

Ф. М. ФЛАВИЦКІЙ

Профессоръ Императорскаго Казанскаго Университета.

НАЧАЛЬНЫЯ УПРАЖНЕНІЯ

ВЪ

АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.



КАЗАНЬ.

Типо-литографія Императорскаго Университета.

1907.

3745.219

278

УЧИНЪ РОССІИ

ЭКЗЕМПЛЯР

ЧИТАЛЬНОВА ЗАДА

17-455

1
284

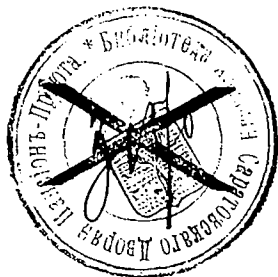
005

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	<i>Стран.</i>
Предварительныя свѣдѣнія.	5—11
Анализъ солей въ твердомъ состояніи.	12—27
Приемы полученія реакцій между твердыми веществами	12
Химическіе признаки основаній и кислотъ.	14
Реакціи на основанія	15
Реакціи на кислоты	16
Формулы и названія реактивовъ, а также солей основаній и кислотъ, приведенныхъ въ таблицахъ.	17
Объясненія къ реакціямъ твердыхъ веществъ.	20
Открытіе основаній и кислотъ	25
Анализъ солей въ водныхъ растворахъ.	28—56
Приемы анализа мокрымъ путемъ	28
Реагенты	29
Таблица атомныхъ вѣсовъ нѣкоторыхъ элементовъ	30
Распредѣленіе металловъ по группамъ	33
Реакціи на первую группу металловъ	36
" " вторую " " "	37
" " третью " " "	38

Реакціи на четвертую группу металловъ . . .	39
" " пятую " " "	39
Распределеіе кислотъ по группамъ . . .	40
Реакціи на кислоты первой группы. . . .	42
" " " второй "	43
" " " третьей "	44
Систематическій ходъ анализа.	44
Открытие металловъ	44
Открытие кислотъ	48
Первая группа кислотъ.	48
Вторая " " 	50
Третья " " 	51
Полученіе въ растворахъ веществъ нерас- творимыхъ въ водѣ.	52.





Предварительныя свѣдѣнія.

Химія изучаетъ такія явленія, при которыхъ происходитъ измѣненіе состава веществъ. Опредѣленіе состава представляетъ вслѣдствіе этого главнѣйшій методъ этой науки. Изученіемъ этого метода занимается отдѣлъ, называемый аналитической химіей. Опредѣленіе состава можетъ быть, какъ качественное, такъ и количественное. Соотвѣтственно этому аналитическая химія подраздѣляется на *качественный и количественный анализъ*.

Опредѣленіе количества составныхъ веществъ возможно только послѣ того, когда извѣстны качества ихъ. Поэтому количественному анализу всегда предшествуетъ качественный. Этой послѣдовательности практическаго примѣненія химическаго анализа отвѣчаетъ и порядокъ ознакомленія съ аналитической химіей. Сначала обыкновенно изучаютъ качественный анализъ, а послѣ него и количественный.

Составъ веществъ химія опредѣляетъ входящими въ нихъ элементами. Къ опредѣленію послѣднихъ и сводится задача качественного анализа.

Наиболѣе общій и простой способъ состоитъ въ опредѣленіи элементовъ въ ихъ соляхъ. Въ нихъ элементы находятся въ металлической или въ металлоидной

частяхъ, соотвѣтственно чему ихъ и подраздѣляютъ на металлы и металлоиды. Подраздѣленіе это, однако, нельзя провести строго въ виду того, что одинъ и тотъ же элементъ рѣдко можетъ входить составной частью солей какъ металлъ и какъ металлоидъ. Такъ, металлическій хромъ даетъ— CrO и Cr_2O_3 —*основныя окислы, способныя съ кислотами образоватъ соли*, напр., CrSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, но въ то же время этотъ элементъ даетъ и хромово-кислыя соли, напр., K_2CrO_4 , гдѣ хромъ входитъ въ кислотныя части солей, такъ какъ въ нихъ— CrO_3 —*кислотный или ангидридный окиселъ, образующій соли со щелочами и основаніями*. Точно также металлоидный элементъ—азотъ даетъ азотно-и азотисто-кислыя соли, напр. KNO_3 и KNO_2 , гдѣ, какъ видно изъ самыхъ названій, азотъ находится въ кислотной части. Но въ то же время онъ даетъ амміачныя соли, въ которыхъ находится въ видѣ металлической или основной группы, называемой аммоніемъ, напр. хлористый аммоній— NH_4Cl . Вслѣдствіе этого есть соли, въ которыхъ азотъ одновременно входитъ и въ металлическую, и въ металлоидную части, напр.,

азотноаммоніевая соль— NH_4NO_3 и
азотистоаммоніевая— NH_4NO_2 .

Въ виду этого, классификація элементовъ на металлы и металлоиды въ аналитической химіи не имѣетъ существеннаго значенія и не рѣдко, по аналитическимъ признакамъ, металлоиды, какъ мышьякъ и сурьма, относятся къ металламъ, а нѣкоторые металлы изучаются въ аналитической химіи вмѣстѣ съ металлоидами.

Къ сказанному слѣдуетъ добавить, что одинъ и тотъ же металлъ можетъ входить въ соли въ видѣ рѣзко различныхъ основаній, напр., желѣзо даетъ соли закиси и окиси.

сѣрнокислая соль закиси желѣза— FeSO_4 и
сѣрнокислая соль окиси желѣза— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Точно также и металлоиды, напр., хлоръ, образуетъ хлористыя и оксихлористыя соли

хлористый калий— KCl ,
хлорноватистокалиевая соль— KClO ,
хлорноватокалиевая соль— KClO_3 .

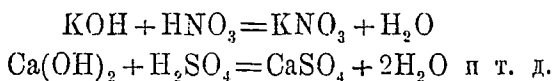
Соли закиси и окиси желѣза, а также хлористыя и оксихлористыя соли различаются между собой даже въ бѣльшей степени, чѣмъ соли разпыхъ, но сходныхъ между собой, металловъ и металлоидовъ.

На основаніи всего этого ясно, что элементы должны опредѣляться по аналитическимъ признакамъ своихъ основаній и кислотъ.

Аналитическое изученіе этихъ двухъ многочисленныхъ классовъ веществъ чрезвычайно упрощается тѣмъ, что полная характеристика ихъ возможна при помощи очень небольшого числа строго опредѣленныхъ веществъ, называемыхъ *реагентами*.

Большинство реагентовъ представляютъ вещества, выдѣляющія изъ солей данный элементъ въ видѣ основанія или кислоты, или же, въ видѣ какой нибудь характерной соли, согласно общему правилу превращенія солей.

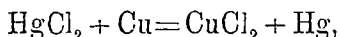
Это общее правило состоитъ въ томъ, что *при дѣйстви на соли металловъ и металлоидовъ, а также основаній и кислотъ выдѣляются одноименныя составныя части.* Такимъ образомъ металлы выдѣляются металлами, металлоиды—металлоидами, основанія—основаніями и кислоты—кислотами. Словомъ, химическія превращенія при обмѣнныхъ реакціяхъ совершаются съ сохраненіемъ характера взаимодействующихъ веществъ, на основаніи чего, *при взаимодействіи солей, должны образоваться соли же.* Единственнымъ исключеніемъ изъ этого правила является реакція нейтрализаціи кислотъ щелочами и основаніями, когда продуктами взаимодействія этихъ рѣзко противоположныхъ по свойствамъ веществъ получаютъ среднія или нейтральныя вещества—соль и вода, напр.,



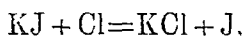
Такимъ образомъ имѣется полная возможность, выборомъ подходящихъ реагентовъ, получить изъ любой соли любую изъ составныхъ частей, т. е. элементы въ свободномъ-ли видѣ, въ видѣ основаній или кислотъ, или же въ видѣ какой либо характерной для даннаго элемента соли.

Примѣрами уважемъ нѣсколько случаевъ.

Изъ сулемы— HgCl_2 ртуть выдѣляется мѣдью

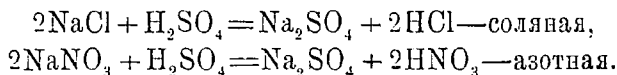


а изъ іодистаго калия— KJ іодъ—хлоромъ

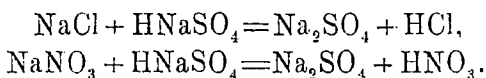


т. е. металлъ выдѣляется металломъ, а металлоидъ—металлоидомъ.

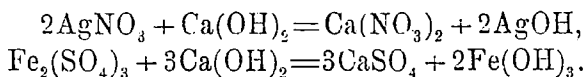
При дѣйствіи на соли кислотъ образуются кислоты



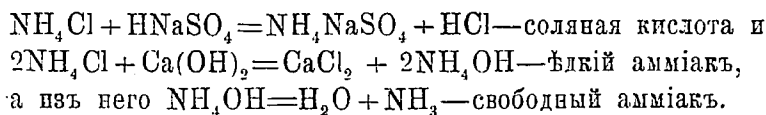
Также точно дѣйствуетъ кислая натріевая соль сѣрной кислоты въ твердомъ видѣ на твердыя соли



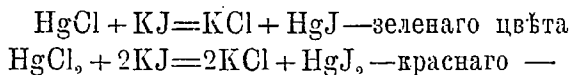
При дѣйствіи на соли щелочами получаютъ основанія, при чемъ для реакцій между твердыми веществами всего удобнѣе брать ѣдкую или гашеную известь. Съ нею получаютъ



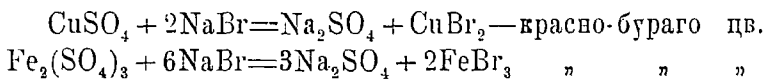
Такимъ образомъ, изъ одной и той же соли, напр., хлористаго аммонія— NH_4Cl могутъ выдѣляться обѣ составныя части



Наконецъ, взаимодѣйствіемъ двухъ солей могутъ образоваться новыя двѣ соли. Такъ, іодистый калий съ каломелью и сулемой даетъ



Обѣ реакціи происходятъ между твердыми солями уже при одномъ соприкосновеніи, равно какъ и слѣдующія реакціи бромистаго натрія



Эти реакціи, а также реакція $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, въ видѣ квасцовъ, съ хлористымъ натріемъ

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaCl} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeCl}_3$ —желтаго цвѣта, являются характерными *только для реакцій между твердыми веществами.*

Слѣдуетъ имѣть въ виду, что химическія превращенія вообще требуютъ самыхъ разнообразныхъ условій. Въ однихъ случаяхъ реакціи происходятъ при одномъ соприкосновеніи взаимодействующихъ веществъ. Въ большинствѣ же случаевъ простого соприкосновенія бываетъ не достаточно и необходимо участие внѣшней энергии, обыкновенно въ видѣ теплоты, посредствомъ умѣреннаго нагрѣванія или же прокаливанія при высокой температурѣ.

Проще всего осуществляются тѣ реакціи, которыя идутъ при обыкновенной температурѣ. При этомъ представляется два случая. Во первыхъ, многія вещества реагируютъ между собой въ однородномъ твердомъ состояніи. Во вторыхъ, несравненно большее число веществъ вступаетъ въ реакціи въ болѣе подвижномъ—жидкомъ состояніи, которое достигается при обыкновенной температурѣ раствореніемъ. Самымъ обыкновеннымъ растворителемъ является, конечно, вода, а потому, послѣ-

реакцій между твердыми веществами; наиболѣе простымъ случаемъ будетъ изученіе аналитическихъ признаковъ основаній и кислотъ въ отдѣльныхъ соляхъ растворимыхъ въ водѣ.

Предлагаемыя начальныя упражненія въ аналитической химіи имѣютъ въ виду ознакомленіе съ аналитическими признаками важнѣйшихъ и наиболѣе часто встрѣчаемыхъ основаній и кислотъ. Знакомство это непосредственно приводитъ къ возможности опредѣленія въ неизвѣстной соли содержанія основанія и кислоты, во первыхъ, когда эта соль способна реагировать въ твердомъ состояніи, во вторыхъ, когда она растворима въ водѣ. Первый случай—самый простой, при немъ изученіе химическихъ признаковъ основаній и кислотъ, а также примѣненіе ихъ въ открытію въ неизвѣстной соли можно вести безо всякой лабораторной обстановки. Во второмъ случаѣ хотя и требуются нѣкоторыя лабораторныя приспособленія, но самыя простыя, доступныя при самыхъ ограниченныхъ средствахъ.

Анализъ солей въ твердомъ состояніи.

Приемы получения реакцій между твердыми веществами.

Для всякаго химическаго взаимодействія существенно необходимымъ условіемъ представляется возможно тѣсное соприкосновеніе разнородныхъ веществъ. Въ твердомъ состояніи это достигается лучше всего, когда вещество находится въ видѣ наиболѣе мелкаго порошка. Измельченіе твердыхъ веществъ является поэтому очень важной операціей. Лучше всего производить это сначала разбивая и разминая крупные куски, завернутые въ бумагу, а затѣмъ растирая пестлею въ ступкѣ. Условія проявленія химическихъ реакцій очень разнообразны. Въ однихъ случаяхъ бываетъ достаточно простого соприкосновенія, какъ, напр., іодистаго калия— KJ съ каломелью— $HgCl_2$, сулемой— $HgCl_2$, мѣднымъ купоросомъ— $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и желѣзными квасцами, напр. амміачными,— $F_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Въ другихъ случаяхъ бываетъ необходимо примѣнить усиленное сближеніе реагирующихъ веществъ путемъ растиранія.

Большую часть реакцій проявляются при растираніи порошковатыхъ веществъ на писчей бумагѣ, гладкимъ скошеннымъ концомъ деревянной палочки, величиною въ тонкій карандашъ. Неровная, шероховатая по-

верхность палочки быстро протираетъ бумагу. Поэтому необходимо брать палочку изъ мягкого дерева, напр., липоваго, которое острымъ ножомъ срѣзывается гладко, если срѣзь дѣлается сразу. Цвѣтныя реакціи записываются на бумагѣ сами собой и полученное окрашиваніе можетъ сохраняться неопредѣленно долгое время, если продукты реакціи не летучи и не измѣняются на воздухѣ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется болѣе сильное растираніе, приходится производить это пестикомъ въ фарфоровыхъ ступочкахъ или въ чашечкахъ, употребляемыхъ для разведенія туши и акварельныхъ красокъ. Шероховатая, неглазированная нижняя поверхность этихъ чашечекъ даетъ возможность достигать сильнаго растиранія реагирующихъ веществъ и при помощи деревянной палочки.

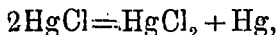
Указаніемъ того, что реакція совершается служатъ различные признаки: измѣненіе цвѣта, выдѣленіе запаха, а при сильныхъ летучихъ кислотахъ и дымленіе съ амміакомъ, когда подносится отверстіе пробирки съ углеамміачной солью— $(\text{HN}_4)_2\text{CO}_3$.

При появленіи окрашиванія, оно не всегда получается того цвѣта, какой свойственъ образующемуся продукту реакціи. Такъ, напр., при дѣйствіи сѣрнистаго калия— K_2S на мѣдный купоросъ— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получается бурое окрашиваніе, съ теченіемъ времени переходящее въ черное. Чтобы ускорить этотъ переходъ, бываетъ достаточно дохнуть на полученное пятно, т. е. подѣйствовать на него влажностью.

При неполученіи замѣтной реакціи растираніемъ на бумагѣ, вовсе еще нельзя заключать, что она со-всѣмъ не обнаруживается. Не рѣдко реакція вызывается при болѣе сильномъ растираніи пестикомъ или деревянной палочкой на шероховатой поверхности фарфоровой чашечки. Это слѣдуетъ примѣнять при всѣхъ реакціяхъ съ кислой сѣрновислой солью натрія— HNaSO_4 , когда требуется произвести испытаніе кислоты на дымленіе съ угдеамміачной солью.

Напротивъ, сильное растираніе не примѣнимо во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда можетъ получиться взрывчатая смѣсь, какъ, напр., Бертолетова соль— KClO_3 съ горючими органическими веществами, напр., съ сахаромъ.

Точно также не примѣнимо сильное растираніе при веществахъ разлагающихся при этомъ. Такъ, каломель при растираніи чернѣетъ, вслѣдствіе разложенія



т. е. отъ образованія сулемы и выдѣленія при этомъ свободной ртути.

Химическіе признаки основаній и кислотъ въ со-ляхъ реагирующихъ въ твердомъ состояніи сопоставлены далѣе въ двухъ таблицахъ. Въ верхнихъ строкахъ этихъ таблицъ,—съ римскими цифрами,—обозначены формулы реагентовъ, въ первомъ вертикальномъ столбцѣ—съ арабскими цифрами—формулы солей съ тѣми основаніями и кислотами, реакціи на которыя указываются въ таблицахъ.

Реакції на основанія.

Формулы.	I K ₂ S	II Ca(OH) ₂	III Na ₂ CO ₃	IV NaBr	V KJ*	VI K ₂ CrO ₄	VII K ₄ FeCy ₆	VIII KCyS
1 Pb(NO ₃) ₂	Черн.	—	—	—	Желт.	—	—	—
2 CuSO ₄	Бур.	—	—	Красно-бур.	Выдѣл. іода.	—	Розов.	Фиол.-черн.
3 AgNO ₃	Черн.	Бур.	Желт.	—	Желт.	Оранж.	—	—
4 HgCl	Черн.	Черн.	—	—	Желто-зелен.	—	—	Черн.
5 HgCl ₂	Черн.	—	Красно-бур.	—	Красн.	—	—	—
6 Bi(OH) ₃ NO ₃	Черн.	—	—	—	Оранж.	—	—	—
7 FeSO ₄	Черн.	Бур.	Бур.	—	—	—	Медл. син.	Розов.
8 Fe ₂ (SO ₄) ₃	Черн.	Бур.	Бур.	Красно-бур.	Выдѣл. іода.	—	Син.	Красно-бур.
9 CoSO ₄	Черн.	Син.	—	—	—	—	Зелен.	Голуб.
10 NiSO ₄	Черн.	—	—	—	—	—	—	Желто-зелен.
11 MnSO ₄	—	Бур.	—	—	—	Бур.	—	—
12 Cr ₂ (SO ₄) ₃	Зелен.	Зелен.	Зелен.	—	—	—	—	—
13 AmCl	—	Запахъ амміака	—	—	—	—	—	—

*) Необходимо имѣть въ виду, что, при растираніи на бумагѣ, KJ самъ по себѣ со временемъ даетъ красно-бурое пятно, быстро проявляющееся при дыханіи на него.

Реакціи на кислоты.

Формулы.	IX Красн. лакм.	X CuSO ₄	XI AgNO ₃	XII FeSO ₄	XIII Fe ₂ (SO ₄) ₃	XIV HNaSO ₄	XV Am ₂ CO ₃
14 NaCl	—	Желто-зелен.	—	—	Желт.	Выдѣл. HCl	Дымл.
15 NaBr	—	Красно-бур.	—	—	Красно-бур.	Выдѣл. HBr	Дымл.
16 KJ	—	Выдѣл. йода.	Желт.	—	Выдѣл. йода.	Выдѣл. HI	Дымл.
17 KClO ₃	—	—	—	—	—	Запахъ ClO ₂	Дымл.
18 KNO ₃	—	—	—	—	—	Съ FeSO ₄ вып. NO ₂	Дымл.
19 Na ₂ SO ₃	Синѣть.	Желто-зелен.	—	Желт.	Бур.	Запахъ SO ₂	—
20 Na ₂ S ₂ O ₃	—	Обесцвѣч.	Черн.	—	Бур.	Запахъ SO ₂ и выдѣл. серы.	—
21 K ₂ S	Синѣть.	Бур.	Черн.	Черн.	Черн.	Запахъ H ₂ S	—
22 NaC ₂ H ₃ O ₂	Синѣть.	—	—	—	Красно-бур.	Запахъ уксуса.	Дымл.
23 Na ₂ CO ₃	Синѣть.	—	—	Бур.	Бур.	—	—
24 Am ₂ C ₂ O ₄	—	—	—	—	Желто-зелен.	—	—
25 Na ₂ HPO ₄	Синѣть.	—	Желт.	—	Желт.	—	—
26 K ₃ AsO ₃	Синѣть.	Желто-зелен.	—	—	—	—	—
27 Na ₂ HAsO ₄	Синѣть.	—	Красн. бур.	—	Желт.	—	—
28 K ₂ CrO ₄	—	—	Оранжев.	—	—	Краснѣть.	Прежн. цвѣтъ.
29 KCy	Синѣть.	Желт.	—	Желт.	Син.	Запахъ HCy	—
30 KCyS	—	Фиол. черн.	—	Розов.	Красно-бур.	—	—
31 K ₄ FeCy ₆	—	Розов.	—	Медл. син.	Син.	—	—
32 K ₃ FeCy ₆	—	—	Бур.	Син.	—	—	—

За недостаткомъ мѣста въ таблицахъ, вещества обозначены сокращенными формулами и Am вм. NH_4 , а также Су вм. CN. Поэтому предварительно приводятся реагенты и соли съ подробными формулами ихъ и съ названіями.

Формулы и названія реактивовъ, а также солей основаній и кислотъ, приведенныхъ въ таблицахъ.

I— K_2S —сѣрнистый калий, въ видѣ сѣрной печени.

II— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —ѣдкая или гашеная известь.

III— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —углекислая соль натрія или сода.

IV— $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —бромистый натрій.

V—KJ—іодистый калий.

VI— K_2CrO_4 —хромовокислая соль калия.

VII— $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —желтая кровяная соль.

VIII—KCNs—роданистый или сѣроціанистый калий.

IX—красный лакмусъ.

X— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —мѣдный купоросъ.

XI— AgNO_3 —азотнокислая соль серебра или ляписъ.

XII— $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —сѣрновислая соль закиси желѣза и аммонія.

XIII— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ —желѣзно-амміачные квасцы.

XIV— HNaSO_4 —кислая сѣрновислая соль натрія.

XV— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —углекислая соль аммонія.

1— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ —азотнокислая соль свинца.

2— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —мѣдный купоросъ.

3— AgNO_3 —азотнокислая соль серебра или ляписъ.

4— HgCl —хлористая ртуть или каломель.

5— HgCl_2 —хлорная ртуть или сулема.

6— $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ —основная азотнокислая соль висмута (magisterium bismuthi).

7— $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —сѣрноокислая соль закиси желѣза и аммонія.

8— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ —желѣзно-амміачные квасцы.

9— $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —сѣрноокислая соль кобальта.

10— $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —сѣрноокислая соль никкеля.

11— $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —сѣрноокислая соль марганца.

12— $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ —хромо-каліевые квасцы.

13— NH_4Cl —хлористый аммоній или нашатырь.

14— NaCl —хлористый натрій или поваренная соль.

15— $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —бромистый натрій.

16— KJ —іодистый калий.

17— KClO_8 —Бертолетова соль.

18— KNO_3 —калійная или обыкновенная селитра.

19— $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —сѣрнистокислая соль натрія.

20— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —сѣрноватистокислая соль натрія.

21— K_2S —сѣрнистый калий, въ видѣ сѣрной печени.

22— $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —уксуснокислая соль натрія.

23— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —углекислая соль натрія или сода.

24— $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ —щавелевокислая соль аммонія.

25— $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —фосфорнокислая соль натрія.

26— K_3AsO_3 —мышьяковистокислая соль калия.

27— $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —мышьякововокислая соль натрія.

28— K_2CrO_4 —хромовокислая соль калия.

29— KCN —ціанистый калий.

30— KCNS —роданистый или сѣроціанистый калий.

31— $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —желтая кровяная соль.

$32—K_3Fe(CN)_6$ —красная кровяная соль.

Необходимо указать на особенности свойств нѣкоторыхъ реагентовъ и солей, имѣющихъ значеніе для пользованія ими и сохраненія.

Хотя для взаимодѣйствія твердыхъ веществъ лучше всего употреблять ихъ въ видѣ возможно мелкаго порошка, но для веществъ сильно гигроскопическихъ, легко расплывающихся и измѣняющихся при этомъ, какъ сѣрнистый калий, даже въ видѣ сѣрной печени, слѣдуетъ предпочитать имѣть ихъ въ мелкихъ кусочкахъ и измельчать въ порошокъ только передъ самымъ употребленіемъ. Само собой понятно, что расплывающіяся вещества надо сохранять въ плотно закупоренныхъ небольшихъ цилиндрическихъ сосудахъ, называемыхъ пробирками ¹⁾, заткнутыхъ обыкновенными корковыми или—еще лучше—каучуковыми пробками. Последнія слѣдуетъ предпочитать для храненія ѣдкой или гашеной извести, которая жадно притягиваетъ углекислоту изъ воздуха, превращаясь въ углекислую соль— $CaCO_3$, послѣ чего становится не годной къ употребленію, какъ реактивъ.

Предпочтеніе водныхъ и двойныхъ солей безводнымъ и простымъ солямъ обуславливается тѣмъ, что химическая однородность веществъ легче всего достигается въ ихъ кристаллическомъ состояніи. Многія же вещества кристаллизуются лучше всего съ такъ назы-

¹⁾ Для портативнаго набора 15 реагентовъ, а также и солей, удобнѣе всего цилиндрики или пробирочки, употребляемыя для цвѣточныхъ бутоньерокъ и гомеопатическихъ аптечекъ.

ваемой кристаллизационной водой, напр., сѣрнокислая соль мѣди кристаллизуется съ пятью молекулами воды— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сѣрнокислыя соли закиси желѣза, кобальта и никкеля съ семью молекулами— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Кромѣ того, сѣрнокислыя соли окисей желѣза и хрома отлично кристаллизуются въ видѣ двойныхъ солей, называемыхъ квасцами, напр.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ — желѣзноамміачныя квасцы,

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ — хромокалиевыя квасцы.

Наконецъ, желѣзный купоросъ— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на воздухѣ быстро окисляется, постепенно окрашиваясь въ зеленый цвѣтъ, давая сѣрнокислую соль окиси желѣза. Между тѣмъ двойная сѣрнокислая соль закиси желѣза съ сѣрнокислой солью аммонія и съ шестью молекулами воды— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — оказывается на воздухѣ постоянной, не измѣняющей своего состава.

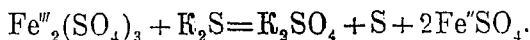
Объясненія къ реакціямъ твердыхъ веществъ.

Къ приведеннымъ таблицамъ на основаніи и выслото-ны необходимы слѣдующія примѣчанія:

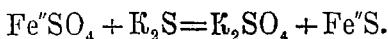
1.—Черточками въ таблицахъ обозначается не только отсутствіе реакцій, но также и тѣ случаи, когда реакція не обнаруживается измѣненіемъ цвѣта реагирующихъ веществъ, а также другими замѣтными признаками.

2.—Большинство реакцій солей закиси и окиси желѣза одинаково. Зависитъ это отъ того, что закись желѣза, быстро окисляясь на воздухѣ, переходитъ въ

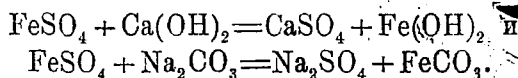
окись, а съ другой стороны, соли окиси при возстано-
вленіи переходятъ въ соль закиси. Такимъ образомъ,
при дѣйстви сѣрнистаго калия, сѣрнокислая соль окиси
переходитъ въ соль закиси



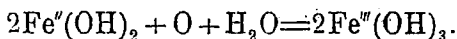
Послѣдняя и даетъ съ сѣрнистымъ калиемъ сѣрнистое
железо— FeS , отвѣчающее соли закиси,



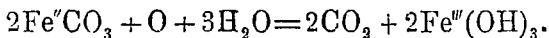
При дѣйстви же ѣдкой извести, а также угле-
кислаго натра, соль закиси желе́за должна дать по
реакціи двойного обмѣна



Но закись желе́за на воздухѣ окисляется и при
участіи влажности даетъ бурый гидратъ окиси



Точно также углекислая закись желе́за— FeCO_3 ,
окисляясь теряетъ углекислоту, вслѣдствіе непрочности
даже при обыкновенной температурѣ углекислой соли
полтораокиси (двухтрехокси) желе́за— Fe_2O_3



Окисляемость на воздухѣ свойственна всѣмъ солямъ
закиси желе́за, а слѣд. и $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ —желе́зному
купоросу. Поэтому и берутъ обыкновенно двойную соль—
 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ —голубого цвѣта. Этотъ цвѣтъ
и надо считать свойственнымъ сѣрнокислой закиси же-

лѣза. Зеленый же цвѣтъ желѣзнаго купороса зависитъ отъ примѣси сѣрновислой окиси желѣза.

Медленнымъ окисленіемъ объясняется постепенное усиленіе синяго окрашиванія продукта взаимодѣйствія двойной соли закиси желѣза съ желтой кровяной солью.

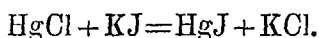
Наконецъ, розовое окрашиваніе отъ роданистаго калия есть результатъ чувствительности этого реактива. Самыя малыя количества соли окиси желѣза уже обнаруживаются этимъ реактивомъ.

З—въ XV столбцѣ реакцій на кислоты указывается дымленіе, когда къ отверстию сосуда съ Am_2CO_3 поднести на концѣ палочки или пестика продуктъ послѣ растиранія соли съ твердымъ вислымъ сѣрновислымъ натромъ. Желто-зеленый цвѣтъ K_2CrO_4 отъ HNaSO_4 переходитъ въ красный, вслѣдствіе образованія $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Красный цвѣтъ послѣдняго отъ Am_2CO_3 переходитъ въ желто-зеленый, свойственный K_2CrO_4 и Am_2CrO_4 .

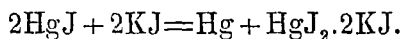
4—Для взаимодѣйствія твердыхъ веществъ, ихъ надо брать въ возможно меньшемъ количествѣ. Количество опредѣляемое какъ на кончикѣ перочиннаго ножа бываетъ для этого совершенно достаточно. Брать же перочиннымъ ножомъ не слѣдуетъ, а лучше всего производить это осторожнымъ стряхиваніемъ порошковатыхъ веществъ изъ пробирокъ или же брать совочкомъ изъ полоски чистой писчей бумаги. Кончикъ полоски съ приставшимъ къ нему порошкомъ необходимо обрывать передъ доставаніемъ новаго вещества.

5—Взятыя порціи реагирующихъ веществъ лучше не насыпать одну на другую, а помѣщать рядомъ, отдѣльно, и смѣшивать ихъ въ промежуткѣ. При такихъ усло-

віяхъ легко получается взаємодѣйствіе при избыткѣ одного и другого вещества. А при этихъ условіяхъ могутъ получаться разные продукты. Такъ, при избыткѣ каломели— $\text{HgCl}(4)$ съ іодистымъ калиемъ— $\text{KJ}(V)$ получается одноіодистая ртуть зеленого цвѣта

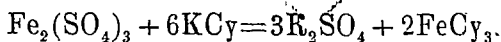


При избыткѣ же іодистаго калия, одноіодистая ртуть чернѣетъ, отъ выдѣленія металлической ртути съ образованіемъ красной двуіодистой ртути— HgJ_2 , которая съ избыткомъ іодистаго калия обезцвѣчивается, вслѣдствіе образованія почти безцвѣтной двойной соли

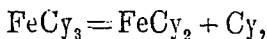


Другимъ примѣромъ зависимости реакцій отъ относительныхъ количествъ реагирующихъ веществъ можетъ служить взаємодѣйствіе ціанистаго калия на соль окиси желѣза. При избыткѣ ціанистаго калия получается желтобурый продуктъ, при избыткѣ же желѣзной соли окиси—синій, берлинской лазури. Реакція объясняется слѣдующимъ образомъ.

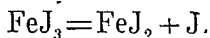
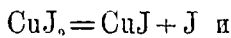
По реакціи двойного обмѣна должно получиться трехціанистое желѣзо



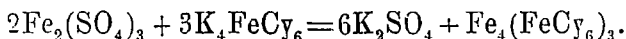
Но послѣднее распадается съ образованіемъ двуціанистаго желѣза



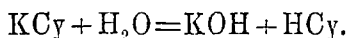
подобно реакціямъ



Двучіанистое желѣзо съ ціанистымъ калиемъ даетъ желѣзистосинеродистое желѣзо— K_4FeCy_6 , а оно (VII) съ окисною солью желѣза— $Fe_2(SO_4)_3(S)$ даетъ синюю берлинскую лазурь

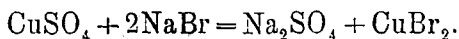


Слѣдуетъ замѣтить, что реакція эта свойственна взаимодѣйствию только въ твердомъ состояніи. Водный растворъ ціанистаго калия въ растворахъ соли окиси желѣза осаждаетъ гидратъ окиси— $Fe(OH)_3$, т. е. дѣйствуетъ, какъ ѣдкое кали— KOH , вслѣдствіе разложенія ціанистаго калия водой



Къ особеннымъ реакціямъ твердыхъ веществъ надо отнести и реакціи бромистаго натрія къ сѣрномѣдной соли (V, 2 и X, 15), а также сѣрнокислой окиси желѣза (XIII) къ солямъ хлоро- и бромоводородныхъ кислотъ (14 и 15).

Реакція бромистаго натрія съ мѣднымъ купоросомъ даетъ безводную двубромистую мѣдь— $CuBr_2$ —темнаго краснобураго, почти чернаго цвѣта



Бромная мѣдь, подобно хлорной— $CuCl_2$, въ крѣпкихъ растворахъ бураго желто-зеленаго цвѣта, а въ разведенныхъ—голубого. Изъ водныхъ растворовъ хлорная мѣдь въ безводномъ видѣ получается только при дѣйствіи большого избытка концентрированной сѣрной кислоты.

Кристаллическіе желѣзные квасцы—фіолетоваго цвѣта, а потому образованіе желтаго хлорнаго желѣза—

FeCl_3 съ хлористыми солями и красно-бурога, почти чернаго,—бромнаго желѣза— FeBr_3 съ бромистыми солями, даетъ очень чувствительный реактивъ на хлоръ и на бромъ.

Въ водныхъ растворахъ окисныя соли желѣза вообще желто-бурога цвѣта и не представляютъ того рѣзкаго различія, какое имѣють тѣ же соли въ твердомъ состояніи.

Открытіе основаній и кислотъ.

Открытіе основаній и кислотъ, приведенныхъ въ таблицахъ, когда ихъ слѣдуетъ опредѣлить въ неизвѣстной соли, удастся легко.

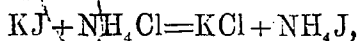
Прежде всего слѣдуетъ опредѣлить, не воспламеняется ли тлѣющая спичка при соприкосновеніи съ порошкомъ опредѣляемой соли. Въ случаѣ воспламененія, получается указаніе на сильно окисляющее вещество, каковымъ можетъ быть Бертолетова соль— KClO_3 , селитры калийная— KNO_3 и натронная— NaNO_3 , азотносеребряная соль или ляписъ— AgNO_3 . Съ такими веществами нельзя прибѣгать къ сильному растиранію съ горючими веществами, во избѣжаніе взрыва. Дальнѣйшій ходъ анализа состоитъ въ систематическомъ примѣненіи реактивовъ, въ порядкѣ указанномъ въ верхнихъ рядахъ римскими цифрами. На основаніи прямыхъ указаній реакцій и путемъ исключенія, можно придти къ опредѣленію составныхъ частей солей, когда послѣднія способны реагировать въ твердомъ состояніи.

Необходимо имѣть въ виду, что реакціи между твердыми веществами не исчерпываются только приведенными въ таблицахъ.

Каждое основаніе, какъ и каждая кислота могутъ давать самыя разнообразныя соли. Приведенныя въ таблицѣ реакціи для какого нибудь основанія принадлежатъ ему не только въ видѣ соли данной кислоты, но и разныхъ другихъ кислотъ, такъ какъ соли кислотъ галоидныхъ, азотной и сѣрной, въ большинствѣ случаевъ, относятся къ реагентамъ одинаково. *Нерастворимость солей не препятствуетъ взаимодействию твердыхъ веществъ*, какъ это мы видимъ на реакціяхъ іодистаго калия—KJ съ хлористыми: свинцомъ—PbCl₂, серебромъ—AgCl и ртутью—HgCl.

Еще менѣе различаются между собой соли данной кислоты, но разныхъ металловъ, а потому указанныя въ таблицахъ реакціи на кислоты принадлежатъ солямъ и многихъ другихъ металловъ.

Рѣзкое различіе въ соляхъ разныхъ кислотъ можно указать въ отношеніи іодистаго калия къ углекислымъ солямъ свинца и висмута, съ которыми не получается іодистыхъ металловъ. Чтобы ихъ получить, надо взаимодействие вести въ присутствіи какой нибудь амміачной соли, напр., NH₄Cl. Тогда



а іодистый аммоній реагируетъ съ углекислыми солями свинца и висмута. Этой реакціей свинецъ опредѣляется въ свинцовыхъ бѣлилахъ и послѣднія легко отличить отъ цинковыхъ бѣлилъ.

Вообще основные и кислотные окислы для своего опредѣленія должны быть переведены въ соли. А для этого основные окислы должны быть обработаны кислымъ сѣрнокислымъ натромъ, а кислотные окислы щелочью—

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ или содой, т. е. углекислымъ натромъ— $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Такимъ образомъ, съ мѣднымъ купоросомъ мышьяковистый ангидридъ— As_2O_3 не реагируетъ. Но стоитъ только перевести его въ соль, напр., дѣйствиємъ соды, какъ послѣ этого мѣдный купоросъ даетъ желто-зеленое окрашиваніе, характерное для мышьяковистомѣдной соли. Точно также углекислыя соли свинца и висмута реагируютъ съ іодистымъ калиемъ послѣ обработки кислымъ сѣрновислымъ натромъ.

Изложенный методъ анализа *твердыхъ веществъ* необходимо строго отличать отъ анализа *сухимъ путемъ*. Послѣдній предполагаетъ отсутствіе воды, что требуетъ участія высокой температуры. Таковъ старинный анализъ при помощи паяльной трубки.

Анализъ твердыхъ веществъ характеризуется *твердымъ состояніемъ реагирующихъ веществъ*, подобно газовому анализу, *примѣняемому къ веществамъ газообразнымъ*.

Уступая въ общности анализу мокрымъ путемъ, анализъ твердыхъ веществъ, при легкости и быстротѣ выполненія, въ многочисленныхъ случаяхъ приводитъ къ такимъ же строгимъ выводамъ, какъ и анализъ мокрымъ путемъ. Въ этихъ случаяхъ реакціи твердыхъ веществъ имѣютъ такое же значеніе, какъ реакціи окрашиванія пламени летучими веществами и полученіе цвѣтныхъ стеколъ съ расплавленною бурою.

Анализъ солей въ водныхъ растворахъ.

(Анализъ мокрымъ путемъ).

Приемы анализа мокрымъ путемъ. Взаимодействие въ растворахъ производится обыкновенно въ сосудахъ. При изученіи аналитическихъ признаковъ веществъ употребляются тонкостѣнные стеклянные цилиндры, называемые пробирными цилиндрами или просто пробирками. Чистота пробирокъ внутри составляетъ первѣйшее условіе для производства всякой реакціи. Поэтому передъ каждою реакціей пробирка очищается отъ приставшихъ твердыхъ частицъ деревянной палочкой, сбернутой полоской пропусенной бумаги, а затѣмъ промывается обыкновенной питьевой водой и, наконецъ, дистиллированной водой. Слѣдуетъ имѣть въ виду, что при ополаскиваніи не столько имѣетъ значеніе количество воды, сколько число ополаскиваній, поэтому не слѣдуетъ брать воды болѣе половины пробирки, но ополаскиваніе производить до трехъ разъ.

Для производства реакцій съ растворомъ соли, надо брать его не много, не болѣе 1—2 кубическихъ сантиметровъ. Необходимо взять за правило приливать реагентъ небольшими порціями, начиная съ капель, и послѣ каждаго приливанія перемѣшивать, *боковымъ встряхи-*

ваніємъ пробирки, а не сверху внизъ, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ жидкость изъ пробирки можетъ выплескиваться.

Реагенты лучше всего употреблять въ растворахъ не только опредѣленной крѣпости, но и соотвѣтствующей концентраціи, такъ, что бы въ равныхъ объемахъ растворовъ разныхъ веществъ были эквивалентныя количества. При такихъ условіяхъ, равные объемы растворовъ будутъ реагировать сполна и избытокъ одного или другого вещества можно оцѣнивать на глазомѣрь.

Проще всего растворы готовить такой концентраціи, чтобы въ литрѣ или въ 1000 куб. сант. было количество реагента эквивалентное граммомолекулярному количеству соляной кислоты—HCl около 36 гр. *), ѣдкаго кали—KOH—56 гр., въ такомъ случаѣ для сѣрной кислоты—H₂SO₄ съ молекулярнымъ вѣсомъ—97, грамм-эквивалентнымъ количествомъ будетъ $97/2=48,5$ хлористаго барія— $\frac{\text{BaCl}_2}{2} = \frac{207}{2} = 103,5$ и т. д.

Такіе растворы называются нормальными. При разведеніи ихъ вдвое, получаются полунормальные, при разведеніи въ десять разъ—десятично- или децинормальные. Для приготовленія такихъ растворовъ надо отвѣсить количество твердаго вещества, отвѣчающее эквиваленту, половинѣ его или десятой части, растворить въ литровомъ сосудѣ (удобнѣе всего въ колбѣ съ

*) Для цѣлей качественного анализа, отвѣшиваніе можно производить на простыхъ, такъ называемыхъ тарирныхъ вѣсахъ, на которыхъ точность взвѣшиванія можетъ достигать до полуграмма.

мѣткой на шейкѣ, показывающей объемъ литра и потому называемой литровой колбой) и потомъ, перемѣшивая растворъ, долятъ постепенно дистиллированной водой до мѣтки, послѣ чего, заткнувши горлышко, тщательно перемѣшать растворъ, опрокидывая колбу.

Для приготовленія нормальныхъ, полу- или деци- нормальныхъ растворовъ надо знать молекулярные вѣса, представляющіе сумму атомныхъ вѣсовъ. Поэтому здѣсь приводится таблица атомныхъ вѣсовъ элементовъ наиболѣе извѣстныхъ и чаще встрѣчаемыхъ при анализѣ. Въ этой таблицѣ принимается вѣсъ атома водорода за единицу *).

Таблица атомныхъ вѣсовъ нѣкоторыхъ элементовъ.

Азотъ	N	— 13,9
Алюминій	Al	— 26,9
Барій	Ba	— 136,4
Боръ	B	— 10,9
Бромъ	Br	— 79,36
Висмутъ	Bi	— 206,4
Водородъ	H	— 1
Желѣзо	Fe	— 55,5
Золото	Au	— 195,7
Іодъ	I	— 126
Кадмій	Cd	— 111,6
Калій	K	— 38,85
Кальцій	Ca	— 39,8

*) Чтобы изъ приведенныхъ здѣсь чиселъ получить атомные вѣса, принимая вѣсъ атома кислорода равнымъ 16, надо ихъ помножить на 1,0076.

Кислородъ	O	— 15,88
Кобальтъ	Co	— 58,56
Кремній	Si	— 28,2
Магній	Mg	— 24,18
Марганецъ	Mn	— 54,6
Мѣдь	Cu	— 63,1
Мышьякъ	As	— 74,4
Натрій	Na	— 22,88
Никкель	Ni	— 58,3
Олово	Sn	— 118,1
Платина	Pt	— 193,3
Ртуть	Hg	— 198,5
Свинецъ	Pb	— 205,35
Серебро	Ag	— 107,1
Стронцій	Sr	— 86,94
Сурьма	Sb	— 119,3
Сѣра	S	— 31,82
Углеродъ	C	— 11,91
Фосфоръ	P	— 30,77
Фторъ	F	— 18,9
Хлоръ	Cl	— 35,18
Хромъ	Cr	— 51,7
Цинкъ	Zn	— 64,9

Зная формулу вещества, по этой таблицѣ находится его молекулярный вѣсъ. Дѣленіемъ его на атомность металлической или металлоидной частей получается эквивалентный вѣсъ, содержаніе котораго въ литрѣ раствора даетъ нормальный растворъ, половина эквивалентнаго вѣса—полунормальный и десятая часть—деци-нормальный растворъ.

Можно считать наиболее удобными полунормальные растворы. Однако вследствие чувствительности какъ реактива, высокаго молекулярнаго вѣса и дороговизны азотнокислаго серебра— AgNO_3 —169, растворы его можно брать децинормальными, т. е. около 17 гр. на литръ.

Что касается кислотъ соляной— HCl , азотной— HNO_3 , сѣрной— H_2SO_4 и амміака— NH_3 , то они въ продажѣ находятся въ концентрированомъ видѣ, съ содержаніемъ:

Соляная кислота	уд. в.	1,189	съ	37,9%	безводн. кислоты
Азотная	„	уд. в. 1,386	„	62,6%	„
Сѣрная	„	уд. в. 1,840	„	96,0%	„

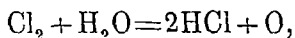
Амміакъ или нашатырный спиртъ уд. в. 0,905 съ 27% безводнаго амміака.

Важнѣйшій изъ реагентовъ на металлы—сѣководородъ— H_2S обыкновенно употребляется въ видѣ насыщеннаго воднаго раствора, равно какъ и хлорная вода.

Въ растворахъ этихъ содержаніе растворенныхъ газовъ очень не велико: сѣководорода—менѣе 0,5%, а хлора въ полтора раза болѣе. Это особенно важно имѣть въ виду при сѣководородѣ, когда необходимо брать его въ избытѣ.

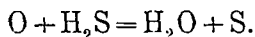
Амміакъ, сѣководородъ и хлоръ изъ воды выдѣляются при стояніи на воздухѣ, выдыхаются, какъ говорятъ, а потому ихъ надо хранить въ тщательно закупоренныхъ склянкахъ. Съ потерей летучихъ растворенныхъ веществъ, реагентъ уже дѣлается негоднымъ и это легко опредѣляется по запаху. Кромѣ указанной предосторожности при храненіи растворовъ амміака, сѣководорода, и хлор-

ной воды, послѣдняя должна еще сохраняться въ темнотѣ. Желтозеленое окрашиваніе хлорной воды на свѣту обезцвѣчивается, вслѣдствіе реакціи хлора съ водой



при чемъ образуются безцвѣтные продукты.

Въ заключеніе слѣдуетъ сказать о сѣрнистомъ аммоніи. Въ свѣжеприготовленномъ видѣ—изъ сѣроводорода— H_2S и амміака— NH_3 , *сѣрнистый аммоній безцвѣтенъ* и составъ его выражается формулой $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Безцвѣтный сѣрнистый аммоній способенъ растворять сѣру, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ. Такое же окрашиваніе съ теченіемъ времени приобрѣтаетъ безцвѣтный сѣрнистый аммоній, вслѣдствіе растворенія сѣры, постепенно выдѣляющейся изъ него, подъ вліяніемъ кислорода воздуха на сѣроводородъ, содержащійся въ сѣристомъ аммоніи



Желтый сѣрнистый аммоній есть, слѣд., многосѣрнистый аммоній, неопредѣленнаго состава, но содержащій болѣе одного атома сѣры, и потому составъ его можно выразить формулой— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, гдѣ $n > 1$. Желтый сѣрнистый аммоній при дѣйствіи кислотъ долженъ бы давать многосѣрнистый водородъ— H_2S_n , но онъ обыкновенно разлагается на сѣроводородъ и свободную сѣру, выдѣляющуюся въ видѣ бѣлаго порошка.

Распредѣленіе металловъ по группамъ устанавливается по отношенію къ сѣроводороду, сѣристому аммонію, углекислому аммонію и фосфорнокислому натру.

Сѣрнистыя соединенія можно раздѣлить на три группы.

Первую группу составляютъ

сѣрнистый свинецъ	—	PbS,
сѣрнистая мѣдь	—	CuS,
сѣрнистое серебро	—	Ag ₂ S,
сѣрнистая ртуть	—	HgS,
сѣрнистый кадмій	—	CdS,
сѣрнистый висмутъ	—	Bi ₂ S ₃

Всѣ они не растворяются ни въ слабыхъ кислотахъ, ни въ слабыхъ щелочахъ.

Ко второй группѣ относятся

односѣрнистое олово	—	SnS
двусѣрнистое „	—	SnS ₂
двухсѣрнистый мышьякъ	—	As ₂ S ₃
двупятисѣрнистый „	—	As ₂ S ₅
двухсѣрнистая сурьма	—	Sb ₂ S ₃
двупятисѣрнистая „	—	Sb ₂ S ₅ .

Всѣ они не растворимы въ слабыхъ кислотахъ, но легко растворяются въ слабыхъ щелочахъ и образуютъ съ многосѣрнистымъ или желтымъ сѣрнистымъ аммоніемъ растворимыя сульфосоли

сульфоамміачно-оловянную соль	—	(NH ₄) ₂ SnS ₃ ,
„ мышьявовую „	—	(NH ₄) ₃ AsS ₄ ,
„ сурьмяную „	—	(NH ₄) ₃ SbS ₄ .

Третью группу составляютъ

сѣрнистый цинкъ	—	ZnS,
„ марганецъ	—	MnS,
„ кобальтъ	—	CoS,

сѣрнистый никкель — NiS,
сѣрнистое желѣзо — FeS,

образованію которыхъ препятствуетъ присутствіе самого небольшого количества свободной кислоты.

Соотвѣтственно указаннымъ свойствамъ сѣрнистыхъ соединеній, металлы въ аналитической химіи распредѣляются въ три группы:

1) свинецъ—Pb, мѣдь—Cu, серебро—Ag, ртуть закисная—Hg', ртуть окисная—Hg'', кадмій—Cd и висмутъ—Bi, дающіе въ подкисленныхъ растворахъ осадки, не растворимые въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніи.

2) Олово закисное—Sn'', олово окисное—Sn''', мышьякъ закисный—As'', мышьякъ окисный—As''', сурьма закисная—Sb'' и сурьма окисная—Sb''' даютъ въ подкисленныхъ растворахъ осадки, растворимые въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніи.

3) Цинкъ—Zn, марганецъ—Mn, кобальтъ—Co, никкель—Ni, закисное—Fe'' и окисное—Fe''' желѣзо, въ подкисленномъ растворѣ которыхъ сѣрководородъ осадка не даетъ, а безцвѣтный сѣрнистый аммоній—(NH₄)₂S осаждаетъ сѣрнистые металлы. Въмѣстѣ съ этими сѣрнистыми металлами сѣрнистый аммоній осаждаетъ, въ присутствіи избытка хлористаго аммонія—NH₄Cl, еще гидраты окисей алюминія—Al(OH)₃ и хрома—Cr(OH)₃.

Металлы не осаждаемые ни сѣрководородомъ, ни сѣрнистымъ аммоніемъ составляютъ четвертую и пятую группы.

Къ четвертой группѣ относятся металлы, углекислыя и фосфорнокислыя соли которыхъ не растворимы, а потому изъ растворимыхъ своихъ солей осаждаются угле-

кислымъ аммоніемъ— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и фосфорновислымъ натромъ— Na_2HPO_4 . Къ этой группѣ относятся: кальцій—Ca, стронцій—Sr, барій—Ba и магній—Mg.

Наконецъ, пятую группу составляютъ: калий—K, натрій—Na и аммоній— NH_4 , соли которыхъ не осаждаются ни однимъ изъ указанныхъ групповыхъ реагентовъ.

I. Реакціи на первую группу металловъ.

Формулы.	H_2S (въ кисл. р-рѣ)	KOH	NH_4OH	KJ	HCl
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	черн. ос. въ Am_2S_n не р.	бѣл. въ изб. р.	бѣл. въ изб. не р.	желт. при нагрѣв. р.	бѣл. при нагрѣв. р.
CuSO_4	тоже	голуб. въ изб. не р.	голуб. въ изб. р.	выдѣл. іода	желто-зел. окрашив.
AgNO_3	тоже	бур. въ изб. не р.	бур. въ изб. р.	свѣтло- желт.	бѣл. ос. р. въ AmOH
HgNO_3	тоже	черн. въ изб. не р.	черн. въ изб. не р.	желто- зелен.	бѣл. отъ AmOH черн.
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	тоже	желт. въ изб. не р.	бѣл. въ изб. не р.	красн. въ изб. р.	—
CdSO_4	желт. ос. въ Am_2S_n не р.	бѣл. въ изб. не р.	бѣл. въ изб. р.	—	—
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	черн. ос. въ Am_2S_n не р.	бѣл. въ изб. не р.	бѣл. въ изб. не р.	оранж.	съ изб. H_2O бѣл. ос.

Примѣчаніе 1-е. За недостаткомъ мѣста въ таблицѣ употребляются сокращенія: р. вм. растворяется, не р. вм. не растворяется, ос. вм. осадокъ, въ изб. вм. въ избыткѣ реактива, Am вм. NH_4 , при чемъ желтый или многосѣрный аммоній выражается— Am_2S_n .

Примѣчаніе 2-е.—Въ этой таблицѣ, какъ и во всѣхъ остальныхъ, каждая реакція, показанная въ вертикальномъ ряду, должна производиться съ новой порціей раствора соли и въ чистой пробиркѣ.

Примѣчаніе 3-е.—Подкисленіе раствора, т. е. прибавленіе къ нему кислоты надо дѣлать небольшимъ ея количествомъ, до полученія кислой реакціи на лакмусъ, когда синяя бумажка краснѣетъ.

Примѣчаніе 4-е.—Пробы растворимости сѣрнистыхъ металловъ въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніи надо всегда производить съ небольшимъ количествомъ осадка, послѣ сливанія съ него жидкости. Въ присутствіи свободной кислоты, желтый сѣрнистый аммоній выдѣляетъ газобразный сѣроводородъ съ шипѣніемъ и бѣлый осадокъ сѣры (стр. 33), который растворяется въ избыткѣ.

II. Реакція на вторую группу металловъ.

Формулы.	H ₂ S (въ кисл. р-рѣ)	KOH	NH ₄ OH	CuSO ₄	AgNO ₃	Особныя реакціи.
SuCl ₂	бур. ос. въ Ам ₂ Sn р.	бѣл. ос. въ изб. р.	бѣл. ос. въ изб. не п.	бѣл. ос. CuCl	бѣл. ос. AgCl	Съ HgCl ₂ бѣл. ос. HgCl и черн. — Hg.
SuCl ₄	желт. ос. въ Ам ₂ Sn р.	бѣл. ос. въ изб. р.	бѣл. ос. въ изб. р.	—	бѣл. ос. AgCl	—
K ₃ AsO ₃	желт. въ Ам ₂ Sn р.	нѣтъ ос.	нѣтъ ос.	желто- зелен. ос.	желт. ос.	—
Na ₂ HAsO ₄	желт. въ Ам ₂ Sn р.	нѣтъ ос.	нѣтъ ос.	голуб. ос.	красно- бур. ос.	—
SbCl ₃	оранж. въ Ам ₂ Sn р.	бѣл. ос. въ изб. р.	бѣл. ос. въ изб. не р.	—	бѣл AgCl и SbOCl.	Червонат. р-рѣ отъ изб. H ₂ O) даетъ ос.

Примѣчаніе. Въ этой таблицѣ приведены формулы CuCl и AgCl , чтобы показать, что въ осадкѣ получается не металлъ соли, а реагента. Реагентами на металлы обыкновенно выбираютъ такія вещества, неметаллическія части которыхъ переходятъ въ осадокъ. Исключеніе изъ этого правила представляетъ мышьякъ, который будучи металлоидомъ, въ анализѣ мокрымъ путемъ относится какъ и сурьма къ металламъ, по осаждаемости изъ кислыхъ растворовъ сѣроводородомъ.

III. Реакціи на третью группу металловъ.

Формулы.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	KOH	NH_4OH	Na_2CO_3	Na_2HPO_4	Особья реакціи.
ZnSO_4	бѣл. въ ук. к. не р.	бѣл. въ изб. р.	бѣл. въ изб. р.	бѣл.	бѣл.	—
MnSO_4	тѣл. ес-наго цв.	бѣл., бур-рѣетъ.	бѣл., бур-тѣ	бѣл.	бѣл.	—
CoSO_4	черн.	син. при нагр. розов.	син. въ изб. р.	розов	роз.	K_2CuS голуб.
NiSO_4	черн.	зелен.	зел. въ изб. р.	зелен.	зел.	K_2CuS желто-зел.
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$	черн.	бѣл., зелен. и бур.	бѣл., зелен. и бур.	бѣл. бур-тѣ	бѣл.	K_2FeCu_6 син
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$	черн.	бур. ос.	бурый	бурый	желт.	K_2FeCu_6 син. K_2CuS красн.
$\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$	зелен.	зелен.	зелен.	зелен.	зел.	—
$\text{Al}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$	бѣл. въ ук. к. р.	бѣл. въ изб. р.	бѣл. въ изб. не р.	бѣл.	бѣл.	—

IV. Реакціи на четвертую группу металловъ.

Формулы.	(NH ₄) ₂ CO ₃ съ NH ₄ OH и NH ₄ Cl	Na ₂ HPO ₄ съ NH ₄ OH и NH ₄ Cl	Гипсовая вода— CaSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	Окрашив. пламени.
CaCl ₂	бѣл. ос.	бѣл. ос.	нѣтъ ос.	нѣтъ ос.	оранжев.
SrCl ₂	бѣл. ос.	бѣл. ос.	бѣл. ос. при нагрѣв.	тоже	красное
BaCl ₂	бѣл. ос.	бѣл. ос.	бѣл. ос. сразу.	желт. ос.	желто-зел.
MgSO ₄	нѣтъ ос.	бѣл. бри- стал. ос.	нѣтъ ос.	нѣтъ ос.	—

V. Реакціи на пятую группу металловъ.

Формулы.	KOH	K ₂ SiF ₆	H ₂ (C ₄ H ₄ O ₆)	K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇	Окрашив. пламени.
KCl	—	студенист. прозрач. ос.	при встря- хив. бѣл. крист. ос.	—	сѣро-фіол.
NaCl	—	—	—	бѣл. ос.	желт.
NH ₄ Cl	при нагр. зап. NH ₃	—	—	—	—

Примѣчаніе. Соли металловъ щелочей и аммонія вообще хорошо растворимы и потому только рѣдкіе изъ нихъ могутъ служить для получения осадковъ. Такой труднорастворимой солью является кремнефтористый калий — K₂SiF₆, получаемый съ кремнефтороводородной кислотой—H₂SiF₆, въ видѣ прозрачнаго мало

замѣтнаго осадка, который становится замѣтнѣе при осѣданіи. Винная или виннокаменная кислота— $H_2(C_4H_4O_6)$ —двухосновна и можетъ давать среднюю соль— $K_2(C_4H_4O_6)$ —хорошо растворимую и кислую— $KH(C_4H_4O_6)$ —винный камень или кремортартаръ. Последняя соль по трудной растворимости и берется для осажденія калия. Такое же отношеніе по растворимости и у амміачныхъ солей. Для полученія кислой соли необходимъ избытокъ кислоты и кромѣ того она выдѣляется не сразу, почему необходимо, кромѣ большого избытка кислоты, сильное встряхиваніе. Таеже не сразу получается и осадокъ пирросурмянокислаго натрія — $Na_2H_2Sb_2O_7$. Выдѣленію его способствуетъ потираніе внутреннихъ стѣнокъ пробирки стекляной палочкой. Осадокъ выдѣляется на мѣстахъ тренія палочки, которыя рѣзко обозначаются по сравненію съ мѣстами не тронутыми при потираніи.

Распредѣленіе кислотъ по группамъ.

Кислоты подраздѣляются на три группы.

Къ I группѣ относятся тѣ, которыя даютъ нерастворимыя въ водѣ баріевыя соли и потому *осаждаются растворомъ хлористаго барія* — $BaCl_2$. Сюда относятся кислоты

сѣрная кислота	H_2SO_4 ,
сѣрнистая „	H_2SO_3 ,
сѣрноватистая „	$H_2S_2O_3$,

фосфорная	к и с л о т а	H_3PO_4 ,
хромовая	”	H_2CrO_4 ,
борная	”	$H_2B_2O_7$,
фтороводородная	”	HF ,
кремниевая	”	H_2SiO_3 ,
угольная	”	H_2CO_3 ,
щавелевая	”	$H_2C_2O_4$.

Ко II группѣ принадлежатъ кислоты, серебряныя соли которыхъ не растворяются въ слабой азотной кислотѣ, почему въ растворахъ, подкисленныхъ этой кислотой, даютъ осадокъ съ азотнокислымъ серебромъ— $AgNO_3$. Кислоты эти слѣдующія

хлороводородная	к и с л о т а	HCl ,
бромоводородная	”	HBr ,
іодоводородная	”	HI ,
сѣроводородъ	”	H_2S ,
ціановодородная	”	HCN ,
сѣроціановодородная	”	$HCNS$,
железисто-ціановодородная	”	$H_4Fe^{II}(CN)_6$,
железо-ціановодородная	”	$H_3Fe^{III}(CN)_6$.

Наконецъ, къ III группѣ относятся кислоты *не осаждаемыя ни хлористымъ баріемъ, ни азотнокислымъ серебромъ въ кислыхъ растворахъ*

азотная	к и с л о т а	HNO_3 ,
хлорноватая	”	$HClO_3$,
уксусная	”	$HC_2H_3O_2$.

I. Реакціи на кислоты первой группы.

Формулы.	BaCl ₂	AgNO ₃	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	Особенн. реакции.
Na ₂ SO ₄	бѣл. ос.	нѣтъ ос.	бѣл. ос.	—	—
Na ₂ SO ₃	тоже	бѣл., чернѣеть при нагрѣв.	бѣл. ос.	выдѣленіе SO ₂	—
Na ₂ S ₂ O ₃	тоже	бѣл., черн. безъ нагрѣв.	бѣл. при нагр. черн. тѣ	выдѣленіе SO ₂ и S	—
Na ₂ HPO ₄	тоже	желт. ос.	бѣл. ос.	—	—
K ₂ CrO ₄	желт. ос.	буро-крас. ос.	желт. ос.	растворѣт красн. тѣ	—
Na ₂ B ₄ O ₇	бѣл. ос.	бѣл., при нагрѣв. темн. тѣ	бѣл. въ изб. р.	окрашив. пламени въ зел. цв.	съ HCl бур. цв. куркум. бумажки
KF	тоже	нѣтъ ос.	бѣл. ос.	—	—
K ₂ SiO ₃	тоже	желт.	бѣл. ос.	студенист. осадокъ	съ NH ₄ Cl — студенист. осадокъ.
Na ₂ CO ₃	тоже	бѣл. ос.	бѣл. ос.	шипѣніе, выд-ся CO ₂	осадокъ съ CaCl ₂ . р. въ угс. к.
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	тоже	бѣл.	бѣл. ос.	—	осадокъ съ CaCl ₂ не р. въ угс. к.

Примѣчаніе 1. Сѣрноватистое серебро—Ag₂S₂O₃, въ видѣ бѣлаго осадка, растворимо въ избыткѣ Na₂S₂O₃ и тогда почернѣнія не происходитъ.

Примѣчаніе 2. Кремнекалиевая соль—K₂SiO₃ берется въ видѣ растворимаго стекла. Изъ нея, съ поглощеніемъ изъ воздуха CO₂, выдѣляется

студенистый осадокъ кремнеислоты и тѣмъ скорѣе, чѣмъ разведеніе растворъ жидкаго стекла. Поэтому разводить растворъ слѣдуетъ только передъ употребленіемъ.

II. Реакціи на кислоты второй группы.

Формулы.	AgNO_3	HgNO_3	CuSO_4	H_2SO_4	Особныя реакціи.
NaCl	бѣл. ос. въ AmOH р.	бѣл. съ AmOH черн.	желто-зелен. окраш.	—	—
NaBr	бѣл. ос. въ NH_3 р.	бѣл. съ AmOH черн.	желто-зелен. окраш.	—	Съ Cl выдѣленіе Br
KJ	желт. ос.	желто-зелен.	выд. J	бурѣеть или выд. J	Съ Cl выд. J
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	черн. ос.	черн.	черн.	шипѣніе и запахъ H_2S	Съ Cl выд. S
KCN	бѣл. въ изб. р-мѣ	черн.	обесцвѣчивается.	шипѣніе и зап. HCN	Съ FeCl_3 — бур. ос.
KCNS	бѣл.	черн.	черн.	—	Съ FeCl_3 — красн. окрашиваніе
$\text{K}_4\text{Fe}''(\text{CN})_6$	бѣл.	бѣл.	красно-бур. ос.	—	Съ FeCl_3 — син.
$\text{K}_3\text{Fe}'''(\text{CN})_6$	оранж.	буро-желт.	желто-зел. ос.	—	Съ FeSO_4 — син.

III. Реакціи на кислоты третьей группы.

Формулы.	H ₂ SO ₄ кряпкая.	FeCl ₃	Растворъ ин- диго или лак- муса.	Особия реакціи.
KNO ₃	запахъ HNO ₃	—	обесцвѣч.	съ кряпк. H ₂ SO ₄ и FeSO ₄ бурое кольцо отъ NO
KClO ₃	желтое окра- шив и за- пахъ ClO ₂	—	обесцвѣч.	—
KC ₂ H ₃ O ₂	запахъ уксуса.	красн. р-ръ, при нагр. бур. ос.	—	—

Систематическій ходъ анализа,

при опредѣленіи металла и кислоты въ неизвѣстной соли, растворимой въ водѣ.

I. Открытіе металловъ.

1. При подкисленіи раствора соляной кислотой образуется бѣлый осадокъ:

PbCl₂—при нагрѣваніи растворимый въ водѣ; съ KJ—желтый осадокъ—PbJ₂ растворимый при нагрѣваніи, при охлажденіи выдѣляется въ золотистыхъ листочкахъ.

AgCl—не растворимъ въ водѣ, но растворяется въ ѣдкомъ амміакѣ; съ KJ—свѣтло-желтый осадокъ—AgJ.

HgCl—не растворимъ ни въ водѣ, ни въ ѣдомъ амміакѣ, но отъ послѣдняго чернѣетъ; съ KJ—желто-зеленый HgJ, отъ избытка чернѣетъ.

2. Къ подкисленному соляной кислотой раствору прибавляется *избытокъ стъроводорода*. Безъ нагрѣванія

осадокъ можетъ и не образоваться, поэтому необходимо провѣрять растворъ съ избыткомъ сѣроводорода, прежде чѣмъ заключить, что онъ не даетъ осадка. Осадокъ можетъ быть:

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>в</i>
CuS—черный	SnS—темно-бурый	Бѣлая муть
HgS—тоже	SnS ₂ —желтый	свободной сѣры
Bi ₂ S ₃ —тоже	As ₂ S ₃ и As ₂ S ₅ —желтый	
CdS—желтый	Sb ₂ S ₃ и Sb ₂ S ₅ —оранжевый.	

3. Въ избыткѣ желтаго сѣрнистаго аммонія осадки ряда *a* не растворимы, осадки ряда *b* растворяются. Образование бѣлой мути свободной сѣры можетъ зависѣть отъ присутствія соединенія окиси желѣза или хромовой кислоты соли. Рѣшается это тѣмъ, что при дѣйстви желтаго сѣрнистаго аммонія образуется или черный осадокъ—FeS, или грязно-зеленый (также грязно-фіолетовый) осадокъ Cr(OH)₃.

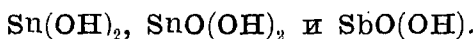
4. Когда осадокъ сѣрнистаго металла не растворимъ въ избыткѣ желтаго сѣрнистаго аммонія, тогда пробы на первоначальный растворъ даютъ съ NaOH и NH₄OH—Cu(OH)₂—голубой, растворимый въ избыткѣ NH₄OH съ лазорево-синимъ цвѣтомъ;

Bi(OH)₃—не растворимый въ избыткѣ реактивовъ; отъ воды съ HCl—бѣлый осадокъ BiOCl;
съ NaOH—сначала бурый, потомъ желтый—HgO; съ NH₄OH—бѣлый; съ KJ—красный, въ избыткѣ растворяется и обезцвѣчивается.

Желтый осадокъ CdS, при бѣлыхъ осадкахъ отъ NaOH и NH₄OH, растворимыхъ въ избыткѣ NH₄OH,

достаточно отличаетъ кадмій отъ прочихъ металловъ ряда *a*.

5. При растворимости сѣрнистаго соединенія въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніи, къ первоначальному раствору (не подкисленному) прибавляютъ ѣдкаго амміака, съ которымъ образуются бѣлые осадки гидратовъ



Отсутствіе осадка возможно при соединеніяхъ мышьяка.

Когда бѣлый осадокъ образовался отъ ѣдкаго амміака, прибавляютъ къ первоначальному раствору HgCl_2 . Сѣрый осадокъ ртути обнаружить закисное соединеніе олова.

Желтый осадокъ— SnS_2 и оранжевый— Sb_2S_3 или Sb_2S_5 , вмѣстѣ съ другими реакціями, достаточно опредѣляютъ окисныя соединенія олова и соединенія сурьмы.

Для отличія мышьяковистаго отъ мышьяковаго соединенія, къ первоначальному раствору (не подкисленному) прибавляютъ AgNO_3 , получается:

желтый осадокъ Ag_3AsO_3 —мышьяковистой соли;
красно-бурый осадокъ Ag_3AsO_4 —мышьяковой соли.

6. Когда въ подкисленномъ HCl растворѣ, избытокъ *снрководорода* (обнаруживаемый по запаху) не вызываетъ образованія осадка и послѣ кипяченія (за исключеніемъ бѣлой мути сѣры), прибавляютъ избытокъ раствора нашатыря— NH_4Cl и потомъ ѣдкаго амміака. Послѣдній съ H_2S даетъ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а съ нимъ образуются осадки:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ —бѣлый, растворимый въ уксусной кислотѣ;
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ —грязно-зеленый или грязно-фіолетовый;

ZnS —бѣлый, не растворимый въ уксусной кислотѣ;

MnS —тѣлеснаго цвѣта осадокъ;

FeS —черный осадокъ, образующійся какъ въ закисныхъ, такъ и окисныхъ соляхъ желѣза. Бѣдый натръ, а также кровяныя соли и роданистый калий рѣзко отличаютъ закисныя соединенія отъ окисныхъ.

NiS —черный осадокъ. Первоначальный растворъ съ NH_4OH даетъ зеленый осадокъ, растворимый въ избыткѣ.

CoS —черный осадокъ. Въ первоначальномъ растворѣ $NaOH$ даетъ синий осадокъ, а при нагреваніи—розовый. Съ $KCNS$ —синій.

7. Когда ни H_2S , ни $(NH_4)_2S$ осадка не даютъ, тогда къ первоначальному раствору прибавляютъ избытокъ хлористаго аммонія и углекислаго аммонія и нагреваютъ. Въ случаѣ образованія бѣлаго осадка, могутъ быть:

$BaCO_3$ —первоначальный растворъ съ $K_2Cr_2O_7$ даетъ желтый осадокъ— $BaCrO_4$; съ стронціановой водой— $SrSO_4$ —бѣлый осадокъ— $BaSO_4$.

$SrCO_3$ —первоначальный растворъ даетъ при нагреваніи съ гипсовой водой— $CaSO_4$ —бѣлый осадокъ— $SrSO_4$;

$CaCO_3$ —первоначальный растворъ даетъ съ щавелевымъ аммоніемъ— $(NH_4)_2C_2O_4$ бѣлый осадокъ— CaC_2O_4 —щавелевой соли и въ присутствіи уксусной кислоты.

Соединенія Ba , Sr и Ca окрашиваютъ безцвѣтное пламя: $BaCl_2$ —въ желто-зеленый цвѣтъ, $SrCl_2$ —въ пурпуровый и $CaCl_2$ —въ оранжево-желтый.

8. Если осадка углекислой соли не получается, то прибавляют Na_2HPO_4 . Образование бѣлаго кристаллическаго осадка— $\text{Mg}(\text{NH})_4\text{PO}_4$ обнаружить присутствие магнія.

9. Когда H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2HPO_4 осадка не даютъ, тогда могутъ присутствовать только соединенія Na , K и NH_4 .

Къ первоначальному раствору прибавляютъ NaOH и нагреваютъ. Соли аммонія выдѣляютъ NH_3 , узнаваемый по запаху, щелочной реакціи на лакмусовую бумажку и почервнѣнію бумажки, смоченной HgNO_3 . Въ случаѣ неполученія этихъ реакцій, въ отдѣльныхъ порціяхъ первоначальнаго раствора дѣйствуютъ кремнефтороводородной кислотой— H_2SiF_6 и (въ отдѣльной-же порціи первоначальнаго раствора) избыткомъ виннокаменной кислоты. Присутствие K обнаруживается образованіемъ полупрозрачнаго осадка— K_2SiF_6 и (при сильномъ встряхиваніи закрытой большимъ пальцемъ пробирки) бѣлаго кристаллическаго осадка— $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$. Наконецъ, присутствие соединенія натрія открывается пиросурьмянымъ калиемъ— $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, дающимъ, при потираніи стѣнокъ стеклянной палочкой, бѣлый кристаллическій осадокъ— $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

II. Открытіе кислотъ.

Первая группа кислотъ.

Хлористый барій, въ нейтральномъ или щелочномъ растворѣ, даетъ осадки (при $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —только послѣ взбалтыванія)

BaSO_4 ,	BaF_2 ,
BaSO_3 ,	BaSiO_3 ,
BaS_2O_3 ,	BaB_4O_7 ,
BaHPO_4 ,	BaCO_3 ,
BaCrO_4 ,	BaC_2O_4 .

Осадки эти бѣлаго цвѣта, за исключеніемъ BaCrO_4 — желтаго, чѣмъ и отличается хромовая кислота. Кислоты этой 1-ой группы, за исключеніемъ H_2SO_4 и HF , даютъ осадки съ AgNO_3 :

Ag_2SO_3 — бѣлый, при нагрѣваніи чернѣетъ;

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — бѣлый, и безъ нагрѣванія чернѣетъ;

Ag_3PO_4 — желтый, растворимый въ углекисломъ аммоніи;

Ag_2CrO_4 — темно-красный;

Ag_2SiO_3 — желтый, растворимый въ углекисломъ аммоніи съ выдѣленіемъ студенистаго осадка кремнекислоты;

$\text{Ag}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — бѣлый, а при нагрѣваніи бурый — Ag_2O ;

Ag_2CO_3 — бѣлый;

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — бѣлый.

Послѣ этихъ реакцій остается различить:

1) H_2SO_4 отъ HF и 2) H_2CO_3 отъ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Первыя двѣ кислоты отличаются осадками свинцовыхъ солей: PbSO_4 растворяется въ среднемъ (съ избыткомъ амміака) виннокисломъ аммоніи, PbF_2 — въ HNO_3 . Вторыя двѣ кислоты даютъ съ CaCl_2 бѣлыя осадки — CaCO_3 и CaC_2O_4 . Въ слабой уксусной кислотѣ CaCO_3 растворяется съ шипѣніемъ, а CaC_2O_4 — неизмѣняется.

Вторая группа кислотъ.

Кислоты 2-й группы не даютъ съ $BaCl_2$ осадковъ, но осаждаются $AgNO_3$, въ присутствіи HNO_3 ,

$AgCl$ —бѣлый осадокъ, растворимый въ NH_4OH ;

$AgBr$ —почти бѣлый, то же;

AgJ —желтоватый, трудно растворимый въ NH_4OH ;

Ag_2S —черный;

$AgCN$ —бѣлый, растворимый въ NH_4OH ;

$AgCNS$ —бѣлый, то же;

$Ag_4Fe''(CN)_6$ —бѣлый, нерастворимый въ NH_4OH ;

$Ag_3Fe'''(CN)_6$ —оранжевый, растворимый въ NH_4OH .

Съ азотнокислой закисью ртути— $HgNO_3$ получаются:

$HgCl$ —бѣлый осадокъ, отъ NH_4OH чернѣетъ;

$HgBr$ — " " " " то же;

HgJ —желто-зеленый осадокъ;

HgS —черный осадокъ;

$Hg(CN)_2$ —образуется въ растворѣ съ выдѣленіемъ черного осадка ртути;

$Hg(CNS)_2$ —съ выдѣленіемъ осадка ртути;

$Hg_4Fe''(CN)_6$ —бѣлый осадокъ;

$Hg_3Fe'''(CN)_6$ —желто-бурый осадокъ;

Съ растворомъ мѣднаго купороса происходитъ:

$CuCl_2$,—судя по желто-зеленому окрашиванію раствора;

$CuBr_2$, " " " " "

CuJ —бѣлый осадокъ, съ выдѣленіемъ свободного іода;

CuS —черный осадокъ;

$CuCN$ —бѣлый осадокъ растворимый въ цианистомъ калиѣ, почему голубой растворъ мѣдной соли обезцвѣчивается;

$\text{Cu}(\text{CNS})_2$ —черный растворъ;

$\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ —краснобурый студенистый осадокъ;

$\text{Cu}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ —зелен. цвѣта.

Послѣ этихъ реакцій остается отличить HCl и HBr , что достигается легко при помощи хлорной воды. Она выдѣляетъ бромъ, рѣзко обнаруживаемый сѣроуглеродомъ— CS_2 . Сѣроводородъ— H_2S легко узнается по запаху. При дѣйстви хлорнаго желѣза, цианистый калий даетъ бурый осадокъ гидрата окиси— $\text{Fe}(\text{OH})_3$, сѣроцианистый или роданистый калий—кровоно-красный растворъ родановаго желѣза— $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, съ желѣзисто-синеродистымъ калиемъ или съ желтой кровавой солью—синюю берлинскую лазурь— $\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$. Наконецъ, желѣзосинеродистый калий или красная кровавая соль опредѣляется желѣзнымъ купоросомъ— FeSO_4 , съ которымъ получается турнбюлева лазурь— $\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$.

Третья группа кислотъ.

Ее составляютъ HNO_3 , HClO_3 и $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, *не осаждаемая ни BaCl_2 , ни AgNO_3 (при подкисленіи HNO_3).*

Крѣпкая сѣрная кислота, выдѣляя изъ солей эти кислоты, обнаруживаетъ ихъ запахъ, а при HClO_3 и желтоватое окрашиваніе.

Растворъ индиго, обезцвѣчиваемый HNO_3 и HClO_3 , отличаетъ эти двѣ кислоты отъ уксусной.

HNO_3 отличается отъ HClO_3 растворомъ FeSO_4 , который съ HNO_3 даетъ черно-бурое окрашиваніе при образованіи изъ нея окиси азота— NO .

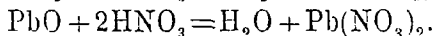
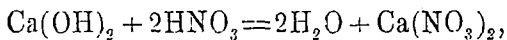
Наконецъ, соли угусной кислоты съ FeCl_3 даютъ кровяно-красный растворъ, при нагрѣваніи выдѣляющій краснобурый осадокъ.

Полученіе въ растворахъ веществъ нерастворимыхъ въ водѣ.

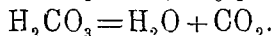
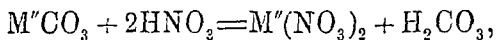
Для примѣненія изложеннаго метода мокрымъ путемъ необходимо имѣть металлъ и кислоту въ видѣ хорошо растворимой простой соли, т. е. содержащей одно основаніе и одну кислоту.

Для веществъ нерастворимыхъ или мало растворимыхъ въ водѣ представляется необходимость превращенія ихъ въ растворимое состояніе.

Самымъ простымъ случаемъ будетъ тотъ, когда требуется получить соль изъ основанія, напр., изъ жженой извести— CaO или магнезін— MgO , ѣдкой извести— Ca(OH)_2 , окиси цинка (цинковыя бѣлила)— ZnO , окиси свинца (глетъ или массикотъ)— PbO и т. п. Всѣ они легко переходятъ въ растворъ при обработкѣ азотной кислотой, давая хорошо растворимыя соли, напр.,

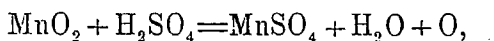


Также легко образуются азотнокислыя соли изъ углекислыхъ солей, какъ, напр., мрамора или мѣла— CaCO_3 , бѣлой магнезін— $\text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, свинцовыхъ бѣлилъ— $\text{Pb(OH)}_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$. Раствореніе ихъ сопровождается шипѣніемъ, вслѣдствіе выдѣленія углекислоты



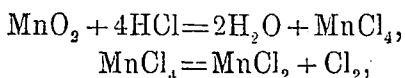
Точно также дѣйствуютъ и кислоты соляная и сѣрная, но при нихъ необходимо имѣть въ виду, что сѣрнокислая соль кальція трудно растворима въ водѣ, почему для растворенія известковыхъ соединеній она не примѣняется, а при свинцовыхъ соединеніяхъ, по малой растворимости $PbCl_2$ и $PbSO_4$, не употребляются для растворенія соляная и сѣрная кислоты.

Зато соляная и сѣрная кислоты употребляются для полученія растворимой соли изъ перекиси марганца



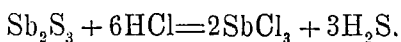
при чемъ выдѣляется кислородъ.

При реакціи съ соляной кислотой выдѣляется хлоръ



что необходимо имѣть въ виду, вслѣдствіе вредныхъ свойствъ этого газа и его тяжелаго запаха.

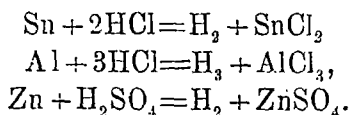
Соляная кислота служитъ также для полученія въ растворѣ сурьмянаго соединенія изъ черной сурьмы или антимонія



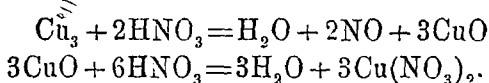
Послѣдняя реакція происходитъ съ выдѣленіемъ сѣроводорода, что также необходимо имѣть въ виду, если нѣтъ сильной вентиляціи помѣщенія или вытяжного шкафа.

Выборомъ растворителя—кислоты можно избѣгать, по крайней мѣрѣ во многихъ случаяхъ, излишняго зараженія воздуха дурнопахучими и обыкновенно вредными газами.

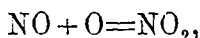
Такъ, при металлахъ растворимыхъ въ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода, какъ магній, алюминій, цинкъ, желѣзо и олово слѣдуетъ брать соляную или сѣрную кислоту



Только въ силу необходимости приходится обращаться къ азотной кислотѣ, именно, при металлахъ растворяющихся въ ней съ предварительнымъ окисленіемъ, какъ мѣдь, свинецъ, серебро и ртуть, напр.



Первая реакція — окисленія мѣди сопровождается раскисленіемъ или возстановленіемъ азотной кислоты, съ выдѣленіемъ безцвѣтнаго газа—NO—окси азота. Она на воздухѣ присоединяетъ кислородъ и даетъ бурый паръ двуокиси или азотноватой окиси

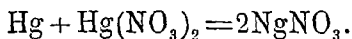


вещества съ тяжелымъ запахомъ, крайне вреднымъ для дыханія. По этому при работахъ съ азотной кислотой какъ растворителемъ необходимо принимать предосторожности, чтобы не заражать воздуха вредными парами.

При раствореніи въ азотной кислотѣ ртути надо имѣть въ виду, что смотря по условіямъ можетъ получаться соль закиси— HgNO_3 или соль окиси— $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

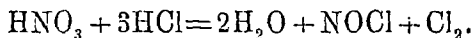
Полученіе первой—закисной соли происходитъ съ нѣсколько разбавленной кислотой, *на холоду, т. е. безъ нагрѣванія*, и при избыткѣ ртути.

При противоположныхъ условіяхъ образуется соль окиси — $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, такъ какъ соль закиси окисляется азотной кислотою въ эту соль. Обратнo, соль окиси раскисляется металлической ртутью



Поэтому растворы закиси ртути сохраняютъ надъ металлической ртутью, подобно тому, какъ двухлористое олово— SnCl_2 —надъ металлическимъ оловомъ. Въ томъ и другомъ случаѣ этимъ предохраняются зависныя соединенія— HgNO_3 и SnCl_2 отъ окисленія ихъ кислородомъ воздуха. Окисляющее дѣйствіе азотной кислоты въ растворахъ сильнѣе кислорода воздуха и вслѣдствіе этого съ нею происходитъ быстрый переходъ солей низшей атомности въ соли высшей, какъ напр. зависныхъ солей желѣза—въ окисныя.

Для полученія изъ металловъ высшихъ валентныхъ соединеній служить общимъ растворителемъ смѣсь концентрированныхъ соляной и азотной кислотъ (3 об. HCl на 1 об. HNO_3), называемой *царской водкой*. Дѣйствіе ея обязао образованію хлора одновременно съ хлористымъ нитрозиломъ—газомъ удушливаго запаха



Дѣйствіемъ царской водки на ртуть, желѣзо и олово прямо получаютъ: сулема— HgCl_2 , хлорное желѣзо— FeCl_3 и хлорное олово— SnCl_4 .

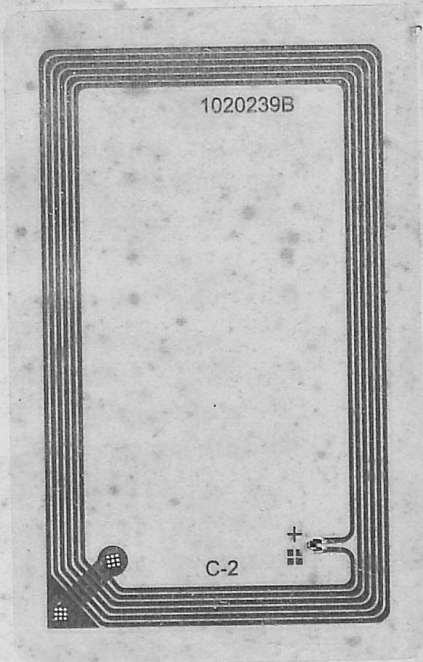
Вдвѣя щелочи обыкновенно не примѣняются для растворенія металловъ, хотя нѣкоторыя изъ нихъ легко реагируютъ со щелочами, выдѣляя изъ нихъ водородъ, какъ напр. алюминій, цинкъ и олово.

Примѣненіе щелочей и углекислыхъ щелочей для полученія растворовъ, при обыкновенной температурѣ или слабомъ нагреваніи, очень ограничено. Примѣромъ можно указать раствореніе бѣлаго мышьяка или мышьяковистаго ангидрида— As_2O_3 съ образованіемъ сильно растворимыхъ солей—мышьяковистой кислоты.

Зато сплавленіе со щелочами, а еще чаще съ углекислыми щелочами примѣняется какъ крайнее средство для полученія въ растворимомъ состояніи такихъ веществъ, которые не поддаются дѣйствию кислотъ—сѣрной, соляной и азотной, а также и царской воды.

Но сплавленіе съ ѣдкими и углекислыми щелочами, а также съ известью примѣняется обыкновенно при анализѣ сложныхъ солей, гдѣ для опредѣленія элементовъ необходимы приемы отдѣленія, для чего требуется уже сложная лабораторная обстановка, а предлагаемая начальныя упражненія въ аналитической химіи имѣютъ цѣлью ограничиться только самыми простыми средствами, доступными при обыкновенной обстановкѣ въ школѣ и даже дома.

1
29574



ГПНТБ России

1471966A