюється в хромат, при чому барва його міняється на жовту:

$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O.$

Таким чином Трьокис хрому в лужному середовищі легко приєднує до себе кисень, перетворюючись у сполучення шестикису хрому. Навпаки, сполучення шестикису хрому в кислому розчині легко віддають кисень і переходять у сполучення трикису:

$2CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3.$

Переведення шестикису хрому в трикис може проходити також і від

додання до росчину його солів:

1. двоокису заліза:

$$2CrO_3+6FeO+12H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+12H_2O,$$

2. сіркової кислини:

$$K_2Cr_2O_7+5H_2SO_3+H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+4H_2O,$$

3. сірководня:

$$K_2Cr_2O_7+3H_2S+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O+3S,$$

4. щавелевої кислини:

$$K_2Cr_2O_7+3C_2O_4H_2+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O+6CO_2.$$

При всіх цих реакціях проходить переміна барви з жовтої на зелену.

Сіль надхромової кислини - K_3CrO_8 утворюється від додання до лугового росчину солів хрому перекису водня:

$$2K_2CrO_4+7H_2O_2+2KOH=2K_3CrO_8+8H_2O.$$

Потасова сіль надхромової кислини червоного кольору, що з часом виділяє кисень і переходить у хроман потасу. З огляду на це для одержання надхромової кислини провадять реакцію таким чином:

Береться сумішок: 2см.^{3} H_2O_2, трохи H_2SO_4 (розропленої), 2см.^{3} етеру й усе добре перемішується; потім додається де-кілька крапель росчину хромової кислини; етер росчиняє в собі утворену надхромову кислину,

від чого зробиться синім і спливе на поверхню росчину.

Реакції:

$BaCl_2$.- Хлорак бару утворює жовтий осад хроману бару:

$$CrO_4'' + Ba'' = BaCrO_4$$

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl,$$

що добре росчиняється в мінеральних кислинах, а оцтова кислина на нього не впливає.

$AgNO_3$.- Азотан срібла утворює в невтральних росчинах солів хрому рудо-червоний осад хроману срібла:

$$CrO_4'' + 2Ag^{\cdot} = Ag_2CrO_4.$$

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3,$$

що добре росчиняється в амоняці та в мінеральних кислинах.

З солями двохроману потасу азотан срібла утворює рудо-червоний осад двохроману срібла, що також росчиняється в мінеральних кислинах:

$$Cr_2O_7'' + 2Ag^{\cdot} = Ag_2Cr_2O_7$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3.$$

У присутности ж оцтану соду

азотан срібла утворює осад хроману срібла:

$$K_2Cr_2O_7 + 4AgNO_3 + 2NaC_2H_3O_2 + H_2O =$$
$$= 2Ag_2CrO_4 + 2CH_3.COOH + 2KNO_3 + 2NaNO_3$$

H_2S. — Хромова кислина в присутности мінеральної кислини окислює сірководень, виділяючи воду й сірку:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3S$$

При цій реакції росчин міняє свою барву з червоної на зелену й мутніє від випавшої сірки.

H_2O_2. — Перекис водня утворює блакитного кольору над хромові кислини, які добре росчиняються в етері.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$. Оцтан олива утворює жовтий осад хроману олива:

$$CrO_4'' + Pb'' = PbCrO_4$$

$$K_2CrO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbCrO_4 + 2KC_2H_3O_2$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2KC_2H_3O_2 + 2CH_3COOH,$$

що росчиняється в надмірі KOH, а розроплена оцтова кислина на нього не впливає.

Залізо-Fe.

Атом. тяг. = 55,9. Пит. тяг. = 7,88

Т. топл. - 1600° С.

Самородне залізо зустрічається в природі в надзвичайно малій кількості в лаві та в гренландському базальті, де воно трапляється маленькими зернятками або лускою. Буває також у метеоритах разом з нікелем, кобальтом, манганом, міддю та ін.

У різних же хемічних сполученнях з другими елементами залізо дуже розповсюджене в природі. До кисневих сполучень заліза належать такі руди: червоний залізняк - Fe_2O_3, рудий залізняк - $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$, магнетний залізняк - Fe_3O_4, лугова залізна руда - $Fe(OH)_3$, залізний вугляк - $FeCO_3$.

З сірчакових руд найголовніші будуть такі: пірит - FeS_2 та магнетний колчедан - Fe_7S_8.

Крім того зустрічаються сполучення заліза з иншими елементами, але їх, порівнюючи, не так багато, напр.: арсеновий колчедан, міддяний колчедан - $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$ і ін.

Залізо має велике технічне значіння, а тому досить часто служить об'єктом хемічного аналізу.

На мокрому повітрі залізо приму-

чає до себе кисень і перетворюється в триокис - Fe_2O_3; на сухому ж повітрі, як і в чистій воді, в якій немає в вільному стані кисня, залізо не міняє свого вигляду.

Під час нагріву заліза на повітрі воно покривається чорним шаром складу Fe_3O_4, ц. т. сполучення дво- та триокису заліза.

Залізо росчиняється в кислинах, ліпше розроплених, виділяючи водень. У концентрованій азотній кислині росчинення заліза не проходить до кінця через те, що на поверхні утворюється неросчинний шар окисів, які не пропускають кислину до заліза.

Чисте залізо одержується лише електролітичним засобом, а всяке инше має сумішки, вуглеця, крем'яну, сірки, фосфору, манґану й др., а тому при росчиненні заліза в кислинах завжди залишається неросчинний осад з ріжних сумішків. При росчиненні такого заліза можуть виділятися гази H_2S, PH_3 та вуглеводні.

Щоб запобігти росчиненню карбідів, залізо переводиться в росчин хлора

ком міді:

$$Fe + CuCl_2 = FeCl_2 + Cu,$$

або відділяється засобом хлорування, при чім утворюється трихлорак заліза – $FeCl_3$.

Залізо буває двох- та трьохвалентним і дає такі сполучення з киснем:

FeO – двоокис заліза
Fe_2O_3 – триокис "
Fe_3O_4 – дво-триокис ",

які мають основний характер, а також

FeO_2 – чотириокис заліза
Fe_2O_5 – п'ятиокис " "
FeO_3 – шестиокис " ",

що мають кислий характер.

Двоокис заліза розчиняється в кислинах й дає соли двовалентного заліза:

$$Fe'' + 2Cl' = FeCl_2$$
$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O.$$

Триокис заліза також розчиняється в кислинах і дає соли трьохвалентного заліза:

$$Fe''' + 3Cl' = FeCl_3$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = FeCl_3 + 3H_2O.$$

А Fe_3O_4 при розчиненні в кислинах дає суміш солів двох та

трьохвалентного заліза:

$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

Солі двохвалентного заліза в водному розчині зеленого кольору, а солі трьохвалентного – жовтого.

Реакції" мокрі на Fe"

$(NH_4)_2S$. – Сірчак амонія виділяє чорний осад сірчаку заліза:

$$Fe^{..} + S^{''} = FeS$$

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4,$$

що на повітрі сполучається з киснем і переходить у водокис, при чому міняє свій кольор на рудий; реакція проходить так:

$$FeS + O_4 = FeSO_4;$$

$$FeS + O + H_2O = Fe(OH)_2 + S;$$

$$2FeS + O_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2S.$$

В присутности хлораку амонія реакція проходить більш енергійно:

Сірчак заліза добре розчиняється в мінеральних кислинах, а також частково розчиняється і в воді, утворюючи зелені колоїдні розчини.

KOH. – їдкі луги дають білий осад гідрату двоокису заліза:

$$Fe'' + 2OH' = Fe(OH)_2$$

$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4,$$

що під впливом кисня повітря зараз же переходить у гідрат трьокису заліза, перемінюючи свій колюр спочатку на темно-зелений, а потім - червоно-рудий:

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = Fe(OH)_3.$$

Цей гідрат розчиняється в надмірі їдкого лугу.

NH_3. — Амоняк дає в нейтральних розчинах білий осад двохвалентного заліза:

$$FeSO_4 + 2NH_4(OH) \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl,$$

що під впливом кисня повітря перетворюється в водовик трьохвалентного заліза:

$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3.$$

Na_2CO_3. — Вуглани лугових металів виділяють білий осад вуглану заліза:

$$Fe'' + CO_3' = FeCO_3$$

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4,$$

який примучає до себе воду та кисень повітря й переходить у водовик заліза:

$$2FeCO_3 + 3H_2O + O = 2Fe(OH)_3 + 2CO_2.$$

Вуглян заліза росчиняється у вугляній кислині, утворюючи кислий вуглян заліза:

$$FeCO_3 + H_2CO_3 = FeH_2(CO_3)_2.$$

Це сполучення заліза буває майже в усіх вуглекислих мінеральних водах. Воно є дуже непостійне й під впливом води та кисня повітря переходить у водокис заліза.

CNK. – Ціан потасу виділяє жовто-рудий осад ціану заліза:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2CN = Fe(CN)_2.$$

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4,$$

що добре росчиняється в надмірі реактиву, утворюючи залізно-ціан потасу:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6].$$

Залізно-ціан потасу, або жовта кров'яна сіль залізноціанової кислини $H_4[Fe(CN)_6]$, дісоціює на катіон $4K^{\cdot}$ та аніон-$[Fe(CN)_6]^{''''}$, а тому ані одним із вищенаведених реактивів не можна встановити присутности заліза в жовтій кров'яній соли, а навпаки сама жовта кров'яна сіль вживається як реактив на соли заліза.

$K_4[Fe(CN)_6]$. Від додання до розчину солів двохвалентного заліза жовтої кров'яної солі виділяється білий осад залізноціанної кислоти:

$$2Fe'' + [Fe(CN)_6]'''' = Fe_2[Fe(CN)_6],$$

$$FeSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = K_2Fe[Fe(CN)_6] + K_2SO_4,$$

$$2FeSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Fe_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4,$$

яка під впливом кисня повітря переходить у залізну сіль залізноціанної кислоти або берлінську лазурь блакитного кольору:

$$3Fe_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O + 3O = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2Fe(OH)_3.$$

$$6K_2Fe[Fe(CN)_6] + 3H_2O + 3O =$$

$$= Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] + 2Fe(OH)_3.$$

$K_3[Fe(CN)_6]$. Залізоціан потасу, або червона кровяна сіль, дає з солями двовалентного заліза, в нейтральних або кислих розчинах, темно-синій осад залізної солі залізно-ціанової кислоти (Турнбулєва синька).

$$3Fe'' + 2[Fe(CN)_6]'''' = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

$$3Fe(SO_4) + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4.$$

$KCNS$. Родонат потасу на солі двохвалентного заліза не впливає (різниця від трьохвалентного). Солі двоокису заліза переводяться

в трьох так:

1. До розчину солів двоокису заліза додати бертолетової соли та соляної кислоти. При цій реакції соляна кислота виділяє хлор з бертолетової соли, який вже й окислює залізо:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$$
$$2FeCl_2 + 2Cl = 2FeCl_3,$$
$$6FeSO_4 + 6Cl = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3.$$

2. До солів двоокису заліза додати азотної та сірчаної кислоти, й розчин прокип'ятити:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO.$$

Реакції мокрі на Fe‴

$(NH_4)_2S$. Сірчак амонія виділяє чорний осад сірчаку заліза, редукуючи соли трьоокису заліза в двоокис:

$$2Fe^{\cdots} + 3S^{''} = 2FeS + S;$$
$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + 6NH_4Cl + S.$$

Примітка. Домід Stockes'a показав, що коли провадити цю реакцію в лужному оточенні, то осяде не FeS, а Fe_2S_3, ч. т. редукції не буде.

KOH. — Їдкі луги виділяють рудий осад водокису заліза:

$Fe''' + 3OH' = Fe(OH)_3$.

$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$,

який добре розчиняється в кислинах.

Під час прогрівання водяне залізо віддає воду й переходить у 3-оксид:

$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$.

$K_4[Fe(CN)_6]$. – Залізноціан потасу, або жовта кров'яна сіль, виділяє із розчину солів трьохвалентного заліза блакитний осад берлінської синьки:

$4Fe''' + 3[Fe(CN)_6]'''' = Fe_4[Fe(CN_6]_3$

$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$,

що добре розчиняється в щавлевій та соляній кислині, а вода на нього не впливає.

Крім цієї нерозчинної у воді модифікації берлінської лазурі існує ще й друга – $KFe[Fe(CN)_6]$, яка у воді добре розчиняється. Цією останньою властивістю користуються, щоб виділити її з розчину.

$K_3[Fe(CN)_6]$. – Червона кровяна сіль не дає осаду з солями трьохвалентного заліза, а тільки забарвлює розчин у рудий колір (різниця від солів двохвалентного заліза).

KCNS.- Роданат потасу забарвлює росчин солів 3х валентного заліза в кров'яно-червоний кольор:

$$Fe^{\cdots} + 3CNS' \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3KCl.$$

Ця реакція дуже чула, але при користуванні нею треба приймати на увагу:

1) червоного забарвлення не може бути в присутности двохлораку ртути, бо роданат заліза роскладається ним:

$$2Fe(CNS)_3 + 6HgCl_2 = 3[Hg(CNS)_2 \cdot HgCl_2] + 2FeCl_3.$$

2) органичні кислини та їхні соли заважають проходженню цієї реакції;

3) в присутности великої кількости лугових солів оцту утворюється невиразне забарвлення, а тому реакція буде неясною.

$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{N}=ONH_4$.- Нітрозофенілгидроксіламінаміній, або купферон, утворює з солями трьохвалентного заліза червоно-рудий осад, який не росчиняється в кислинах.

Цією реакцією користуються при кількостному аналізі для відділення заліза від міді, звідки й назва купферон.

Na_2HPO_4. – Двосодний фосфат виділяє бліло-жовтий осад фосфату заліза:

$$Fe''' + PO_4''' = FePO_4.$$

$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 = FePO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaCl$, який легко розчинюється в мінеральних кислинах, а оцтова на нього не впливає.

CH_3COONa. – Оцтан соду при звичайній температурі не дає осаду, а забарвлює розчин у темно-червоний кольор:

$$Fe''' + 3(CH_3COO)' = Fe(CN_3COO)_3$$

$FeCl_3 + 3CH_3COONa = Fe(CN_3COO)_3 + 3NaCl$;

Під час же кипіння утворюється осад основної соли оцтану заліза:

$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$.

Реакцію цю потрібно проводити в відсутности органічних кислин, як то - винної, цитронної й др., а також у відсутности багатоатомних спіртів, як то: гліцеріну, маніту й др., бо утворюються комплексні іони заліза.

$Na_2S_2O_3$. – Тіосірчан соду дає спочатку віолетово-червону фарбу, що зараз же зникає, – хемічний склад

цього забарвлення ще остаточно не з'ясований, але існують гадки, що при цій реакції утворюється тіосірчане залізо.

Після зникнення цього забарвлення в розчині залишається двохлорак заліза та тетрайоновик соду:
$2Na_2S_2O_3 + 3FeCl_3 = 2FeCl_2 + Na_2S_4O_6 + 2NaCl.$

Реакції сухі:

При сухих реакціях має велике значіння кількість взятого спробного сумішку. Коли на перл бури взяти невеличку кількість його, то він забарвиться в окислительному полум'ї в жовтий колюр, а коли виняти його з вогню, то зробиться безбарвним. В редуктивному полум'ї він забарвлює в зїдо-зелений колюр.

А від великої кількости спробного сумішку перл бури в окислительному полум'ї буде рудий; коли ж його винути з вогню - то жовтий; в редуктивному полум'ї зелений.

Уран - U.

Атом. маг. = 238,2; Пит. маг. = 18,43.
Т. топл. — 1800° С.

Уран зустрічається в природі в хемічному сполученні з киснем: уранова смоляна руда - U_3O_8, найбільші поклади якої знаходяться в Чехословаччині. Крім того уран трапляється в рідкостних мінералах, як то: уранїт - $(UO_2)_2Cu P_2 U_8 + 8H_2O$, лібіхіт - $U(CO_3)_2 2CuCO_3 + 10H_2O$.

Уран - м'який, сріблясто-білий метал з дуже високим ступенем топлення. Сам метал практичного значіння не має, але соли його вживаються для забарвлення скла, як каталізатори й т. д.

З киснем уран дає такі сполучення: чотирьокис урану - UO_2, або уранїн, що розчинюється без доступу кисня повітря в концентрованих кислинах, утворюючи соли:

$$UO_2 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O;$$
$$UO_2 + 4HCl = UCl_4 + 2H_2O;$$

Більш відомі соли уранїну, які утворюються із солів чотирьокису, приймаючи з повітря кисень та воду:

$$UCl_4 + H_2O + O = UO_2Cl_2 + 2HCl$$

Шестиокис урану UO_3, розчиняючись у кислинах, також дає соли уранілу:

$$UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O.$$

Крім того є ще сполучення урану з киснем; це - U_3O_8, на яке можна дивитися, як на сполучення чотири- та шестиокису урану ($2UO_3 + UO_2$). Це сполучення розчиняється в концентрованих кислинах, утворюючи соли чотирьохокису уранілу; при розчиненні як у царській воді одержується тільки уранілу.

Майже всі сполучення урану розчиняються у воді, крім окисів, сірчаків, фосфанів та солів уранової кислини.

Реакції мокрі:

$(NH_4)_2S$. Сірчак амонія дає в лужових розчинах рудий осад сірчаку уранілу

$$UO_2(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = UO_2S + 2NH_4NO_3,$$

що добре розчиняється в розведених кислинах, а також у вуглянім амонії

$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = [UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4 + (NH_4)_2S,$$

а тому в присутности надмір сполучень сірчак амонія не дає осаду уранілу.

KOH. – Їдкі луги (а також амоняк) дають із солями уранілу жовтий осад уранату:

$$UO_2Cl_2 + 2KOH = UO_2(OH)_2 + 2KCl,$$

який зараз же виділяє частину води й переходить в уранову кислину:

$$2UO_2(OH)_2 = (UO_2\text{-}OH)_2O + H_2O$$

Уранова кислина сполучається з їдкими лугами й дає уранати:

$$(UO_2\text{-}OH)_2O + 2KOH = (UO_2\text{-}OK)_2O + 2H_2O;$$

$$2UO_2Cl_2 + 6NH_4OH = (UO_2\text{-}ONH_4)_2O + 4NH_4Cl + 3H_2O,$$

що добре розчиняються у вуглянім амонію, а тому в присутности останнього ця реакція не проходить:

$$U_2O_7(NH_4)_2 + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O =$$
$$= 2[UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4 + 6NH_4OH.$$

Na_2HPO_4. – Двосодний фосфан утворює зелено-жовтий осад фосфану уранілу:

$$Na_2HPO_4 + UO_2(NO_3)_2 = PO_4HUO_2 + 2NaNO_3,$$

а в присутности оцтану амонію утворюється фосфан уранілу та а-

монія:

$$Na_2HPO_4 + CH_3COONH_4 + UO_2(NO_3)_2 =$$
$$= PO_4UO_2NH_4 + 2NaNO_3 + CH_3COOH,$$

що добре розчиняється в оцтовій кислоті:

$K_4[Fe(CN)_6]$. – Залізноціан калію дає в концентрованих розчинах червоно-рудий осад, а в розведених – червоно-руде забарвлення:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2UO_2(NO_3)_2 = [Fe(CN)_6](UO_2)_2 + 4KNO_3,$$

що добре розчиняється в їдкому калі, утворюючи жовтий розчин:

$$[Fe(CN)_6](UO_2)_2 + 6KOH = K_4[Fe(CN)_6] + K_2U_2O_7 + 3H_2O$$

(різниця від міді).

Реакції сухі:

Перли бури забарвлюються солями урану в редуктивному полум'ї в зелений колір, а в окисному – в жовтий.

ДРУГА ПІДГРУПА.

Манган – Mn.

Атом. маг. = 54,93. Пит. маг. = 8

Т. топл. – 1900° С.

Манган зустрічається в природі тільки в різних хемічних сполученнях разом із залізною рудою.

Найголовніші манганові руди- такі: піролюзіт- MnO_2, гавсманіт- Mn_3O_4, мангановий шпат- $MnCO_3$, манганова обманка й др.

Манган- метал блідо-сірого кольору що топиться біля 1900°C, добре розчиняється в кислинах, а на повітрі легко окислюється. З киснем він дає такі сполучення:

MnO - двоокис манґану,
Mn_2O_3 - триокис " ",
MnO_2 - чотириокис " ",
Mn_3O_4 - дво-триокис " ",
MnO_3 - шестиокис " " або манґановий ангідрид кислини H_2MnO_4
Mn_2O_7 - семиокис манґану або манґанний ангідрід кислини $HMnO_4$

Усі ці окиси розчиняються в солянім та сірчанім кислині, утворюючи хлораки та сірчаки манґану.

MnO - єдиний окис основного характеру, Mn_2O_3 - слабо основний і його можна дивитися як на сіль манґанової кислини - MnO_3Mn; Mn_3O_4-

індіферентний і його можна розглядати як манганову сіль ортоманганової кислоти - H_4MnO_4. Що ж торкається решти оксидів, то вони мають ясно-виражений кислий характер.

Реакції мокрі на Mn":

$(NH_4)_2S$. - Сірчак амонію утворює в лужних розчинах солів мангану блідо-рожевий осад сірчаку мангану:

$$Mn'' + S'' = MnS$$

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4Cl + MnS(+H_2O).$$

Сірчак мангану - аморфний, дуже відфільтровується й промивається, а на повітрі він скоро окислюється.

Під час кипіння його з амоняком та з надміром сірчаку амонію утворюється друга модифікація сірчаку мангану, зеленого кольору. Вона має кристалеву структуру, а тому відфільтровується й промивається дуже добре.

Існує ще й третя модифікація MnS м'ясо-червоного кольору, що утворюється, від додання до малокислого розчину солів мангану сірчаку а-

моній. Присутність хлориду амонія допомагає цій реакції.

КОН. – Їдкі луги дають білий осад водокису мангану:

$$Mn'' + 2OH' = Mn(OH)_2$$

$$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl,$$

що окислюється на повітрі й повільно переходить у рудий осад мангану такого складу – $Mn_3O_4 . nH_2O$; в присутності як Cl, Br, H_2O_2 й др. окислителів реакція проходить вряд:

а). $Mn(OH)_2 + 2NaOH + Cl_2 = H_2MnO_3 + 2NaCl + H_2O$,

б). $Mn(OH)_2 + H_2O_2 = H_2MnO_3 + H_2O$;

с) $Mn(OH)_2 + NaOCl = H_2MnO_3 + NaCl$.

NH_3. – Від додання до розчину солів мангану амоняку також утворюється водокис мангану, але тут реакція не проходить до кінця, й уже одна половина солів мангану й переходить у водокис:

$$MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl,$$

але друга залишається в розчині:

$$2MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = MnCl_4(NH_4)_2 + Mn(OH)_2.$$

В разі надміру амоняку утворення осаду може зовсім не бути й увесь манган перейде в розчин як комплексне сполучення.

Na_2CO_3. – Вуглани лужних металів виділяють осад вуглану манґану:

$$Mn'' + CO_3'' = MnCO_3$$

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + 2NaCl$$

Na_2HPO_4. Двоосновний фосфан утворює білий осад фосфану манґану:

$$3Mn'' + 2PO_4''' = Mn_3(PO_4)_2$$

$$3MnCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Mn_3(PO_4)_2 + 2NaH_2PO_4 + 6NaCl,$$

що добре розчиняється в кислинах, а коли додати до цього розчину амонїяку та добре його прокип'ятити, то осяде кристалева сіль амонійно-манґанового фосфану:

$$Mn'' + NH_4PO_4'' = MnHNH_4PO_4$$

$$MnCl_2 + NH_3 + Na_2HPO_4 + 7H_2O = 2NaCl + Mn(NH_4)PO_4 \cdot 7H_2O$$

що під час прокалювання на воні віддає частину води та амонїяку й переходить у $Mn_2P_2O_7$:

$$2MnNH_4PO_4 = Mn_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3.$$

Амонійно-манґанний фосфан осідає білідо-рожевою лускою, яка майже нерозчинна у воді.

CNK. – Ціан потасу утворює білий осад ціан-манґану:

$$Mn'' + 2CN' = Mn(CN)_2$$

$$MnCl_2 + 2KCN = Mn(CN)_2 + 2KCl,$$

що добре розчиняється в надмірі

реактиву, утворюючи спочатку зелений розчин $[Mn(CN)_3]K$, який далі переходить у жовтий - $[Mn(CN)_6]K_4$. Цей манґанно-лужний уіановик розкладається під час кипіння у воді:

$$[Mn(CN)_6]K_4 + 2H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2HCN + 4KCN,$$

а також сірчаком амонія:

$$[Mn(CN)_6]K_4 + (NH_4)_2S = MnS + 4KCN + 2NH_4CN$$

Цією реакцією користуються для відділення манґану від нікелю.

$PbO_2 + HNO_3$ - (Реакція Volhard'a) додати до розчину солів манґану PbO_2 та HNO_3, прокип'ятити, а потім розтопити водою. Утворюється манґанова кислина, що забарвить розчин у віолетово-червоний колір.

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O.$$

У присутності як солевої кислини ця реакція не проходить через те, що HCl редукує манґанову кислину:

$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Цією реакцією можна встановити присутність манґану навіть тоді, коли в розчині його буває дуже незначна кількість.

Всі солі манганової кислоти мають властивість до окислення, але реакція окислення майже завше проходить у присутності певної кількості будь якої мінеральної кислоти, яка додається для розчинення окисів K_2O та MnO

1. Перекис водня розкладається, виділяючи кисень:

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

2. Галоїдно-водневі кислини окислюються, виділяючи галоїди: йодоводнева кислина - при звичайній температурі, а хлороводнева та бромоводнева - під час нагріву:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10HJ = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5J_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10HCl = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5Cl_2$$

3. Сірководень окислюється при звичайній температурі, виділяючи сірку:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5S$$

4. Соли двоокису заліза окислюються в трикис:

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O.$$

5. Сіркова кислина, в залежности від умов досвіду, окислюється в сірчану або дітіонову кислину:

$$2KMnO_4 + 2H_2O + 6SO_2 = 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + H_2S_2O_6$$

Реакції сухі:

1. Сполучення манґану після проїкання з содою або салітрою на платиновому дроті утворюють перли зеленого кольору складу Na_2MnO_4:

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + O = Na_2MnO_4 + CO_2$$
$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2O_2 = Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

Розчиняючись у воді перли дають зелений розчин, який від розрідлення кислим переходить у червоний:

$$3MnO_4'' + 4H^+ = MnO_4' + H_2O + MnO_2 \cdot H_2O$$

2. Перли бури в окислювальному полум'ї забарвлюється від невеличкої кількости солів манґану в віолетовий колор, а в редукційному полум'і перл робиться безбарвним.

3. Хлорак манґану забарвлює полум'я в зелений колор.

Цінк — Zn.

Атом. тяг. = 65,37. Пит. тяг. = 6,9
Т. топл. - 419° C; Т. кип. - 930° C.

Найголовнішою цинковою рудою є бальмей або цинковий шпат (вуглян цинку - $ZnCO_3$ та цинкова обманка

(сірчак цінку) - ZnS. Крім того зустрічаються: цінкова шпінель - $ZnO.Al_2O$, кремяна цінкова руда - $Zn_2SiO_4.H_2O$, цінковий цвіт - $ZnCO_3.2Zn(OH)_2$ й др.

Цінк - з синя білий метал, сильно-блискучий, листовно-кришталевий. Під час холоду або при нагріві вище 200° він робиться дуже крихким. При нагріві до високого ступіня жару в присутности повітря він горить дуже яскраво, перетворюючись у двоокис цінку. Чисте та сухе повітря не впливає на цінк, а мокре, та ще в присутности вуглекислого газу, утворює на поверхні цінку блідо-сірий шар окису та вугляну цінку.

Росчиняється цінк у всіх кислинах, виділяючи водень:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Концентрована азотна кислина росчиняє цінк, виділяючи NO:

$$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Росчини їдких лугів також росчиняють цінк, виділяючи водень і утворюючи цінкати:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2.$$

Цінк дає тільки одне сполучення з

кислому - ZnO - двоокис цінку, що добре розчиняється в кислинах:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O.$$

Що ж торкається до розчинності солів цінку у воді, то розчиняються тільки хлориди, сірчаки, оцтани й азотани. Решта солів добре розчиняється в кислинах, а вода на них не впливає.

Цінк належить до металів, що мають велике поширення в природі. Завдяки своїй низькій температурі топлення, він вживається для виливання статуй, орнаментів і др. Блищаний цінк вживається для багатьох речей, де потрібна охорона від руйнуючого впливу атмосфери.

Реакції мокрі на $Zn^{\cdot\cdot}$:

$(NH_4)_2S$. - Сірчак амонія виділяє з нейтральних або лугових розчинів солів цінку білий осад сірчаку цінку:

$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' = ZnS$$

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4Cl$$

Осаджування сірчаку цінку потрібно провадити в присутності хлориду амонія й нагрівати, бо в противному разі утворюється $ZnS.H_2O$,

який легко проходить через фільтр.

KOH. – Їдкі луги утворюють спочатку водокис цинку:

$$Zn^{++} + 2OH' = Zn(OH)_2$$

$$ZnCl_2 + 2KOH = Zn(OH)_2 + 2KCl,$$

що добре розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи цинкати:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = Zn(OK)_2 + 2H_2O,$$

які під час кипіння у воді розкладаються:

$$Zn(OK)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2KOH.$$

NH_3. – Амоняк також дає білий осад водокису цинку:

$$Zn^{++} + 2OH' = Zn(OH)_2,$$

$$ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl,$$

що розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи комплексні солі:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = Zn(NH_3)_6(OH)_2.$$

Водокис цинку розчиняється в амонійних солях:

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_3 = Zn(NH_3)_6Cl_2 + 2H_2O$$

а тому в присутності хлораку амонію амоняк не дає водокису цинку.

Na_2HPO_4. – Двоосновний фосфан утворює осад фосфану цинку:

$$3Zn^{++} + 2PO_4''' = Zn_3(PO_4)_2$$

$$4Na_2HPO_4 + 3ZnCl_2 = Zn_3(PO_4)_2 + 2NaH_2PO_4 + 6NaCl$$

що добре розчиняється в кислинах, а також у амоніяці.

$K_4[Fe(CN)_6]$. – Залізноціан потасу виділяє білий осад залізноціану цинку:

$$2Zn^{++} + [Fe(CN)_6]^{''''} = Zn_2[Fe(CN)_6]$$

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2ZnCl_2 = Zn_2[Fe(CN)_6] + 4KCl,$$

який, сполучаючись з надміром реактиву, дає нерозчинний залізно-ціан-цинк потасу:

$$3Zn_2[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6] = 2Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2.$$

H_2S. – Сірководень дає осад сірчаку цинку тільки частково:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl,$$

через те, що при цій реакції виділяється HCl, в якій розчиняється ZnS. А для того, щоб запобігти цій зворотній реакції, потрібно до розчину додати оцтового соду; при чому утворюється оцтова кислина, замість мінеральної, в якій ZnS не розчиняється: $ZnCl_2 + H_2S = ZnS + 2HCl$

$$2HCl + 2CH_3COONa = 2NaCl + 2CH_3COOH.$$

Реакції сухі:

Під час пропікання солів цинку на вугілі мотовильною руркою, цинк, завдяки своєму двітворенню, зникає, а на вугіллі залишається сума, що під час нагріву матиме жовту барву, а після остуджування – білу.

ТРЕТЯ ПІДГРУПА.

Нікель - Ni.

Атом. ваг. = 58,68. Пит. маг. = 8,9.
Т. топл. - 1450° С.

В самородному вигляді нікель трапляється дуже мало й то в метеоритах, а що до його сполучень з другими елементами, то найголовніші нікелеві руди будуть такі: купфер-нікель - NiS, нікелевий блиск - $NiAsS$, нікелін - Ni_2As_2, бунзеніт - NiO, нумеїт - $SiO_4(NiMg)H_2O$ та др.

Нікель - білий, сильно блискучий метал, що не міняє свого вигляду на повітрі. Найлегше він розчиняється в азотній кислині, а в сірчаній та в солянній розчиняється з великим трудом.

Сполучаючись з киснем він дає два окиси: жовтозелений двоокис - NiO та рудочорний триокис Ni_2O_3, які розчиняються в кислинах і дають соли двоокису нікелю:

$$Ni'' + 2Cl' = NiCl_2,$$
$$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O,$$

$$2Ni''' + 6Cl' = 2NiCl_2 + Cl_2',$$
$$Ni_2O_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + 3H_2O + Cl_2,$$
$$2Ni_2O_3 + 4H_2SO_4 = 4NiSO_4 + 4H_2O + O_2.$$

Реакції "мокрі на Ni":

$(NH_4)_2S$. – Сірчак амонія виділяє з невтральних або лужових розчинів сірчак нікелю:

$$Ni'' + S'' = NiS.$$
$$NiCl_2 + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4Cl.$$

Сірчак нікелю не розчиняється, ані в розведених мінеральних, ані в органічних кислинах навіть при кипінні, між тим як присутність кислин у розчині не дає утворення сірчаку нікелю. Це пояснюється тим, що сірчак нікелю існує в двох модіфікаціях. При доданні до розчину солів нікелю реактиву утворюється спочатку α-модіфікація, яка легко розчиняється в мінеральних кислинах. Зараз же по утворенні ця модіфікація переходить у другу — β-модіфікацію, яка вже в кислинах не розчиняється.

Сірчак ніколю розчиняється лише в концентрованій азотній кислині та в царській воді:

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3NiCl_2 + 4H_2O + 2NO + 3S.$$

$$3NiS + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 3S + 4H_2O + 2NO.$$

При цих реакціях виділяється сірка, яка вкриває сірчак ніколю й таким чином затягує процес розчинення; наречті сірка, під впливом азотної кислини, може утворити сірчану кислину:

$$S_2 + 4HNO_3 = 2H_2SO_4 + 4NO$$

Надмір сірчаку амонія частково розчиняє сірчак ніколю, від чого розчин забарвлюється в рудий колюр. Щоб виділити його з цього розчину, потрібно додати оцтану соду й добре прокип'ятити; тоді NiS знову осяде.

КОН. – Їдкі луги утворюють блідо-зелений осад водокису ніколю:

$$Ni'' + 2OH' = Ni(OH)_2$$

$$NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2KCl,$$

що розчиняється в кислинах.

NH_3. – Амоняк дає в невтральних розчинах зелений осад основної сли ніколю:

$$2NiSO_4 + 2NH_4OH = \begin{matrix} Ni-OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ Ni-OH \end{matrix} SO_4 + (NH_4)_2SO_4,$$

що розчиняється в надмірі реактиву, утворюючи блакитний розчин:

$$NiSO_4 \cdot Ni(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 10NH_3 = 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2H_2O.$$

У присутності хлориду амонію ця реакція не проходить через те, що хлорид амонію дає з солями нікелю комплексну сіль:

$$NiCl_2 + 2NH_4Cl = NiCl_2 \cdot [NH_4Cl]_2.$$

NaOCl. – Підхлоровик соду виділяє в присутності їдких лугів увесь нікель, утворюючи рудогорний осад водокису нікелю. Реакція проходить так:

$$NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2KCl$$
$$2Ni(OH)_2 + NaOCl + H_2O = 2Ni(OH)_3 + NaCl$$

CNK. – Ціан потасу дає зелений осад ціан-нікелю:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2CN' = Ni(CN)_2,$$
$$NiCl_2 + 2CNK = Ni(CN)_2 + 2KCl,$$

що добре розчиняється в надмірі реактиву, перетворюючись у нікелево-потасний ціан:

$$Ni(CN)_2 + 2KCN = [Ni(CN)_4]K_2,$$

який розкладається кислинами:

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 2HCl = [Ni(CN)_4]H_2 + 2KCl$$
$$[Ni(CN)_4]H_2 = Ni(CN)_2 + 2HCN.$$

Хлорна та бромна вода не окислює солів нікельово-потасної кислини й реагує так:

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 8Br = NiBr_2 + 2KBr + 4CNBr,$$

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 8Cl = NiCl_2 + 2KCl + 4CNCl,$$

з чого їдкі луги виділяють чорний осад водокису нікелю:

$$NiBr_2 + 3KOH + Br = Ni(OH)_3 + 3KBr.$$

(Цією реакцією користуються для відділення нікелю від кобальту).

Надмір реактиву при цій реакції може пошкодити, а тому практично треба провадити її так:

до дуже малої кількости спробного сумішку додавати краплями ціан-потасу як раз стільки, щоб росчинити осад ($Ni(CN)_2$. Потім прилити в 3-4 рази більше (по обсягу) KOH та бромної води, доки росчин зробиться червонуватим і підігріти — виділиться чорний осад водокису нікелю.

$C_4H_8N_2O_2$. — Діметілгліоксім (реактив Чугаєва). Як що росчин будь якої соли нікелю невтралізувати амоняком, а потім до нео-

го додати алкогольного розчину діметілгліоксіму й нагріти до кипіння, то утвориться рожево-червоний осад нікельдіметілгліоксіму:

$$2\ \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ CH_3-C=NOH \end{matrix} + NiSO_4 + 2NH_3 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C-NO-Ni-NO-C-CH_3 \\ CH_3-C-NOH \quad NOH-C-CH_3 \end{matrix} + (NH_4)_2SO_4$$

Ця реакція надзвичайно чула й характерна для солів нікелю, але присутність аурамів заважає її проведенню, а тому нею не завше можна користуватися.

Коли в спровному сумішку буде дуже незначна кількість солів нікелю, то під час кипіння з діметілгліоксімом утвориться рожева піна, що осяде на стінках пробірки.

Реакції сухі:

1. Перли бури забарвлюються сіллю нікелю в окислювальному полум'ї в рудо-червоний колір, який у редуктивному полум'ї робиться сірим і непрозорим.

2. Коли соли нікелю пропекти лютовальною руркою, на вогні, то всі вони редукуються до металу:

Кобальт - Co.

Атом. тяг. = 58,97. Пит. тяг. - 8,5.
Т. топл. біля 1500° С.

Найголовніші кобальтові руди: шпейсовий кобальт - $As_3(Co, Ni, Fe)$, кобальтовий блиск - $CoAsS$ і др. Що ж торкається самородного кобальту, то він зустрічається в метеорітах разом із нікелем.

Кобальт - червонувато-сірий блискучий метал; він притягується магнетом, на повітрі мало окислюється, під час же пропікання покривається шаром окису.

У сполученні з киснем кобальт дає такі окиси:

CoO - двоокис кобальту,
Co_2O_3 - триокис " "
Co_3O_4 - дво-триокис. " "

Усі соли кобальту, в залежности від ріжного хемичного сполучення їх, а також у залежности від того, в якому стані вони перебувають - в плинному

чи в твердому – мають різну барву: синю, жовту, червону або віолетову.

Реакції мокрі на Co^{++}.

$(NH_4)_2S$. – Сірчак амонія утворює чорний осад сірчаку кобальту:

$$Co^{++} + S^{--} = CoS$$

$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = CoS + 2NH_4Cl,$$

що розчиняється в концентрованій азотній кислині та царській воді.

Розроблені як мінеральні кислини та оцтова кислина й сірчак амонія на нього не впливають:

$$3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO + 3S$$

$$3CoS + 6HCl + 2HNO_3 = 3CoCl_2 + 4H_2O + 2NO + 3S$$

KOH. – Їдкі луги при звичайній температурі утворюють блакитний осад основної солі кобальту:

$$CoCl_2 + KOH = CoOHCl + KCl.$$

Під час нагріву він переходить у рожевий водокис:

$$CoOHCl + KOH = Co(OH)_2 + KCl,$$

що розчиняється в амонійних солях та амоняці, а тому в присутності їх ця реакція не проходить.

$Co(OH)_2$ на повітрі приймає воду

та кисень і переходить у водокис рудого кольору:

$$2Co(OH)_2 + H_2O + O = 2Co(OH)_3$$

(ріжниця від нікелю).

Як що до концентрованого їдкого потасу додати трохи гліцеріни, та росчину соли кобальту й нагріти, то утвориться блакитний росчин, який прилучає з повітря воду та кисень і переміняє свою барву на зелену. Від додання ж перекису водня зміна барви проходить враз.

NH_3. – Амоняк виділяє блакитний осад основної соли кобальту, що росчиняється в надмірі реактиву, а також у хлораці амонія.

KNO_2. – Азотовик потасу (концентрований росчин) доданий над міру до підкисленого оцтовою кислиною росчину солів кобальту, утворює жовтий кришталевий осад азотанів кобальту та потасу. Реакція проходить так:

$$CoCl_2 + 2KNO_2 \rightleftarrows Co(NO_2)_2 + 2KCl.$$

$$2KNO_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COOK + 2HNO_2$$

$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + H_2O + NO$$

$$Co(NO_2)_3 + 3KNO_2 = [Co(NO_2)_6]K_3$$

У розроплених росчинах ця реакція проходить через де-який час (тертя по стінах пробірки шкляним патичком допомагає утворенню жовтого осаду).

Ця реакція дає змогу знайти присутність кобальту навіть тоді, коли він буде разом із солями нікелю, які при цих умовах не дають осаду.

KCN. - Ціан потасу виділяє з невтрального росчину солів кобальту рудочервоний осад ціан-кобальту:

$$Co^{\cdot\cdot} + 2CN' = Co(CN)_2$$

$$CoCl_2 + 2KCN = Co(CN)_2 + 2KCl,$$

що росчиняється в надмірі реактиву, перетворюючись у кобальтно-ціан потасу рудо-зеленого кольору:

$$Co(CN)_2 + 4KCN = [Co(CN)_6]K_4,$$

аналогичний залізноціану потасу - жовтій кров'яній соли - $[Fe(CN)_6]K_4$.

Під впливом кисня повітря або других окислителів, як то Cl, Br і др. кобальтно-ціан потасу переходить у кобальто-ціан потасу жовтого кольору:

$$2[Co(CN)_6]K_4 + H_2O + O = 2[Co(CN)_6]K_3 + 2KOH$$

$$[Co(CN)_6]K_4 + Br = [Co(CN)_6]K_3 + KBr$$

Як що до розчину цієї солі додати їдкого лугу, то осад не утворюється (різниця від нікелю).

NH_4CNS. Від додання концентрованого розчину роданату амонія утворюється синій розчин амонійного роданату кобальту. Реакція проходить так:

$$CoCl_2 + 2NH_4CNS = Co(CNS)_2 + 2NH_4Cl.$$

$$Co(CNS)_2 + 2NH_4CNS \rightleftarrows [Co(CNS)_4](NH_4)_2.$$

Коли цей розчин розвести водою, то барва його переміниться на червону — характерну для кобальтової солі. Як що додати до розчину амонійного роданату кобальту амілового алкоголю, або суміш алкоголю з ефіром у рівному об'ємі, і добре його перемішати, то алкоголь розчинить у собі сіль кобальту, від чого забарвиться в синій колір і буде плавати на поверхні розчину. Реакція ця надзвичайно чула і синя барва буде помітна від присутности в розчині 0,02 мгр. Co.

Присутність тривалентного заліза заважає проходженню цієї реакції через те, що роданат амонія, сполучаючись з залізом, дає чер-

вону барву роданату заліза - $Fe(CNS)_3$, яка також екстругується амиловим алкоголем та ефіром, що затемнює характерну для кобальту синю барву. Але коли додати до розчину декілька крапель розчину соди й гарно його перемішати, то роданат заліза розкладеться і осяде на дно, як гідрат трьокису заліза - $Fe(OH)_3$ й тоді буде помітна синя барва Со.

α-нітрозо-β-нафтол, - з солями кобальту дає червоний розчин, але треба додати, що мінеральні кислини теж дають червону барву з цим реактивом, а тому потрібно проводити цю реакцію в відсутності названих кислин.

Реакції сухі:

Перл бури забарвлюється від солів кобальту в синій кольор. В разі, коли присутність солів кобальту буде встановлена, а під час сухої реакції перл бури забарвиться не в синій, а в рудий кольор, то це вказує на присутність у сумішку солів нікелю.

Аналіз катіонів III-ї групи.

При загальному ході аналізу, після виділення сірководнем катіонів II-ї групи у фільтраті ч. 1 (див. стор. 221) залишаються катіони III-ї, IV-ї та V-ї груп.

Виділення з цього фільтрату катіонів III-ї групи провадиться так:

Фільтрат потрібно випарювати до тих, доки зникне сірководень (спроба відбувається, змоченою оцтовою олива, яка тримається над спорним розчином), а потім відфільтрувати від сірки. Нейтральний розчин нагріти до 60-70°C., додати до нього амоняку, хлораку амонія та сірчаку амонія: осядуть всі катіони III гр. Відфільтрувати й промити осад разів 3-4 теплою водою з додаванням до неї невеличкої кількости сірчаку амонія, а потім - один раз чистою водою.

Осад 1 — FeS, NiS, CoS - чорного кольору,
ZnS, $Al(OH)_3$ - білого " "
MnS - блідо-рожевого " "
$Cr(OH)_3$ - зеленого " "

Фільтрат 1 — катіони IV-ї та V-ї гр.

Пробувати з частиною фільтрату контрольну реакцію на пов.

ніту виділення катіонів III-ї групи. В присутности в спробному сумішку солів нікелю фільтрат після осаджування сірчаком амонія, по більшости буває рудим від того, що сірчак нікелю легко переходить у колоїдальний стан, а тому й проходить через фільтр. В такому випадку до фільтрату додати оцтової кислини й нагріти до кипіння; при цьому сірчак нікелю перейде в гидрогель і випаде на дно посудини.

Осад 1 перенести до порцелянової мисочки, додати $\frac{1}{N}$ соляної кислини й нагрівати доки зникне пах сірководню; при цьому росчиняться всі соли крім NiS та CoS. Відфільтрувати.

Осад 2 — NiS, CoS.

Фільтрат 2 — $FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$ $ZnCl_2$.

Частину осаду 2 аналізувати сухим способом на перлі бури: синє забарвлення вкаже на присутність кобальту, а руде — на присутність нікелю. Осад 2 росчинити в царській воді, випарити майже вщент, розропити водою й відфільтрувати від сірки.

До частини цього розчину додати аміняку та алкогольного розчину діметилґліоксиму й натрію до кипіння: рожевий осад, або піна, що пристане до стінок пробірки, вкаже на присутність нікелю.

До другої частини додати концентрованого розчину роданісту амонія та трохи сумішку спірту з етером й добре все перемішати: в присутності кобальту сумішок спірту та етеру, який спливе на поверхню, забарвиться в синій колюр.

В тому як випадку, коли уд суміш забарвиться не в синій, а в червоний колюр, - то це вкаже на присутність заліза, яке також частково не розчиниться в $\frac{1}{N}$-ій соляній кислині й залишиться в осаді разом з NiS та CoS. Щоб видільти залізо й таким чином знищити червону барву нашого розчину, яка затемнює синю барву кобальту, треба додати Na_2CO_3, від чого залізо осяде, як водокис - $Fe(OH)_3$, а синя барва кобальту буде яскраво видна.

Відділити кобальт від нікелю можна так: до розчину $CoCl_2$, $NiCl_2$

додати NaOH до лугової реакції, потім оцтової кислини та концентрованого росчину KNO_2, також підкисленого оцтовою кислиною. Нагріти росчин і поставити хвилин на 15-20 в теплому місці: в разі присутности солів кобальту утвориться жовтий кришталевий осад $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Відфільтрувати. З осадом проробити контрольні реакції на кобальт, а з фільтратом на нікель.

Фільтрат 2, де будуть: $FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ аналізувати по одному з нижченаведених способів.

1-й спосіб

Фільтрат 2 кип'ятити доки вийде сірководень, додати де-кілька крапель HNO_3 для переведення $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ й знову кипятити хвилин 10. Потім додати NH_4Cl (біля 20 см.³) нагріти до кипіння, прилити, при постійному перемішуванні шклянним патичком, 10% росчину амоняку. Осад, що при цьому утвориться, негайно відфільтрувати й промити разів 5-6 кип'ятком. (Першу промивну воду до-

дати до фільтрату, а решту вилити геть).

Осад 3 - $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.
Фільтрат 3 - $MnCl_2$, $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$.

Зогляду на те, що де-яка частина цінку може також осісти, то осад росчинити в соляній кислині під час кипіння (для чого треба прорвати фільтр і злити осад в підставлену шклянку), відфільтрувати від частинок фільтру й знову осадити водокиси заліза, глинцю та хрому 10% амоняком, як показано вище. Відфільтрувати, промити гарячою водою, й першу промивну воду додати до фільтрату 3.

В осаді 3 встановити перш усього присутність заліза, для чого частину осаду росчинити в HCl, додати де-кілька крапель HNO_3, для переведення $Fe^{\cdot\cdot}$ у $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Цей росчин поділити на дві частини. До першої частини додати залізно-ціан-потасу, а до другої - роданат-потасу. В разі присутности заліза утвориться в першій спробі синій осад берлінської лазурі, а в другій - червоне забарвлення роданату заліза.

Після цих спроб осад 3 перенести

до порцелянової мисочки, додати до нього NaOH та бромної води, нагріти до кипіння, розчинити водою та відфільтрувати

Осад 4 - $Fe(OH)_3$.

Фільтрат 4 - $Al(ONa)_3$, Na_2CrO_4.

Відділення глинюм від хрому в фільтраті 4 можна провести такому чином: фільтрат 4 підкислити HCl (спрова лакмусовою бібулою), прокип'ятити для відділення брому, додати NH_4Cl та амоніяку (під час кипіння) і зараз же відфільтрувати.

Осад 5 - $Al(OH)_3$.

Фільтрат 5 - Na_2CrO_4.

Частину осаду 5 розчинити в NaOH під час нагріву, підкислити HCl і додати надмір амоніяку: осяде водокис глинюм.

Для контролю другу частину осаду 5 висушити, прокалити мотовильною дужкою на вугілі, змочити азотаною кобальту й знову прокалити. В разі присутности глинюм утворюється синє стопливо (Тенарова синька).

У фільтраті 5 встановити присутність хрому доданням до нього сухої

кислими та оцтану оливо, від чого утворюється жовтий осад $PbCrO_4$.

Фільтрат 3 упарювати випарюванням, а потім до нього додати $NaOH$ та H_2O_2 або $NaOCl$. Утворився рудий осад, який відфільтрувати й промити гарячою водою.

Осад 6 – H_2MnO_3

Фільтрат 6 – $Zn(ONa)_2$

до осаду 6 додати азотної кислоти та PbO_2 нагріти до кипіння, а потім розчинити водою. В присутності мангану, розчин забарвиться в червоно-фіолетовий колір.

Фільтрат 6 підкислити несильною оцтовою кислотою й пропустити H_2S. В присутності цинку утворився білий осад ZnS, з яким провести контрольну реакцію так: осад відфільтрувати, пропекти на вугіллі мідною рурою, змочити азотаном кобальту й знову пропекти. Зеленого кольору стопливо вкаже на присутність цинку.

2-й спосіб

Фільтрат 2 випарити до невели-

кої кількости, підкислити азотною кислиною й додати надмір їдкого натру. Сумішок нагріти до кипіння й зараз же фільтрувати.

Осад 7 - $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$.

Фільтрат 7 - $Al(OK)_3$, $Zn(OK)_3$

Фільтрат 7 підкислити й додати надмір амоняку: осяде водокис глинюю. Відфільтрувати й провести контрольні реакції на глинець та цинк, як показано в способі 1-му.

Осад 7 розчинити в найменшій кількости HCl, розгонити водою й нагріти до кипіння. Потім у присутности NH_4Cl додати амоняку, від чого осядуть водокиси заліза та хрому. Відфільтрувати.

Осад 8 - $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

Фільтрат 8 - $MnCl_2$

Як з фільтратом так і з осадом провести контрольні реакції, як то показано в способі 1-му.

3-й спосіб.

До фільтрату 2, в якому будуть хлориди Fe, Al, Cr, Mn, Zn додати де-кілька крапель азотної кисли-

ни й росчин нагріти до кипіння, щоб перевести $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. В тому ж випадку, коли в спробному сумішку не буде заліза, що встановляється попередніми спробами, то до нього додати трихлораку заліза. До холодного росчину додати Na_2CO_3 (спочатку можна довати кришталевої Na_2CO_3 й тільки при кінці - в росчинному стані, доки осад зробиться рудочервоним, а потім $BaCO_3$ до припинення утворення осаду. Дати відстоятися години 2 при звичайній температурі, а потім відфільтрувати.

Осад 9 - $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $BaCO_3$.

Фільтрат 9 - $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $BaCl_2$.

Осад 9 добре промити водою, росчинити в розропленій соляній кислині, а потім додати до цього росчину розропленої сірчаної кислини, від чого осяде $BaSO_4$. Відфільтрувати.

До фільтрату додати $NaOH$ та бромної води й провадити аналіз як показано в способі 1-му (див фільтрат 4).

З фільтрату 9 також виділити бар доданням до нього H_2SO_4, а по-

тому з розчином проводити аналіз, як то показано в способі 1-му (див. фільтрат 3-й).

Аналіз катіонів III-групи в присутності кислин: фосфорної, щавелевої, оцтової, борної, фтороводневої.

Присутність у пробному сумішку кислин: фосфорної, щавелевої, оцтової, борної та фтороводневої робить неможливим проведення аналізу вищенаведеним способом, через те, що де-які катіони III гр., а також і катіони IV гр. утворюють з ними нерозчинні у воді солі. А тому, перш ніж приступати до аналізу катіонів III гр., потрібно провести реакції на названі кислини й, у разі їхньої присутности, знищити або ж виділити їх з загального сумішку.

А. Виділення кислин HF, $(COOH)_2$ та $C_4H_6O_6$ проводити так: пробний сумішок випарити де-кілька разів з сірчаною кислиною й не дуже сильно прожекти. При цьому всі ці три кислини розкладуться й зникнуть, а

сухий сумішок, що залишиться після пропікання, росчинити у воді та розропленій соляній кислині й провадити з ним далі аналіз загальним способом.

Коли після пропікання сумішок не росчиниться в HCl - це вкаже на присутність катіонів IV гр., які від H_2SO_4 перейдуть у неросчинний стан. Цей неросчинний осад відфільтрувати й з ним провадити аналіз, яко то показано на сторн. 106, п.5.

Б. - Виділення із загального сумішку борної кислини провадити так: до сумішку додати сірчаної кислини та спірту, випарити вщент де кілька разів, підливаючи сірчаної кислини та спірту, доки зникне вся борна кислота.

Під час виділення борної кислини осядуть також і катіони IV групи, як сірчани (коли вони були присутні в загальному сумішку). Ці сірчани відфільтрувати, й з ними провадити аналіз, як показано на 106 ст.

С. Виділення фосфорної кислини провадиться по одному з нижчена-

ведених способів:

1-й спосіб. В спробному сумішку встановити присутність, або відсутність, заліза. В тому випадку, коли буде присутнім залізо, - до росчину додати де-кілька крапель HNO_3, нагріти його до кипіння; при цьому $Fe^{\cdot\cdot}$ окислиться в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Потім додати трихлораку заліза в такій кількости, щоб зв'язати всю фосфорну кислину, та амоняку, до припинення утворення осаду. Відфільтрувати.

Осад 1 - $FePO_4$, $Fe(OH)_3$, $CrPO_4$, $Cr(OH)_3$, $AlPO_4$, $Al(OH)_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Фільтрат 1. Решта катіонів III гр. та катіони IV й V гр.

Осад 1 росчинити в соляній кислині, невтралізувати содою до слабо-кислої реакції, додати оцтану соду та де-кілька крапель оцтової кислини. Відфільтрувати.

Осад 2 - $FePO_4$, $CrPO_4$, $AlPO_4$

Фільтрат 2 - решта катіонів III-ї гр. та катіони IV гр.

Фільтрати 1-й та 2-й змішати кипи й з ними провадити аналіз

звичайним способом.

Осад 2 прокип'ятити з NaOH, від чого розчиниться фосфат гліцину, перетворившись у гліцин. Відфільтрувати.

Осад 3 - $FePO_4$, $CrPO_4$

Фільтрат 3 - $Al(ONa)_3$

Загальними реактивами проконтролювати присутність в осаді хрому, а в фільтраті гліцину.

Приміткa. Треба уникати додавання надміру $FeCl_3$, бо в ньому розчиняється $FePO_4$.

2-й спосіб. Цей спосіб базується на тому, що цинова кислина утворює з фосфорною кислиною сполучення, яке не розчиняється в азотній кислині, між тим як фосфати катіонів III-ї та IV груп у ній розчиняються.

А тому, для відділення фосфорної кислини цим способом, потрібно спочатку всі сполучення спробного суміш-ку перевести в азотани, що провадиться таким чином:

Спробу випарити майже вщент, додати HNO_3 і знову випарити. Так провадити разів 3-4, доки вийде від солодна кислина. Тоді додати

HNO_3 та металевої цинки й обережно нагрівати $\frac{1}{2} - \frac{3}{4}$ години на малому вогні, додаючи час від часу HNO_3, щоб розчин не випарився вщент.

Потрібно зробити контроль на повноту виділення фосфорної кислоти. Для цього відфільтрувати частину розчину й молібденатом амонію зробити реакцію на присутність фосфорної кислоти; в разі її присутности, до сумішку знову додати HNO_3 й прокип'ятити.

Коли вся фосфорна кислота зв'яжеться з цинкою, - розчин розрозити водою й відфільтрувати. Промити осад потрібно окропом.

Таким чином у фільтраті будуть катіони III-ї та IV гр., а також цинк та, можливо, олово, яке часто трапляється як сумішок цинки.

Для виділення цинки та олова через фільтрат пропустити сірководень, від чого вони осядуть яко сірчаки. Відфільтрувати.

Осад 1- SnS, PbS.

Фільтрат 1.- всі катіони III-ї та IV-ї гр, а також надмір H_2S.

Фільтрат 1 кипятити доки вийде сірководень і відфільтрувати від сірки.

Примітка. Для виділення цим способом фосфорної кислини краще користуватися не металевою циною, а хлем циннової кислини, який приготовляється так: в 1500 см³ азотної кислини (750 см³ HNO_3 пит. тяг. 1,4 та 750 см³ води) росчинити при постійному охолоджуванні 150 гр. металевої цини й прозорий росчин розропити водою до 10 літрів. Хоронити гель потрібно в вохкому місці.

3-й спосіб. Для виділення фосфорної кислини цим способом спробний сумішок випарити де-кілька разів з азотною кислиною, доки вийде вся соляна кислина. Тоді додати HNO_3 та молюбденату амонія, від чого утвориться $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, який буде в осаді, а катіони III-ї та четвертої груп залишаться в росчині. Відфільтрувавши маємо:

Осад — $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.

Фільтрат — катіони всіх трьох груп та $(NH_4)_2MoO_4$.

До фільтрату додати соляної

кислими, випарити, а потім додати NH_4Cl, NH_4OH та надмір $(NH_4)_2S$, від чого осядуть усі катіони III гр., а катіони, а катіони IV, V та $(NH_4)_2MoS_3$ будуть у розчині.

Осад аналізувати звичайним способом, а з фільтрату виділити молібденат доданням HCl до сильно кислої реакції, від чого осяде MoS_3.

Відфільтрувавши маємо у фільтраті катіони IV та V гр., а в осаді - MoS_3.

ЧЕТВЕРТА ГРУПА.

КАТІОНИ ВУГЛЯНУ АМОНІЯ.

Загальною характерною ознакою катіонів вуглянуамонія є: 1) розчинність їх сірчаків у воді, а тому ані сірководень ані сірчак амонія не дають осаду з металів, 2) нерозчинність їх вуглянів у воді.

До цієї групи належать: бар (барій) -Ва", стронець (стронцій) -Sr", вапнець (кальцій) -Ca".

Сірчани металів цієї групи дуже мало розчинні у воді й тим менша їхня розчинність, чим більший атомовий тягар елементу. Так $BaSO_4$ майже не розчиняється (практично)

у воді, $SrSO_4$ розчиняється дуже мало (1:6900), а $CaSO_4$ розчиняється дуже значно й у насиченім розчині буває до 1% гипсу.

Бар — Ba.

Атом. тяг. = 137,37. Пит. тяг. = 4.
Т. топл. – 850° С.

Найголовніші руди бару – барит (сірчан бару) $BaSO_4$ та вітерит (вуглян бару) $BaCO_3$.

Бар – срібясто-білий метал, що при нагріві розкладає воду на H_2 та О. Технічного значіння він не має; вживається для перекання білої фарби, перекису водня, а в піротехніці – для утворення зеленим вогнів.

Реакції мокрі на Ba.

$(NH_4)_2CO_3$. Вуглян амонія дає білий осад вуглину бару:

$$Ba'' + CO_3'' = BaCO_3$$

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2NH_4Cl$$

Продажний вуглян амонія ніколи не буває в чистому виглядї,

а завше з невеличкою частиною сумішку двовуглян амонія - NH_4HCO_3 та вуглянокаміну амонія - NH_4COONH_2.

Щоб перевести двовуглян амонія у вуглян, до нього додається амоняк:

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH = (NH_4)_2CO_3 + H_2O;$$

що ж до вуглянокаміну амонія, то він від нагріву у воді сам переходить у вуглян амонія:

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Реакція утворення вуглину бару проводиться так: до спробного сумішку додати дуже невеличку кількість NH_4OH та NH_4Cl, а потім надмір $(NH_4)_2CO_2$: утворюється білий клочкуватий осад, що переходить у кристалевий.

Нагрівання прискорює цю реакцію.

Вуглян бару добре розчиняється в кислинах, виділяючи газ CO_2:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2,$$

а також частково розчиняється в хлораді амонія.

H_2SO_4. Сірчана кислина утворює осад сірчану бару:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4$$

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$, що повалі розчиняється в концентрованій сірчаній кислині під час нагріву:

$BaSO_4 + H_2SO_4 = H_2Ba(SO_4)_2$,

а також у тіосірчані соду, й тому при цій реакції треба звернути увагу на присутність тіосірчаної кислини. HCl та HNO_3 на нього не впливають.

Щоб розчинити сірчан барю, треба перевести його у вуглян. Для цього змішати з почвірною кількістю Na_2CO_3 й прокипятити в платиновому тіглі:

$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$,

потім розчинити у воді й профільтрувати. Вуглян барю залишиться на фільтрі, який легко розчиняється в кислинах, а Na_2SO_4 буде в фільтраті.

$K_2Cr_2O_7$. Двохроман потасу, а також двохроман амонію виділяє блідо-жовтий осад хроману барю: $2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$, що добре розчиняється в мінераль-

них кислинах, а з огляду на те, що при цій реакції виділяється кислина, то вона буде зворотньою й не пройде до кінця. Щоб запобігти утворенню вільної соляної кислини, реакцію потрібно провадити в присутности KOH або NH_4OH:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$
$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl,$$

або ж у присутности octanu соду:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2CH_3COONa + H_2O =$$
$$= 2BaCrO_4 + 2NaCl + 2CH_3COOH + 2NH_4Cl.$$

Оцтова кислина, що виділяється при цій реакції, не впливає на хромат барю.

H_2SiF_6. – Кремнь фтороводневої кислини утворює білий осад:

$$Ba^{\cdot\cdot} + (SiF_6)'' = BaSiF_6,$$
$$BaCl_2 + H_2SiF_6 = BaSiF_6 + 2HCl,$$

що не розчинюється ані в воді, ані в розведених кислинах.

Для одержання цього осаду потрібно розчин нагріти та добре його розмішати й дати відстоятись. Додання спірту прискорює реакцію.

Na_2HPO_4. – Фосфан соду дає в нейтральних розчинах білий кристалічний осад фосфану барю:

$Ba^{..} + (HPO_4)'' = BaHPO_4$

$BaCl_2 + Na_2HPO_4 = BaHPO_4 + 2NaCl,$

що добре розчиняється в кислинах.

$C_2O_4(NH_4)_2$. Щавелян амонію утворює в нейтральних або лужних розчинах кристалевий осад:

$Ba^{..} + (C_2O_4)'' = BaC_2O_4,$

$BaCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = C_2O_4Ba + 2NH_4Cl,$

що розчиняється в HCl, HNO_3 та оцтовій кислині під час кипіння.

Спочатку утворюється дрібнокристалевий осад, а під час нагріву кристали побільшуються й тому осад легше відфільтрувати.

Абсолютний алкоголь на сіль барію не впливає.

Реакції сухі:

Усі соли бару забарвлюють полум'я в жовто-зелений кольор.

Стронцій - Sr.

Атом. тяг. = 87,63. Пит. тяг. = 2,5.

Найголовніші руди стронцію - целестін (сірчан стронцію) - $SrSO_4$ та стронціаніт (вуглян стронцію) - $SrCO_3$

Практичного значіння він не має; вживається в піротехниці для одержання червоного вогню.

Реакції мокрі:

$(NH_4)_2CO_3$. – Вуглян амонія виділяє кулястий асад вугляну стронцю:

$$Sr'' + CO_3'' = SrCO_3$$

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = SrCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Реакцію потрібно провадити в присутности NH_4Cl й приливати надміру реактиву.

H_2SO_4. Розроплена сірчана кислина утворює осад сірчану стронцю:

$$Sr'' + SO_4'' = SrSO_4.$$

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HCl,$$

що росчиняється в концентрованій соляній кислині.

$(NH_4)_2CrO_7$. – Хроман амонія не впливає на розроплені соли стронця, а в концентрованому росчині утворює осад хроману стронця (ріжниця від бару)

$CaSO_4$. – Росчин сірчану вапнецю дає білий осад сірчану стронця, бо $SrSO_4$ менше росчинний у воді ніж $CaSO_4$:

$SrCl_2 + CaSO_4 = SrSO_4 + CaCl_2$.

Абсолютний алкоголь росчиняє $SrCl_2 + 6H_2O$, а на $Sr(NO_3)_2$ не впливає.

Реакції сухі:

Соли стронцю забарвлюють полумія в червоний кольор. Змочення соляною кислиною допомагає реакції.

Вапнець - Ca.

Атом. тяг. = 40,07. Пит. тяг. = 1,58.
Т. топл. - 780° C.

Сполучення вапнецю надзвичайно росповсюджені в природі. У великій кількости вапнець знаходиться у вугляних сполученнях, як то вуглян вапнецю, або вапняк $CaCO_3$, доломіт - $(Ca, Mg)CO_3$, в сірчаних сполученнях: гіпс - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, анґідрід - $CaSO_4$, в галоїдних сполученнях: хлорак вапнецю та маґну - $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ й багато других.

Вапнець - блискучий білий метал, що топиться при нагріві до червоного жару й горить жовтим полумі'ям. На вохкому повітрі він темніє й по-

кривається шаром водокису. Він роскладає воду на H_2 та O при звичайній температурі.

Реакції мокрі на Ca''.

$(NH_4)_2CO_3$. – Вуглян амонія виділяє білий осад вугляну вапнецю:

$$Ca'' + CO_3'' = CaCO_3$$

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Реакцію потрібно провадити в присутности хлораку амонія та амоняку.

Вуглян вапнецю добре росчиняється в кислинах, а вода на нього не впливає.

H_2SO_4. – Сірчана кислина дає білий осад сірчану вапнецю тільки з концентрованого росчину його солів:

$$Ca'' + SO_4'' = CaSO_4.$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl,$$

який трохи росчиняється у воді. Щоб запобігти цьому, додається алкоголь; тоді осяде ввесь вапнець складу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Сірчан ваннецю росчиняється в соляній кислині під час нагріву, а також у сірчані амонія, утворюючи подвійну сіль $CaSO_4.(NH_4)_2SO_4$

$K_2Cr_2O_7$. – Двохроман потасу не дає осаду з солями ваннецю (ріжниця від бару).

$C_2O_4(NH_4)_2$. – Щавелян амонію виділяє з невтральних або лугових росчинів осад щавеляну ваннецю:

$$C_2O_4(NH_4)_2 + CaCl_2 = C_2O_4Ca + 2NH_4Cl,$$

що легко росчиняється в мінеральних кислинах, а вода та оцтова кислина на нього не впливають.

Щавелян ваннецю має дрібно-кришталеву структуру й проходить через фільтр. Щоб запобігти цьому, треба його прокип'ятити, від чого кришталики робляться більшими й легко відфільтровуються.

Na_2HPO_4. – Двосодний фосфан утворює в невтральних росчинах білий клочкуватий осад фосфану ваннецю:

$$Ca'' + (HPO_4)'' = CaHPO_4$$

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl,$$

а в присутности амоняку осідає двофосфан ваннецю:

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_3 =$$
$$= Ca_3(PO_4)_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl,$$

який добре розчиняється в кислинах.

Абсолютний алкоголь розчиняє хлориди та азотани ванадію.

Реакції сухі:

Від солів ванадію полум'я забарвлюється в жовто-гарячий колір.

Переведення в розчин сірчанів IV групи.

Катіони IV гр., сполучаючись з аніоном SO_4'', утворюють нерозчинні у воді та в розведених кислинах сірчани. Щоб перевести їх у розчин, потрібно відфільтрувати від загального сумішку, промити добре водою, а потім змішати з Na_2CO_3 та K_2CO_3 й провести в порцеляновому тиглі, як то показано на сторін. 106 ч 5. Стопливо розчинити у воді та кислині й провадити далі аналіз звичайним способом.

Переведення сірчанів IV гр. в роз-

чанний сам провадиться ще й таким способом:

До сумішку сірчанів IV гр. додати розчину Na_2CO_3 та K_2CO_3 й кип'ятити ½ години; при цьому частина сірчанів перейде в вуглян по реакції:

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows SrCO_3 + Na_2SO_4$$

Дати відстоятися й злити з осаду прозорий розчин. Таким чином ми вилучимо самим виділимо частину іонів SO_4'' з загального сумішку. Потім додати знову Na_2CO_3 та K_2CO_3, прокип'ятити ½ години й знову злити прозорий розчин.

Так проробити де-кілька разів, доки всі сірчани перетворяться у вуглян, що впізнається таким чином: відфільтрувати частину осаду й додати до нього розрідленої соляної кислини: в разі повного перетворення сірчанів у вуглян, осад мусить цілком розчинитися.

Коли всі сірчани перетворяться у вуглян, - осад відфільтрувати, розчинити його на фільтрі в розрідленій кислині, випарити вміст, а потім розчинити у воді й провадити аналіз звичайним способом.

Цим способом можна користуватися

тися лише тоді, коли в спробному сумішку сірчанів IV гр. не буде барію; в противному разі ліпше користуватися способом проп'кання з Na_2CO_3 та K_2CO_3.

Аналіз катіонів IV групи.

Після виділення сірчаком амонію катіонів III гр. фільтрат 1 (див сторін. 287) зконцентрувати, підкислити соляною кислиною й відфільтрувати від сірки. З цим фільтратом провадити аналіз на присутність катіонів IV гр. таким чином:

Розчин нагріти до 70°-80°, додати до нього амонійку та надмір вуглянуамонію. Відфільтрувати.

Осад 1 — $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

Фільтрат 1 — катіони V-ї групи, аналіз яких провадиться як то показано далі

Вуглани IV групи промити водою й аналізувати по одному з нижченаведених способів:

1-й спосіб:

Осад 1 розчинити на фільтрі в оцтовій кислині, розбавити водою, до-

дати K_2CrO_4 й відфільтрувати.

Осад 2 - $BaCrO_4$.

Фільтрат 2 - $SrCrO_4$, $CaCrO_4$.

Осад 2 росчинити в соляній кислині й проконтролювати присутність там Ва доданням сірчаної кислини, від якої утвориться білий, нерасчинний в кислинах осад сірчану бару.

До фільтрату 2 додати сірчану амонія - $(NH_4)_2SO_4$ від чого осяде сірчан стронцю. Відфільтрувати.

Осад 3 - $SrSO_4$

Фільтрат 3 - $CaSO_4$

Проконтролювати присутність у осаді 3 стронцю сухим способом на забарвлення полум'я в червоний кольор.

Фільтрат 3 уконцентрувати й щавеляном амонія встановити там присутність ваннецю.

2-й спосіб.

Осад 1 добре промити водою росчинити на фільтрі в найменшій кількости соляної кислини й випарити вщент. Сухий сумішок росчинити у воді, додати сірчану соду (1ч.) та вугляну соду (2ч.) й добре прокип'ятити.

Відфільтрувати, осад промити гарячою водою, а потім росчинити на фільтрі в теплій розропленій азотній кислині.

Осад 4 — $BaSO_4$

Фільтрат 4 — $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$.

Присутність у осаді Ba'' контролюється так: частина осаду пропікається на пляшиновій дротинці в редуктивному полум'ї, змочується соляною кислиною й знову пропікається: зелена барва полум'я вкаже на присутність там Ba''.

Фільтрат 4 випарити вщент, осад висушити при 105° C, а потім росчинити в абсолютнім алкоголі. Відфільтрувати.

Осад 5 — $Sr(NO_3)_2$,

Фільтрат 5 — $Ca(NO_3)_2$,

Присутність у осаді Sr'' контролювати сухим способом на забарвлення полум'я в червоний кольор.

Фільтрат 5 випарити вщент, лишок росчинити у воді, підкислити азотною кислиною й додати щавеляну амонія: білий кришталевий осад укаже на присутність Ca''

П'ЯТА ГРУПА.

До п'ятої групи належать катіони: Магн (магній) - $Mg^{\cdot\cdot}$; потас (калій) - $K^{\cdot}$, сод (натрій) - $Na^{\cdot}$, літ (літій) - $Li^{\cdot}$, амоній $NH_4^{\cdot}$, (рубід - $Rb^{\cdot}$, цез - $Cs^{\cdot}$).

Примітка: Катіон NH_4 по своїх хемічних властивостях належить до металів і, подібно другим металам, утворює стопливо зі ртутю.

Загального характерного реактиву катіони цієї групи не мають, бо їхні хлориди, сірчаки, сірчани і вуглани легко розчинюються у воді. Водні розчини цих катіонів мають лужну реакцію.

Магн — Mg.

Атом. тяг. = 24, 32. Пит. тяг. = 1, 75.
Т. топл. — 632, 6° С.

Найголовніші сполучення магну будуть такі: магнезія — $MgCO_3$, доло-

міт - $(Ca, Mg)CO_3$, бруціт - $Mg(OH)_2$, карналіт - $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, гірка сіль - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Крім того магн зустрічається в ріжних крем'янах.

Магн — сріблясто-білий блискучий метал, що легко витягується в дріт. На повітрі він не міняє свого вигляду, воду ж роскладає тільки під-час кипіння й то поволі. Горить дуже яскраво, перетворюючись у двоокис магну - MgO.

Реакції мокрі на Mg."

$(NH_4)_2CO_3$. - Вуглян амонія утворює білий осад основного вугляну магну тільки в відсутности хлораку амонія та амоняку й то після довгого нагріву:

$$4MgSO_4 + 4(NH_4)_2CO_3 + H_2O =$$
$$= Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 + 4(NH_4)_2SO_4 + CO_2,$$

який добре росчиняється у воді.

KOH. Їдкі луги: соду потасу, бару або вапнецю дають, у відсутности хлораку амонія, білий осад водокису магну:

$$Mg'' + 2OH' = Mg(OH)_2$$
$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2KCl.$$

NH_3. — Амоняк виділяє з невтральних росчинів білий осад водокису магну тільки в половинній його кількости, бо при цій реакції виділяється хлорак амонія, що росчиняє водокис магну:

$$MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Na_2HPO_4. — Двосодний фосфан утворює в росчинах солів магну в присутности хлораку амонія та амоняку білий осад фосфану магно-амонійної соли:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl.$$

Реакція ліпше проходить у концентрованих росчинах і під час тертя патичком по стінках пробірки.

Реакції сухі:

Після пропікання лютовальною руркою на вугіллі солів магну, змішаних із содою, залишається біла суга окису магну.

Сод (натрій) - Na.

Атом. тяг. = 23. Пит. тяг. = 0,97.
Т. топл. — 95,6° С.

У самородному вигляді сод у природі не зустрічається, бо він легко окислюється киснем повітря й переходить у окис соду – Na_2O. Різні хемічні сполучення соду надзвичайно поширені; з них найголовніші такі: хлорак соду або куховарська сіль – NaCl, сода – $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, азотан соду або чилійська салітра – $NaNO_3$, кріоліт – Na_3AlF_6, альбіт – $NaAlSi_3O_8$ та багато инших.

Сод – сріблясто-білий блискучий метал, при звичайній температурі він є м'який як віск, а при 95,6° С. топиться й біля 800° С. кипить.

Воду розкладає дуже енергійно при звичайній температурі.

Реакції мокрі на Na'

$K_2H_2Sb_2O_7$. – Піроантімон потасу виділює з невтральних або малолужних розчинів білий кристалевий осад:

$$2Na^{\cdot} + [H_2Sb_2O_7]'' = Na_2H_2Sb_2O_7,$$
$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaCl = Na_2H_2Sb_2O_7 + 2KCl.$$

Терти патичкою по стінках пробірки прискорює реакцію.

Від присутности в росчині других катіонів може утворитися білий осад їх піроантімонової соли, а тому при цій реакції потрібно виділити катіони соду від инших.

У кислому росчині може осісти піроантімонова кислина по реакції:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2HCl = H_4Sb_2O_7 + 2KCl,$$

а тому осад у кислих росчинах не є вказівкою на присутність катіонів соду.

Винна кислина, а також хлороплятиноводиева кислина, не дають осаду. (ріжниця від потасу)

Реакції сухі:

Усі соли соду забарвлюють полум'я кагана в жовтий кольор. Коли ж дивитися на це полум'я через індігову призму або через сине кобальтове шкло, то жовтої барви не помітно.

Потас (калій) - K.

Атом. тяг. = 39,10. Пит. тяг. = 0,87
Т. топл. - 62,5° C.

Потас входить у склад ріжних мінералів: сільвіну - KCl, карналіту - $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, салітри - KNO_3, адуляру - $KAlSi_3O_8$, мусковіту - $KH_2Al_3Si_3O_2$ і др.

Потас - сріблясто-білий метал, при звичайній температурі м'який і ріжеться легко ножем, топиться при 62,5°C, парує при 700°C. На повітрі покривається шаром окису потасу. Роскладає дуже енергійно воду, утворюючи водокис

$$2H_2O + 2K = 2KOH + H_2.$$

При цій реакції виділяється так багато тепла, що водень може загорітися віолєтовим, характерним для потасу, полум'ям через те, що з воднем попадають і частинки потасу.

Реакції мокрі на $K^{\cdot}$

H_2PtCl_6. - Хлороплятиноводнева кислина утворює в концентрованих росчинах хлораку потасу жовтий кришталевий осад хлороплятинату потасу:

$$2K^{\cdot} + PtCl_6'' = K_2PtCl_6$$

$$2KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + HCl$$

У розроплених росчинах осад

виділяється через де-який час. Тертя паличкою по стінках пробірки, та додання абсолютного алкоголю, прискорює реакцію.

$C_4H_6O_6$. Винна кислина виділяє з малорозчинених розчинів солів потасу білий кристалевий осад кислого винного потасу:

$$K^+ + C_4H_5O_6^- = C_4O_6H_5K$$

$$KCl + C_4H_6O_6 = C_4H_5O_6K + HCl,$$

що добре розчиняється в їдких лугах:

$$C_4H_5O_6K + KOH = C_4H_4O_6K_2 + H_2O,$$

або ж у кислинах:

$$C_4H_5O_6K + HCl = KCl + C_4H_6O_6,$$

т. т. ця реакція зворотня. Щоб запобігти цьому, вживається реактив не винна кислина, а винно-кислий сод - $C_4H_5O_6Na$

$$KCl + C_4H_5O_6Na = C_4H_5O_6K\,NaCl$$

H_2SiF_6. Кремнефтороводнева кислина виділяє з нейтрального або з мало-кислого розчину білий осад кремнефтораку потасу:

$$2K^+ + SiF_6'' = K_2SiF_6$$

$$2KCl + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HCl,$$

що не розчиняється в 50% ал-

коголю, а вода та кислини росчиняють його з великими труднощами.

Реакції сухі:

Соли потасу забарвлюють полум'я в блідовіольтовий кольор, який, від присутности самої незначної кількости солів Na, зовсім затемнюється жовтим, характерним для цього останнього.

Щоб побачити в цьому випадку характерну барву потасу, потрібно дивитися на забарвлене полум'я через росчин індіго або через сине кобальтове шкло. Тоді жовта барва соду зникне и блідовіольтова, характерна для потасу, буде виглядати червоною.

Літ (літій) - Li.

Атом. тяг. = 7,03. Пит. т. = 0,6.
Т. топл. - 186° С.

Літ мало росповсюджений у природі. Трапляється він у мінералах: трифіліні - $PO_4(FeMn)[LiCsPb]$,

трифані – $(SiO_3)_2Al(NaLi)$, турмаліні, мусковиті, епідоті та ин.

Літ дуже легкий метал; на повітрі він хутко оксідується, а воду роскладає при звичайній температурі, утворюючи водокис літу. Хлорак літу росчиняється у воді, а також у сумішку алкоголя з етером та в аміловому спірті (ріжниця від хлораків соду та потасу, які не росчиняються в спірті та в етері).

Реакції мокрі на Li

Na_2HPO_4. – Двосодний фосфан утворює в мало концентрованих росчинах, під час кипіння, білий осад трбохлітного фосфану. Реакція проходить лише в лугових росчинах:

$$3LiCl + Na_2HPO_4 + NH_3 = 2NaCl + NH_4Cl + Li_3PO_4$$

$(NH_4)_2CO_3$. – Вуглян амонія виділяє з концентрованих росчинів, під час нагріву, білий кришталевий осад вугляну літу:

$$2LiCl + (NH_4)_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2NH_4Cl$$

Прилутність NH_4Cl заважає реакції.

Реакції сухі:

Усі соли літу забарвлюють полум'я кагана в червоний кольор.

Амоній — NH_4.

Молек. тяг. — 18,032

Амоній у невеликій кількости знаходиться в повітрі та викидається з вулканів у сполученні NH_4Cl; крім того утворюється під час згнивання ріжних органичних тіл.

Реакції мокрі на NH_4

KOH. — Їдкі луги виділяють (під час нагріву) із солів амонія амоняк:

$$NH_4Cl + KOH = KCl + H_2O + NH_3.$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Реакція провадиться так: до росчину додати їдкого лугу й кип'ятити в пробірці, над якою тримати червону лякмусову бібулу, що змочена водою. В разі присутности NH_4 виділиться амоняк, що забарвить цю бібулу в синій ко-

лор. Замість червоної лакмусової бібуми, можна взяти папер, змочений розчином однооксиду ртуті, який від NH_3 чорніє:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O =$$
$$= 3NH_4NO_3 + O\begin{matrix}^{Hg}\\_{Hg}\end{matrix}NH_2 - NO_3 - Hg_2.$$

K_2HgJ_4. Коли додати солів амонія до лугового розчину подвійної солі йодиду потасу та ртуті, то виділиться рудо-червоний осад йодиду діміркуріамонію:

$$NH_4Cl + KOH = NH_4OH + KCl$$

$$NH_4OH + 2K_2[HgJ_4] + 3KOH = O\begin{matrix}^{Hg-NH_2}\\_{Hg-J}\end{matrix} + 7KJ + 3H_2O.$$

N_2PtCl_6. Хлороплятинововоднева кислота виділяє жовтий осад хлороплятинату амонія:

$$2NH_4Cl + H_2[PtCl_6] = (NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCl.$$

Реакції "сухі":

Усі соли амонія навіть при невисокій температурі (біля 350° C) знищаються (звітрюються) без лишку.

Аналіз катіонів V групи.

Після виділення вугляном амонія катіонів IV гр. фільтрат ч. 1 (див. сторн. 315), де будуть катіони V гр. випарити вщент і сухий лишок пропекти на вогні. Потім росчинити його в теплій розропленій соляній кислині. В разі не цілковитого росчинення - відфільтрувати. В росчині будуть $MgCl_2$, KCl, $NaCl$, $LiCl$.

До мало-кислого цього росчину додати водокису бару - $Ba(OH)_2$ до мало лугової реакції й відфільтрувати.

Осад 1 - $Mg(OH)_2$

Фільтрат 1 - KCl, $NaCl$, $LiCl$, $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$.

Осад 1 промити водою й росчинити на фільтрі гарячою дуже розропленою сірчаною кислиною. Невтралізувати росчин амоняком, а потім додати до нього NH_4Cl та двофосфану соду: білий кришталевий осад укаже на присутність $Mg^{\cdot\cdot}$.

До фільтрату 1 додати вугляну амонія й відфільтрувати.

Осад 2 - $BaCO_3$

Фільтрат 2 - KCl, $NaCl$, $LiCl$.

Фільтрат 2 випарити вщент і пропікати до цілковитого зникнення амо-

нійних солів. Потім розчинити в невеличкій кількості води, відфільтрувати й знову фільтрат випарити досуху.

До сухого лишку додати абсолютного алкоголю, добре перемішати й декантувати прозорий розчин. Операцію розчинення осаду в абсолютному алкоголі повторити 3-4 рази.

Осад 3 - KCl, NaCl.

Фільтрат 3 - Li Cl.

Фільтрат 3 випарити досуха і з сухим лишком провести контрольну реакцію на присутність Li^+. Для цього взяти на платинову дротинку невеличку кількість цього сумішку й внести в полум'я каганця: червоне забарвлення полум'я вкаже на присутність Li^+.

З осадом 3 провести в окремих спробах сухі реакції на K^+ та Na^+: жовте забарвлення полум'я вкаже на присутність Na^+, а фіолетово-забарвлене — на K^+.

В тому ж випадку, коли в спробному сумішку будуть присутніми й K^+ і Na^+, то полум'я забарвиться в яскравий колір, а фіолетової, характерної для K^+, не буде помітно.

А тому на забарвлене полум'я проба дивитися крізь кобальтове скло або індігову призму: тоді червоні барви Na не буде помітно, а віолетова барва K здаватиметься червоною.

Осад 3 розчинити у воді й провести в окремих спробах реакції на K винною кислиною та на Na піроантімонатом потасу.

Аніони.

Кислоти та їхні солі дісоціюють в розчинах на додатні йони, або катіони та від'ємні йони, або аніони:

$$2HCl \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2Cl^{'}$$

$$2NaCl \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + 2Cl^{'},$$

а тому об'єктом хемічного аналізу на аніони можуть бути не тільки кислоти, але й їхні соли.

Встановлення присутности аніонів провадиться після аналізу на катіони, а тому все з цих дослідів можна зробити висновки що до присутности або відсутности деяких аніонів.

Так напр., коли в спробному сумішку встановлена присутність срібла й сумішок добре розчиняється у воді, або в HNO_3, то тому не може бути таких кислот: HCl, HBr, HJ, HCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$.

Коли спробний сумішок нейтральної реакції, добре розчиняється у воді й там знайдені катіони Ba..

$Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, то в ньому не можуть бути кислини: H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, HF, H_2SiO_3, H_3PO_4, $(COOH)_2$.

Для реакцій на аніони можна користуватися спробним сумішком, що розчиняється в H_2O або в HNO_3. Але з огляду на те, що ціла низка важких металів, а особливо такі, що утворюють забарвлені соли, заважають реакціям на аніони, то з'являється потреба виділяти їх з рослини.

Цього ліпше всього можна досягти таким способом: спробний сумішок треба прокипятити з розчинною содою, від чого осядуть тяжкі та лугувато-земельні метали, як карбонати, водокиси та окиси, а в розчині будуть всі аніони. Відфільтрувавши, розчин потрібно зневтралізувати кислиною оцтовою або солною, при чому можуть виділитися гази, які вкажуть на присутність кислин:

SO_2 — на прис. сірковой кислини
SO_2+S — " " тіосірчаної " "
NO — " " азотової " "
H_2S — " " сірководневої " "
HCN — " " ціанової " "

Всі ці гази пізнаються по реакціях, що показані при окремих кислинах.

Розподіл аніонів по групах.

Аналіз аніонів базується на їхній здібності утворювати осади з азотаном срібла та хлоридом барію, а також на розчинності цих осадів у воді та азотній кислині. Користуючись цим можна поділити всі аніони на 5 груп. Але як треба зазначити, що тут не можна відділити одну групу аніонів від другої, як то ми бачили в катіонах. Ці-групові реактиви носять лише орієнтировочний характер, бо розділення завше буде неповним.

До першої групи належать аніони, які утворюють з азотаном срібла нерозчинні ані у воді ані в розведених кислинах осади, хлорид же барію не дає осаду:

HCl- хлороводнева кислина - Cl'
HBr- бромоводнева " " - Br'
HJ - йодоводнева " " - HJ'
HCN- ціанова " " - CN'

$HCNS$ - роданова кислина — CNS'
$H_3[Fe(CN)_6]$ - залізоціанова " - $[Fe(CN)_6]'''$
$H_4[Fe(CN)_6]$ - залізноціанова " $[Fe(CN)_6]''''$
$HClO$ - підхлорова " — ClO'

До другої групи належать аніони, які утворюють з азотаном срібла осади, що не розчиняються у воді, але азотна кислина їх добре розчиняє. Хлорак бару не дає осаду з цими аніонами:
H_2S - сірководнева кислина - S''
HNO_2 - азотова " " - NO_2'
CH_3COOH - оцтова " " - CH_3COO'

До третьої групи належать аніони, які утворюють з азотаном срібла та хлораком бару нерозчинні у воді осади, що добре розчиняються в азотній кислині:
H_2SO_3 - сіркова кислина — SO_3''
$H_2S_2O_3$ - тіосірчана " — S_2O_3''
H_2CO_3 - вугляна " — CO_3''
H_3BO_3 - борна " — BO_3'''
H_2CrO_4 - хромова " — CrO_4''
H_3PO_4 - фосфорна " — PO_4'''
H_3AsO_3 - арсенова " — AsO_3'''
H_3AsO_4 - арсенна " — AsO_4'''
H_2SiO_3 - кремляна " — SiO_3''
$C_2H_2O_4$ - щавлева " - C_2O_4''

$C_4H_4O_6$ – винна кислина – $C_4O_6H_4''$

До четвертої групи належать аніони, які утворюють з хлоридом барію нерозчинні солі в воді або в розведених кислинах осади; але азотан срібла не дає осаду:

H_2SO_4 – сірчана кислина – SO_4'',
HF – фтороводнева " – F',
H_2SiF_6 – кремнефтороводнева " – SiF_6''

До п'ятої групи належать аніони які не дають осаду ані з азотаном срібла ані з хлоридом барію:

HNO_3 – азотна кислина – NO_3',
$HClO_3$ – хлорна " " – ClO_3',
$HMnO_4$ – манганна " " – MnO_4'

ПЕРША ГРУПА.

Хлороводнева кислина. HCl.

Соли хлороводневої кислини надзвичайно поширені в природі. У вільному же стані хлороводнева кислина трапляється тільки як продукт діяльности вулканів.

Хлороводень це газ, що добре розчиняється у воді й дає 36-38% розчин соляної кислини. Дуже розведена соляна кислина практично цілком розпадається на йони H' та Cl'.

Одержується HCl з рижних своїх солів додаванням сірчаної кислини:

$$2Cl' + 2H' = 2HCl$$

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl,$$

або — під час розкладення хлоридів водою:

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$$

Під впливом окислників хлороводнева кислина розпадається, ви-

ділячи хлор. Такими окислителями будуть:

1) кисень, що роскладає HCl в присутности каталізаторів:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2,$$

2) чотириокис манґану або олива:

$$2HCl + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

$$4HCl + PbO_2 = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2,$$

3) шостиокис хрому:

$$12HCl + Cr_2O_6 = 2CrCl_3 + 6H_2O + 3Cl_2$$

4) концентрована азотна кислина:

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + Cl_2 + NOCl$$ (хлорак нітрозілу)

Реакції

$AgNO_3$. — Азотан срібла утворює білий кубластий осад хлораку срібла:

$$Cl' + Ag^{\cdot} = AgCl$$

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3,$$

що добре росчиняється в амоняці, в ціан-потасі та сірчані соду; азотна ж кислина на нього не впливає. Під впливом світу $AgCl$ роспадається, від чого барва його робиться віолєтово сірою.

H_2SO_4. — Концентрована сірчана кислина роскладає під час

нагріву всі хлориди, виділяючи хлороводень:

$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$ (при звич. темп.)

$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$ (під час кип.)

присутність якого можна встановити по пару та білій мулі на краплині $AgNO_3$, яка зникає від додання амоняку.

Цю реакцію краще проводять з сухими солями.

$K_2Cr_2O_7$. Коли змішати двохромін потасу з хлоридом якого будь металу, та додати концентрованої сірчаної кислини, то, під час нагріву буде виділяться руда пара хлориду хромілу:

$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$,

що водою розщеплюється на хромову та солону кислину:

$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$.

Хлорид хромілу з їдкими лугами та амоняком утворює хромову сіль того металу жовтого кольору — Me'_2CrO_4, та виділяє хлорид лугового металу.

Коли до цього розчину додати

стеру та H_2O_2 й добре його перемішати, то утвориться синя барва стеру на поверхні росчину, що служить вказівкою на присутність у спробному сумішку хрому. А з огляду на те, що хром переганяється тільки тоді, коли перебуває в стані хлоріду, то синя барва при цій реакції вкаже й на присутність хлору.

Хлор може сполучатися з ріжними елементами й утворювати як електроліти, де присутність його можна встановити вищенаведеними реакціями, так і не-електроліти, на які азотан срібла не впливає, так напр. хлороформ - $CHCl_3$, й др.

Щоб і в таких сполученнях встановити присутність хлору, треба проробити таку реакцію:

у шклянну трудно-лютовну рурку насипати вапна, спробного сумішку й знову вапна, а потім пропекти на вогні; вапно перетвориться в хлорок вапнецю, який росчинити в HNO_3, росчин відфільтрувати від решти вапна й з ньому $AgNO_3$ проробити реакцію на Cl'.

Бромоводнева кислота HBr.

Бромоводнева кислота одержується з різних своїх солів через додання до них розрідненої сірчаної кислоти ($3H_2SO_4 : 1H_2O$):

$$2Br' + 2H' = 2HBr$$

$$2NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HBr.$$

Газ бромоводень добре розчиняється у воді (до 82%) й дає бромоводневу кислоту, а на повітрі окислюється, виділяючи Br:

$$2HBr + O = H_2O + Br.$$

Крім кисня бромоводнева кислота окислюється різними солями: азотними, азотовими, хромовими й др. Хлор виділяє бром із його сполучень.

Реакції":

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює блідо-жовтий осад бромаку срібла:

$$Br' + Ag' = AgBr.$$

$$NaBr + AgNO_3 = AgBr + NaNO_3,$$

що розчиняється в концентрованому амонії, ціан-поїасі

та сірчані соду. Дуже розроблений амоняк та азотна кислина на нього не впливають.

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина розкладає суху сіль бромаку, виділяючи під час нагріву бромоводневу кислину:

$$2NaBr + H_2SO_4 = 2HBr + Na_2SO_4,$$

що розкладається сірчаного кислиною:

$$2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + Br_2.$$

Бромоводень димить на повітрі й має характерний пах; вода від нього не мутніє (різниця від HF, H_2SiF_6)

$K_2Cr_2O_7$. Двохромат потасу в присутності концентрованої сірчаної кислини виділяє бром із його сполучень:

$$6NaBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 7H_2O + 6Br.$$

Бром, змішаний з їдкими лугом, не забарвлює його через те, що утворюється безбарвне сполучення:

$$2Br + 2NaOH = NaOBr + NaBr + H_2O,$$

а коли додати сюди розроблене-

ної сірчаної кислоти, то розчин зробиться червоно-рудим через те, що виділиться бром (суміш від Cl):

$$NaBr + NaOBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + Br_2.$$

Cl. — Хлорна вода виділяє брому, від якого сірковуглець або хлороформ робляться червоно-рудими:

$$2KBr + 2Cl = 2KCl + Br_2.$$

Надмір реактиву переміняє барву з червоно-рудої на жовту (суміш від води).

HNO_3. — Азотна кислина не виділяє брому з розроблених розчинів його солів (суміш від води).

Йодоводнева кислина.

HJ.

Йодоводнева кислина одержується зі своїх солів, які бувають розчинені в морській воді, мінеральних водах та грудевих вулканах. Крім того вона може утворитись під в-

ливом води на йодаки:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3.$$

Йодоводнева кислота дуже нестійке сполучення, й кисень повітря розкладає її, виділяючи йод:

$$2HJ + O = H_2O + J_2,$$

від чого барва розчину стає рудою.

Реакції:

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює жовтий кубластий осад йодаку срібла:

$$J' + Ag' = AgJ.$$

$$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3,$$

що не розчиняється ані в азотній кислині ані в розпущеному амонязі; концентрований же амоняк розчиняє його дуже мало.

Йодак срібла добре розчиняється в ціан-потасі та сірчанім содї.

H_2SO_4. — Концентрована сірчана кислина розкладає соли йоду:

$$2NaJ + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2 + J_2$$

KNO_2. — Азотовик потасу переходить під впливом сірчаної ки-

сими в азотову кислину, що виділяє з йодових солів йод, який забарвлює рослин у жовтий або рудий колюр:

$$KJ + KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + NO + J$$

Реакція провадиться так: до спробного сумішку додати декілька крапель нітрози-[(NO)/H_2SO_4], та сірковуглецю, або хлороформу, й перемішати: виділиться йод, що забарвить хлороформ у червоно-віолєтовий колюр.

Хлороформ та сірковуглець можна замінити крохмалем, що забарвиться від йоду в синій колюр.

Cl. — Хлорна вода виділяє йод із його солів:

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2,$$

який забарвлює сірковуглець у червоно-віолєтовий, а крохмаль у синій колюр.

Надмір хлорної води робить сірковуглець безбарвним через те, що йод перетворюється в безбарвну йодову кислину:

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3.$$

В разі присутности в спробному сумішку подаків разом із бромаками, - від поступового додання хлорної води пройде реакція так:

1) спочатку виділиться под, що забарвить сірковуглець в червоно-віолєтовий кольор;

2) від більшої кількости реактиву сірковуглець зробиться безбарвним;

3) виділиться бром, що забарвить сірковуглець у червоно-рудий кольор;

4) від надміру реактиву сірковуглець зробиться знову майже безбарвним (блідо-жовтим).

$Fe_2(SO_4)_3$. Залізний купервас у присутности сірчаної кислини виділяє под:

$$2KJ + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + K_2SO_4 + J_2,$$

який під час кипіння буде виходити з росчину червоно-віолєтовим паром (ріжниця від Cl та Br, на сполучення яких $Fe_2(SO_4)_3$ не впливає.)

$HgCl_2$. - Двохлорак ртути виділяє

червоний осад йодиду ртуті

$$2J' + Hg'' + HgJ_2$$

$$HgCl_2 + 2KJ = 2KCl + HgJ_2,$$

що розчиняється в надмірі йодиду потасу:

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4]$$

$Pb(NO_3)_2$ Азотан олива утворює жовтий осад йодиду олива:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KJ = 2KNO_3 + PbJ_2,$$

що добре розчиняється у великій кількості гарячої води, а по охолодженні знову випадає золотою лускою.

Ціановоднева кислина.

HCN.

Ціановоднева кислина зустрічається в природі в різних органічних сполуках. Так, у деяких рослинах міститься глюкозід (амігдалін) $C_{20}H_{27}NO_{11}$, який під впливом води розкладається, виділяючи ціановодневу кислину:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5COH + HCN$$

Одержується ціановоднева кислина під час пропускання аміняку через

роспечений вуґіль, а також під час деструкції з кислотами ріжних ціанів:

$$2Fe(CN)_6K_4 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + Fe(CN)_6Fe K_2 + 6HCN.$$

Ціановоднева кислота дуже нестійке сполучення й водою розкладається на мурашину (сформіатну) кислоту та амоняк:

$$HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3$$

Комплексні сполучення ціану є дуже постійні, й у розчинах вони не виділяють йону CN', а тому такі сполучення й не дають реакції на HCN.

Усі соли ціановоднєвої кислоти, як і сама кислота, — надзвичайно отруйні препарати.

Реакції:

$AgNO_3$. — Азотан срібла, прилитий до розчину ціанових солів утворює спочатку білий осад ціану срібла:

$$CN' + Ag^{\cdot} = AgCN$$

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3,$$

який при перемішуванні та доданні надміру KCN зникає, бо утворюється комплексна сіль

$$AgCN + KCN = [Ag(CN)_2]K.$$

Від більшого додання $AgNO_3$ це сполучення розпадається й знову виділиться білий осад ціану срібла:

$$[Ag(CN)_2]K + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3,$$

що частково розчиняється в концентрованій азотній кислині під час кипіння. Ціан срібла дуже добре розчиняється в амоняці, сірчаній соді та ціан-поташі.

Концентрована соляна кислина розкладає ціан срібла, виділяючи ціановодневу кислину з запахом гіркого мигдалю:

$$CN' + H' = HCN$$

$$AgCN + HCl = AgCl + HCN.$$

Під час нагріву ціан срібла також розкладається на металеве срібло та CN:

$$2AgCN = Ag_2 + (CN)_2$$

H_2SO_4. — Розведена сірчана кислина виділяє при звичайній температурі ціановодневу кислину:

$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCN,$$

яка пізнається по запаху (гіркий мигдаль).

Нерозчинні у воді ціани роз-

кладаються сірчаною кислиною тільки під час нагріву:

$Hg_2(NO_3)_2$ Росчин лугових солів ціановодневої кислини виділяє з азотану окису ртути сірий осад (ріжниця від Cl, Br та J):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg.$$

Реакція утворення берлінської лазурі.

До росчину соли ціановодневої кислини додається де-кілька крапель їдкого потасу та залізного купервасу, - утвориться жовта кровяна сіль по реакції:

$$2KOH + FeSO_4 = Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$

$$2KCN + Fe(OH)_2 = Fe(CN)_2 + 2KOH$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = [Fe(CN)_6]K_4$$

Підкисливши цей росчин соляною кислиною, щоб запобігти утворенню червоно-рудого осаду, від сполучення KOH з трихлораком заліза - $FeCl_3$, додати 2-3 краплі $FeCl_3$: утвориться блакитний осад берлінської лазурі:

$$3[Fe(CN)_6]K_4 + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl.$$

В разі малої кількости солів ціановодневої кислини може утворитися спочатку блакитно-зелений росчин, а

з часом випаде й берлінська лазур.

Реакція утворення роданату заліза.

До розчину солів ціановодневої кислоти додається жовтий сірчак амонію $(NH_4)_2 \cdot S_2$ і обережно випарюється на покришці тигля, щоб проміканням не знищити сполучення роданату потасу, що при цьому утворилося:

$$KCN + (NH_4)_2 \cdot S_2 = KCNS + (NH_4)_2 S$$

Додати невеличку кількість солячої кислоти, щоб знищити надмір $(NH_4)_2 S$, бо в противному разі він з $FeCl_3$ утворить чорний осад сірчаку заліза, прилити 1-2 краплі $FeCl_3$, - утворюється роданат заліза:

$$3KCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3KCl,$$

кровяно-червоної барви, що зникає від додання $HgCl_2$, бо утворюється безбарвний розчин $Hg(CN)_2$.

Роданова кислина.

HCNS

Лужні соли роданової кислини утворюються через промікання ціан-по-

тасу з сіркою:

$$KCN + S = KCNS$$

або від додання до росчину ціан-потасу повносірчаку амонія:

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2S + KCNS.$$

Реакції:

$AgNO_3$. – Азотан срібла виділяє білий клочкуватий осад родану срібла:

$$Ag^{\cdot} + CNS' = AgCNS$$

$$AgNO_3 + KCNS = AgCNS + KNO_3,$$

що добре росчиняється в амоняці, а розроплена азотна кислина на нього не впливає.

H_2SO_4. Мало розроплена сірчана кислина ($5H_2SO_4 : 4H_2O$) роскладає роданати:

$$KCNS + 2H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + (NH_4)HSO_4 + COS,$$

виділяючи сіркоокис вугільця, що горить синим полум'ям

$FeCl_3$. – Росчини солів триокису заліза уживорюють кров'яно-червону барву:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

$CuSO_4$. – Росчин солів двоокису мі-

ді дає спочатку зелену барву, яка з часом переходить у чорну, а від додання сіркової кислини випадає білий осад роданату міді:

$$2KCNS + 2CuSO_4 + H_2SO_4 + H_2O =$$
$$= Cu_2(CNS)_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4,$$

який не росчиняється в розроплених кислинах - соляній та сірчаній.

$Hg(NO_3)_2$. - Азотан двоокису ртути виділяє білий осад роданату ртути, що утворюється через де-який час:

$$2CNS' + Hg'' = Hg(CNS)_2$$
$$2KCNS + Hg(NO_3)_2 = Hg(CNS)_2 + 2KNO_3;$$

цей осад росчиняється в надмірі роданату потасу:

$$Hg(CNS)_2 + KCNS = [Hg(CNS)_3]K$$

$Hg_2(NO_3)_2$. - Азотан одноокису ртути виливає на соли роданової кислини ріжно, в залежности від кількости реактиву: при малій кількости утворюється сірий осад металевої ртути:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 3KCNS = [Hg(CNS)_3]K + 2KNO_3 + Hg.$$

Як що до ртутного роданату потасу додати ще реактиву, то утвориться білий осад

родонату двоокису ртуті:

$$2[Hg_2(CNS)_3]K + 3Hg_2(NO_3)_2 = 2Hg(NO_3)_2 + 3Hg_2(CNS)_2 + 2KNO_3.$$

Залізноціанова кислина.

$[Fe(CN)_6]H_4$.

Залізноціанова кислина уявляє собою біле неміцне тіло, що добре розчиняється у воді та спірті. Її солі залізноціанової кислини утворюються з жовтої кровяної солі, ч. т. з потасової солі залізноціанової кислини.

Лугові та лугувато-земельні солі залізноціанової кислини добре розчиняються в воді, а решта солів при звичайній температурі не розчиняється ані у воді, ані в розведеній кислині.

Реакції:

$AgNO_3$. — Азотан срібла утворює білий осад залізноціанового срібла:

$$[Fe''(CN)_6]^{IV} + 4Ag^{\cdot} = [Fe(CN)_6]Ag_4$$

$$4AgNO_3 + [Fe(CN)_6]K_4 = [Fe(CN)_6]Ag_4 + 4KNO_3$$

який добре росчиняється в ціан-потасі, а розроплена азотна кислина та амоняк на нього не впливають.

H_2SO_4.- Розроплена сірчана кислина роскладає під час кипіння залізноціан потасу:

$$3H_2SO_4 + 2[Fe(CN)_6]K_4 =$$
$$= [Fe(CN)_6]FeK_2 + 3K_2SO_4 + 6HCN,$$

при чому виділяється ціановоднева кислина з пахом гіркого миґдалю.

Концентрована ж сірчана кислина під час кипіння роскладає залізноціан потасу, виділяючи газ CO:

$$6H_2SO_4 + [Fe(CN)_6]K_4 + 6H_2O =$$
$$= FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

При цій реакції завше виділяється ще газ SO_2, бо частина залізного купервасу окислиться сірчаною кислиною:

$$2H_2SO_4 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + SO_2.$$

$FeCl_3$.- Соли триокису заліза дають берлінську лазурь (див. реакції на $Fe^{\cdots}$).

Для аналізу пересчонних за-

ліганоціановиків спочатку необхідно перевести їх у розчинний стан, що провадиться так: до сухого осадку додати їдкого лугу й прокип'ятити, при чому утворюється залізноціан потасу або соду та нерозчинні у воді водокиси, які відфільтрувати. З розчином провести реакцію на присутність залізноціанової кислини прихлораком заліза.

У тому ж випадку, коли під час кипіння з їдким лугом не утворився осаду, що вкаже на розчинність його у воді, то в розчин пропустити CO_2, від чого осяде його вуглян.

Відфільтрувавши, провадити з розчином реакції на $[Fe(CN)_6]^{IIIII}$.

Під час проїкання сіль $[Fe(CN)_6]K_4$ розпадається й перетворюється в карбід заліза - FeC_2.

Залізоціанова кислина.

$[Fe(CN)_6]H_3$.

Соли залізоціанової кислини у-

ливрюються під час окислення залізноціан-потасу:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + Cl = [Fe(CN)_6]K_3 + KCl$$

У воді розчиняються тільки лужні та лужувато-земельні соли залізоціанової кислоти, а решта не розчиняється.

Реакції:

$AgNO_3$. Азотан срібла дає жовто-гарячий осад залізоціану срібла:

$$[Fe(CN)_6]''' + 3Ag^{\cdot} = [Fe(CN)_6]Ag_3$$

$$3AgNO_3 + [Fe(CN)_6]K_3 = [Fe(CN)_6]Ag_3 + 3KNO_3,$$

який добре розчиняється в амонязі (різниця від $[Fe(CN)_6]Ag_4$; азотна кислина на нього не впливає.

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина розкладає під час кипіння всі соли залізоціанової кислини, виділяючи CO та сірчани металів:

$$12H_2SO_4 + 2[Fe(CN)_6]K_3 + 12H_2O =$$

$$= Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 12CO.$$

$FeSO_4$. Сірчан двоокису заліза в невтральному або кислому рос-

чині дає турнбулеву синьку (див. реакцію на $Fe^{"}$):

$$3FeSO_4 + 2[Fe(CN)_6]K_3 = [Fe(CN)_6]_2Fe_3 + 3K_2SO_4$$

$FeCl_3$. Соли трьохокису заліза дають руду барву (див. реакцію на $Fe^{"}$).

$CuSO_4$. Сірчан двоокису міді утворює з солями залізоціяну потасу залізо-ціян міді зеленого кольору:

$$3CuSO_4 + 2[Fe(CN)_6]K_3 = [Fe(CN)_6]_2Cu_3 + 3K_2SO_4.$$

Залізно-ціянова кислина являє з себе в лужному розчині сильний окислитель й легко редукується до солі залізноціянової кислини, в присутності:

1) двоокису манґану або олива:

$$PbO + 2[Fe(CN)_6]K_3 + 2KOH \rightleftarrows 2[Fe(CN)_6]K_4 + PbO_2 + H_2O,$$

2) йодаку потасу:

$$2KJ + 2[Fe(CN)_6]K_3 = 2[Fe(CN)_6]K_4 + J_2,$$

3) сіркової кислини:

$$K_2SO_3 + 2[Fe(CN)_6]K_3 + 2KOH = 2[Fe(CN)_6]K_4 + K_2SO_4 + H_2O,$$

4) сірчаку потасу:

$K_2S + 2[Fe(CN)_6]K_3 = 2[Fe(CN)_6]K_4 + S.$

Під час кипіння розчину солів залізоціанової кислини (крім кобальтових) з солями двоокису ртуті, всі вони розкладаються, утворюючи $Hg(CN)_2$:

$[Fe(CN)_6]K_4 + 3HgO + 3H_2O = 3Hg(CN)_2 + Fe(OH)_2 + 4KOH.$

$[Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 9HgO + 9H_2O = 9Hg(CN)_2 + 3Fe(OH)_2 + 4Fe(OH)_3.$

Цією реакцією користуються при кількісному аналізі.

Підхлорова кислина.

HOCl

Підхлорова кислина дуже нестійке сполучення й навіть під впливом світла розкладається на кисень і соляну кислину:

$2HOCl = 2HCl + O_2.$

З огляду на те, що під час цього розкладу виділяється кисень – підхлорова кислина має властивість обезбарвлювання різних рідин.

Одержується підхлорова кислина

під час розчинення двоокису ртуті в хлорній воді, при чому утворюється хлорокис ртуті, що осяде на дно посудини, та підхлорова кислина, яка буде в розчині:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = Hg_2OCl_2 + 2HOCl$$

Соли підхлорової кислини утворюються під час пропускання газу хлору в розчин їдкого лугу при звичайній температурі:

$$2KOH + 2Cl = KOCl + KCl + H_2O.$$

Під час же нагріву соли підхлорової кислини розкладаються на хлоровики та хлорати:

$$3KOCl = 2KCl + KClO_3.$$

Реакції:

$AgNO_3$. Азотан срібла, доданий до розчину солів підхлорової кислини, не дає повного осаду хлору, а тільки частину (приблизно 2/3); решта ж хлору залишається в осаді. Реакція проходить так: спочатку утворюється срібляна сіль підхлорової кислини:

$$OCl' + Ag^{\cdot} = AgOCl$$

$$3KOCl + 3AgNO_3 = 3AgOCl + 3NaNO_3.$$

яка зараз же розкладається:

$$3AgOCl = AgClO_3 + 2AgCl.$$

H_2SO_4. – Під впливом сірчаної кислини виділяється підхлорова кислина зі своїх солів:

$$KOCl + H_2SO_4 = HOCl + KHSO_4,$$

а соляна кислина розкладає ці соли, виділяючи хлор:

$$KOCl + 2HCl = KCl + H_2O + Cl_2.$$

Hg. – Підхлорова кислина реагує з металевою ртуттю, утворюючи рудий хлорокис:

$$2HOCl + Hg_2 = Hg_2Cl_2O + H_2O,$$

який розкладається в солянній кислині, а вода на нього не впливає.

Цією реакцією користуються тоді, коли треба провести аналіз на підхлорову кислину в присутности йону хлору, бо ртуть сполучається з хлором і дає не розкинний ані у воді ані в солянній кислині хлорак.

Реакцію провадити так: до спробного сумішку додати металевої ртути й добре перемішати до зникнення паху хлору; опісля хлорокис ртути (від ест.

лучення ртуті з підхлорової кислоти) та хлорак ртуті (від сполучення йону хлору зі ртуттю).

Відфільтрувати й додати соляної кислоти, яка розчинить хлорокис, а хлорак залишиться.

З фільтром проводиться контрольна реакція сірководнем на присутність в розчині іонів Hg. Як що при цій реакції утворюється чорний осад, то це вказує на присутність як ртуті, так і підхлорової кислоти.

KJ. – Йодак потасу забарвлює крохмаль у присутності підхлорової кислоти в синій колір через те, що виділиться йод:

$$2KJ + KOCl + H_2O = 2KOH + KCl + J_2.$$

Аналіз сумішку аніонів 1-ї групи.

В окремих частинах справного сумішку встановити присутність таких аніонів:

CN' – Під час нагріву з H_2SO_4 виділиться газ запах гіркого мигдалю, який указує на присутність іонів ціановодневої кислоти.

CNS'. Від $FeCl_3$ утвориться червоне забарвлення росчину, яке вкаже на присутність аніонів роданової кислини.

$[Fe(CN)_6]''''$ – Від $FeCl_3$ утвориться осад берлінської лазурі – аніони залізноціанової кислини

$[Fe(CN)_6]'''$ – Від $FeSO_4$ утвориться осад турнбулєвої синьки – аніони залізоціанової кислини.

В разі присутности в спробному сумішку аніонів роданової кислини, реакції на $[Fe(CN)_6]''''$ та на $[Fe(CN)_6]'''$ будуть неясні; щоб уникнути цього, потрібно пророблювати реакції на ці два аніони в присутности щавелевої кислини, яка знищує забарвлення від CNS'.

Встановивши присутність вищезазначених аніонів, потрібно виділити їх із загального спробного сумішку. Для цього до росчину додати сірчану заліза та нікелю; утвориться осад, який відфільтрувати, надмір сірчану заліза та нікелю виділити з росчину їдким лугом під час кипіння й відфільтрувати

Br', J'. Частину фільтрату підкислити сірчаною кислиною, додати до неї хлороформу, або CS_2,

а потім приливати потрохи хлорної води; в присутності йонів J' хлороформ забарвиться в червоно-віолетовий колір, який від надміру хлорної води зникне, а з'явиться червоно-руда барва, характерна для Br'.

Cl'. До другої частини фільтрату додавати, під час нагріву, по краплях $AgNO_3$, від чого поступово будуть утворюватися осади: спочатку AgJ - жовтого кольору, потім $AgBr$ - світло-жовтого кольору й, нарешті, - $AgCl$ - білого кольору.

Білий осад $AgCl$ зібрати окремо й з ним провести контрольну реакцію на розчинення його в амоніаці.

ClO' - до частини розчину додавати по краплях, під час нагріву, $AgNO_3$, доки перестануть виділятися осади AgJ та $AgBr$ і покажеться білий осад $AgCl$. Відфільтрувати. З фільтратом провести реакцію на ClO' металевою ртуттю, як то показано на сторінці 361.

Друга група.

Азотова кислина.

HNO_2.

Азотова кислина утворюється під час розчинення цинку в азотній кислині. Водень, що виділяється при цій реакції редукує азотну кислину до азотової:

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O.$$

Але утворення чиї азотової кислини є тільки тимчасове, бо редукція проходить далі й азотова кислина розкладається на NO, N_2O й нарешті виділяється N.

Соли як азотової кислини більше тривкі. Вони утворюються під час прожарювання азотанів:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Але до цієї соли завжди будуть примішані азотани та окис азоту. Щоб уникнути цього, азотани пропускається в присутности олива; тоді редукція проходить ліпше, й азотовики

одержують майже в чистому виді.

Реакції:

$AgNO_3$. Азотан срібла виділяє з розчину азотовиків кристалевий осад азотовику срібла:

$$NO_2' + Ag^{\cdot} = AgNO_2$$

$$AgNO_3 + KNO_2 = AgNO_2 + KNO_3,$$

що розчиняється в азотній кислині, та частково в гарячій воді, а холодна вода на нього не впливає.

H_2SO_4. – Сірчана кислина розкладає всі азотовики, виділяючи двоокис азоту:

$$2KNO_2 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2HNO_2$$

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 = NO + NO_2 \text{ (червоно-руда пара)}$$

$$NO + O \text{ (повітря)} = NO_2.$$

$KJ + H_2SO_4 +$ крохмаль. До дуже розрідненого розчину потасу додається H_2SO_4, крохмального клейстеру та 2-3 краплі розчину азотовику.

Сірчана кислина виділить із розчину потасу водневу кислину, а з азотовику – азотову кислину. Ця остання розкладається

на двоокис азоту, забере водень від водоводневої кислини й утворить воду. Таким чином виділиться вільний йод, що забарвить крохмаль у синій колір:

$$2KJ + H_2SO_4 = 2HJ + K_2SO_4$$
$$2KNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + K_2SO_4.$$
$$2HNO_2 + 2HJ = 2H_2O + 2NO + J_2$$

Замість крохмалю при цій реакції можна користуватися CS_2 або хлороформом, які забарвлюються від йоду в червоно-фіолетовий колір.

З огляду на те, що усі інші окислителі, як то $HClO_3$, H_2CrO_4 і др. реагують так само, - цю реакцію можна вживати на азотову кислину лише у відсутності інших окислителів.

$FeSO_4$. До концентрованого розчину залізового купоросу додається розведена сірчана кислина, а потім обережно нашарувши пробірку, по стінці її приливається розчин азотовику.

У тому місці де доторкається азотовик до сірчаної кислини та

та залізового купервасу, утворивши руде коло $FeSO_4.NO$:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 2H_2O.$$

$C_{12}H_8N_2O_2$ Дифеніламін утворює з KNO_2, в присутности концентрованої сірчаної кислини, темно-блакитний рочин.

Реакція Griess'a вживається в тому випадку, коли приходиться мати діло з найменшою кількістю азотової кислини, як напр. при аналізі води.

До 30 см.^{3} аналізуємої води додати 1 см.^{3} реактиву: сумішок сульфонілової кислоти та α-нафтіламіну. Через 5-10 хвилин з'явиться червона барва, яка вказує на присутність солів азотової кислини.

Приміжка. Реактив приготовляється так:

1) розкинути $\frac{1}{2}$ гр. сульфонілової кислини в 150 см.^{3} розрідженої оцтової кислини.

2) розкинути під час кипіння $\frac{1}{5}$ гр. α-нафтіламіну в 20 см.^{3} води. Рочин злити з осаду й додати до цього 150 см.^{3} розрідженої оцтової кислини.

3. Змішати 1-й та 2-й розчини докупи.

Сірководнева кислота.

H_2S.

Сірководень у природі зустрічається як продукт розпаду різних органічних сполучень, що мають своєю складовою частиною сірку. Він добре реагує з різними металами при звичайній температурі, утворюючи сірчаки; на повітрі горить синім полум'ям, перетворюючись у сірковий газ, та виділяючи воду:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Під впливом будь якої кислини сірководень виділяється зі своїх сполучень:

$$S'' + 2H' = H_2S$$

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$$

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Сірководень - безбарвний газ, що має гнилих яєць. Він добре розчиняється у воді, утворюючи сірководневу воду, що має мало кислу реакцію.

Розчинність сірчаків буває різна: сірчаки лужових металів, а також сульфогідрати добре розчиняються у воді; що ж

до ремти сірчаків, то вони у воді нерозчинні.

Реакції:

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює чорний осад сірчаку срібла:

$$S'' + 2Ag^{+} = Ag_2S$$

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3,$$

що розчинюється в азотній кислині тільки під час кипіння.

H_2SO_4. - Розроплена сірчана кислина виділяє сірководень, який пізнається по пару (тухлі яйця), а також бібулою, змоченою $Pb(NO_3)_2$, що від H_2S чорніє:

$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S.$$

Концентрована ж сірчана кислина виділяє сірковий ангідрід, - SO_2 та сірку - S:

$$Na_2S + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2 + S.$$

$Pb(NO_3)_2$. Соли олива утворюють в луговому розчині чорний осад сірчаку олива:

$$H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS + 2HNO_3.$$

З огляду на те, що при цій реакції виділяється азотна кислина, яка частково розчиняє сірчак олива, - ліпше користуватися

не азотною олива, а розчином водокису його в їдкому лугу:

$$Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OK)_2 + H_2S = PbS + 2KOH.$$

$[Fe(CN)_5NO]Na_2 \cdot 2H_2O$ — Нітропрусід соду утворює червоно-віолетову барву тільки в лугових розчинах.

Реакція Еміля Фішера. До спробного сумішку додати концентрованої соляної кислини (0,1 його об'єму) й невеличку кількість параамідодіметіланіліну $-NH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$, перемішати й потім додати 1-2 краплі трихлороку заліза. Синя барва, що може утворитися через ½ години вказує на присутність H_2S.

В разі додання невеличкої кількости соляної кислини, утворюється червона барва.

Ag. — Металеве срібло горить від присутности сірководня та кисня повітря:

$$Ag_2 + H_2S + O = H_2O + Ag_2S.$$

Оцтова кислина.

CH_3COOH.

Оцтова кислина, як у вільному стані так і в різних сполученнях, трапляється в де-яких рослинах; на фабриках же вона одержується під час сухої перегонки дерева та окислення спирту.

Соли оцтової кислини носять назву оцтанів; усі вони, за виключенням срібної соли, розпускаються у воді.

Реакції:

$AgNO_3$. – Азотан срібла утворює в мало концентрованих розчинах білий кристалевий осад:

$CH_3COONa + AgNO_3 = CH_3COOAg + NaNO_3$,

який розпускається в оцтовій кислині.

H_2SO_4. – Концентрована сірчана кислина виділяє оцтову кислину із її солів. А коли одночасово при цій реакції додати спирту, то утворюється етер:

$2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COO(C_2H_5) + H_2O$

$FeCl_3$. – Трихлорак заліза забарвлює нейтральні рослинні оцтанів у темно-рудий колор

Під час же нагріву осяде оцтан заліза.

Какоділова реакція. – Під час нагріву сухих оцтанів з трикисом арсену, виділяється окис какоділу:

$$4CH_3COONa + As_2O_3 = 2Na_2CO_3 + 2CO_2 +$$
$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!\!\

її з пробного сумішку таким чином: до всього сумішку додати металевої ртуті й добре перетирати, доки вийде весь H_2S. Відфільтрувати.

$NO_2^!$ – до частини фільтрату додати $FeSO_4$ та розрідненої H_2SO_4; руде коло вкафе на присутність іонів азотової кислини.

$CH_3COO^!$ – до другої частини фільтрату додати, при звичайній температурі, $FeCl_3$; червоне забарвлення, яке зникає від нагріву, вкаже на присутність іонів оцтової кислини.

ТРЕТЯ ГРУПА.

Сіркова кислина.
H_2SO_3.

Сіркова кислина існує тільки в своїх солях та дуже розведених розчинах; виділити її з розчинів одержати в чистому вигляді ще не пощастило через те, що вона зараз же розкладається на воду та сірковий ангідрід:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$

Сірковий газ, або ангідрід, утворюється під час горіння сірки на повітрі або ж під час проціджання сірчаків. Він являє собою тяжкий безбарвний газ, що легко розчиняється у воді та спірті.

Соли сіркової кислини, за вико-

ченням солів лужових металів, у воді не розчиняються. Соляна ж кислота їх добре розчиняє навіть при звичайній температурі.

Реакції:

$BaCl_2$ – Хлорак барю в нейтральних розчинах утворює з солями сіркової кислоти сірковик барю:

$$SO_3'' + Ba'' = BaSO_3$$

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = BaSO_3 + 2NaCl,$$

що розчиняється в розрідлених кислотах, виділяючи сірковий газ

$$BaSO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + SO_2$$

З огляду на те, що соли сіркової кислоти легко окислюються киснем повітря в сірчани, то при розчиненні сірковику барю на дні посуду залишається невелика частина сірчану барю – $BaSO_4$, яка буде тим більшою, чим більше окислилося сіркових солів у сірчани.

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює в нейтральних розчинах білий осад сірковику срібла:

$$SO_3'' + 2Ag' = Ag_2SO_3$$

$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3.$$

який у надлишку сірковика соду розчинюється, утворюючи срібно-содний сірковик:

$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2AgNaSO_3$,

що під час кипіння виділяє металеве срібло:

$2AgNaSO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Ag_2$

Сірковик срібла розчиняється також у азотній кислоті та амоніаці.

$Sr(NO_3)_2$. Азотан стронцію утворює білий кристалевий осад сірковику стронцію:

$SO_3'' + Sr'' = SrSO_3$

$Na_2SO_3 + Sr(NO_3)_2 = SrSO_3 + 2NaNO_3$,

що трудно розчинюється у воді.

Цією реакцією можна користуватися для відділення сіркової кислоти від тіосірчаної.

H_2SO_4. Сірчана та другі кислоти виділяють (розложені під час нагріву, а концентровані при звичайній температурі) із сірковиків сірковий газ:

$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$

J. Розчин йоду під впливом сіркової кислоти або її солів

робиться безбарвним через те, що він перетворюється в підводневу кислину:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

$$Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

$HgCl_2$. Від додання до солів сіркової кислини надміру росчину двохлораку ртути - виділиться металева ртуть:

$$2HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + Hg_2Cl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + Hg_2.$$

$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. Від додання до сіркової кислини, або росчину її солів, нітропрусідного соду - росчин зробиться рожевим, а в присутности сірчану цінку - рожево-червоним.

Реакція ця буде більш чулою, коли додати кілька крапель залізно-ціану потасу - $K_4[Fe(CN)_6]$, при чому утвориться червоний осад.

Реакцію цю потрібно провадити в мало-кислому або невтральному росчині.

Присутність вуглянів та їдких лугів заважає проходженню реакції.

Тіосірчана кислина.

$H_2S_2O_3$.

Тіосірчана кислина є дуже нетрівке сполучення й від сірчаної або соляної кислини роспадається на сіркову кислину та сірку:

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S\ ;\ H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$

Такий же роспад тіосірчаної кислини може пройти й тоді, коли росчин дуже розропити водою.

Тіосірчана кислина утворюється під час кипіння росчину їдких лугів із сіркою:

$$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

або сірковиків із сіркою:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Росчини тіосірчаків можуть схоронюватися досить довгий час при умові відсутности чотириокису вугільця, від якого вони роскладаються, виділяючи сірку.

Реакції:

$BaCl_2$. - Хлорак бару утворює

білий кристалевий осад тіосірчану барію:

$$S_2O_3'' + Ba'' = BaS_2O_3.$$

$$Na_2S_2O_3 + BaCl_2 = BaS_2O_3 + 2NaCl,$$

що добре розчиняється в окропі та кислинах, а холодна вода на нього не впливає.

$AgNO_3$. Надмір азотану срібла утворює спочатку білий осад тіосірчану срібла:

$$S_2O_3'' + 2Ag' = Ag_2S_2O_3$$

$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3,$$

а потім цей осад жовтіє, рудіє й нарешті чорніє через те, що тіосірчан срібла розкладається:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Тіосірчан срібла розчиняється в надмірі тіосірчану соду, утворюючи спочатку трудно-розчинне сполучення - $Na[AgS_2O_3]$, яке потім розчиняється, перетворюючись в комплексну сіль:

$$[Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4.$$

$Sr(NO_3)_2$. Азотан стронцію осаду не дає (різниця від H_2SO_3).

H_2SO_4. Сірчана та другі кислини виділюють тіосірчану ки-

сполуку, що зараз же розкладається на сірковий газ, сірку та воду:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

J. — Йод робиться безбарвним у присутності солів тіосірчаної кислоти, бо утворюється безбарвний йодид соду та тетратіон соду:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Cl, Br. Розчини хлору й брому також робляться безбарвними в присутності тіосірчаної кислоти:

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2NaCl + S,$$

але виповща при цій реакції сірка сполучається з хлором і водою й дає сірчану кислоту:

$$S + 4H_2O + Cl_6 = 6HCl + H_2SO_4$$

$CuSO_4$. Соли двоокису міді редукуються солями тіосірчаної кислоти спочатку в тетратіонову кислоту, при чому синій колор $CuSO_4$ обезбарвлюється

$$2Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = Cu_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6,$$

а потім у мідно-содний тіосірчан:

$$Cu_2SO_4 + 2Na_2S_2O_3 = [Cu_2(S_2O_3)_2]Na_2 + Na_2SO_4$$

який від додання їдкого лугу утворює жовтий гідрат однокису міді. Нагрів прискорює цю реакцію.

Фосфорна кислота.

H_3PO_4.

Трьохосновна фосфорна кислота, в залежности від того, скільки атомів водня заміщено металом, може утворювати одно- двох- та трьохметалеві соли: NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4.

Соли-фосфати розчиняються в мінеральних кислинах; вода ж розчиняє тільки фосфати лугових металів, а також однометалеві соли металів лугових земель. Двохметалеві соли розчиняються у воді дуже мало, а трьохметалеві - зовсім не розчиняються.

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак бару утворює білий аморфний осад фосфата бару:

$$HPO_4'' + Ba'' = BaHPO_4.$$

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = BaHPO_4 + 2NaCl,$$

що добре розчиняється як у мінеральних кислинах, так і в оцтовій (різниця від фосфату амонію та заліза.):

$$BaHPO_4 + 2HCl = BaCl_2 + H_3PO_4,$$

а при нейтралізації розчину знову випадає фосфат бару:

$$BaCl_2 + H_3PO_4 + 2NH_3 = BaHPO_4 + 2NH_4Cl.$$

$AgNO_3$. Азотан срібла дає ясно-жовтий осад фосфату срібла:

$$PO_4''' + 3Ag' = Ag_3PO_4$$

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaNO_3,$$

що добре розчиняється в азотній кислині та амонягуї (різниця від $AgBr$ та AgJ.)

$(NH_4)_2MoO_4$. Молібденат амонію утворює в присутності азотної кислини жовтий кристалевий осад:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 12H_2O + 21NH_4NO_3.$$

Реакцію треба провадити при звичайній температурі, бо при кипінні такий самий осад дасть арсенова кислина, що зробить реакцію недійсною.

У розведених розчинах осад з'являється не вряд, і то після стирання паличкою по стінках пробірки.

$FeCl_3$. - Трихлорак заліза дає бідожовтий осад фосфану заліза:

$$PO_4''' + Fe''' = FePO_4.$$

$$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 = FePO_4 + NaH_2PO_4 + 3NaCl,$$

який розчиняється в мінеральних кислинах, а оцтова на нього не впливає.

На нерозчинности фосфану заліза в оцтовій кислині базується відділення фосфорної кислини при аналізі катіонів III-ої групи.

$MgCl_2$. - Суміщок хлораку амонія, амоняку та хлораку магнію утворює білий кристалевий осад:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl,$$

що розчиняється майже в усіх кислинах (таку ж реакцію дає арсенова кислина); 2,5% розчин

аміяку на нього не впливає.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$. – Оцтан олива утворює білий осад фосфату олива:

$$2Na_2HPO_4 + 3Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 2CH_3COOH,$$

що не розчиняється в оцтовій кислині.

Sn. Металева цина, розчинюючись у азотній кислині, утворює в присутности фосфорної кислини білий осад.

Реакцію потрібно провадити так: до фосфорної кислини, або до розчину її солів додати концентрованої азотної кислини та металевої цини й нагріти; утворюється білий осад сполучення SnO_2 та Pb_2O_5 в різних тягарових відношеннях, частіше складу: $3SnO_2 \cdot 4Pb_2O_5$.

Цини властивостями цих користуються для виділення фосфорної кислини при аналізі катіонів III-ї гр.

Борна кислота.

H_3BO_3.

Солі борної кислоти дуже поширені в природі, як то: бура $Na_2B_4O_7+10H_2$, бораціт - $2Mg_3B_8O_{15}+MgCl_2$ і др.

У вільному стані борна кислота трапляється біля озер у Тібеті мовкуватою масою хемічного складу H_3BO_3, але солі її невідомі. Солі як борної кислоти або борати - це є солі мета- або піроборної кислоти.

Реакції

$BaCl_2$. Хлорак бару утворює в концентрованих розчинах білий осад метаборату бару:

$$Na_2B_4O_7+BaCl_2+3H_2O=Ba(BO_2)_2\downarrow+2H_3BO_3+2NaCl,$$

що розпускається у великій кількості води, а також у надмірі реактиву та амонію.

$AgNO_3$. Азотан срібла в не дуже розпущених розчинах дає білий осад борату срібла:

$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O = 2AgBO_2 + 2H_3BO_3 + 2NaNO_3.$$

Під час же нагріву, або в розведених розчинах утворюється рудий осад окису срібла:

$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O + 2H_3BO_3$$

Метаборат срібла розчиняється в азотній кислині та амоняці.

Куркума. Самою характерною реакцією на борну кислину з'являється куркумова бібула.

Реакцію треба провадити так: до спробного сумішку додати соляної кислини, а потім цим розчином змочити куркумову бібулу, яка (через деякий час) забарвиться в рудо-червоний кольор, а від амоняку переміщує свою барву на віолетову.

Ця барва не зникає від нагріву (різниця від лугів, які теж забарвлюють куркуму на червоно).

$H_2SO_4 + C_2H_5OH$. Примішати до спробного з сумішку етилового етеру, а потім конден-

трованої сірчаної кислини й запалити спірт.

При цій реакції утворюється етіловоборний етер, що забарвить полум'я (по краях) у зелений кольор.

Коли внести в полум'я ляпки на платиновій дротинці солі борної кислини, зволоженої H_2SO_4, то окислювальне полум'я забарвиться в зелений кольор.

Таке ж явище може бути навіть і тоді, коли солі борної кислини, зволожені H_2SO_4 не вносити в полум'я, а тримати їх біля вогню, що пояснюється надзвичайною летючістю борної кислини.

Кремяна кислина.

H_4SiO_4 – ортокремяна

H_2SiO_3 – метакремяна

Кремяна кислина існує в природі в хемічному сполучен-

ні з металами й дає ріжні дуже постійні соли.

Крім того зустрічаються й водокиси кремняних кислин в аморфному стані з ріжною кількістю води, як то: опал, гіаліт.

Одержується кремнева кислина із лугових своїх солів:

$$SiO_3'' + H_2'' = H_2SiO_3.$$

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl,$$

та шляхом гідролізу фтораків кремнію:

$$3SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2SiF_6.$$

Розчинність кремневої кислини залежить від того, при якій умові вона була висушена, а разом з тим і від присутности в ній кристалевої води.

Так, кремнева кислина, що висушена на повітрі, має 16,65% води й розчиняється як і в кислинах, так і в розчині соди; розчинність висушеної при нагріві буває ріжна: чим вище була температура, — тим менше кислина має води й тим гірше розчиняється.

На неї кислоти вже не впливають, а в соді вона розчиняється після довгого нагріву.

Розчинність кремнього ангідриду залежить від того, в якому він виді. На грудочку SiO_2 усякі розчинники не впливають (крім HF), а коли його розтерти в порошок, то SiO_2 розчиняється в 5% розчині соди, а також частково й у KOH.

Що ж до солів кремнієвої кислоти, то вони поділяються на розчинні у воді, до яких належать соли лужових металів, й не розчинні - решта солів.

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак барію утворює білий осад:

$$Si O_3'' + Ba'' = Ba Si O_3$$

$$Na_2 Si O_3 + BaCl_2 = Ba Si O_3 + 2NaCl$$

який частково розчиняється в соляній кислині:

$$Ba Si O_3 + 2HCl = H_2 Si O_3 + BaCl_2.$$

$AgNO_3$. - Азотан срібла утворює в неконцентрованих розчинах солів кремнієвої кислини рудо-

ясно-жовтий осад кремнію срібла Ag_2SiO_3, що добре розчиняється в амоніаці та азотній кислині.

NH_4Cl. Хлорак (або вуглян) амонію утворює білий осад метакремнієвої кислини. Спочатку утворюється кремнієвий амоній:

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2SiO_3 + 2NaCl,$$

а потім від води утворюється кремнієва кислина:

$$(NH_4)_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NH_4OH.$$

Утворення „кістяка" – характерна реакція на солі кремнієвої кислини. Для цього на перл фосфору береться невелика кількість солі кремнієвої кислини й прожарюється на вогні. На перлі залишаються непрозорі частинки або нитечки – „кістяк" кремнієвої кислини.

При аналізі нерозчинних у кислинах кремнієв потрібно перевести їх у розчинний стан, що можна досягнути або випарюванням розчину в $3H_2SO_4 + HF$, при чому SiO_2 перетворюється в SiF_4 й зникає, або ж прожарюванням:

1) з вугляном соду:

$$2KAlSi_3O_8 + 6Na_2CO_3 = K_2CO_3 + Al_2O_3 + 6Na_2SiO_3 + 5CO_2,$$

2) з водокисом бару (реакція така ж)

3) з сумішкою 1ч. NH_4Cl та 8 част. $CaCO_3$:

$$2AlKSi_3O_8 + 6CaCO_3 + 2NH_4Cl = 6CaSiO_3 + Al_2O_3 + 2KCl + 2NH_3 + H_2O + 6CO_2$$

(спосіб Lawrence Smith'a).

Це останнє переведення кремянів у росчинний стан переводиться так: береться 0,5 гр. спробного сумішку, 0,5 гр. NH_4Cl, міститься в агатову ступку, додається 4 гр $CaCO_3$ й усе добре перетирається.

Потім висипається в тігель і нагрівається спочатку на малому вогні, доки вийде NH_3, а потім не менше 3/4 години пропікається на великому вогню.

Далі росчиняється під час кипіння у воді, відфільтровується від $CaSiO_3$ та окисів металів і одержаний кремян ваннеця контролюється доданням соляної кислини, в якій він росчиняється.

Вугляна кислина.

H_2CO_3.

Вугляна кислина у вільному стані майже не істнує, бо зараз же по утворенні роспадається:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

Тільки в дуже розроплених росчинах можна встановити присутність дуже незначної кількости цієї кислини.

Соли вугляної кислини дуже росповсюджені в природі, а найбільше в сполученні з вапнецем - $CaCO_3$.

Вугляни утворюються:

1) від прилучення до їдкого лугу чотириокису вугільця:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O,$$

2) від додання вугляного ангидріду до ціанідів, сульфідів, лугових металів та солів борної кислини,

3) від пропікання солів органичних кислин.

Росчиняються у воді лише соли лугових металів, а решта росчиняються дуже добре в кислинах, о-

собливо коли вони розтерті в порошок

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак бару виділяє спочатку білий осад вуглянку бару, що з часом робиться кристалевим:

$$CO_3'' + Ba'' = BaCO_3,$$

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl,$$

який розчиняється в кислинах, виділяючи CO_2:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює білий осад вуглянку срібла:

$$CO_3'' + 2Ag' = Ag_2CO_3$$

$$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3,$$

що добре розчиняється в кислинах та амонязі.

Надмір реактиву утворює жовтий осад. При час кипіння вуглян срібла частково розкладається на CO_2 та Ag_2O.

HCl. Усі кислини, за виключенням HCN та H_3BO_3 розкладають вуглянки як у розчинах так і в сухому стані, виділяючи CO_2

Цей газ безбарвний, не має жадного

паху й тому непомітний на око.

Щоб запевнитися в тому, що виділяється газ CO_2, а не який другий - проробити таку реакцію: в пробірку зі спробнилу сумішком додати будь якої кислини й закрити корком, у який всунута зігнута два рази під прямим кутом шклянна дудка.

Кінець дудки вставляється другим кінцем в другу пробірку з росчином водокису бару або ваппецю. В разі присутности в сумішку вугляної кислини, виділиться CO_2, що пройде по дудці до водокису бару й утворить білий осад:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Реакцію на присутність CO_2 можна проробити ще й таким чином: взяти на плятинову дротинку крапло барової води й внести в пробірку, де виділяється CO_2.

В разі присутности газу CO_2 крапля помутніє.

Арсенова кислина.

H_3AsO_3.

$BaCl_2$.- Хлорак бару утворює тільки в концентрованих росчинах білий осад (аморфний) $BaHAsO_3$
$K_2HAsO_3 + BaCl_2 = BaHAsO_3 + 2KCl$,
що добре росчиняється в кислинах та хлораці амонія.

$AgNO_3$. Азотан срібла виділяє частково Ag_3AsO_3. Додання KOH допомагає цій реакції
/Більш докладно див. реакції на As'''/

Арсенна кислина.

H_3AsO_4.

$BaCl_2$. Хлорак бару утворює в концентрованих росчинах аморфний білий осад $BaHSO_4$, що тутко робиться кришталевим:
$K_2HAsO_4 + BaCl_2 = BaHSO_4 + 2KCl$,
який росчиняється в кислинах.

$AgNO_3$. Азотан срібла дає темно-рудий осад Ag_3AsO_4, що росчиняється в кислинах та амоняці. /Більш докладно див. реакції на $As^{\cdots\cdots}$/.

Щавельова кислина.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Соли щавельової кислини трапляються в природі у багатьох рослинах. На фабриках щавльова кислина одержується пропіканням деревної тирси з їдким потасом, при чому утворюється спочатку потасова сіль щавльової кислини, яка далі обробляється вапнецевим молоком та сірчаною кислиною.

Соли щавльової кислини носять назву „оксалатів"; вони не росчиняються у воді за винятком лугових та манганних солів; мінеральні ж кислини росчиняють їх дуже добре.

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак бару утворює бі-

лий осад:

$C_2O_4(NH_4)_2 + BaCl_2 = C_2O_4Ba + 2NH_4Cl$,

який розчиняється в азотній кислині, а також під час кипіння в надмірну щавельову кислину.

$AgNO_3$. Азотан срібла виділяє білий кучкастий осад:

$C_2O_4(NH_4)_2 + 2AgNO_3 = C_2O_4Ag_2 + 2NH_4NO_3$,

що добре розчиняється в амоніяці та азотній кислині, а вода на нього не впливає.

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина розкладає під час нагр. щавельову кислину, виділяючи воду та гази CO_2 та CO.

$C_2O_4H_2 = H_2O + CO_2 + CO$;

розведена ж сірчана кислина не впливає на щавельову кислину.

$Pb(NO_3)_2$. Азотан олива утворює білий осад:

$C_2O_4(NH_4)_2 + Pb(NO_3)_2 = C_2O_4Pb + 2NH_4NO_3$,

який розчиняється в HNO_3.

$CaCl_2$. Хлорак вапнець утворює в розведених розчинах білий дрібно-кристалевий осад щавелянку вапнецю:

$C_2O_4(NH_4)_2 + CaCl_2 = 2NH_4Cl + C_2O_4Ca$

який розчиняється в мінеральних кислинах, а вода та оцтова кислина на нього не впливають

Винна кислина.

$C_4O_6H_6$.

У природі винна кислина знаходиться в різних рослинах, а головним чином у виноградному соці.

Нейтральні лугові соли винної кислини добре розчиняються в воді, а кисли - не так легко; що ж до інших солів, то вони розчиняються в нейтральних лугових солях винної кислини, утворюючи комплексні сполучення:

Реакції:

$BaCl_2$: Від хлораку бару утворюється в нейтральних розчинах білий аморфний осад:

$2C_4O_6H_5K_2 + BaCl_2 = 2KCl + (C_4O_6H_4K)_2Ba$,

що добре розчиняється у винно-кислому поташі.

Коли ж реакцію проводити в присутності великої кількості хлориду амонію, то утворюється кристалевий осад основної солі:

$C_4O_6H_4K_2 + BaCl_2 = 2KCl + C_4O_6H_4Ba$.

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює білий кубластий осад тільки в розчинах нейтральних солів винної кислини:

$C_4O_6H_4K_2 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + C_4O_6H_4Ag_2$,

який розчиняється в азотній кислині, амоніаці та в надмірі лугової солі винної кислини.

Реакцію ліпше провадити так: до розчину нейтральної солі винної кислини додається потрохи азотану срібла, доки припиняється утворення осаду.

Потім **КРАПЛЯМИ** додається розведений амоніяк у такій кількості, щоб осад розчинився і нагрівається в воді хвилин 15-20 при 60-70° С; срібло виділяється на стінках приладу блискучим люстерком.

KCl. Реакція дуже надзвичайно чула. Солі потасу виділяють бі-

лий кришталевий осад тільки в присутности оцтової кислини, а в невтральних росчинах осад не утвориться через те, що виділиться HCl.

$$C_4O_6H_4Na_2 + KCl + C_2O_2H_4 = C_2O_2H_3Na + NaCl + C_4O_6H_5K$$

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина знищує винну кислину, при чому частково ростадається й сама, виділяючи SO_2.

Розроплена ж сірчана кислина не реагує.

$C_6H_4(OH)_2$. Резорцін у присутности сірчаної кислини забарвлює, під час нагріву до 130°, росчин у віолєтовий кольор (Ріжниця від кислин: цітронної, щавельової, янтарної, яблучної та бензойної, які не дають такого забарвлення).

Хромова кислина.

H_2CrO_4.

Соли хромової кислини $M_2'CrO_4$

утворюючись з шестиокису хрому CrO_3 під впливом їдкого лугу:

$$CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O.$$

Хроман потасу жовтого кольору, добре розчиняється у воді, від сірчаної кислоти переходить у двохроман потасу жовтогарячого кольору

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

У розчинах як хроман так і двохроман потасу розпадаються на безбарвні іони K^+, жовті іони CrO_4^{--} та жовто-гарячі - $Cr_2O_7^{--}$

На підставі барви розчину можна робити висновок, що до барви цього сполучення в твердому стані, яка мусить бути такою як і розчин.

Але ніколи не можна робити висновку, що до барви розчину на підставі барви твердого сполучення, бо існують різні солі, які в твердому стані мають свою барву, а в розчинах роблять безбарвними, як наприклад олива.

Реакції на CrO_4^{--} див. на стор. 246

Аналіз сумішку аніонів III-ї групи.

З окремими частинами спробного сумішку провести реакції на присутність аніонів.

CO_3''. Від додання будь якої кислини виділиться газ CO_2, який помутить вапняну воду.

SO_3''. Під час нагрівання з HCl виділиться газ SO_2 з запахом горілої сірки.

S_2O_3''. Буде виділятися газ SO_2 під час кипіння з HCl та випадати сірка, як продукт розпаду S_2O_3'', від чого розчин помутніє.

В разі присутности одночасово SO_3'' та S_2O_3'' реакція на SO_3'' затемнюється тим, що і S_2O_3'' виділяє газ характерний для SO_3''. Щоб у цьому випадку встановити присутність SO_3'' реакцією потрібно провадити так: до розчину спробного сумішку додати $Sr(NO_3)_2$, від чого утворюється білий осад $SrSO_3$.

Відфільтрувати й провадити з осадом реакцію на SO_3'', а з фільтратом на S_2O_3''.

SiO_3. Від HCl осяде білий осад кремʼяної кислини, який відфільтрувати й сушку способом встановити присутність у осаді SiO_3''.

Коли буде встановлена присутність у осаді названих аніонів, то до всього рослину додати HCl і прокип'ятити: CO_3'', SO_3'', S_2O_3'' знищаться, а SiO_2 буде в осаді. Відфільтрувати. BO_3'''. Частину фільтрату випарити вщент і додати до неї сірчаної кислини та амілового спирту й запалити: полум'я зеленого кольору вказує на присутність BO_3'''

CrO_4''. Зміна барви рослину на зелену під час нагріву з H_2SO_4 вказує на присутність CrO_4''.

AsO_4'''. Від магнезійного сумішку утворюється білий осад, який від $AgNO_3$ переходить у червоно-рудий арсенат срібла.

PO_4'''. Магнезійний сумішок утворює такий же білий осад як і AsO_4, але він під час розчинення в молібдаті амонія при звичайній температурі утворює жовтий кристалевий осад моля-

вдено-амонійного фосфату $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O$.

AsO_3'''. Додати $AgNO_3$ й добре проки-пятити: арсенова кислина виді-лить при цьому чорний осад мета-левого срібла.

Арсен виділяється із загального спрозного сумішку сірководнем у кис-лому розчині.

Фільтрат уконцентрувати й тому встановити присутність:

$C_4O_6H_4''$. Додати 1% розчин резорцину та концентрованої сірчаної кис-лини - утворюється віолетове забар-влення.

C_2O_4''. Додати до другої частини філь-трату MnO_2 та розгопленої H_2SO_4: виділення газу CO_2 вкаже на присутність іонів щавельо-вої кислини.

ЧЕТВЕРТА ГРУПА.

Сірчана кислина. H_2SO_4.

Сірчана кислина в чистому вигляді уявляє собою безбарвний плин, що переливається яко оліє. Нечиста сірчана кислина (crudum) має в собі сумішки сірчаку олива, арсенової кислини, сполучення азоту та тяжких органичних сполучень, від чого барва її робиться рудого. При хемічному аналіді потрібно користуватися сірчаною кислиною, звільненого від цих домішок - Acidum sulfuricum purissimum.

При змішуванні H_2SO_4 з водою виділяється багато тепла, а тому завше потрібно приливати сірчану кислину в воду, а не навпаки,

в противному разі може виникнути вибух.

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак бару утворює білий кришталевий осад:

$$SO_4'' + Ba'' = BaSO_4$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl,$$

що не росчиняється в розроплених кислинах навіть під час кипіння.

$AgNO_3$. Азотан срібла утворює тільки в концентрованих росчинах білий осад сірчану срібла:

$$SO_4'' + 2Ag'' = Ag_2SO_4$$

$$Na_2SO_4 + 2AgSO_4 = Ag_2SO_4 + 2NaNO_3$$

$Pb(NO_3)_2$. Азотан олива утворює білий осад сірчану олива:

$$SO_4'' + Pb'' = PbSO_4$$

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 + 2NaNO_3,$$

що росчиняється під час кипіння в концентрованому росчині азотану амонія та в їдких лугах.

Коли сірчани змішати з содою й пропекти їх лютовального руркою на вугіллі, то утвориться сірчак соду Na_2S, присутність якого встановлюється так: на срібляну бляшан-

ку міститься пропечений сумішок і додається крапля води, від чого залишається на бляшанці чорна пляма сірчаку срібла; реакція проходить так:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + 2Ag + H_2O + O = Ag_2S + 2NaOH.$$

Фтороводнева кислина.

HF.

Фтороводнева кислина не буває в природі у вільному стані, а завше в ріжних хемичних сполученнях; з них найголовніші - плавиковий шпат - CaF_2 та кріоліт - Na_3AlF_6.

Сама ж кислина утворюється під впливом сірчаної кислини на фтораки:

$$F' + H^{\circ} = HF$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Фтороводнева кислина має властивости росчиняти не лише метали, а й такі сполучення, на які ані мінеральні ані органичні кислини не

впливають, як напр. кварц, опал, скло і т. п.

Не розчиняється в ній з металів лише платина, а з органічних тіл - каучук, віск, парафіна; тому фтороводнева кислина переховується в добре закоркованій каучуковій пляшці.

Безводна фтороводнева кислина уявляє собою безбарвний плин, що кипить при 19,4° С. На повітрі димить, виділяючи пару фтороводневої кислини.

Реакції:

$BaCl_2$. Хлорак вару утворює білий осад фтораку вару:

$$2F' + Ba'' = BaF_2$$

$$2NaF + BaCl_2 = BaF_2 + 2NaCl,$$

що розчиняється в мінеральних кислинах та солях амонію.

$AgNO_3$. Азотан срібла не впливає на розроплені соли фтороводневої кислини, бо утворюється фторак срібла - AgF, що розчиняється у воді.

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина виділяє з сухої соли газ фтороводневої кислини:

$$F' + H^{\cdot} = HF$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4,$$

яка роз'їдає шкло.

Реакція провадиться так: у плятиновий тігель кладеться суха сіль CaF_2, додається кілька крапель H_2SO_4, покривається тігель шклом і не сильно підогрівається. Виділиться HF, який впливаючи на шкло зробить його шаршавим.

$CaSO_4$. Росчин сірчаку вапнеця утворює напівпрозорий осад:

$$2F' + Ca^{\cdot\cdot} = CaF_2$$

$$2NaF + CaSO_4 = Na_2SO_4 + CaF_2,$$

який майже зовсім не росчиняється в оцтовій кислині (ріжниця від H_2SO_4 та H_3PO_4).

Як що в спробному сумішку буде присутність SiO_2, то ця реакція не проходить, бо утворюється сполучення SiF_4.

Тоді проробляється провірочна реакція: над паром газу, що буде виділятися з тіглю, потримати плятинову дротинку з краплею води, яка помутніє від того, що відкладеться крем'яна кислина.

Реакція проходить так:

$$2CaF_2 + Na_2SiO_3 + 3H_2SO_4 = SiF_4 + 2CaSO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6.$$

Аналіз сумішку аніонів IV гр.

SiF_6''. – До частини спробного сумішку додати KOH, від чого утвориться осад K_2SiF_6, який промити водою й аналізувати звичайним способом на присутність йонів SiF_6''.

F'. Від H_2SO_4 утвориться фтороводнева кислина, що розїдає шкло.

SiO_4''. Виділивши амоняком K_2SiF_6 до росчину додати $BaCl_2$: утвориться неросчинний у кислинах осад $BaSO_4$.

П'ЯТА ГРУПА.

Азотна кислина.

HNO_3.

Чиста азотна кислина уявляє собою безбарвний плин, що має питомий тягар 1,54; червона ж азотна кислина має таку барву через те, що в ній розчинивсь NO_2. Питомий тягар її = 1,55.

Усі соли азотної кислини, за виключенням основних азотанів, бісмуту, антімону та ртуті, розчиняються у воді, а тому й реакції базуються на окисленні, а не на осаджуванні.

Реакції:

$FeSO_4$. – До спробного сумішку додається концентрований розчин залізового купервасу, а потім обережно, по стінках пробірки, налитливши її додається концентрова сірчана кислина; в місці до-

тику нітрів утворюється буре коло $FeSO_4 \cdot NO$:

$$8FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 \cdot NO + 4H_2O$$

Зважаючи на те, що таке ж саме коло можуть утворити й другі кислини, то спочатку треба відділити їх від азотної кислини додаванням оцтового олива $Pb(C_2H_3O_2)_2$

KJ. Йодат калію не розкладається азотною кислиною / різниця від азотової кислини /.

Zn + KOH. - До розчину азотану додається KOH та порошок цинку й кип'ятиться. Виділяється водень, що редукує азотну кислину до амоняку:

$$KNO_3 + 4Zn + 7KOH = 4Zn(OK)_2 + 2H_2O + NH_3,$$

який пізнається по запаху або по зміні барви червоної лакмусової бібули на синю.

$(C_6H_5)_2NH$. - Дифеніламін у присутності концентрованої сірчаної кислини дає темно-блакитну барву.

Зважаючи на те, що таку ж саму реакцію дають і другі ки-

сили, то вона вживається для відкриття азотної кислоти тільки в присутності сірчаної.

Бруцін. До спробного сумішку додається сірчана кислота та трохи бруцину (0,2 гр. бруцину в 100 см³ H_2SO_4). Буде спочатку червона барва, яка поступово перейде в жовто-зелену.

Хлорна кислота. $HClO_3$.

Сіль хлорної кислоти утворюється від пропускання в гарячий, не дуже концентрований, розчин їдких лугів хлору:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Хлорна кислота є дуже нетривке сполучення й під час нагріву розкладається на кислину надхлорну й воду:

$$3HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$
$$2ClO_2 = 2O_2 + Cl_2.$$

Усі соли хлорної кислоти розчиняються у воді.

Реакції:

H_2SO_4. Концентрована сірчана кислина роскладає всі соли хлорної кислини, виділяючи темно-зелений чотириокис хлору характерного паху:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 2ClO_2 + HClO_4 + 3KHSO_4 + H_2O.$$

ClO_2 дуже не трівке сполучення й легко роспадається на хлор та кисень з великим вибухом, а тому реакцію треба провадити обережно, ліпше на порцеляновій мисочці.

Як що до цього росчину чотириокису хлору в сірчаній кислині додати хлороводневого аніліну — $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, то утвориться синій росчин (соли азотної кислини при цих умовах дають руду або жовту барву.)

H_2SO_3. Сіркова кислина редукує хлорну кислину в хлороводневу:

$$HClO_3 + 3H_2SO_3 = HCl + 3H_2SO_4,$$

що пізнається по білому осаду від додання азотану срібла.

Але разом з хлораком срібла може осісти також білий

осад сірковику срібла Ag_2SO_3, який розчиняється в азотній кислоті під час кипіння, чим і відрізняється від хлориду срібла.

Примітка. При цій реакції треба брати за реактив не сірковуу кислоту, а продукти, з яких вона походить, ч. г. Na_2SO_3 або K_2SO_3.

$FeSO_4$. Залізний купорос також переводить, у присутності сірчаної кислоти, хлорновики в хлориди.

Реакція проходить під час кипіння:

$$KClO_3 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Присутність хлоратів можна констатувати азотаном срібла.

H_2 in statu nascendi редукує хлорновики в хлорати:

1) в лужному розчині при допомозі цинку:

$$KClO_3 + 3Zn + 3H_2O = 3Zn(OH)_2 + KCl$$

2) у кислому розчині в присутності цинку та H_2SO_4:

$$3Zn + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 3H_2$$
$$HClO_3 + 3H_2 = HCl + 3H_2O$$

Утворення HCl контролюється

азотаною сріблу.

$(C_6H_5)_2NH$. Дифеніламін реагує також як і з азотною кислиною.

HCl. Концентрована соляна кислина розкладає хлоровики, виділяючи хлор:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Манґанна кислина

$HMnO_4$.

Див. вище реакції на Mn".

Аналіз сумішку аніонів V-ї гр.

В окремих частинах спробної сумішку провадять реакції на присутність аніонів:

MnO_4'. Додати азотної кислини та PbO_2, від чого після розрушення водою утворюється червоно-фіолетовий розчин $HMnO_4$.

NO_3'. Від $FeSO_4$ в присутности концентрованої сірчаної кислини утворюється руде коло.

ClO_3'. Від концентрованої сір-

чаної кислини утворюється ClO_4^-, - сполучення дуже нетрівке, а тому заряд же буде роспадатися на кисень і хлор з великим вибухом. А тому провадити цю реакцію треба дуже обережно.

Загальний хід аналізу сумішку аніонів усіх 5-ти груп.

При загальному аналізі на сумішок аніонів усіх п'яти груп відділення їх один від одного не провадиться, а тільки встановлюється присутність того або иншого аніону в окремих спробах.

У тому ж випадку, коли реакція затемнюється присутністю будь якого аніону, то він видільється або переводиться в таке хемичне сполучення, яке-б не пошкодило ясности реакції.

А. Підготовчі роботи й спостереження.

Перш ніж провадити реакції на кожний аніон окремо, потрібно провести пробні реакції загального змісту

які встановлюють присутність де-яких аніонів.

Такими загальними реактивами будуть: розроблена (½ N) та концентрована сірчана кислина H_2SO_4, хлорак бару - $BaCl_2$ і азотан срібла - $AgNO_3$.

1. Окремі спроби сумішку розчинити послідовно у воді та кислинах, а по таблиці розчинности можна зробити висновки що до присутности деяких аніонів.

2. У окремих спробах провадити реакції хлораком бару та азотаном срібла на присутність у спробному сумішку аніонів I, II, III та IV груп.

3. Провадити реакцію на хром і в разі його присутности заразом потрібно встановити присутність $S^{''}$, $SO_3^{''}$ та $S_2O_3^{''}$, бо хромовою кислиною вони можуть окислитися. Реакції на ці аніони провадяться в окремих спробах, як показано вище.

В разі присутности в спробному сумішку хромової та кремляної кислини, розчин з часом робиться зеленим через те, що виділяться осади

гидрату хрому та кремяної кислини, які потрібно відфільтрувати.

При цьому може продовжуватися виділення як гидрату хрому так і кремяної кислини, які знову треба відфільтрувати.

Коли ж частина спробного сумішку не росчиниться у воді - її потрібно відфільтрувати, змішати з рівним обсягом Na_2CO_3, розропити водою й кип'ятити не менше $\frac{1}{2}$ години.

Сірчани катіонів IV групи, а також фторак вапнецю та сілікати переводяться в росчинні сполучення пропіканням у плятиновому тіглі з вугянами соду та потасу.

Галоїдні та ціанові сполучення срібла редукуються цінком в присутности H_2SO_4. (Див. сторн. 104 Аналіз неросчинного в кислинах сумішку).

4. Росчин поділити на дві нерівні частини. Першу меншу частину випарити вщент і з порошком проробити реакції розропленою та концентрованою сірчаною кислиною, а другу-більшу частину осаду залишити для проробления реакцій на аніони всіх 5-ти груп.

В. Спроба розропленою H_2SO_4.

Невеличку частину спробного сумішку помістити в суху пробірку, додати розропленої сірчаної кислини, при чому можна встановити присутність таких аніонів:

CO_3''. — Безбарвний газ CO_2 виділяється з шипінням. Крапля вапневої або барової води, яку тримати на плятиновому дротику над пробіркою, помутніє.

S''. Безбарвний газ H_2S з пахом тухлих дєць. Бібула, що змочена оцтаном олива, чорніє від присутности цього газу.

SO_3''. Безбарвний газ SO_2 з характерним пахом горілої сірки.

В разі відсутности в росчині S'', та при умові невиділення сірки під час додання сірчаної кислини, по газу SO_2 можна зробити висновок що до присутности в росчині аніонів SO_3''.

Як що ж попередньою реакцією встановлена присутність аніону S'', то його потрібно виділити в такий спосіб:

До концентрованого розчину додати сірчану цінку - $ZnSO_4$; утворитьсяя осад сірчаку цінку - ZnS, який відфільтрувати. до фільтрату додати азотану стронцію - $Sr(NO_3)_2$; в разі присутности в розчині аніонів SO_3'' - утворитьсяя осад сірковику стронцію - $SrSO_3$, який потрібно відфільтрувати й промивати водою, доки не буде вже чути запаху SO_2.

Потім додати до $SrSO_3$ соляної кислини: газ SO_2, що відділитьсяя при цій реакції, вкаже на присутність аніонів SO_3''.

S_2O_3''. Крім газу SO_2 виділитьсяя ще сірка, що замутить розчин, а після нагріву осяде на дно пробірки.

CN'. Газ з запахом гіркого мигдалю

В разі присутности в розчині аніонів S'', SO_3'' та S_2O_3'' ця реакція може бути неполітною, а тому потрібно виділити аніони S'' сірчаною цінку, відфільтрувати осад, що при цьому утворитьсяя, додати $FeSO_4$ та $FeCl_3$ й HCl; синя барва розчину вкаже на присутність запаху аніонів CN'.

NO_2'. Рудий газ, що виділитьсяя під

нас кипіння розчину з HCl, вказує на присутність у сумішку солів азотової кислини.

С. Спроба концентрованою H_2SO_4.

Прийнявши на увагу всі явища, що спостерігалися під час реакції розрідленою сірчаною кислиною - взяти другу частину спроби й додати туди концентрованої H_2SO_4.

Примітка. В тому випадку, коли спробний сумішок реагував з розрідленою сірчаною кислиною, то до нової спроби треба додавати спочатку розрідлену сірчану кислину, доки перестануть виділятися гази, а тоді - рантом 4-5 см.³ концентрованої й нагріти до кипіння.

Доданочи сірчаної кислини потрібно тримати пробірку наодаль від себе, бо в разі присутности йонів ClO_3' може виникнути вибух.

При цій реакції можуть виділитися гази, що вказують на присутність

такими аніонів:

$F^{!}$ – безбарвний їдкий газ, що димить на повітрі й розʼїдає скло.

$SiO_3^{''}$ – газ, від якого в краплі води на платиновій дротинці утворюється осад „кістяк"

$J^{!}$ – газ іодистого кольору.

$Cl^{!}$ – Жовтий газ, що забарвлює йодокрохмальну бібулу в синій колір.

$ClO_3^{!}$ Жовтий газ, дуже схожий з хлором, що вибухає під час нагріву.

$NO_3^{!}$ – Руда пара.

$Br^{!}$ – Червоно-рудий газ з характерним запахом брому.

Крім того можуть виділитися й інші гази, але на них ліпше провести окремі реакції при аналізі кожної групи аніонів зокрема.

Аналіз сумішку аніонів усіх 5-ти груп груповими реактивами.

Вище було зазначено, що методу розділення аніонів по групах ще не знайдено. Групові реактиви $AgNO_3$, $BaCl_2$ та розчинення в HNO_3 являються більш орієнтовочними реактивами, бо цілковитого виділення ніколи не відбувається.

З другого боку, користуючись названими груповими реактивами, ми тим самим додаємо до спробного сумішку аніони NO_3 та Cl', а тому присутність цих аніонів треба встановити не додаючи $AgNO_3$ та $BaCl_2$.

Але ж ці групові реактиви дають змогу хоч частково відокремити одну групу аніонів від другої й таким чином полегшують справу ведення аналізу. А тому, коли мається сумішок аніонів усіх 5-ти груп, що встановлюється реактивами $AgNO_3$ та $BaCl_2$, то потрібно цей сумішок поділити на дві частини й кожну з них попробувати розділити на окремі групи аніонів так:

I. До першої частини спробного сумішку додати $AgNO_3$; мусять осісти

аніони I, II та III гр., а аніони IV та V гр. залишаються в розчині. Відфільтрувати.
Осад 1. - аніони I, II та III груп.
Фільтрат 1. - аніони IV та V групи.

До фільтрату 1 додати $BaCl_2$; осадяться аніони IV гр. Відфільтрувати.
Осад 2. - аніони IV гр.
Фільтрат 2 - аніони V гр.

Осад 1 розчинити в розведеній азотній кислоті під час кипіння. Відфільтрувати.
Осад 3. - аніони I гр.
Фільтрат 3 - аніони II та III гр.

До фільтрату 3 додати $BaCl_2$. Осядуть аніони III гр. Відфільтрувати.
Осад 4 - аніони II гр.

II. до другої частини спрового сплаву додати $BaCl_2$; осядуть аніони III та IV гр. Відфільтрувати.
Осад 5 - аніони III та IV гр.
Фільтрат 5 - аніони I, II та V гр.

До осаду 5 додати розведеної азотної кислоти й нагріти до кипіння. Розчиняться аніони III гр. Відфільтрувати.
Осад 6. - аніони IV гр.
Фільтрат 6 - аніони III гр.

До фільтрату додати $AgNO_3$; осад-

дуть аніони I та II-ї гр. Відфільтрувати.

Осад 7- аніони I-ї та II-ї гр.

Фільтрат 7- аніони V гр.

Осад 7 розчинити в оцтовій кислині під час кипіння. Відфільтрувати.

Осад 8 - аніони I-ї гр.

Фільтрат 8 - аніони II гр.

Розділивши таким чином аніони по групах, далі провадити аналіз на окремі групи аніонів, як то показано вище, але завше треба пам'ятати, що цілковитого відокремлення аніонів ніколи не буває.

Найголовніші реактиви.

Назва	Молек. вага.	Виготовлення.
Азотан барю $Ba(NO_3)_2$	261.37	N росчин.
Азотан вісмуту $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.	$\frac{1}{2}$ N росчин, підкисленій HNO_3.
Азотан кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	291	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Азотан двоокису ртуті $Hg(NO_3)_2$	324.6	$\frac{1}{2}$ N росчин, підкисленій HNO_3.
Азотан кадму $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.46	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Азотан потасу KNO_3	101.1	N росчин.
Азотан одноокису ртуті $Hg_2(NO_3)_2$	525.2	$\frac{1}{2}$ N росчин, підкисленій HNO_3; хоронити над метал. Hg.
Азотан срібла $AgNO_3$	169.88	$\frac{1}{10}$ N росчин.
Азотан стронцю $Sr(NO_3)_2$	211.63	N- росчин.
Азотна кислина HNO_3	63	Концентрована: h = = 1,385 при 15°C.; концентрація 62,24%

		мало розропл.: $h = 1,2$ при 15°C; концент. 32,4% Розроплена: 2N росчин
Азотовик потасу KNO_2	85.1	N росчин
Азотовик соду $NaNO_2$	69.	N росчин
Амоняк NH_3 або водокис амонія NH_4OH — —	35	Концентр. $h = 0,904$ при 15° концентрація 26,98% розроплений: 2N росч.
Арсенний потас K_3AsO_4	256.26	$\frac{1}{2}$ N росчин
Арсеновий потас K_3AsO_3	240.26	$\frac{1}{2}$ N росчин
Барова вода $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	315.51	Насичений росчин
Бетендорфів реактив.	—	До 5 г. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ додати 1 г. HCl, а потім пропускати висушений хлороводневий газ, доки росчин стане жовтим і почне сильно диміти. Відфільтрувати через азбестову або шкляну вату.
Бромак потасу KBr	119.	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Бромна вода	—	Насичений росчин, що має при 15°C. біля 3,6% Br.
Бруцін: $C_{23}H_{26}N_2O_4$	394.2	Росчинити 2 гр. бруціну в 1 літрі конц. H_2SO_4.
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.76	Дрібний порошок.

Вапенна вода $Ca(OH)_2$	74.	Насичений росчин, що має при 15°C. біля 0,16%
Винна кислина $C_4H_6O_6$	150	4N росчин.
Винний сод $C_4H_5O_6Na$	172.	$\frac{1}{2}$N росчин.
Вуглян амонію $(NH_4)_2CO_3$	96.	2N росчин. Сіль вугляну амонія росчинити у воді, нагріти до 60° й розроп. водою.
Вуглян бару $BaCO_3$	197.37	Свіже виготовл. порошок.
Вуглян потасу K_2CO_3	138,2	2N росчин.
Вуглян соду Na_2CO_3	106.	2N росчин
Галун (сірчан глинцю) - $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474.	$\frac{1}{2}$N росчин.
Гель цинової кислини.		Росчинити в 150 см.³ азотної кислини (75 см.³ HNO_3, h=1,4 та 75 см.³ H_2O) 15 гр. металевої цини, а потім розропити водою до 1-го літру
Гипсова вода $CaSO_4$	141	Насичений росч. що при 15°C. має біля 0,26% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
Довердове стопливо		50 г. Cu, 5 г. Zn, 45 г. Al.
Двоокис водня H_2O_2	34.	$\frac{1}{10}$N росчин
Де-Конінґса реактив	–	N росчин азотовику потасу - KNO_2 - підкислити CH_3COOH й змі-

		шаний з N росчином хлораку кобальту. Ліпше вживати свіже виготовлений реактив.
Діметілпліоксім $C_4H_8N_2O_2$	116	$\frac{1}{10}$ N алкогольн. росч.
Діфеніламін $(C_6H_5)_2NH$	169	Росчинити 0,5 гр. реактиву в 100 см.^{3} H_2SO_4 й додати 20 см.^{3} води.
Двохлорак ртути $HgCl_2$	271.72	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Двохлорак цини $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.65	N росчин. Сіль росчинити в HCl і додати до росчину металевої цини.
Двохроман потасу $K_2Cr_2O_7$	294.2	N росчин.
Залізноціан потасу $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	422.28	N росчин
Залізоціан потасу $K_3[Fe(CN)_6]$	329.19	N росчин
Золотохлороводнева кислина - $HAuCl_4$	340.	N росчин
Індіговий росчин	—	Росчинити 2 гр. індіго в 10 гр. концентрованої H_2SO_4, розропити 150 см.^{3} води й відфільтрувати.
Їдкий потас KOH	56.1	Концентрований h = 1,29 при 15°C; концентрація 36% KOH розропл. - 2N росчин
Їдкий сод NaOH	40.	Концентр. h = 1,33 при 15°C; розроплений 2N росчин.

Йодак потасу KJ	166.	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Йод J	—	Росчинити 3 бр. йодаку потасу в 100 $см^3$ води й додати 1,5 бр. J.
Лакмус.	—	Росчинити 100 бр. лакмусу у воді, відфільтрувати й поділити росчин на 2 части до однієї частини додавати по краплях H_2SO_4 доки росчин почервоніє, а потім змішати з другою частиною. Цим самим росчином змочити фільтрувальну бібулу й висушити.
Магнедійний сумішок.		Росчинити в 650 $см^3$ H_2O 55 бр. хлораку магну - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та 70 бр NH_4Cl й додати концентрованою росчину аміяку до 1-го літра.
Манган потасу $KMnO_4$	158	N - росчин
Метафенілдіамін		Росчинити 1 бр. реактиву в 200 $см^3$ води й підкисл. H_2SO_4.
Метіл-оранж		Росчинити 1 бр. реактиву в 1 л. води.
Молібденат амонію $(NH_4)_2MoO_4$	196	Росчинити 30 бр. реактиву в 200 $см^3$ води, а потім цей росчин вливати тонким струмком в 200 $см^3$ HNO_3, $h=1,2$, перемішуючи весь час скляним патичком.

Надхлорна кислина $HClO_4$	100.45	2N росчин.
Неслерів реактив $K_2HgJ_4 \cdot 3KOH$		Росчинити під час кипіння 13 гр. $HgCl_2$ в 800 см.³ води, а потім до росчину додати не великими частинами 35 гр. KJ. До прозорого росчину додавати по краплях $HgCl_2$, доки утвориться осад, а потім 160 гр. KOH й розропити водою до 1 літру. Декантувати прозорий жовтий росчин і хоронити в добре закритій темній пляшці.
Оливяна бібула		До росчину азотану Олива-$Pb(NO_3)_2$ додавати по краплях KOH, доки росчиниться осад, що утвориться спочатку реакції. Цим росчином змочити фільтрувальну бібулу
Оцтан амонія CH_3COONH_4	77	N-росчин.
Оцтан олива $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	379	N-росчин.
Оцтан соду $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	136	N-росчин.
Оцтан ураніл $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$	425	$\frac{1}{10}$N-росчин.
Оцтова кислина CH_3COOH	60	2N росчин.

Підхлоровик соду $NaOCl$	74.45	N росчин.
Піроантімон потасу $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$	504.65	Насичений росчин
Плятинохлороводнева кислина H_2PtCl_6	409.91	N росчин
Повносірчак амонія $(NH_4)_2S \cdot S$	—	Росчинити 100 г.р. сірки в 1 літрі сірчаку амонія при нагріві до 60° C.
П'ятихлорак антімону - $SbCl_5$	297.5	2N росчин в HCl
Роданат амонія $CNSNH_4$	76	Концентров. росчин
Кроданат потасу $KCNS$	27.10	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Сегнетова сіль $KNaC_4O_6H_4 \cdot 4H_2O$	282.19	$\frac{1}{2}$ N росчин.
Сірководень H_2S	34	В прилад Кіппа кладеться сірчак заліза й додається HCl (crudum), що розроплена 3-5 обс. води. Для кращого проходження реакції додати $CuSO_4$.
Сірководнева вода		Насичений росчин що при 15° C має біля 0,45% H_2S.
Сірчак потасу K_2S	110.2	100 см.³ 2N росчину KOH насичити H_2S а потім до нього додати ще 100 см.³ 2N росчину KOH.

Сірчак амонія $(NH_4)_2S$	68	1 літр N розчину амонійку насищують H_2S а потім додають до нього ще 1 літр N розчину амонійку.
Сірчана кислота H_2SO_4.	98	Концентрована h=1,84 при 15°C. концентр. 95,6 % H_2SO_4 N та 2 N розчини
Сірчан амонію $(NH_4)_2SO_4$	132	½ N розчин
Сірчан вапневу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	136	див „гипсова вода"
Сірчан заліза $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	Свіже виг. N роз.
Сірчан кадмію $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	769	½ N розчин
Сірчан марганцю $MnSO_4 \cdot 4H_2O$	223	½ N розчин
Сірчан міді $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.65	½ N розчин
Сірчан нікелю $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.79	½ N розчин
Сірчан поташу K_2SO_4	174	N розчин.
Сірчан стронцію $SrSO_4$	183.6	Насичений розчин, утворюється при 15°C. біля 0,011% $SrSO_4$.
Сірчан цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287	½ N розчин
Солодна кислота HCl	36,5	Концентрована: h=1,195 при 15°C. і концентр. 38.16% HCl. N та 2 N розчини.

Спірт C_2H_5OH	46	90%
Тіосірчан соду $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248	N розчин
Трихлорак антімону - $SbCl_3$	226.5	N розчин, підкисл. HCl.
Трихлорак глинозо - $AlCl_3$	133.3	2N розчин.
Трихлорак заліза $CrCl_3$	158.3	N розчин.
Фосфан соду $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	359	N розчин.
Хлорак амоній NH_4Cl	53.45	2N розчин.
Хлорак бару $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	243.29	N розчин.
Хлорак ванадезю $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219.07	N розчин
Хлорак кобальту $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237.97	$\frac{1}{2}$ N розчин.
Хлорак магнезу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.31	N розчин.
Хлорак манґану $MnCl_2$	125.83	N розчин.
Хлорак потасу KCl	74.55	N розчин.
Хлорак соду $NaCl$	58.45	N розчин.

Хлорна вода.	–	Насичений росчин, що має при 15°C. біля 0,75% Cl.
Хроман амонію $(NH_4)_2CrO_4$	152	N росчин.
Хроман потасу K_2CrO_4	178.2	N росчин.
Царська вода	–	Змішати 3 част. HCl h=1,19 та 1 ч. HNO_3 h=1,4.
Ціан потасу KCN	65.1	$\frac{1}{2}$ N росчин
Цінк-йод-крохмальна бібула	–	Росчинити під час кипіння 2 гр. крохмалю в 50 см.³ води, додати 2 гр. йодаку цінку, а потім розропити водою до 500 см.³
Цітронна кислина $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	210	3 N росчин.
Щавелян амонія $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142	$\frac{1}{2}$ N росчин
Щавелева кислина $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126	2 N росчин.

Errata.

Сторн.	Рядок	Написано	Має бути.
5	14 зверху	зникнен	зміні.
9	9 " "	може	не може
17	12 " "	Fe_2SO_4	$Fe_2(SO_4)_3$.
40	6 знизу	утворяться	утворять
42	14 зверху	степеня	степені
47	9 " "	стина	частина
60	4 знизу	цукру, то у воді	цукру у воді
65	6 " "	зосад	в осад
76	14 зверху	$2Na_2CO_3 + 2C + 2S =$	$2Na_2CO_3 + 2C + 2S + 2O$
86	10 знизу	змочувати	змочувати їх
90	9 зверху	сірчак заліда	сірчак амонія
104	1 знизу	нагріву	час нагріву
117	8 зверху	Bi	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$
117	8 знизу	Ni	$Ni^{\cdot\cdot}$
124	3 зверху	$= Ag(NH_3)_2O$	$[Ag(NH_3)_2]O$
124	12 " "	$2Ag'$	$2Ag^{\cdot}$

132	1 знизу	$2[PbCl_3]H + H_2$	$2[PbCl_3]H + 2H_2$
139	7 " "	Фільтрат в підставлену	Фільтрат зібрати в підставлену
144	10 " "	Sb "	Sb ""
144	10 " "	Pt ""	Pt ""
145	11 " "	Азотан	азотан
149	12 зверху	$+2H_2O + 4HCl +$	$+2H_2O = 4HCl +$
175	12 " "	$+3(NH_4)SO_4$	$+3(NH_4)_2SO_4$
178	10 знизу	$+ 6_2O$	$+6H_2O$
180	11 зверху	$K_2HSO_4 +$	$K_2HAsO_4 +$
185	6 знизу	Антімоноводень	антимоноводень.
187	10 " "	SbS_3	Sb_2S_3.
188	9 " "	солдна	азотна
192	11 зверху	$2Sb(SH_2)_3 =$	$2Sb(SH)_3 =$
204	10 " "	сірчаку	сірчану
204	8 " "	$AuCl_3 +$	$2AuCl_3 +$
216	1 знизу	$3[PtCl_6]H_2$	$3[PtCl_6]Na_2$
221	14 зверху	BbS_3	BiS_3
221	10 знизу	сірчаної	солдної
234	1 " "	соди та	соди
243	6 " "	$+3Cl$	$+3Cl_2$
252	14 " "	$FeSO_4 +$	$FeCl_2$

267	11 знизу	амонєзку	амонєк
269	3 " "	досвіду	досліду
272	6 зверху	сірчаки	сірчани.
293	11 " "	кислиною й	кислиною, додати CH_3COONa й
315	13 знизу	до нього амонєзку	до нього флорану амоніз, амонєзку
324	5 зверху	Винна кислина	Винна кислина або й сль
353	5 " "	H_2SO_4	H_2SO_3
354	1 " "	двоокису	окису
358	14 " "	заліznоціанова	залізоціанова
366	14 " "	$+2H_2SO_4 = 2K_2SO_4\downarrow$	$+H_2SO_4 = K_2SO_4\downarrow$
367	1 " "	забере	що забере
367	1 знизу	кислини ґа	кислини
372	3 зверху	росчинаґ	росчинаґ
386	12 "	кислоти	кислини
387	1 знизу	стеру	спирту
389	4 " "	бува	була
399	7 зверху	росчинаґ	росчинаґ
400	12 знизу	додається	додати
425	12 зверху	NO_3	NO_3'
434	14 " "	K Родану	Роданат.

Зміст.

	Сторн.
Вступ.	3
Реакції	5.
Розчинність	8.
Окислення та редукція	16.
Теорія електролітичної дисоціації	19.
Закон реагуючих мас	28.
Значіння закону реагуючих мас	35.
Реакції йонів	37.
Здобуток розчинности	42.
Репресія йонізації	45.
Теорія індікаторів	53.
Гідроліз	57.
Колльоїди	60.
Сухий аналіз	66.
Методи сухих реакцій	68.
Аналітичні операції	88.
Мокрий аналіз	96.
Розчинення спробного сумішку	98.
Аналіз нерозчинного в кислинах спробного сумішку	102.
Переведення в розчин металів та міжатур	111.

Аналіз мінералів та гірнин - 113.
Систематичний хід аналізу катіонів 117.
Перша група катіонів.
Срібло 118.
Ртуть 125
Олово 131.
Аналіз катіонів 1-ї групи 139.
Творення сірчаків 140
Друга група катіонів. 144.
Перша підгрупа
Бісмут 144.
Кадм 152.
Мідь 155
Ртуть (двовалентна) 165
Друга підгрупа
Арсен 171.
Антимон 187.
Цина 196.
Золото 208
Платина 214.
Аналіз катіонів II-ї гр. 217.
Примітка до аналізу катіонів II-ї групи 226.
Третя група катіонів 228
Перша підгрупа
Алюміній 229.

Хром 235
Творення хроманів 243
Залізо 247
Уран 260
Друга підгрупа
Манґан 263
Цінк 270
Третя підгрупа
Нікель 275.
Кобальт 281.
Аналіз катіонів III-ї групи 287.
Аналіз катіонів III-ї групи в присутности кислин 296.
Четверта група катіонів 303.
Бар 304
Стронець 308.
Вапнець 310.
Переведення в росчин сірчанів IV-ї групи 313
Аналіз катіонів IV-ї гр. 315.
П'ята група катіонів 318
Маґн 318
Сод 321
Потас 322
Літ 325
Амоній 327
Аналіз катіонів V-ї гр. 329.

Аніони. 332
Розподіл аніонів по групах 334.
Перша група
Хлороводнева кислота 337
Бромоводнева " " 341.
Йодоводнева " " 343.
Ціановоднева " " 347.
Роданова " " 351.
Залізноціанова " " 354.
Залізоціанова " " 356.
Підфлорова " " 359.
Аналіз сумішку аніонів I-ї гр. 362.
Друга група 365
Азотова кислота 365.
Сірководнева " " 369.
Оцтова " " 372.
Аналіз сумішку аніонів II-ї гр. 373.
Третя група 375.
Сіркова кислота
Тіосірчана " " 379.
Фосфорна " " 382.
Борна " " 386.
Кремяна " " 388.
Вуглява " " 393.
Арсенова " " 396.
Арсенна " " 396.
Щавльова " " 397.

Винна кислина 399.
Хромова " " 401.
Аналіз сумішку аніонів III-ї гр. 403.
Четверта група 406
Сірчана кислина 406.
Фтороводнева " " 408.
Аналіз сумішку аніонів IV гр. 411.
П'ята група. 412.
Азотна кислина 412.
Хлорна " " 414.
Манґанна " " 417.
Аналіз сумішку аніонів V гр. 417.
Загальний хід аналізу сумішку аніонів усіх 5 груп 418.
Аналіз сумішку аніонів усіх пяти груп груповими реакц. 425.
Найголовніші реактиви 428
Errata 438
Таблиця розподілу катіонів по групах.
Таблиця розчинности.

Літографовано 150 прим.

Українське Видавниче Товариство при УТВ У.Г.А.

1 Проф. Шовгенів. **Водяне господарство на Україні**, 12 ст. . . . . 2·50
2. Проф. Іваницький. **Ліс і біологічні типи дерев. пород**, 17 ст. . . . . 3·20
3. Доц. Чередіїв. **Ботаника** (вичерп.) —·—
4. Доц. Тимошенко. **Економична географія**, 66 ст. . . . . 18·—
5. Пр. Шадлун. **Кристалографія** (вич.) —·—
6. Пр. Щербина. **Статистика**, 133 ст. . 25·20
7. Лєк. Іваненко. **Геом.** (вичерп.) . . —·—
10. Доц. Сокович. **Нарисна геом.**, 464 ст. 43·60
11. Б. І. **Таблиці до визначення дерев. рослин по листях**, 40 ст. . . . . 5·—
13. Лєк. Лисянський **Фізика ч. І. (механика)** (вичерпано) . . . . . —·—
15. Пр. Шовгенів. **Аналіт. геом.**, 190 ст. 22·50
16. Пр. Іваницький. **Курс лісівництва ч. І.**, 60 ст. . . . . 7·—
18. Проф. Шереметинський. **Скотарство ч. І.**, 156 ст. . . . . 20·—
20. Доц. Гольдельман. **Народньогосп. політика**, 36 ст. . . . . 8·—
22. Чернявський. **Мінеральогія (сістематика)** (вичерпано) . . . . . —·—
25. Доц. Грабина. **Геодезія (Вступ)**. 35 ст 8·—
26. Пр. Мицюк. **Історія пол. екон.**, 254 ст. 33·60
28. Проф. Іваницький. **Лісівництво ч. ІІ.**, 75 ст. . . . . 11·—
29. Лєк. Іваненко. **Тригонометрія** (вич.) —·—
30. Кіцера. **Підкарп. Україна**, 16 ст. . . 2·—
31. Лєк. Русова. **Підручник французької мови**, 360 ст. . . . . 24·40
32. Рейтер. **Ключ по мінералогії**, 85 ст. 7·—
33. Проф. Іваницький. **Таблиці до визначення дерев. пород**, 15 ст. . . 2·90
37. Доц. Комарецький. **Аналітична хемія ч. ІІ.** (вичерпано) . . . . . —·—
38. Лєк. Лисянський. **Фізика ч. ІІ.**, 120 ст. 24·25
39. Лєк. Вілінський. **Нар. геом.**, 288 ст. 25·10
40. Др. Левицький. **Теорія Українського письменства**, 61 ст. . . . . 7·—
41. Доц. Грабина. **Геодезія ч. І.**, 460 ст. 54·50
42. Лєк. Коваленко. **Курс діференц. рахунку**, 239 ст. . . . . 17·10
43. Доц. Тимошенко. **Вчення про світовий ринок** . . . . . —·—
44. Доц. Мартос. **Теорія кооп.** (друк.) —·—
45. Доц. Гольдельман. **Економика й політика промисловости** . . . . . 28·60
47. Доц. Фролов. **Хемічна технологія продуктів с.-г.** . . . . . 25·—
48. **Конспект по морфології рослин.** . . 9·45
49. **Термінольогічний словник** (друк.) . —·—
50. Доц. Фролов. **Хемічна технологія води**, 320 ст. . . . . 23·—
51. Королів-Старий. **Повстання органичного життя на землі**, 100 ст. . 6·—
52. Проф. Щербина. **Земська статист.** 3·45
53. І. Б. **Таблиці до визначення насіння і сходів**, 13 ст. . . . . 2·—
54. Проф. Старосольський. **Держава і політичне право ч. І.** (друк.) . . —·—
55. Лєк. Лисянський. **Фізика ч. ІІІ. (тепло)**, 104 ст. . . . . 16·90
56. Проф. Шовгенів. **Гидравлика**, 2.6 ст. 17·40
57. Проф. Шадлун. **Мінеральогія** (вич.) —·—
58. С. Романовський. **Repetitorium до інтегрального рахування** . . . . 12·70
59. Проф. Іваницький. **Лісівництво ч. ІІІ.**, 400 ст. . . . . 28·—
61. Проф. Мицюк. **Історія пол. екон. ч. ІІ.** 11·64
62. Лєк. Лисянський. **Термодінамика**, 133 ст. . . . . 12·16
63. **Урочні норми лісокультурних робот** . 12·—
64. І. Білий. **Гидростатика. — Задачи.** . 6·36
65. **Збірник нот укр. пісень**, 48 ст. . . . 15·—
67. Доц. Королів. **Тваринний організм** . 6·—
68. **Табл. до визнач. жуків до роду**, 36 ст. 6·50
69. Доц. Чередіїв. **Фізіологія рослин** —·—
70. Проф. Бородаєвський. **Історія кооперації** . . . . . —·—
71. В. Королів. **Записки по фізіології тварин**, 250 ст. . . . . 19·70
72. Доц. Коваленко. **Курс аналітичної геометрії в просторі** . . . . . —·—
73. Доц. Бич. **Самоврядування** (друк.) —·—
74. Доц. Коваленко. **Теоретична механика** (друкується) . . . . . —·—
75. Доц.. Добриловський. **Фінанс. наука** —·—
76. Доц. Русов. **Зоологія (систематика)** 21·45
77. Лєк. Моралєвич. **Комерційна аритметика** (друкується) . . . . . —·—
78. Лєк. Романовський. **Діференц. рахування ч. І.** . . . . . 20·80
79. Доц. Королів. **Курс по зоології (органологія)** 12.80
80. Проф. Шереметинський. **Скотарство ч. ІІ. і ІІІ.** (друкується) . . . . —·—
81. Проф. Старосольський. **Держава і політич. право ч. ІІ.** (друк.) . . —·—
82. І. Гнойовий. **Записки по геології** . —·—
83. Доцент Лисянський. **Фізика ч. IV. (електрика)** . . . . . —·—
84. Доц. Грабина. **Геодезія ч. ІІ.** (друк.) —·—
85. Доц. Комарецький. **Аналітична хемія ч. І.** . . . . . —·—
87. Доц. Косюра. **Таксація і лісовлаштування** . . . . . —·—
89. Доц. Русов. **Порадник до збирання зоологічних колєкцій** (друк.) . . —·—
90. Лєк. І. Івасюк. **Форми кооперативного рахівн.** (друкується) . . . . —·—
92. Пр. Форманек. **Неорганична хемія** (друкується) . . . . . —·—
93. Доц. Русов. **Курс ентомології** (друк.) —·—
94. Пр. Мицюк. **Аграрна політика** (др.) —·—
95. Інж. Труба. **Опір матер'ялів** (друк.) —·—
96. Доц. Тимошенко. **Будівельні матер'яли** (друкується) . . . . . —·—
97. Доц. Сокович. **Меліорація ч. І.** (др.) —·—
98. Проф. Лащенко. **Цівільне право** (др.) —·—
99. Доц. Сокович. **Меліорація ч. ІІ.** (др.) —·—
100. Доц. Чередіїв. **С.-Госп. насіньознавство** (друкується) . . . . . —·—

Книгарня Видавництва Č. S. R., m. Poděbrady.

ТАБЛИЦЯ РОСЧИННОСТИ.

Катіони / Аніони	Li^{+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Fe^{++}	Fe^{+++}	Al^{+++}	Cr^{+++}	Mn^{++}	Zn^{++}	Ni^{++}	Co^{++}	Bi^{+++}	Cu^{++}	Hg^{++}	Cd^{++}	Sn^{++}	Sn^{++++}	Sb^{+++}	As^{+++}	As^{+++++}	Pb^{++}	Hg_2^{++}	Ag^{+}	Катіони / Аніони
Cl^{-}	1.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	5			1-6	2-6	6	Cl^{-}
Br^{-}	1.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1			5			1-6	2-6	6	Br^{-}
J^{-}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	3	1	1	1	5			1-6	2	6	J^{-}
CN^{-}	1	1	1	1	1	1	1	4	4			2	2	2	2	2		2	1	2						2		6	CN^{-}
$Fe(CN)_6^{''''}$	1	1	1	1	1	1			6	1				2	6	6					6					4		6	$Fe(CN)_6^{''''}$
$Fe(CN)_6^{'''}$	1	1	1	1	1	1	1	4	6	6			2	2	6	6					6	6				2		6	$Fe(CN)_6^{'''}$
CNS^{-}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1		2	1	4		1				2	2	6	CNS^{-}
$S^{''}$	1	1	1	1	4	4	1	1	2	2			2	2	2-3	2-3										2		2	$S^{''}$
CH_3COO^{-}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	2	2	2	2	3	3	1	4	1	CH_3COO^{-}
$CrO_4^{''}$	1	1	1	1	1	4	4	2		1	5	2		1	2	2	2	1	4	4	2		2			2-6	2	2	$CrO_4^{''}$
$PO_4^{'''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			2	2	2	$PO_4^{'''}$
$BO_3^{'''}$	1	1	1	1	4	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2		4		2				2⊗		2	$BO_3^{'''}$
$Cr_2O_4^{''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	4	4	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2			2	2	2	$Cr_2O_7^{''}$
$CO_3^{''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	2				2	2	2	2	2	2	2	2						2	2	2	$CO_3^{''}$
$SiO_3^{''}$	1	1	1		2	2	2	2	2	2	2-6	2	2	2	2	2		2		2						2⊗			$SiO_3^{''}$
$SO_3^{''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	4		1	2	4	4	2	2	2			4						2⊗		2	$SO_3^{''}$
$S_2O_3^{''}$	1	1	1	1	1	1	1	4							1	1										2⊗		2	$S_2O_3^{''}$
$C_4H_4O_6^{''}$	1	1	1	1	4	2	2	2	4	1	1	1	4	2	2	1	2	1	2	4	2					2	4	2	$C_4H_4O_6^{''}$
$AsO_3^{'''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2			2	2	2	2	2	2	2				2			2⊗	2	2	$AsO_3^{'''}$
$AsO_4^{'''}$	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			2	2			2⊗	2	2	$AsO_4^{'''}$
$SO_4^{''}$	1	1	1	1	1	1-2	6	6	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	4	1	1	H_2SO_4	2			6	4	4	$SO_4^{''}$
F^{-}	1	1	1	1	4	1-2	2	2	4	4	1	4	2	4	4	4	4	2	4	4	1	1	1			4		1	F^{-}
NO_3^{-}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	5	1						1	1	1	NO_3^{-}
ClO_3^{-}	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_3^{-}
$O^{''}$	1	1	1	1	2	4	4	4	2	2	2-6	2-6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2-6	2	1	2	2	2	$O^{''}$

1. Розчиняються у воді. 2 Розчиняються в HNO_3 та HCl. 2⊗ Розчиняються в HNO_3. 3. Розчиняються в царській воді. 4. Мало розчиняються у воді, а лучше в кислинах. 5. Розкладаються водою, а продукти розпаду розчиняються в кислинах. 6. Не розчиняються ані у воді ані в кислинах. 1-6. Де-які відміни розчиняються у воді, а другі не розчиняються ані в воді ані в кислинах. 2-6. Де-які відміни розчиняються в кислинах, а другі не розчиняються.

Таблиця росподілу катіонів по групах. (до сторн. 332).

До розчину спробного сумішку додати солячої кислини, трохи нагріти, охолодити й відфільтрувати:

Осад. — **Фільтрат: катіони II-ї, III-ї, IV-ї та V-ї груп.**

До фільтрату додати солячої кислини, нагріти до кипіння й пропустити сірководень. Розпорошити розчин на половину водою й знову пропустити сірководень. Відфільтрувати й промити осад сірководневою водою.

Осад.

HgS - чорний
PbS - рудий
Bi_2S_3 - " "
CuS - чорний
CdS - ясно-жовтий
As_2S_3 - жовтий
As_2S_5 - " "
Sb_2S_3 - жовто-гарячий
Sb_2S_5 - жовто-гарячий
SnS - рудий
SnS_2 - жовтий
Au_2S_2 - чорний
PtS_2 - " "

аналіз яких провадиться як то показано на сторінці 217.

Фільтрат: катіони III-ї, IV-ї та V-ї груп.

Фільтрат кип'ятити до повного зникнення сірководня, а потім додати HNO_3, й випарити розчин до невеличкої кількости. З частиною цього розчину провірити реакцію на присутність фосфорної кислини.

A. Аналіз у присутн. фосфорної кис.

Розчин спробного сумішку випарити досуха, розчинити в HNO_3 і знову випарити. Так провірити 3 рази. Потім до сухого сумішку додати 10 см.³ HNO_3 та 1 гр. металевої цини, прокип'ятити, дати відстоятись 12 годин і декантувати.

Осад — *Розчин: катіони III, IV, V гр. й Sn.*

Цина та фосфорна кислина.

В розчин пропустити H_2S й відфільтрувати

Осад.

Сірчаки цини та других металів, які завше трапляються разом зі Sn.

Фільтрат

Катіони III-ї, IV-ї та V-ї гр., аналіз яких провадиться як то показано під літ. B.

B. Аналіз у відсутн. фосфорної кисл.

Розчин розпорошити водою, нагріти до кипіння, додати NH_4OH до лугової реакції, а потім додавати кристалли $(NH_4)_2S$ доки перестане виділятися осад. Відфільтрувати.

Осад

FeS - чорний
NiS - " "
CoS - " "
MnS - рожевий
ZnS - білий
$Al(OH)_3$ - " "
$Cr(OH)_3$ - зелений
UO_2S - рудий

аналіз яких провадиться як показано на стор. 287.

Фільтрат: катіони IV і V гр.

Фільтрат уконцентрувати, додати HCl і кип'ятити доки випаде вся сірка. Відфільтрувати. До фільтрату додати NH_4OH та $(NH_4)_2CO_3$; не дуже нагрівши. Відфільтрувати.

Осад.

$BaCO_3$ - білий
$SrCO_3$ - "
$CaCO_3$ - "

аналіз яких провапо стор. 315.

Фільтрат

Катіони V гр. аналіз яких провадиться по сторн. 329

Ag Cl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ - білого кольору, аналіз яких проводиться по сторінці 139.