РУКОВОДСТВО

КЪ

КАЧЕСТВЕННОМУ ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

НЕОРГАНИЧЕСКИХЪ ТѢЛЪ

Д-ра Стэдлера,

профессора химіи въ Цюрихскомъ Университетѣ и политехнической школѣ.

ПЕРЕВОДЪ СЪ 7-го ИЗДАНІЯ,

дополненнаго и пересмотрѣннаго Д-ромъ КОЛБЭ.

А. К.

КІЕВЪ.

ВЪ ТИП. С. В. КУЛЬЖЕНКО, НА НОВО-ЕЛИСАВЕТИНСКОЙ УЛ., ВЪ СОБСТВ. ДОМѢ.

1881.

Дозволено цензурою. Кіевъ, 3 Апрѣля 1881 года.

При качественномъ анализѣ стараются прежде всего прійдти къ общимъ заключеніямъ о природѣ даннаго тѣла и найти главнѣйшія составныя части чрезъ изслѣдованіе сухимъ путемъ (первоначальное изслѣдованіе).

Ужъ послѣ этого тѣло растворяютъ и производятъ изслѣдованіе мокрымъ путемъ. Если же подъ руками находится уже готовый растворъ, то отливши часть, ее выпариваютъ и подвергаютъ остатокъ изслѣдованію.

Первоначальное изслѣдованіе.

I. Нагрѣваніе.

Цѣль первоначальнаго изслѣдованія состоитъ въ томъ, чтобы узнать природу изслѣдуемаго тѣла при дѣйствіи на него высокой температуры. Часть вещества, первоначально измѣльченнаго, вносится въ тонкую трубочку, запаянную съ одного конца и постепенно нагрѣвается.

При этомъ можно наблюдать различныя явленія, особенно если имѣть дѣло съ сложными тѣлами, которыя могутъ дѣйствовать другъ на друга.

Въ особенности нужно обратить вниманіе на слѣдующія реакціи, которыя даютъ возможность выводить общія и точныя заключенія.

1) *Капельки воды* отлагаются на болѣе холодномъ концѣ трубочки; нужно обратить вниманіе на ихъ реакцію, которая можетъ быть щелочной, преимущественно если проба есть какая-либо амміачная соль, или кислотной, когда вещество выдѣляетъ летучія кислоты (см. 1, 5). Эта вода можетъ также происходить отъ сырости присущей пробѣ; но обыкновенно въ этомъ случаѣ выдѣленіе ея очень незначительно. Нѣкоторыя безводныя соли также могутъ ее выдѣлять, въ этомъ случаѣ соль при нагрѣваніи растрескивается, вслѣдствіе того, что проба не была

достаточно высушена ($NaCl$, K_2SO_4). Наконецъ это *можетъ* быть и кристаллизаціонная вода; въ этомъ случаѣ вещество сначала расплавившись, ужъ при дальнѣйшемъ нагрѣваніи снова *твердѣетъ*.

Нѣкоторые металлическіе гидраты отдаютъ воду, переходя въ окиси. Но эти послѣднія *либо очень мало, либо совсѣмъ* неплавки и будутъ разсматриваемы далѣе.

2) *Проба плавится*, не представляя другихъ особенностей. Сюда *можно отнести многія соли* щелочныхъ или щелочно-земли-стыхъ металловъ.

3) *Проба плавится* и *даетъ возгонку (сублиматъ)*. Сублиматъ состоитъ изъ коричневыхъ или желтыхъ твердѣющихъ на холодѣ капелекъ: S чистая или выдѣленная изъ многосѣрнистыхъ соединеній, кристаллическая *бѣлая кора*: $HgCl_2$. Бѣлыя и блестящія иглы: Sb_2O_3 — бѣлые кристаллы, выдѣленные желтой расплавленной массой: $PbCl_2$ — желтые кристаллы, дѣлающіеся красными при прикосновеніи к. л. тѣла: HgI_2 — желтый сублиматъ, выдѣляющійся изъ оранжевой расплавленной массы: As_2S_3.

4) *Проба возгоняется безъ плавленія:* большинство амміачныхъ солей. Блестящіе октаэдрическіе кристаллы: As_2O_3. Сублиматъ въ жарѣ желтый, при охлажденіи бѣлый: Hg_2Cl_2. Очень блестящій *темнокоричневый осадокъ:* природный As или происходящій отъ к. л. мышьяковистаго соединенія; *характеристиченъ своимъ* чесночнымъ запахомъ.

5) *Выдѣляется газъ:* O, поддерживающій горѣніе тлѣющей лучины; происходитъ отъ какихъ либо окисей или двуокисей (Ag_2O, HgO), *или отъ разложенія хлорнокислыхъ*, іоднокислыхъ, бромнокислыхъ и нѣкоторыхъ азотнокислыхъ соединеній. NH_3, узнаваемый по запаху, открываетъ присутствіе амміачныхъ солей; H_2S, также узнаваемъ по запаху; происходитъ отъ сульфогидратовъ (KHS и др.). SO_2 узнаваемъ по запаху, *выдѣляется при разложеніи* сѣрнистыхъ соединеній *тяжелыхъ металловъ отъ дѣйствія высокой* температуры; онъ также можетъ происходить отъ окисленія сѣры. NO_2 коричневый съ азотистымъ запахомъ выдѣляется при разложеніи большинства азотнокислыхъ соединеній. CO, горитъ синимъ *пламенемъ, выдѣляется изъ нагрѣтыхъ щавелекислыхъ соединеній.* Cy — изъ к. л. синеродистыхъ соединеній, горитъ фіолетовымъ пламенемъ, обладаетъ запахомъ горькаго миндаля. CO_2 — застав-

ляетъ бѣлѣть трубочку намоченную баритовой водой, выдѣляется при нагрѣваніи большинства углеродистыхъ металловъ.

6) *Проба мѣняетъ цвѣтъ при дѣйствіи высокой температуры, не представляя другихъ явленій:* ZnO и Sb_2O_4 (бѣлые) дѣлаются желтыми. SnO_2 (желтый) дѣлается коричневымъ — Fe_2O_3 и HgO (красные), дѣлаются черными. PbO и Bi_2O_3 (свѣтло-желтые) плавятся и дѣлаются темно-желтыми.

Не нужно смѣшивать эти измѣненія цвѣтовъ, которыя исчезаютъ при охлажденіи, съ разложеніемъ, которое измѣнило бы вмѣстѣ съ цвѣтомъ и природу тѣла. Такимъ образомъ многія углеродистыя соединенія при выдѣленіи CO_2 мѣняютъ цвѣтъ и переходятъ въ окиси.

7) *Проба не претерпѣваетъ никакого замѣтнаго измѣненія.* Сюда можно отнести нѣсколько окисей совершенно не поддающихся дѣйствію высокой температуры. Нужно упомянуть какъ о таковыхъ о SiO_2, $BaSO_4$, $BaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, и нѣкоторыхъ другихъ подобныхъ. Сюда же относятся многіе силикаты (соединенія кремнія).

II. Пережиганіе (кальцинація) паяльной трубкой.

Вещество нагрѣвается при помощи паяльной трубки въ углубленіи сдѣланномъ въ кускѣ угля. Сначала дѣйствуютъ окислительнымъ пламенемъ, что преимущественно даетъ возможность узнать дѣйствіе высокой температуры на тѣло.

1) *Проба расплывается*, т. е. обусловливаетъ сильное сгораніе угля. Это производится всѣми солями богатыми кислородомъ и преимущественно всѣми хлорнокислыми, бромнокислыми, іоднокислыми и азотнокислыми соединеніями.

2) *Проба плавится* и проникаетъ въ скважины угля: соли щелочныхъ металловъ, нѣкоторыя соединенія кремнія и буры.

3) *На холодной части угля образуется налетъ.* Это происходитъ преимущественно съ металлами или летучими окислами металловъ (см. I 3 и III, 2).

4) *Не плавкая проба сильно блеститъ:* BaO, SrO, CaO, MgO и многія изъ ихъ солей, SiO_2, ZnO, SnO_2.

5) Нагрѣваютъ неплавкую пробу, смочивши ее $Co(NO_3)_2$. *Она окрашивается* въ синій цвѣтъ: Al_2O_3, SiO_2 (синяя масса Al_2O_3 отличается отъ SiO_2 тѣмъ, что она въ искуственномъ

свѣтѣ кажется фіолетовой) зеленый: ZnO — зеленовато-синій: Sb_2O_3 — розовый: MgO. Фосфорныя, борныя и кремневыя щелочныя соединенія даютъ при этомъ опытѣ синюю расплавленную массу.

6) *Пламя окрашивается:* въ фіолетовый цвѣтъ: K, въ желтый: Na, въ красный: Sr, въ оранжевый: Ca, въ тускло-зеленый: Ba, въ синій: Cu, въ блѣдносиній: As, Sb, Pb.

Эти окрашиванія въ особенности чувствительны, когда проба представляетъ хлористое соединеніе, по этому выгодно ее смачивать, HCl или прибавлять не много AgCl.

Пламя окрашивается въ зеленый цвѣтъ фосфорной или борной кислотой, если проба смочена H_2SO_4.

III. Возстановленіе.

Вещество нагрѣвается въ возстановительномъ пламени паяльной трубки. Возстановленіе очень облегчается прибавленіемъ къ пробѣ не много Na_2Co_3 или KCy, или даже смѣси обѣихъ. Въ этихъ условіяхъ большинство металловъ освобождается *).

Нѣкоторыя соединенія приводятся въ низшую степень окисленія. Чтобы открыть присутствіе металловъ отдѣляютъ въ случаѣ надобности пробу отъ угля, немного ее растираютъ и промываютъ водой, чтобы удалить все растворимое и частицы угля.

1) *Образуется желтая масса* сѣрнистаго натра, которая будучи положена на пластинку смоченнаго серебра, оставляетъ темное пятно: сѣрнистыя соединенія.

2) *Образуется металлическое зерно.*

Красное: Cu

Бѣлое, ковкое: Ag

Sn (съ желтымъ налетомъ въ жарѣ, бѣлымъ при охлажденіи).

Pb (желтовато-коричневымъ налетомъ въ жарѣ и желтымъ при охлажденіи).

---

*) Ртуть и мышьякъ, по своей летучести, не могутъ быть открыты этимъ путемъ. Чтобы ихъ найти, нужно нагрѣвать пробу въ трубочкѣ съ Na_2CO_3 или KCy. Ртуть дастъ сублиматъ металлическихъ капелекъ; мышьякъ черное блестящее зеркало.

Бѣлое хрупкое: Sb (бѣлый налетъ).

Bi (коричневый налетъ въ жарѣ и желтый при охлажденіи).

3) *На углѣ образуется налетъ безъ металлическаго зерна:*

Бѣлый Zn.

Коричневый Cd.

4) *Образуется неплавкій металлическій порошокъ:*

Ni, Co, Fe.

5) *Проба плавится со вспучиваніемъ* по причинѣ выдѣленія CO_2 изъ соды: SiO_2 и его соли.

6) *Проба, нагрѣтая* съ Na_2Co_3 и смоченная HCl, по охлажденіи выдѣляетъ запахъ горькаго миндаля: большинство ціанистыхъ соединеній.

IV. Дѣйствіе плавящихъ средствъ.

Плавнемъ или плавящимъ средствомъ называютъ извѣстныя соли способныя давать съ большинствомъ металлическихъ соединеній двойныя плавящіяся соли, которыя обыкновенно обладаютъ характерными цвѣтами, часто измѣняющимися, смотря потому дѣйствуютъ ли на нихъ окислительнымъ или возстановительнымъ пламенемъ.

Эти соли: борнокислый натръ или бура и какая-либо фосфорная соль. Обыкновенно употребляется фосфорно-кислый натръ.

Малая частица одной изъ этихъ солей нагрѣвается окислительнымъ пламенемъ паяльной трубки въ ушкѣ сдѣланномъ на концѣ тонкой платиновой проволки; летучіе элементы (H_2O, NH_3) выдѣляются и образуется прозрачное и безцвѣтное зерно. Къ зерну прибавляютъ крайне малое количество анализируемаго вещества и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока зерно не станетъ однороднымъ и не освободится отъ пузырьковъ.

Тогда наблюдается цвѣтъ, который приняло зерно въ горячемъ и холодномъ видѣ и подъ вліяніемъ окислительнаго и возстановительнаго пламени; металлы, которые могутъ давать различныя соединенія, даютъ обыкновенно и различно окрашенныя зерна, въ окислительномъ или возстановительномъ пламени. Остальные чаще всего даютъ одно окрашиваніе. Соединенія кремнезема разлагаются этой реакціей: металлы, которыхъ онѣ

содержатъ, переходятъ въ плавкія борнокислыя или фосфорнокислыя соединенія, а кремневый ангидридъ отлагается въ зернѣ, образуя въ немъ родъ сѣтки, которая извѣстна подъ именемъ кремневой сѣти.

Независимо отъ употребленія какъ плавящаго средства, фосфорная соль служитъ для открытія сухимъ путемъ фтористыхъ соединеній: смѣшанная съ послѣдними, и нагрѣтая въ открытой трубочкѣ такимъ образомъ, чтобы всѣ продукты горѣнія проходили внутри, она дастъ мѣсто выдѣленію HFl, который съѣдаетъ стекло и окрашиваетъ фернамбуккову бумагу въ желтый цвѣтъ. Двѣ слѣдующія таблицы содержатъ указанія на признаки, которые могутъ быть даны плавящими средствами. Послѣднія производятъ часто различныя окрашиванія, смотря потому наблюдаютъ-ли зерно въ холодномъ или горячемъ состояніи. Нужно принять во вниманіе, что признаки не всегда совершенно ясны. Это преимущественно случается съ желтыми зернами, которыя кажутся безцвѣтными, когда содержатъ слишкомъ незначительное количество вещества и коричневыми, когда содержатъ его слишкомъ много. Эти обманчивые признаки могутъ также происходить отъ смѣсей; напр., окись желѣза, въ присутствіи незначительнаго количества кобальта или мѣди, дастъ зеленое зерно вмѣсто желтаго и т. д.

Бура.

	Окислительное пламя.		Возстановительное пламя.	
	Въ жарѣ.	Въ холоду.	Въ жарѣ.	Въ холоду.
Безцвѣтный.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Sn, Ag.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Sn, Ag, Sb, Bi, Pb, Zn.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Sn, Mn, Cu.	Ca, Ba. Sr, Mg, Al, Sn, Mn.
Желтый.	Zn, Pb, Bi, Sb, Cd, Fe, Cr.	Fe.		
Красно-бурый.	Fe, Cr.	Ni.		Cu.
Фіолетовый.	Ni, Mn.	Mn.		
Синій.	Co.	Co.	Co.	Co.
Зеленый.	Cu.	Cr.	Fe, Cr.	Fe, Cr.

Фосфорная соль.

	Окислительное пламя.		Возстановительное пламя.	
	Въ жарѣ.	Въ холоду.	Въ жарѣ.	Въ холоду.
Безцвѣтный.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Sb, Bi, Zn, Pb.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Mn, Cu.	Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Mn.
Желтый.	Zn, Cd. Pb. Bi, Sb, Ag, Fe.	Ag, Fe, Ni.		Fe.
Красно-бурый.	Fe, Cr, Ni.		Fe, Cr.	Cu.
Фіолетовый.	Ni, Mn.		Mn.	Mn.
Синій.	Co.	Cu, Co.	Co.	Co.
Зеленый.	Cu.	Cr.		Cr.
Сѣрый.			Ag, Zn, Cd, Pb, Bi, Sb, Ni.	

Къ этимъ плавящимъ средствамъ нужно еще присоединить смѣсь углекатріевой соли (соды) и селитры, которая служитъ къ открытію извѣстныхъ металловъ. Проба плавится вмѣстѣ съ Na_2CO_3 на оконечности платиновой проволки подъ окислительнымъ пламенемъ. Послѣ этого прибавляется крупинка селитры. Въ присутствіи Mn является зеленовато-синее зерно; въ присутствіи Cr зерно ярко-желтаго цвѣта.

V. Окрашиваніе пламени.

Мы уже видѣли, что присутствіе нѣкоторыхъ элементовъ можетъ быть открыто по окрашиванію, которое они сообщаютъ пламени, когда соли ихъ нагрѣвать на углѣ. Но при этихъ условіяхъ иногда трудно выполнить опытъ, въ особенности если имѣются смѣси гдѣ окрашиваніе, даваемое однимъ, извѣстнымъ тѣломъ, можетъ быть маскировано окрашиваніемъ другаго. Въ этомъ случаѣ смачиваютъ платиновую проволку H_2SO_4, прибавляютъ растертаго вещества и вносятъ все въ окислительное пламя. Такимъ образомъ наблюдаются окрашиванія:

1) *Желтое* исчезающее, если на него смотрѣть чрезъ синее стекло и дѣлающее кристаллъ $K_2Cr_2O_7$ безцвѣтнымъ: *Na*.

2) *Фіолетовое*, маскированное цвѣтомъ соды, видно чрезъ синее стекло: *K*.

Когда эти два окрашиванія исчезли, проба смачивается HCl и снова нагрѣвается, тогда видно окрашиваніе:

3) *Красное карминовое*, кажущееся фіолетовымъ чрезъ синее стекло; исчезающее, если смотрѣть черезъ зеленое стекло: *Sr*.

4) *Красно-оранжевое*, синевато-сѣрое чрезъ синее стекло, желтовато-зеленое чрезъ зеленое стекло: *Ca*.

5) *Зеленое*, синее чрезъ синее стекло и зеленое чрезъ зеленое: *Cu*

6) *Желтовато-зеленое*, синее чрезъ зеленое стекло: *Ba*.

Эти окрашиванія выступаютъ въ вышеуказанномъ порядкѣ кромѣ мѣднаго, которое показывается прежде всѣхъ.

По окончаніи первоначальнаго анализа сухимъ путемъ, испытываемыя тѣла растворяются.

Смотря по природѣ послѣднихъ ихъ дѣлятъ на три отдѣла.

I. Тяжелые металлы и ихъ сѣрнистыя соединенія.

Ихъ большей частью растворяютъ въ крѣпкой азотной кислотѣ или царской водкѣ; соляной кислотой пользуются очень рѣдко. Растворъ дѣлается какъ можно болѣе насыщеннымъ чрезъ выпариваніе въ умѣренномъ жару, затѣмъ разбавляется водой и, въ случаѣ необходимости, фильтруется. Дальнѣйшее изслѣдованіе болѣе не представляетъ трудностей.

Напротивъ того, если пренебречь выпариваніемъ, то дальнѣйшій путь изслѣдованія можетъ привести къ фальшивымъ результатамъ, такъ какъ главный реагентъ: сѣроводородъ, разлагается сильными кислотами.

Нѣкоторые металлы не растворимы въ азотной кислотѣ, но приводятся ей въ бѣлыя окиси; сюда принадлежатъ Sn и Sb, которыя, въ присутствіи As образуютъ мышьяковистыя соли, не разлагающіяся въ азотной кислотѣ. Если при разбавленіи азотной кислоты водой образуется бѣлый осадокъ, то онъ указываетъ на присутствіе Bi. Если же металлъ былъ растворенъ въ царской водкѣ, то подобный осадокъ образованъ хлористой сурьмой. Для Ag и Pb употребляется всегда азотная кислота: съ царской водкой образовалось-бы нерастворимое AgCl или трудно-растворимый $PbCl_2$. Сѣрнистые металлы относятся къ названнымъ кислотамъ совершенно также, какъ и соотвѣтствующіе металлы: металлъ превращается въ окись, или соль окиси, при дѣйствіи же царской водки въ хлористое соединеніе.

Сѣра выдѣляется сначала въ чистомъ состояніи, но постепенно окисляется въ сѣрную кислоту. Такъ какъ сѣрная кислота образуетъ съ окисью свинца нерастворимое соединеніе, то бѣлый осадокъ, который образуется при дѣйствіи кислоты на сѣрнистый металлъ, можетъ быть также и сѣрнокислой окисью свинца.

Обыкновенно испытаніе паяльной трубкой достаточно, чтобы различить металлы. Для дальнѣйшаго изслѣдованія осадокъ собирается на фильтръ, промывается и поливается амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ: Sb, Sn и As, растворяются какъ сульфосоли, тогда какъ сѣрнистыя соединенія остальныхъ металловъ не растворимы. Онѣ растворяются въ нагрѣтой и не много разведенной азотной кислотѣ.

II. Окислы, соли и щелочные сѣрнистые металлы:

Эти тѣла обыкновенно легко отличаются отъ предъидущихъ по своимъ физическимъ свойствамъ.

a) Сначала пробуютъ растворимость тѣла въ водѣ. Если соединеніе вполнѣ или частью только растворяется, то, съ количествомъ достаточнымъ для анализа, обращаются одинаково; растворъ фильтруютъ отъ осадка и, предъ дальнѣйшемъ изслѣдованіемъ, наблюдаютъ его реакцію на лакмусовую бумагу. Соединенія, которыя замѣтно растворяются только въ горячей водѣ, и которыя слѣдовательно снова осаждаются при охлажденіи ея какъ наприм. хлористый свинецъ, растворяются по способу приведенному подъ *c*.

b) На соединенія, не растворяющіеся въ водѣ, дѣйствуютъ сначала разведенной азотной кислотой. Рѣдко приходится употреблять концентрированную азотную кислоту, нечего говорить, что и здѣсь нужно избѣгать излишества кислоты.

Въ азотной кислотѣ растворяются: большинство металлическихъ окисловъ, соединенія ихъ съ фосфорной, борной, угольной, сѣрнистой и нѣкоторыми другими кислотами; и соединенія сѣры и синерода. При этомъ легко бываетъ отличить по запаху многія изъ кислотъ вытѣсненныхъ азотной, наприм. сѣрнистую, борную и сѣроводородъ. Если является азотистая кислота, то это указываетъ на присутствіе металическаго окисла, который способенъ къ высшему окисленію.

То, что не растворяется ни въ разведенной, ни въ крѣпкой азотной кислотѣ обработывается крѣпкой соляной кислотой.

Выдѣленіе хлора указываетъ на присутствіе перекисей.

Тѣла не растворяющіяся и въ соляной кислотѣ, обработываютъ царской водкой, которая окисляетъ и растворяетъ сѣрнистую ртуть.

c) Если соединеніе не растворимо ни въ водѣ, ни въ кислотахъ или же, если часть его не растворилась, то не растворимый остатокъ состоитъ обыкновенно изъ сѣрно-кислыхъ солей щелочныхъ земель, изъ сѣрнокислой окиси свинца, хлористыхъ соединеній, желѣзисто-синеродистыхъ металловъ (какъ наприм. Берлинская лазурь) и нѣкоторыхъ другихъ. Ихъ растворяютъ продолжительнымъ кипяченіемъ съ крѣпкимъ растворомъ угле-

кислаго натра и фильтруютъ, остатокъ моютъ нѣсколько разъ водой, растворяютъ его въ разведенной азотной кислотѣ и ищутъ въ растворѣ основаній. Въ щелочномъ фильтратѣ нужно отыскивать кислоту *).

Въ рѣдкихъ случаяхъ бываетъ болѣе цѣлесообразно пользоваться вмѣсто углекислаго натра ѣдкимъ натромъ, наприм., при изслѣдованіи нѣкоторыхъ желѣзисто-синеродистыхъ металловъ, хлористой ртути и нѣкоторыхъ другихъ.

Часто, въ особенности при природныхъ сѣрнистыхъ породахъ, предпочтительно плавленіе мелко растертаго минерала съ приблизительно шестеричнымъ вѣсомъ углекислаго натра, такъ какъ при этомъ достигается полное раствореніе.

Расплавленная масса разводится горячей водой и изслѣдуется какъ выше указано. (При этомъ нужно замѣтить, что плавящаяся углекислая щелочь дѣйствуетъ также на песокъ и на кремнеземы).

d) Если изслѣдуемое тѣло при обработываніи способами, указанными подъ a, b и c, существенно не задѣто, то нужно обратить вниманіе на фтористыя соединенія, именно на фтористый кальцій. Мелко растертое тѣло нагрѣвается въ платиновомъ тиглѣ съ сѣрной кислотой до тѣхъ поръ пока не перестанутъ выдѣляться пары фтоводорода; послѣ этого остатокъ, состоящій изъ сѣрнокислой соли, растворяютъ въ водѣ и соляной кислотѣ или же его растворяютъ съ углекислымъ натромъ какъ указано подъ c.

e) Можетъ наконецъ случиться, что на соединеніе замѣтно не подѣйствуютъ ни углекислый натръ, ни сѣрная кислота, ни остальные способы раствореніе. Такія тѣла нужно растворять кипяченіемъ съ тройнымъ или четвернымъ вѣсомъ смѣси селитры или хлорнокислаго кали и углекислаго натра. Сюда принадлежитъ хромистый желѣзникъ (Cr_2O_3FeO), который крайне трудно растворимъ. Тончайшимъ образомъ измѣльченный минералъ смѣ-

---

*) Если напр. нерастворимое соединеніе состояло изъ сѣрнокислаго барита, то вслѣдствіе кипяченія съ углекислымъ натромъ образуется углекислый баритъ и сѣрно-кислый натръ. Послѣдняя соль растворима въ водѣ и, первоначально связанная съ баритомъ, сѣрная кислота, является въ фильтратѣ, тогда какъ нерастворимый въ водѣ, но въ кислотахъ растворяющійся углекислый баритъ остается на фильтрѣ.

шивается съ 10—12 вѣсомъ двусѣрнокислаго кали и въ продолженіи $^1/_2$ часа нагрѣвается въ платиновомъ тиглѣ при умѣренной температурѣ; послѣ этого температуру повышаютъ до краснаго каленія для того, чтобы вполнѣ разложить двусѣрнокислое кали. Охлажденная масса растирается и снова нагрѣвается до спокойнаго плавленія съ одинаковымъ вѣсомъ смѣси равныхъ частей хлорнокислаго кали и углекислаго натра. Сплавъ содержитъ хромъ въ видѣ хромокислой щелочи, которая можетъ быть растворена въ водѣ. Остатокъ не растворимый въ водѣ растворяютъ въ соляной кислотѣ и ищутъ въ немъ основаній.

III. Соединенія кремнія (силикаты).

Передъ тѣмъ, чтобы растворять соединенія кремнія нужно ихъ растереть въ мельчайшій порошокъ. Многія соединенія растворяются ужъ въ соляной кислотѣ средней крѣпости. Основанія и часть кремневой кислоты растворяются, тогда какъ большая часть послѣдней остается нерастворенной и выдѣляется въ видѣ гидрата кремневой кислоты.

Послѣ этого все выпариваютъ, взбалтывая время отъ времени стеклянной палочкой (чрезъ это гидратъ кремневой кислоты переводится въ нерастворимую кремневую кислоту, (H_4SiO_4 въ H_2SiO_3), и поливаютъ остатокъ крѣпкой соляной кислотой при легкомъ нагрѣваніи. При этомъ желѣзо, глиноземъ и друг., которые при выпариваніи перешли въ хлористыя соединенія, снова растворяются. Растворъ разводится водой и фильтруется для отдѣленія нерастворимой кремневой кислоты. Многіе другіе силикаты: полевой шпатъ, глины и друг., не растворяются въ соляной кислотѣ. Ихъ мѣшаютъ съ шестиричнымъ вѣсомъ углекислаго натра и плавятъ смѣсь въ продолженіи 10 минутъ. Съ расплавленной массой поступаютъ далѣе какъ и съ растворенными соединеніями кремнія. Если въ растворѣ подозрѣвается присутствіе натра, то вмѣсто Na_2CO_3, употребляютъ $BaCO_3$ и наоборотъ.

Можно также дѣйствовать на соединенія кремнія и HFl. Тѣло поливается крѣпкимъ HFl въ платиновомъ тиглѣ и нагрѣвается для того, чтобы удалить излишекъ кислоты и $SiFl_4$. Оставшаяся масса разводится водой и анализируется обыкновеннымъ способомъ.

Изслѣдованіе раствора.

Если растворъ щелочнаго или безразличнаго характера, то его сначала немного подкисляютъ азотной кислотой. Въ случаѣ образованія осадка его фильтруютъ и изслѣдуютъ особо. Если при подкисленіи выдѣляются газы, то нужно обратить вниманіе на соединенія упомянутыя подъ 2 b. Стр. 12.

Изслѣдованіе раствора распадается на 2 части:

1) *Изслѣдованіе основаній:*

2) *Изслѣдованіе кислотъ:*

I. Изслѣдованіе основаній.

(при этомъ можно единовременно открыть присутствіе нѣкоторыхъ кислотъ).

ГРУППИРОВКА.

Для группировки основаній употребляются по порядку:

1) *Соляная кислота*, 2) *Сѣрнистый водородъ*, 3) *Аммiакъ съ нашатыремъ*, 4) *Сѣрнистый аммоній* и 5) *Углекислый аммоній*. Образовавшіеся отъ этихъ реагентовъ осадки фильтруются, промываются и, разъединенныя такимъ образомъ группы, изслѣдуются далѣе.

Первая группа.

Металлы выдѣляющіеся изъ растворовъ **соляной кислотой** *въ видѣ хлористыхъ соединеній и нерастворяющіеся снова въ излишкѣ кислоты* *)

Серебро	бѣлый	вполнѣ выдѣляются.
Закись ртути	бѣлый	
Свинецъ	бѣлый	не вполнѣ выдѣляется.

*) Въ растворѣ винного камня также образуется отъ соляной кислоты осадокъ, но онъ снова растворяется въ ея излишкѣ. Соли серебра, свинца и закиси ртути осаждаются также отъ сѣрнистаго водорода. Такъ какъ свинецъ не можетъ быть вполнѣ осажденъ соляной кислотой, то нужно на это обращать вниманіе и во второй группѣ.

Вторая группа.

Металлы, которые въ присутствіи свободныхъ минеральныхъ кислотъ (слѣд. послѣ прибавленія соляной кислоты) выдѣляются **сѣрнистымъ водородомъ**, *въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ* *).

ЦВѢТЪ ОСАДКОВЪ:

Свинецъ	черный	Сѣрнистыя соединенія въ сѣрнистомъ аммоніѣ не растворимы.
Окись ртути . . .	черный	
Мѣдь	черный	
Висмутъ	чернобурый	
Кадмій	желтый	
Мышьякъ	желтый	Сѣрнистыя соединенія растворимыя въ сѣрнистомъ аммоніѣ. As_2S_3 и PtS_2 трудно растворимы. Нѣкоторые ужъ растворяются въ амміакѣ (As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2).
Сурьма	оранжевый	
Закись олова . . .	чернобурый	
Окись олова . . .	желтый	
Золото	черный	
Платина	чернобурый	

Третья группа.

Металлы и земли, которые въ присутствіи свободныхъ минеральныхъ кислотъ не выдѣляются сѣрнистымъ водородомъ, но выдѣляются изъ растворовъ **амміакомъ** *послѣ прибавленія нашатыря.*

---

*) Въ соляхъ окиси ртути образуются, при недостаткѣ сѣроводорода, бѣлые, желтые или красноватые осадки (соединеніе соли окиси ртути съ сѣрнистой ртутью). Только послѣ встряхиванія, когда жидкость сильно пахнетъ сѣроводородомъ все HgO выдѣлилось въ видѣ HgS. Свинецъ также выдѣляется изъ растворовъ при недостаткѣ сѣроводорода въ видѣ краснаго порошка ($PbCl_2 + PbS$). Мышьяковая кислота выдѣляется сѣроводородомъ изъ холодныхъ растворовъ только постепенно, при согрѣваніи она выдѣляется скорѣе. Мышьяковистая же выдѣляется и безъ согрѣванія быстро. Въ присутствіи нѣкоторыхъ легко возстановляющихся металлическихъ окисей и кислотъ (окись желѣза, хромовая кислота) образуется, при дѣйствіи сѣроводорода, молочная муть, состоящая изъ выдѣлившейся сѣры ($2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$). Сѣрнистая мѣдь въ очень малыхъ количествахъ растворяется въ сѣрнистомъ аммоніѣ.

ЦВѢТЪ ОСАДКОВЪ:

Желѣзо . . .	краснобурый	въ видѣ гидратовъ окисей.
Хромъ . . .	грязнозеленый	
Алюминій . . .	бѣлый	
Фосфорнокислыя глины	бѣлый.	
Щавелекислыя глины	бѣлый.	

Четвертая группа.

Металлы не выдѣляются изъ растворовъ ни соляной кислотой, ни сѣроводородомъ, ни амміакомъ, но осаждаются **сѣрнистымъ аммоніемъ.**

Марганецъ . . .	красный кровяной	въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ.
Цинкъ	бѣлый	
Кобальтъ . . .	черный	
Никкель	черный	

Пятая группа.

Слѣдующія щелочныя земли не осаждаемы соляной кислотой, сѣроводородомъ, амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ, а только **углекислымъ аммоніемъ.**

Баритъ	бѣлый	въ видѣ углекислыхъ солей *).
Стронціанъ . . .	бѣлый	
Известь	бѣлый	

Шестая группа.

Растворы, не осаждаемые предыдущими реагентами, могутъ содержать изъ основныхъ тѣлъ еще:

Магнезію.
Калій.
Натръ.
Амміакъ.

---

*) Нагрѣваніе раствора необходимо для выдѣленія углекислыхъ земель. Въ насыщенныхъ растворахъ магнезій, которые свободны отъ солей аммонія, отъ углекислаго аммонія является также осадокъ; но если реагенты, нужные для изслѣдованія предыдущихъ группъ, были прибавлены, то жидкость достаточно разбавлена и содержаніе солей аммонія достаточно, чтобы дѣлать магнезію не выдѣлимой углекислымъ аммоніемъ.

Магнезія выдѣляется изъ амміачной жидкости, по прибавленіи фосфорнокислаго натра, въ видѣ кристаллической фосфорнокислой аммоніевой магнезіи. Чтобы открыть присутствіе амміака, нужно часть первоначальнаго соединенія полить ѣдкимъ натромъ.

Въ присутствіи амміачныхъ солей выдѣляется свободный амміакъ, легко узнаваемый по своему запаху и по облаку, образующемуся при приближеніи къ раствору тѣла, омоченнаго въ уксусную кислоту, или же по реакціи на лакмусъ.

Изслѣдованіе группъ.

Первая группа.

Осадокъ, образовавшійся отъ соляной кислоты ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$), промывается горячей водой. Хлористый свинецъ въ ней растворяется и можетъ быть осажденъ хромокисл. кали ($K_2Cr_2O_4$) въ видѣ хромокислой окиси свинца. Хлористыя серебро и ртуть не растворимы въ водѣ. Первое легко растворяется въ разведенномъ амміакѣ и можетъ быть снова высаждено пересыщеніемъ азотной кислотой; послѣдняя принимаетъ черный цвѣтъ въ присутствіи амміака и остается не растворенной *).

Вторая группа.

Желтый или красноватый осадокъ, образованный сѣроводородомъ можетъ состоять изъ сѣрнистаго кадмія, сѣрнистаго мышьяка, сѣрнистаго олова и сѣрнистой сурьмы; темный осадокъ относится ко всѣмъ остальнымъ тѣламъ группы. Осадокъ поливаютъ амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ, слегка нагрѣваютъ, фильтруютъ и остатокъ промываютъ.

1) Остатокъ, нерастворяющійся въ сѣрнистомъ аммоніѣ, можетъ состоять изъ HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS и CdS. Его нагрѣваютъ съ немного разбавленной HNO_3 до исчезновенія окрашиванія или пока остатокъ иначе не измѣнится, разбавляютъ водой

---

*) Этимъ способомъ трудно найти присутствіе $AgCl$ если его имѣется очень малое количество при большомъ количествѣ Hg_2Cl_2. По этому нагрѣваютъ пробу хлористыхъ соединеній въ стеклянной трубкѣ: Hg_2Cl_2 возгоняется, $AgCl$ остается въ видѣ капельки въ трубкѣ и съ содой даетъ серебряное зерно подъ пламенемъ паяльной трубки.

и фильтруютъ. Черная сѣрнистая ртуть остается не растворенной, но она растворяется въ царской водкѣ и даетъ послѣ выпариванія свободной кислоты бѣлое ртутное пятно на чистой мѣдной пластинкѣ (пятно исчезаетъ при нагрѣваніи) *).

Растворъ азотной кислоты можетъ еще содержать Pb, Bi, Cu и Cd; къ нему прибавляютъ немного сѣрной кислоты, при чемъ Pb осаждается въ видѣ сѣрнокислой соли, которая подъ пламенемъ паяльной трубки съ содой даетъ свинцовое зерно и свинцовый налетъ **).

Фильтратъ, могущій содержать только Bi, Cu и Cd, пересыщается амміакомъ, гидратъ окиси висмута выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка, не растворяющагося въ излишкѣ амміака. Растворяется же онъ въ нѣсколькихъ каплях разведенной соляной кислоты. При прибавленіи большаго количества воды, должна показаться бѣлая муть отъ выдѣлившейся основной соли висмута.

Мѣдь и кадмій осаждаются амміакомъ и растворяются въ его избыткѣ. Мѣдный растворъ амміака даетъ синюю окраску даже при очень маломъ количествѣ мѣди; амміачный растворъ кадмія безцвѣтенъ, H_2S даетъ въ немъ желтый осадокъ CdS. Въ синемъ мѣдномъ растворѣ H_2S даетъ черный осадокъ CuS. Чтобы при одновременномъ присутствіи, мѣди найти кадмій, мѣшаютъ синій амміачный растворъ съ ціанистымъ каліемъ до тѣхъ поръ пока растворъ не обезцвѣтится, послѣ этого дѣйствуютъ сѣроводородомъ; образовавшійся ціанисто-мѣдный калій не выдѣляется H_2S, тогда какъ сѣрнистое соединеніе кадмія узнается по желтой окраскѣ.

---

*) Если золото или платина находились въ растворѣ и не вполнѣ поглотились сѣрнистымъ аммоніемъ, то они теперь находятся вмѣстѣ съ ртутью и вмѣстѣ съ ней растворяются; тогда растворы желтаго цвѣта. Послѣ того, какъ часть его была употреблена для доказательства присутствія ртути, изъ другой части платина осаждается нашатыремъ (въ видѣ $2NH_4ClPtCl_4$), золото же въ металлическомъ видѣ желѣзнымъ купоросомъ.

**) Если сѣрнистыя соединенія нагрѣвать далѣе съ азотной кислотой, то вся масса свинца можетъ быть въ остаткѣ въ видѣ сѣрнокислой окиси свинца. Внесши послѣднюю на углѣ сначала въ окислительное пламя, потомъ съ содой въ возстановительное, получается легко узнаваемый налетъ свинца. Кромѣ того сѣрнокислая окись свинца можетъ быть легко извлечена щелочнымъ растворомъ винокислаго аммонія, въ которомъ она легко растворяется, и потомъ быть открыта хромокислымъ кали.

2) Сѣрнисто-аммоніевый растворъ можетъ содержать As, Sb, Sn, Au и Pt, которые, какъ сѣрнистые металлы, соединились съ сѣрнистымъ аммоніемъ и образовали сульфосоли.

Чрезъ насыщеніе соляной кислотой эти соли разлагаются, выдѣляя сѣрнистые металлы и образуя хлористый аммоній и сѣроводородъ.

Если, послѣ прибавленія соляной кислоты, образовалась только млечная муть отъ выдѣлившейся сѣры, то нерастворился ни одинъ сѣрнистый металлъ.

Если осадокъ чисто желтый, то онъ состоитъ изъ SnS_2 или As_2S_3, если онъ красноватъ, то онъ кромѣ того содержитъ Sb_2S_5; но такое окрашиваніе можетъ произойти и отъ малѣйшаго присутствія сѣрнистой мѣди. Темные осадки показываютъ присутствіе золота или платины. Въ своихъ сѣрнистыхъ соединеніяхъ, эти металлы легко различить паяльной трубкой. Ихъ вносятъ вмѣстѣ съ содой въ возстановительное пламя As: узнается по чесночному запаху, Sb_2 — по летучести и своему бѣлому налету, Sn остается по улетученіи сурьмы, въ видѣ ковкаго металлическаго зерна.

Сѣрнистое золото и платина также даютъ металлическія зерна, онѣ не окисляются, тогда какъ олово переходитъ въ окислительномъ пламени въ бѣлую окись, которая чрезъ промываніе отдѣляется отъ металлическаго золота и платины.

Вѣрное открытіе и раздѣленіе мышьяка, олова и сурьмы по мокрому пути можетъ быть достигнуто слѣдующимъ способомъ:

а) Находящіеся на фильтрѣ сѣрнистые металлы освобождаются отъ воды пропускной бумагой, механически отдѣляются отъ бумаги и нагрѣваются съ крѣпкой соляной кислотой.

Сѣрнистое олово и сурьма растворяются въ ней съ выдѣленіемъ сѣроводорода; сѣрнистый мышьякъ не растворяется.

Изъ насыщеннаго раствора хлористаго олова и хлористой сурьмы берутъ сначала чистой цинковой палочкой нѣсколько капель и переносятъ на платиновую пластинку. Если въ растворѣ находилась сурьма, то на платиновой пластинкѣ образуется черное пятно, отъ выдѣлившейся металлической сурьмы.

Олово не даетъ этого явленія.

Чтобы ясно доказать присутствіе послѣдняго и отдѣлить его отъ сурьмы, оба вполнѣ выдѣляются изъ остальнаго раствора посредствомъ цинка; металлы, выдѣлившіеся въ видѣ темныхъ

хлопьевъ, моютъ на фильтрѣ и обливаютъ крѣпкой соляной кислотой. Тогда растворъ содержитъ олово въ видѣ хлористаго соединенія и вслѣдствіи этого даетъ съ каплей раствора сулемы бѣлый осадокъ хлористой ртути ($2HgCl_2+SnCl_2=SnCl_4+Hg_2Cl_2$) или если олова было ужъ не слишкомъ мало, выдѣляется металлическая ртуть ($HgCl_2+SnCl_2=SnCl_4+Hg$). На сурьму, напротивъ того, соляная кислота не имѣетъ вліянія и она можетъ далѣе быть узнана подъ пламенемъ паяльной трубки. Кромѣ того ее еще можно растворить въ царской водкѣ и провести въ растворъ сѣроводородъ, сурьма дастъ красно-оранжевый осадокъ; чтобы отличить степень окисленія, въ которой находилось олово, нужно только, промывши водой первоначально выдѣленные сѣроводородомъ металлы извлечь ихъ амміакомъ или свѣжеизготовленнымъ сѣрнистымъ аммоніемъ; SnS_2 (соотвѣтствующая окиси олова) легко въ нихъ растворяется и можетъ быть снова выдѣлена насыщеніемъ раствора HCl, тогда какъ SnS (соотвѣтств. закиси олова) ни растворяется ни въ амміакѣ, ни въ чистомъ сѣрнистомъ аммоніѣ. Въ желтомъ же (немного постоявшемъ) сѣрнистомъ аммоніѣ SnS легко растворяется, образуя $(SnS)S_2(H_4N)_2$. Соли закиси олова и соотвѣтствующія имъ хлористыя соединенія вліяютъ кромѣ того возстановительнымъ образомъ на соли ртути, чего не дѣлаютъ соли окиси олова и соотвѣтствующее его хлористое соединеніе. Кромѣ того окраска обѣихъ соединеній олова, какъ ужъ было указано въ группировкѣ основаній совершенно различна (стр. 16).

Въ нерастворимомъ желтомъ остаткѣ, являющемся при раствореніи въ соляной кислотѣ вышеупомянутыхъ сѣрнистыхъ металловъ, нужно искать мышьякъ. Остатокъ окисляютъ дымящейся азотной кислотой и освобождаютъ образовавшуюся мышьяковую кислоту отъ излишка азотной кислоты выпариваніемъ. Остатокъ растворяется въ водѣ и къ части раствора прибавляютъ азотнокислаго серебра (ляписа). Чрезъ осторожное прибавленіе амміака получается краснобурый осадокъ мышьяковокислой окиси серебра. Въ другую часть прибавляютъ сѣрнокислой магнезіи, смѣшанной съ нашатыремъ и амміакомъ и получаютъ бѣлый кристаллическій осадокъ мышьяковокислой аммоніевой магнезіи.

b) Сѣрнистые металлы нагрѣваются съ углекислымъ аммоніемъ; при этомъ сѣрнистый мышьякъ растворяется, сѣрнистое

же олово и сурьма отдѣляются другъ отъ друга путемъ, указаннымъ подъ а.

Изъ амміачнаго фильтрата сѣрнистый мышьякъ выдѣляется при подкисленіи. Его окисляютъ азотной кислотой и узнаютъ вышеуказаннымъ способомъ.

Если есть причина подозрѣвать присутствіе платины или золота въ осадкѣ полученномъ соляной кислотой изъ сѣрноаммоніеваго раствора, то его растворяютъ въ царской водкѣ и осаждаютъ платину нашатыремъ какъ $2NH_4Cl.PtCl_4$, а золото въ металлическомъ видѣ щавелевой кислотой или сѣрнокислой закисью желѣза. Послѣ этого Sn, Sb и As выдѣляются изъ раствора посредствомъ H_2S и изслѣдуются какъ выше было указано (см. стр. 19, пр. 1-е).

Третья группа.

Фильтратъ отъ осадка сѣроводородомъ кипяченіемъ освобождается отъ поглощеннаго сѣрнистаго водорода и нагрѣвается съ небольшимъ количествомъ HNO_3, чтобы при случайномъ присутствіи желѣза перевести, порожденную сѣроводородомъ соль закиси желѣза, въ соль окиси желѣза. Послѣ этого растворъ смѣшивается съ нашатыремъ и осаждается малымъ избыткомъ амміака. Чисто бѣлый осадокъ можетъ содержать только глиноземъ, фосфорнокислыя и щавелекислыя земли. Если онъ грязно-зеленаго цвѣта, то въ растворѣ также можетъ находиться окись хрома. Если онъ окрашенъ въ темный цвѣтъ, то въ немъ нужно искать всѣ тѣла группы. Хотя въ присутствіи нашатыря, соли закиси марганца не осаждаются амміакомъ, но при одновременномъ присутствіи солей желѣза, во время прибавленія амміака, все-таки выдѣляется не много марганца, это можно легко замѣтить, такъ какъ осадокъ при фильтрованіи и промываніи постепенно темнѣетъ вслѣдствіе окисленія кислородомъ воздуха гидрата закиси марганца въ закись — окись марганца. Хорошо промытый осадокъ растворяютъ въ маломъ количествѣ соляной кислоты, прибавляютъ къ раствору ѣдкаго натра въ излишкѣ и фильтруютъ. Щелочной растворъ можетъ содержать только глиноземъ и, если не было желѣза, гидратъ окиси хрома. (Изъ осадка, который содержитъ рядомъ съ гидратомъ окиси хрома и гидратъ окиси желѣза, первый не можетъ быть извлеченъ ѣдкимъ натромъ).

Растворъ нагрѣвается до кипѣнія; если хромъ былъ въ немъ, то онъ выдѣляется при кипяченіи въ видѣ гидрата окиси хрома. Изъ фильтрата или изъ раствора неизмѣненнаго кипяченіемъ, нашатырь, прибавленный въ достаточномъ количествѣ, осаждаетъ растворившійся глиноземъ. Если этотъ осадокъ очень незначителенъ, то муть можетъ быть причинена глиноземомъ, находившемся въ ѣдкомъ натрѣ; это можетъ быть повѣрено другой попыткой. Осадокъ, полученный ѣдкимъ натромъ можетъ содержать желѣзо (при этомъ же хромъ) съ малымъ количествомъ марганца, фосфорнокислыя и щавелекислыя земли. Прежде всего стараются открыть фосфорную и щавелевую кислоту. Для этого часть осадка растворяется въ азотной кислотѣ. Одна половина этого раствора варится съ углекислымъ натромъ въ избыткѣ и фильтруется въ горячемъ состояніи.

Фильтратъ, который долженъ содержать щавелекислый натръ, если въ растворѣ были щавелекислыя земли, подкисляется уксусной кислотой и смѣшивается съ хлористымъ кальціемъ. Бѣлый осадокъ указываетъ на присутствіе щавелевой кислоты. Вторую половину раствора смѣшиваютъ съ молибденово-кислымъ аммоніемъ, который долженъ содержать свободную азотную кислоту, сильно встряхиваютъ и даютъ отстояться.

Нагрѣваніе до 40° ускоряетъ реакцію, болѣе сильное нагрѣваніе или даже кипяченіе вредно. Если послѣ нѣкотораго времени на стѣнкахъ или на днѣ сосуда появляется тяжелый бѣлый осадокъ, въ то время, какъ остальная жидкость остается чистой и безцвѣтной, то это указаетъ на присутствіе фосфорной кислоты.

1) Если въ осадкѣ находится щавелевая кислота, а не фосфорная, то ее кипятятъ съ крѣпкимъ растворомъ углекислаго натра, фильтруютъ въ горячемъ состояніи и хорошо промываютъ. Фильтратъ содержитъ всю щавелевую кислоту. То, что остается на фильтрѣ, растворяется въ азотной кислотѣ и растворъ смѣшиваютъ съ хлористымъ аммоніемъ и амміакомъ въ избыткѣ. Образовавшійся осадокъ можетъ содержать окись желѣза, окись хрома и немного марганца. Въ фильтратѣ содержатся земли находившіеся въ связи съ щавелевой кислотой.

2) Если осадокъ содержитъ не щавелевую, а фосфорную кислоту, то для удаленія послѣдней его растворяютъ въ крѣпкой азотной кислотѣ, прибавляютъ достаточное количество олова и

нагрѣваютъ. Вся фосфорная кислота послѣ этого находится въ бѣломъ осадкѣ въ связи съ образовавшейся окисью олова (въ видѣ фосфорнокислой окиси олова). Отфильтрованный растворъ *) смѣшивается съ нашатыремъ и аммiакомъ. Осадокъ можетъ содержать окись желѣза, окись хрома, немного марганца и отчасти глиноземъ, который былъ связанъ съ фосфорной кислотой; какъ ужъ было сказано, его нужно отдѣлить посредствомъ ѣдкаго натра. Въ фильтратѣ находятся земли, бывшiя въ связи съ фосфорной кислотой.

3) Если осадокъ содержитъ и щавелевую и фосфорную кислоты, то изъ него сначала удаляютъ щавелевую кислоту, а изъ остатка фосфорную новыше (1,2) указаннымъ способамъ. Жидкость отфильтрованная отъ окиси олова и фосфорнокислаго олова содержитъ, кромѣ окиси желѣза, окись хрома, немного марганца и глиноземъ; земли, находившiяся еще ранѣе въ связи съ щавелевой и фосфорной кислотой, также содержатся въ жидкости: ихъ нужно изслѣдовать и отдѣлять по способамъ, указаннымъ въ пятой и шестой группѣ.

Если же въ изслѣдуемомъ веществѣ нѣтъ ни фосфорной, ни щавелевой кислоты, то осадокъ, остающiйся послѣ удаленiя глинозема, можетъ содержать только желѣзо, хромъ и немного марганца.

Дальнѣйшее изслѣдованiе этого осадка одинаково во всѣхъ четырехъ случаяхъ. Чрезъ накаливанiе одной части высушеннаго вещества съ небольшимъ количествомъ селитры на платиновой пластинкѣ, наблюдаютъ не содержитъ ли она хрома; это легко узнать по желтому цвѣту (отъ хромокислаго кали) расплавленной массы. Въ присутствiи марганца, желтый цвѣтъ можетъ быть скрытъ зеленымъ цвѣтомъ марганцово-кислаго кали; послѣ этого сплавленную массу растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ и отнскиваютъ хромовую кислоту уксуснокислымъ свинцомъ.

Если хромъ былъ открытъ, то весь осадокъ нагрѣвается въ платиновомъ тиглѣ съ углекислымъ натромъ и небольшимъ количествомъ селитры. Расплавленная масса, послѣ охлажденiя, выварывается съ водой и фильтруется. Остатокъ, находящiйся

---

*) Если въ оловѣ была мѣдь, то малое ея количество, теперь находящееся въ растворѣ, нужно еще удалить сѣрнистымъ водородомъ.

на фильтрѣ, можетъ быть только окисью желѣза, въ растворѣ же находится, кромѣ хромокислаго кали, еще часть марганца въ видѣ марганцовокалiевой соли.

Если хрома не было, то остается только отдѣлить желѣзо отъ примѣшаннаго марганца.

Для этой цѣли остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты, прибавляютъ уксуснокислаго натра, разводятъ съ большимъ количествомъ воды и нагрѣваютъ до кипѣнья. При этомъ все желѣзо осаждается совершенно свободнымъ отъ марганца въ видѣ основной уксуснокислой окиси желѣза, марганецъ же, свободный отъ желѣза, остается въ растворѣ. Отсюда его можно осадить сѣрнистымъ водородомъ послѣ нейтрализаціи амміакомъ.

Четвертая группа.

Къ жидкости, отфильтрованной отъ осадка амміакомъ, прибавляется сѣрнистый аммоній. Если осадокъ чисто бѣлаго цвѣта, то онъ можетъ состоять только изъ сѣрнистаго цинка. Осадокъ тѣльнаго цвѣта содержитъ преимущественно сѣрнистый марганецъ. Черный осадокъ можетъ состоять, кромѣ сѣрнистаго никкеля и кобальта, также изъ этихъ двухъ металловъ вмѣстѣ. Во всѣхъ трехъ случаяхъ, хорошо промытый осадокъ, поливается холодной разведенной соляной кислотой. Въ ней растворяются ZnS и MnS; CoS и NiS нерастворимы.

Остающійся черный осадокъ собирается на фильтрѣ и промывается сѣроводородной водой, къ которой прибавлено немного уксусной кислоты.

Отфильтрованный растворъ выварывается до тѣхъ поръ, пока не будетъ выгнанъ весь содержащійся сѣроводородъ. Послѣ этого прибавляютъ ѣдкаго натра въ избыткѣ. Этимъ марганецъ выдѣляется въ видѣ бѣлаго вскорѣ темнѣющаго осадка ($Mn(HO)_2$); цинкъ остается въ растворѣ въ видѣ смѣси ZnO и Na, и осаждается изъ отфильтрованнаго раствора сѣрнистымъ водородомъ въ видѣ бѣлаго сѣрнистаго цинка.

Черный осадокъ, нерастворяющійся въ соляной кислотѣ (CoS и NiS), растворяютъ въ царской водкѣ. Если въ первоначальномъ изслѣдованіи паяльной трубкой (синее окрашиваніе буры) было найдено присутствіе кобальта, то растворъ сильно

подкисляется уксусной кислотой и смѣшивается съ достаточнымъ количествомъ раствора азотистокаліевой соли. Азотистокислые CoO_2 и K выдѣляются въ видѣ порошкообразнаго желтаго осадка (при маломъ количествѣ кобальта это происходитъ тихо).

Лучше всего оставить растворъ отстояться въ продолженіи всей ночи передъ тѣмъ, чтобы фильтровать. Если никкель былъ въ растворѣ, то онъ теперь долженъ находиться въ фильтратѣ и осаждается ѣдкимъ натромъ въ видѣ зеленаго гидрата закиси никкеля.

Пятая группа.

Растворъ, отфильтрованный отъ осадка сѣрнистымъ аммоніемъ, варится до тѣхъ поръ пока не выгонется и не разложится $(H_4N)_2S$, потомъ фильтруется и осаждается углекислымъ аммоніемъ; послѣ этого его варятъ еще нѣкоторое время для того, чтобы разорить образовавшійся двойной углекислый аммоній и чтобы разрознить двойныя углекислыя соли, находящіяся въ растворѣ углекислыхъ земель. Полученный такимъ образомъ осадокъ углекислыхъ барита, стронція и извести тщательно промывается, растворяется въ разведенной соляной кислотѣ и небольшая часть раствора смѣшивается съ насыщеннымъ растворомъ гипса.

1) Если не является ни тотчасъ, ни послѣ нѣкотораго времени никакой мути, то въ растворѣ нѣтъ ни барита, ни стронція.

Чтобы удостовѣриться въ присутствіи извести, оставшуюся часть раствора нейтрализуютъ амміакомъ и осаждаютъ известь щавелекислымъ аммоніемъ.

2) Если при помощи раствора гипса муть является не тотчасъ, но по истеченіи нѣкотораго времени, то барита нѣтъ, а есть одинъ стронціанъ (понятно, что растворъ, осаждаемый гипсомъ, долженъ быть достаточно насыщенъ). Кромѣ того въ растворѣ можетъ находиться и известь. Для открытія ея, новая проба раствора смѣшивается съ сѣрной кислотой и фильтратъ, нейтрализованный амміакомъ, испытывается щавелекислымъ аммоніемъ.

3) Если гипсъ тотчасъ вызвалъ муть, то растворъ содержитъ баритъ, одновременно могутъ присутствовать стронціанъ и известь. Въ этомъ случаѣ остающійся растворъ съ соляной

кислотой выпаривается до суха, охлажденный порошкообразный остатокъ извлекается крѣпкимъ алькоголемъ и растворъ фильтруется чрезъ ненамоченый фильтръ. $BaCl_2$ остается на фильтрѣ и можетъ быть далѣе изслѣдованъ окрашиваніемъ пламени. $SrCl_2$ и $CaCl_2$ находится въ спиртномъ растворѣ. Его выпариваютъ, обливаютъ остатокъ крѣпкой азотной кислотой въ избыткѣ и нагрѣваютъ для того, чтобы выгнать соляную кислоту. Въ случаѣ необходимости нагрѣваніе повторяется до тѣхъ поръ пока растворъ не освободится отъ хлора; послѣ этого его выпариваютъ до суха и извлекаютъ тонкій порошкообразный остатокъ $(SrO_2(NO_2)_2$ и $CaO_2(NO_2)_2$ крѣпкимъ горячимъ алькоголемъ. Азотнокислая известь въ немъ растворяется, азотнокислый стронцій остается не растворимымъ.

Шестая группа.

Сюда принадлежатъ магнезія, постоянныя щелочи и амміакъ.

Изъ раствора отфильтрованнаго отъ углекислыхъ земель можно осадить магнезію нашатыремъ и амміакомъ смѣшанными съ фосфорнокислымъ натромъ, въ видѣ кристаллическаго осадка аммоніевой магнезіи.

Если магнезіи нѣтъ въ растворѣ, то его выпариваютъ до суха для отысканія щелочей. Остатокъ (въ случаѣ необходимости) слегка накаливается въ фарфоровомъ тиглѣ для удаленія солей аммонія. Если является постоянный остатокъ, то частицу его вносятъ на платиновой проволокѣ въ окислительное пламя. Чистыя соли калія окрашиваютъ его въ фіолетовый цвѣтъ, соли натрія — въ желтый, даже тогда, когда одновременно присутствуетъ и калій *).

Чтобы открыть присутствіе калія при натрѣ, остатокъ растворяютъ въ очень маломъ количествѣ воды, прибавляютъ каплю уксуснокислаго натра и смѣшиваютъ съ винной кислотой. Въ присутствіи калія является при взбалтываніи кристаллическій осадокъ двувиннокислаго кали. Очень малыя количества калія узнаются посредствомъ хлористой платины; она производитъ желтый осадокъ изъ $2KCl.PtCl_4$, который очень трудно

*) Если смотрѣть чрезъ синее кобальтовое стекло, то пламя показываетъ окрашиваніе калія, даже въ присутствіи большаго количества натра.

растворяется въ водѣ, а въ спиртѣ совершенно нерастворимъ. Одни слѣды калія можно найти въ спектрѣ.

Если въ растворѣ находится одинъ натръ, то онъ легко узнается по кристалламъ поваренной соли, которые выдѣляются при выпариваніи раствора съ соляной кислотой.

Въ случаѣ, что натръ былъ связанъ съ нелетучими кислотами, нужно ихъ сначала удалить (сѣрную и фосфорную кислоты хлористымъ баріемъ, осажденіе же излишняго барита нужно предупредить угольной кислотой); чтобы рѣзко раздѣлить калій и натръ, необходимо смѣшать водный растворъ хлористыхъ соединеній съ хлористой платиной въ избыткѣ и все выпарить въ водяной ваннѣ; остатокъ извлекается чистѣйшимъ алькоголемъ. Желтый растворъ, отфильтрованный отъ хлороплатината калія, содержитъ весь натръ въ видѣ хлороплатината натра, вмѣстѣ съ избыткомъ хлорной платины. Этотъ спиртный фильтратъ выпаривается до суха, остатокъ накаливается въ фарфоровомъ тиглѣ и послѣ этого извлекается водой.

Отъ воднаго раствора остается при выпариваніи хлористый натръ въ кубическихъ кристаллахъ.

Если въ растворѣ, содержащемъ магнезію, хотятъ найти щелочи, то сначала необходимо высадить магнезію. Въ присутствіи солей аммонія, ихъ сначала нужно удалить выпариваніемъ всей соляной массы.

Послѣ этого остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды съ нѣсколькими каплями HCl и до тѣхъ поръ прибавляютъ баритовой воды пока болѣе не покажется осадка *).

Потомъ жидкость нагрѣваютъ до кипѣнія, и магнезія, которая можетъ быть смѣшана съ сѣрнокислымъ баритомъ etc. фильтруется. Изъ горячаго фильтрата выдѣляютъ излишекъ барита углекислымъ аммоніемъ и небольшимъ количествомъ амміака, фильтруютъ, фильтратъ выпариваютъ до суха и остатокъ накаливаютъ для удаленія солей аммонія.

Если послѣ этого является постоянный остатокъ, то его нужно изслѣдовать по вышеуказанному способу.

Наконецъ, для отысканія амміака, обливаютъ въ фарфоровомъ сосудѣ, пробу первоначальнаго соединенія ѣдкимъ натромъ.

---

*) Вмѣсто баритовой воды можно употреблять разведенное известковое молоко.

Чрезъ это соли аммонія разлагаются и выдѣляется амміакъ, который легко узнать по запаху и по бѣлому облаку, образующемуся при приближеніи палочки смоченной уксусной кислотой.

Открытіе кислотъ.

Число часто встрѣчающихся кислотъ не очень велико и ихъ открытіе связано съ меньшими трудностями, нежели открытіе основаній.

Не рѣдко оно еще упрощается чрезъ то, что присутствіе извѣстныхъ основаній обусловливаетъ отсутствіе нѣкоторыхъ кислотъ.

Въ кисломъ растворѣ напримѣръ, гдѣ была найдена окись серебра или закись ртути не ищутъ ни хлора, ни брома, ни іода, ибо галоидныя соединенія, соотвѣтствующія степенямъ окисленія, не растворимы въ водѣ и въ разведенныхъ кислотахъ. На томъ же основаніи было бы излишне, искать въ растворахъ барита, сѣрную кислоту или въ безразличныхъ известковыхъ растворахъ — фосфорную, щавелевую и другія кислоты. По этому прежде чѣмъ приступить къ открытію кислотъ, нужно обдумать по найденнымъ основаніямъ, какія кислоты могутъ встрѣтиться.

Для открытія кислотъ главнымъ образомъ употребляютъ три реагента, именно: 1) хлористый барій, 2) уксуснокислый свинецъ и 3) азотнокислое серебро (ляписъ).

Эти три соли даютъ, съ большинствомъ обыкновенно встрѣчающихся кислотъ, нерастворимыя въ водѣ, чаще бѣлыя, иногда окрашенныя соединенія. Послѣднія нужно правильно изслѣдовать по ихъ растворимости или не растворимости въ кислотахъ и въ маломъ количествѣ другихъ веществъ. Многія кислоты узнаются ужъ по этимъ не многимъ реакціямъ.

Кромѣ того нужно соблюдать еще слѣдующее: въ большинствѣ случаевъ необходимо для полученія какой нибудь реакціи, чтобы изслѣдуемый растворъ былъ безразличнымъ (не кислымъ и не щелочнымъ). Только въ рѣдкихъ случаяхъ, какъ напр. при реакціи хлористаго барія на сѣрную кислоту или при отпеканіи хлороводородной кислоты растворомъ серебра, жидкость можетъ быть кислой. Кромѣ того, вслѣдствіе присутствія многихъ, иногда

и тяжелыхъ, металлическихъ окисей, правильный результатъ реакцій нарушается *).

Поэтому предлагается ранѣе удалить эти металлы либо сѣроводородомъ, либо вареніемъ съ чистымъ углекислымъ натромъ. Въ послѣднемъ случаѣ нужно отфильтрованную жидкость до изслѣдованія нейтрализовать азотной кислотой. Раздѣленіе кислотъ на группы, какъ это возможно въ основаніяхъ здѣсь исполнимо. Однако можно помѣстить въ отдѣльную группу тѣ изъ кислотъ, которыя не даютъ осадка съ вышеупомянутыми тремя реагентами: и тѣ (HCl, HBr, HJ, HCy) которыхъ серебряныя соли, въ противоположность серебряннымъ солямъ всѣхъ остальныхъ кислотъ, не растворимы въ азотной кислотѣ.

Изъ чаще встрѣчающихся кислотъ, слѣдующія осаждаются изъ безразличныхъ растворовъ хлористымъ баріемъ, уксуснокислымъ свинцомъ и азотнокислымъ серебромъ.

а) Хлористымъ баріемъ:

Сѣрная кислота . . .	бѣлый,	нерастворимый въ HCl.
Фосфорная кислота . .	»	растворимый въ HCl.
Угольная » . .	»	растворимъ въ HCl при кипяченіи.
Сѣрнистая » . .	»	растворимы въ HCl.
Борная » . .	»	
Щавелевая » . .	»	
Мышьяковая » . .	»	
Хромовая » . .	желтый	

в) Уксуснокислымъ свинцомъ:

Сѣрная кислота . .	бѣлый	нераствор. въ разведенной NO_2OH, а растворимъ въ концетрированной NO_2OH.
Фосфорная » . .	»	растворимъ въ NO_2OH.
Угольная » . .	»	раствор въ NO_2OH при кипяченіи.

*) Если бы въ растворѣ, который содержитъ серебро, искали сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ, то получился бы осадокъ хлористаго серебра, котораго нерастворимость въ кислотахъ привела бы неопытныхъ въ заблужденіе.

Сѣрнистая кислота	бѣлый	растворимы въ NO_2OH.
Сѣрноватистая кислота	»	
Борная »	»	
Хлороводородная » . .	бѣлый	кристалличный, раствор. въ горич. водѣ.
Бромоводородная » . .	»	растворимъ въ NO_2OH.
Іодоводородная » . .	желтый	кристал. раствор. въ горячей водѣ.
Ціановодородная » . .	бѣлый	растворимы въ NO_2OH.
Щавелевая » . .	»	
Мышьяковистая » . .	»	
Мышьяковая » . .	»	
Хромовая » . .	желтый	раствор. въ большомъ количествѣ NO_2OH.
Сѣроводородъ » . .	черный	нерастворимъ въ разведенной NO_2OH.

c) Азотнокислымъ серебромъ:

Фосфорная кислота . .	желтый	растворимы въ NO_2OH.
Угольная » . .	бѣлый	
Сѣрнистая » . .	»	
Сѣрноватистая » . .	»	быстро чернѣетъ.
Борная » . .	»	растворимъ въ NO_2OH.
Хлородоводородная кислота	»	нерастворимъ въ NO_2OH.
Бромоводородная » .	»	нерастворимы въ NO_2OH.
Іодоводородная »	желтоватый	
Ціановодородная » .	бѣлый	
Щавелевая » .	»	растворимы въ NO_2OH.
Мышьяковистая » .	желтый	
Мышьяковая кислота	краснобурый	
Хромовая кислота	коричнево-красный	
Сѣроводородъ	черный,	нерастворимъ въ слабой NO_2OH.

Изъ часто встрѣчающихся кислотъ слѣдующія образуютъ съ баріемъ, свинцомъ и серебромъ растворимыя соли и поэтому не осаждаются ни хлористымъ баріемъ, ни уксуснокислымъ свинцомъ, ни азотнокислымъ серебромъ:

Азотная кислота. **Муравьиная кислота.**
Хлорноватая кислота. **Уксусная кислота.**

Если вслѣдствіи вышеупомянутыхъ реакцій можно предполагать о присутствіи одной или нѣсколькихъ кислотъ, то нужно удостовѣриться въ ихъ присутствіи или отсутствіи особыми опытами. При этомъ нужно преимущественно обращать вниманіе на ихъ свойства и на характеристическія черты отдѣльныхъ кислотъ.

Все послѣдующее относится къ только что сказанному:

1) *Сѣрная кислота* легко узнаваема по нерастворимости ея солей барита и свинца въ азотной кислотѣ. Сѣрнокислый свинецъ легко растворяется въ основномъ винокисломъ аммоніѣ и поэтому свинцовый осадокъ нужно испытать и въ этомъ отношеніи. Присутствіе сѣрной кислоты легко узнать по отношенію солей барія и свинца къ *паяльной трубкѣ при смѣшеніи* съ углекислымъ натромъ (см. 6).

2) *Фосфорная кислота* изъ кислыхъ растворовъ, при дѣйствіи сѣроводорода, не даетъ осадковъ. Изъ нейтральныхъ растворовъ ея щелочныхъ солей она выдѣляется азотнокислымъ серебромъ въ видѣ желтаго осадка нейтральнаго фосфорнокислаго серебра. Она отличается отъ мышьяковой кислоты своимъ различнымъ отношеніемъ къ азотнокислому серебру и къ сѣроводороду; однако имѣетъ съ него общее свойство давать бѣлый кристаллическій осадокъ фосфорнокислой аммоніевой магнезіи при смѣшеніи съ сѣрнокислой магнезіей и амміакомъ содержащимъ нашатырь. Если къ нейтральному или кислому раствору, содержащему фосфорную кислоту, прилить много молибденовокислаго аммонія и азотной кислоты, сильно взбалтнуть и оставить на короткое время въ покоѣ, то на днѣ и на стѣнкахъ сосуда появится желтый осадокъ, тогда какъ сама жидкость останется свѣтлой и прозрачной. Нагрѣваніе до 40° помогаетъ реакцій, сильное же нагрѣваніе или даже кипяченіе вредно. *При нагрѣваніи* всѣхъ ея соединеній съ азотной кислотой и металлическимъ цинкомъ, она переходитъ въ нерастворимую желтую фосфорнокислую окись цинка.

3) *Угольная кислота.* При обливаніи ея соединеній крѣпкими кислотами она выдѣляется въ видѣ безцвѣтнаго газа. Если провести этотъ газъ въ известковую воду, то является

бѣлый осадокъ углекислой извести. Онъ растворяется при прибавленіи излишка угольной кислоты, но при послѣдующемъ нагрѣваніи снова выдѣляется.

4) *Сѣрнистая кислота* легко узнаваема по запаху, который слышенъ при обливаніи ея солей крѣпкими кислотами. Съ сѣроводородомъ она разлагается и выдѣляетъ сѣру. Свѣже осажденная серебряная соль чернѣетъ при накаливаніи отъ выдѣленія металлическаго серебра.

5) *Сѣрноватистая кислота* освобождается изъ своихъ соединеній соляной кислотой и только короткое время сохраняетъ жидкое неизмѣненное состояніе. Не болѣе какъ чрезъ минуту начинается произвольное разложеніе на сѣру, которая сильно мутитъ растворъ и на сѣрнистую кислоту, запахъ которой принимается жидкостью. Осадокъ являющійся отъ раствора серебра, легко растворяется въ излишней сѣрноватистокислой щелочи. Свѣже осажденная, она въ скоромъ времени чернѣетъ при образованіи сѣрнистаго серебра и свободной сѣрной кислоты. Сѣрноватисто-кислыя щелочныя соли легко растворяютъ хлористое, бромистое, іодистое и ціанистое серебро.

6) *Борная кислота* легко узнается по слѣдующему: малое количество сухаго изслѣдуемаго вещества обливаютъ нѣсколькими каплями крѣпкой сѣрной кислоты, приливаютъ крѣпкаго алькоголя и зажигаютъ; пламя окрашивается въ зеленый цвѣтъ при помѣшиваніи. Если къ раствору борнокислой соли прилить соляной кислоты и если внести въ этотъ растворъ куркумовую бумагу, то послѣдняя бурѣетъ отъ свободной борной кислоты.

7) *Щавелевая кислота* отличается отъ многихъ другихъ кислотъ тѣмъ, что бѣлый осадокъ щавелекислой извести, являющійся при смѣшиваніи щавелекислой соли съ хлористымъ кальціемъ, не растворимъ въ уксусной кислотѣ. Онъ также не растворяется въ ѣдкомъ натрѣ (различіе отъ винокислой извести). Щавелекислыя щелочныя и землисто-щелочныя соли при накаливаніи превращаются въ углекислыя соединенія. Нагрѣтая съ крѣпкой сѣрной кислотой щавелевая кислота вытѣсняется изъ всѣхъ соединеній и разлагается при этомъ на газовую смѣсь окиси углерода и угольной кислоты, которая мутитъ известковую воду и горитъ синеватымъ пламенемъ.

8) *Мышьяковистая кислота* даетъ съ азотнокислымъ серебромъ въ совершенно нейтральныхъ растворахъ яично-желтый

осадокъ мышьяковисто-кислаго серебра. Изъ подкисленнаго раствора она тотчасъ осаждается сѣроводородомъ въ видѣ желтаго, растворимаго въ сѣрнистомъ и углекисломъ аммоніѣ, сѣрнистаго мышьяка.

9) *Мышьяковая кислота* выдѣляется азотнокислымъ серебромъ изъ точно нейтрализованнаго раствора въ видѣ красно-бураго осадка мышьяковаго серебра. Сѣроводородъ даетъ въ подкисленномъ растворѣ мышьяковой кислоты (не тотчасъ) желтый осадокъ сѣрнистаго мышьяка. Онъ является чрезъ нѣкоторое время; нагрѣваніе помогаетъ реакціи. Мышьяковая кислота даетъ съ сѣрнокислой магнезіей и амміакомъ, содержащимъ нашатырь, подобно фосфорной кислотѣ, бѣлый кристаллическій осадокъ мышьяково-кислой аммоніевой магнезіи.

10) *Хромовая кислота* даетъ съ азотнокислымъ серебромъ краснобурый, съ уксуснокислымъ свинцомъ и хлористымъ баріемъ желтые осадки, и, при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой и малымъ количествомъ алькоголя, приводится въ зеленый растворъ окиси хрома подъ образованіемъ альдегида (C_2H_4O); при нагрѣваніи съ соляной кислотой выдѣляетъ хлоръ.

11) *Сѣрнистый водородъ* легко узнаваемъ по своему запаху, осаждаетъ серебряныя и свинцовыя соли въ видѣ черныхъ сѣрнистыхъ металловъ. Выдѣленіе сѣроводорода, при дѣйствіи кислотъ на изслѣдуемое соединеніе, показываетъ на присутствіе сѣрнистаго металла. Изъ нихъ только сѣрнистыя соединенія щелочныхъ металловъ (легко) и землистыхъ металловъ (менѣе легко) растворимы въ водѣ. Если къ такимъ растворамъ прибавить нитропруссидиатра, то они окрашиваются въ превосходный фіолетовый или красный цвѣтъ. Свободныя щелочи и кислоты затрудняютъ реакцію, но если чрезъ прибавленіе двойнаго углекислаго натра щелочь превратить въ простую углекислую соль, то реакція происходитъ.

12, 13 и 14) *Хлоро-бромо* и *іодоводородная кислоты* даютъ съ азотнокислымъ серебромъ творожистые осадки, совершенно нерастворимые въ кислотахъ. Хлористое серебро бѣлаго цвѣта, бромистое желтовато-бѣлаго, а іодистое — желтоватаго; всѣ три легко растворяются въ растворѣ сѣрноватисто-натріевой соли. Кромѣ того хлористое серебро легко растворяется въ разведенномъ амміакѣ, бромистое въ немъ растворяется очень мало, но легко растворяется въ концентрированномъ растворѣ амміака,

въ которомъ іодистое серебро почти совсѣмъ не растворимо. Азотная кислота выдѣляетъ изъ аммоніачныхъ растворовъ серебряныя соединенія въ неизмѣненномъ видѣ.

Для изслѣдованія іода и для того, чтобы его отличить отъ брома и хлора, пробу первоначальнаго раствора смѣшиваютъ съ нѣсколькими каплями дымящейся азотной кислоты, прибавляютъ немного сѣрнистаго углерода и смѣсь протряхиваютъ. Если въ растворѣ находится іодоводородъ или какой-нибудь іодистый металлъ, то іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи ($2HJ+NO_2=H_2O+NO+J_2$) и окрашиваетъ при этомъ сѣрнистый углеродъ въ фіолетовый цвѣтъ. Такимъ способомъ можно открыть безконечно малое количество іода. Нужно только другой попыткой убѣдиться въ томъ, что употребленная азотная кислота не содержитъ іода. Присутствіе брома или хлора не имѣетъ отношенія къ этой реакціи.

Для различенія бромистыхъ и іодистыхъ металловъ, лучше всего пользоваться отношеніемъ іода и брома къ сѣрнистому углероду и хлорной водѣ.

Если малую пробу раствора какого либо іодистаго металла или іодоводородной кислоты смѣшать съ безцвѣтнымъ сѣрнистымъ углеродомъ и послѣ этого прибавлять хлорной воды по каплямъ, то іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи ($2KJ+Cl_2=2KCl+J_2$) и при взбалтываніи растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ.

Если количество хлора достаточно для разложенія іодистаго соединенія, то сѣрнистый углеродъ окрашивается въ прекрасный фіолетовый цвѣтъ. При дальнѣйшемъ прибавленіи хлорной воды и при постоянномъ взбалтываніи наступаетъ полное обезцвѣченіе сѣрнистаго углерода подъ образованіемъ пятихлористаго іода ($J_2+5Cl_2=2JCl_5$; — $JCl_5+3H_2O=5HCl+JO_2OH$).

Если-же растворъ какого-нибудь бромистаго металла или бромоводородной кислоты одинаково обработать сѣрнистымъ углеродомъ и хлоромъ, то сѣрнистый углеродъ окрашивается чрезъ раствореніе брома въ темно-оранжевый цвѣтъ или при очень маломъ количествѣ брома, въ ясный желтый цвѣтъ. Отъ прибавленія излишняго хлора окрашиваніе исчезаетъ почти совершенно, вслѣдствіе образованія хлористаго брома.

Поэтому, чтобы открыть бромъ рядомъ съ іодомъ, нужно чрезвычайно осторожно прибавлять хлорную воду. При прибав-

леніи хлорной воды каплями, послѣ того какъ только что исчезло окрашиваніе іодомъ, можно, отъ одной лишней капли хлорной воды, вызвать превосходное окрашиваніе бромомъ.

Такимъ образомъ можно легко открыть присутствіе брома, даже если онъ былъ въ очень маломъ количествѣ рядомъ съ іодомъ.

Чтобы съ пестью доказать, что бромистый металлъ былъ вполнѣ свободенъ отъ хлористаго металла, нужно воспользоваться отношеніемъ этихъ тѣлъ къ хромокислому кали. Сухое соединеніе стирается съ хромокислымъ кали, смѣсь вносится въ маленькую реторту, къ ней прибавляютъ концентрированной сѣрной кислоты, слегка нагрѣваютъ и сгущаютъ выдѣляющіеся краснобурые пары въ охлажденномъ пріемникѣ.

Если въ растворѣ былъ только бромистый металлъ, то перегнанная жидкость состоитъ изъ чистаго брома, который, при прибавленіи разведеннаго ѣдкаго натра, растворяется безъ окрашиванія подъ образованіемъ бромистаго натра и бромокислаго натра. (При одновременномъ присутствіи іода отъ прибавленія ѣдкаго натра получается также безцвѣтная жидкость). Если въ растворѣ былъ хлористый металлъ, то перегоняется хромовый хлорангидридъ (CrO_2Cl_2), который отъ смѣшенія съ ѣдкимъ натромъ разлагается подъ образованіемъ хромокислаго натра ($CrO_2Cl_2+4NaOH=2H_2O+2NaCl+(CrO_2)O_2Na_2$) вслѣдствіе чего жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ. Въ этомъ растворѣ хромовую кислоту нужно найти при помощи уксусно-кислаго свинца.

15) *Синеродистая кислота* легко узнаваема по запаху при обработываніи ціанистыхъ и въ особенности ціанистокаліевыхъ металловъ слабыми кислотами. Водная синеродистая кислота или растворъ ціанистаго металла подкисленный разведенной азотной кислотой, даетъ съ азотнокислымъ серебромъ бѣлый творожистый осадокъ *), который подобно хлористому серебру, легко

---

*) Синеродистая ртуть не осаждается азотнокислой окисью серебра, но она, подобно остальнымъ синеродистымъ металламъ, выдѣляетъ въ присутствіи соляной кислоты синеродистую кислоту. Если въ кислый растворъ опустить желѣзную проволоку, то она растворяется и ртуть равномѣрно осаждается. Въ этомъ растворѣ, содержащемъ желѣзо, можно открыть ціанъ *съ помощію хлорнаго желѣза и ѣдкаго натра*, послѣ прибавленія которыхъ растворъ пересыщается соляной кислотой. (Образованіе Берлинской лазури).

растворяется въ амміакѣ. Ціанистое серебро отличается отъ хлористаго серебра тѣмъ, что оно разлагается при нагрѣваніи, выдѣляя синеродъ, горящій синевато-краснымъ пламенемъ, и возстановляя металлическое серебро, которое послѣ этого можно извлечь азотной кислотой; тогда какъ хлористое серебро плавится безъ измѣненія. Если къ раствору, содержащему свободную синильную кислоту или щелочной ціанистый металлъ, прибавить смѣсь солей окиси и закиси желѣза и послѣ этого ѣдкаго натра, то въ избыткѣ прилитая разведенная соляная кислота извлечетъ гидраты окиси и закиси желѣза, а въ остаткѣ остается синее вещество (Берлинская лазурь).

Четыре кислоты названныя на 32 страницѣ, которыя образуютъ съ окисями металловъ растворимыя соли и которыя, вслѣдствіи этого не даютъ осадковъ съ соединеніями служащими къ открытію большинства другихъ кислотъ, могутъ легко быть открыты по слѣдующему:

16) *Азотная кислота.* Въ жидкость, въ которой ищутъ азотную кислоту, вносятъ кристаллъ желѣзнаго купороса и вслѣдъ за тѣмъ прибавляютъ безъ встряхиванія концентрированной сѣрной кислоты, кристаллъ тотчасъ покрывается чернобурой корой, соединеніемъ желѣзнаго купороса и окиси азота. При большомъ количествѣ азотнокислой соли выдѣляется также красная азотистая кислота. Если растворъ даетъ съ сѣрной кислотой осадокъ. (Если онъ наприм. содержитъ азотнокислый баритъ), то жидкость смѣшивается съ одинаковымъ объемомъ концентрированной сѣрной кислоты, осадокъ оставляютъ отстояться и вслѣдъ за тѣмъ осторожно приливаютъ раствора желѣзнаго купороса; въ мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей является чернобурый поясъ вслѣдствіи образованія вышеупомянутаго соединенія.

Малыя количества азотной кислоты легко узнаваемы по образованію краснаго азотноватистаго газа, который дѣлается ясно виднымъ, если облить растворъ данной соли крѣпкой сѣрной кислотой въ перегонной колбѣ и нагрѣвать съ мѣдными стружками.

Если смѣшать азотную кислоту или какую-нибудь азотнокислую соль съ крахмальнымъ клейстеромъ, прибавляя разведенную сѣрную кислоту, прилить послѣ этого нѣсколько капель раствора іодистаго кали и вставить полоску цинковой жести,

то воспослѣдуетъ возстановленіе азотной кислоты въ азотистую, которая разлагаетъ іодистый кали подъ выдѣленіемъ свободнаго іода ($2HJ+N_2O_3=H_2O+2NO+J_2$); іодъ окрашиваетъ крахмалъ въ темносиній цвѣтъ. Азотистокислыя соли даютъ, при смѣшеніи ихъ съ крахмальнымъ клейстеромъ и іодистымъ кали, туже реакцію единственно при прибавленіи разведенной сѣрной кислоты безъ примѣненія цинковой жести*).

17) *Хлорноватая кислота.* Сухія хлорнокислыя соли выдѣляютъ при нагрѣваніи кислородъ и оставляютъ хлористые металлы, водные растворы которыхъ послѣ этого даютъ реакціи на хлороводородъ. (Точно также относятся и соли хлорной кислоты).

При обливаніи крѣпкой сѣрной кислотой малой пробы сухой соли, въ которой ищутъ присутствія хлорноватой кислоты, послѣдняя выдѣляется въ свободномъ состояніи, но тотчасъ разлагается на красные и желтые взрывчатые газы. (Хлористая и хлорноватистая).

Если растворъ хлорнокислой соли смѣшать съ крѣпкой соляной кислотой, то жидкость быстро окрашивается въ желтый цвѣтъ, по причинѣ образованія хлористой кислоты, а хлоръ улетучивается. (Различіе отъ хлорной кислоты).

18) *Муравьиная кислота.* Сухія муравьинокислыя соли даютъ при обливаніи и легкомъ нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой, свободную отъ угольной кислоты, окись углерода, горящую синеватымъ пламенемъ.

Чрезъ перегонку съ разведенной сѣрной кислотой полученная муравьиная кислота возстановляетъ при нагрѣваніи красную окись ртути въ металлическую ртуть подъ выдѣленіемъ угольной кислоты, а азотнокислую окись серебра въ металлическое серебро.

19) *Уксусная кислота.* Ея соли распространяютъ, при прибавленіи крѣпкой сѣрной кислоты, сильный запахъ уксуса;

---

*) Іодистый кали, служащій для этихъ опытовъ, не долженъ содержать іоднокислаго кали, чтобы убѣдиться въ этомъ подкисляютъ растворъ соли сѣрной кислотой и прибавляютъ крахмальнаго клейстера. Если обѣ соли были въ растворѣ, то при подкисленіи HJ и $(IO_2)(OH)$ выдѣляются въ свободномъ состояніи, и, дѣйствуя другъ на друга, образуютъ іодъ: $(JO_2)OH+5HJ=3H_2O+3J_2$), окрашивающій крахмалъ въ синій цвѣтъ.

послѣ одновременнаго прибавленія алькоголя слышенъ пріятный запахъ уксуснаго эфира.

Сухое уксуснокислое кали, стертое съ мышьяковистой кислотой и нагрѣтое, даетъ крѣпкій характерный запахъ какодила.

Нейтральные разведенные водные растворы уксуснокислыхъ солей принимаютъ темнокрасный цвѣтъ при смѣшиваніи съ хлористымъ желѣзомъ; при нагрѣваніи окраска исчезаетъ и выдѣляется основная уксуснокислая окись желѣза.

Въ связи съ вышеупомянутыми кислотами, часто встрѣчающимися въ водныхъ растворахъ, мы упомянемъ о характеристичныхъ признакахъ нѣкоторыхъ другихъ кислотъ.

20) *Кремневая кислота.* Водные растворы ея щелочныхъ солей (растворимое стекло) даютъ съ хлористымъ баріемъ и уксуснокислымъ свинцомъ бѣлые осадки, съ азотнокислымъ серебромъ желтоватобѣлый осадокъ кремнеземныхъ металлическихъ окисей; они легко растворимы въ разведенной азотной кислотѣ.

Изъ не слишкомъ разведеннаго щелочнаго раствора кремнезема нашатыремъ выдѣляется гидратъ кремнезема въ видѣ гидрогеля, при чемъ амміакъ выдѣляется въ свободномъ состояніи. Объ остальныхъ свойствахъ кремневой кислоты сказано на 14 стран.

21) *Хлорноватистая кислота.* Растворы ея солей всегда содержатъ примѣсь хлористыхъ металловъ, бѣлильная известь содержитъ по большей части и гидратъ извести. Разведенныя кислоты выдѣляютъ изъ нихъ хлоръ. Они даютъ съ солями закиси марганца темнобурый осадокъ перекиси марганца, съ солями свинца сначала бѣлый осадокъ хлористаго свинца, потомъ бурый — перекиси свинца.

22) *Бромноватая кислота.* Всѣ ея соли растворимы въ водѣ и вообще очень схожи съ солями хлорной кислоты (ст. 34), при накаливаніи онѣ отдаютъ кислородъ, въ остаткѣ находятся бромистые металлы.

23) *Іодноватая кислота.* Въ водѣ растворимы только ея щелочныя соли; баритовыя, свинцовыя и серебряныя соединенія бѣлаго цвѣта и нерастворимы въ водѣ. Іодновато-кислое серебро также трудно растворяется въ азотной кислотѣ, въ амміакѣ же легко. Водная сѣрнистая кислота, прибавленная въ маломъ количествѣ, выдѣляетъ изъ водныхъ растворовъ іодновато-кислыхъ солей — іодъ. Если іодновато-кислая соль содержитъ примѣсь

іодистаго кали, то, прибавивши къ раствору обѣихъ какой-нибудь кислоты, также выдѣляется свободный іодъ.

Кристаллизованная іодноватая кислота разлагается при нагрѣваніи на кислородъ и іодъ; сухія іодновато-кислыя соли также выдѣляютъ при нагрѣваніи іодъ.

24) *Желѣзисто-синеродистая кислота.* Растворимые желѣзисто-синеродистые металлы (напр. желтое синь-кали) даютъ, при нагрѣваніи съ крѣпкими кислотами, синильную кислоту. Они выдѣляютъ съ растворомъ хлорнаго желѣза темно-синій осадокъ (Берлинская лазурь), съ солями закиси желѣза бѣлый синѣющій осадокъ, съ растворомъ мѣднаго купороса красно-бурую желѣзисто-синеродистую мѣдь. Присутствія желѣза тамъ нельзя открыть обыкновенными реагентами даже сѣрнистымъ аммоніемъ. При нагрѣваніи съ дымящейся азотной кислотой они разрушаются подъ образованіемъ сѣрнокислой закиси желѣза.

25) *Желѣзно-синеродистая кислота* и ея растворимыя соли выдѣляютъ съ солями закиси желѣза синій осадокъ, съ солями окиси желѣза не даютъ осадка.

26) *Нитро-желѣзисто-синеродистая кислота* H_2FeCy_5NO, порожденная изъ желѣзисто-синеродистаго калія азотной кислотой, даетъ растворимую, хорошо кристаллизующуюся соль натрія, окрашивается растворимыми сѣрнистыми металлами и сѣрнистымъ аммоніемъ при избыткѣ щелочи въ красный цвѣтъ, а при избыткѣ сѣроводорода — въ фіолетовый.

27) *Родановая кислота* HCNS. Ея соли растворимыя въ водѣ порождаютъ съ растворомъ хлорнстаго желѣза кроваво-красное окрашиваніе.

28) *Фтороводородная кислота.* Съ легкостью растворяетъ кремневую кислоту и ея соединенія, вслѣдствіе чего разъѣдаетъ стекло и легко узнается по этому признаку. Очень рѣдко приходится изслѣдовать растворимыя фтористыя соединенія; самое обыкновенное соединеніе это фтористый кальцій, который находится также въ костяхъ и зубахъ. Для нахожденія фтора, изъ растертаго въ порошокъ вещества, дѣлаютъ въ платиновомъ тиглѣ кашицу съ концентрированной сѣрной кислотой; тигель покрывается часовымъ стекломъ, выпуклая сторона котораго покрыта слоемъ воска, который въ нѣкоторыхъ мѣстахъ оцарапанъ; на нѣкоторое время смѣсь оставляется въ покоѣ или очень слабо нагрѣвается. Если въ соединеніи находится фторъ,

то онъ выдѣляется въ видѣ фтороводорода, который проѣдаетъ стекло въ оцарапанныхъ мѣстахъ. Въ присутствіи очень малаго количества фтора нужно, чтобы сначала хорошо вытертое стекло вспотѣло и только тогда дѣлаются замѣтными затронутыя мѣста.

Нахожденіе фтора въ фтороосодержащихъ силикатахъ (топазъ) гораздо труднѣе. Подобныя тѣла при нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой выдѣляютъ фтористый кремній ($SiFl_4$) тоже вещество, которое образуется при выѣденіи фтороводородомъ стекла, и которое по этому далѣе не можетъ дѣйствовать на стекло. Если провести выдѣляющійся газъ чрезъ смоченную стеклянную трубку, то онъ разлагается подъ образованіемъ кремнефтороводорода и гидрата кремневой кислоты ($3SiFl_4+3H_2O = 2[SiFl_4 + 2HF] + [SiO](O_2H_2)$), который послѣ просушенія трубки ясно выступаетъ въ видѣ бѣлаго налета.

29) *Винная кислота.* Ея соли обугливаются при нагрѣваніи и распространяютъ при этомъ запахъ жженнаго сахара. Она даетъ съ каліемъ, нейтральную легко растворимую соль; кислая соль (винный камень, кремотартаръ) трудно растворима и кристаллически выпадаетъ, при смѣшиваніи нейтральнаго соединенія или другой каліевой соли съ избыткомъ винной кислоты, особенно при встряхиваніи. Хлористый кальцій даетъ съ винокислыми растворимыми солями бѣлый въ кислотахъ растворимый осадокъ винокислаго кали.